

# **WIENER MITTEILUNGEN**

**WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER**

**Chemie in der Wassergütewirtschaft**

**Band 57 - Wien 1985**

# WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

BAND 57

## CHEMIE IN DER WASSERGÜTEWIRTSCHAFT

FORTBILDUNGSKURS DES ÖWWV

WIEN, 26.-28.2.1985

*116.813 I*

*57*

HERAUSGEBER :

UNIV. DOZ. DIPL.-ING. DR. NORBERT MATSCHE

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

INSTITUT FÜR WASSERGÜTE

UND LANDSCHAFTSWASSERBAU

## VORWORT

Bei der Beurteilung von Wasserinhaltsstoffen und deren Auswirkungen auf die Wassereigenschaften sowie für das Verständnis der im natürlichen Wasserkreislauf und im Nutzungszyklus des Wassers ablaufenden Vorgänge sind grundlegende Kenntnisse der Chemie und insbesondere der Wasserchemie erforderlich. Um den in der Wassergütwirtschaft Tätigen, die in den meisten Fällen keine chemische Ausbildung haben, die aber bei ihrer Beschäftigung mit dem "Element" Wasser häufig, wenn auch nur am Rande, mit chemischen Problemen konfrontiert werden, ein Basiswissen zu vermitteln, wurde vom Österreichischen Wasserwirtschaftsverband die Durchführung eines Fortbildungskurses "Chemie in der Wassergütwirtschaft" angeregt.

Mit der Durchführung des Kurses wurde das Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau der TU-Wien betraut. Es wurde versucht, in den einzelnen Beiträgen aufbauend auf Grundlagen der Wasserchemie über spezielle Probleme der Wasser- und Abwasseranalytik mit einem besonderen Schwerpunkt auf Problemstoffe im Wasser einzugehen und über die biologische Abbaubarkeit die Verbindung zur Biologie herzustellen.

Der Fortbildungskurs "Chemie in der Wassergütwirtschaft" wurde vom 26. - 28. Februar 1985 an der Technischen Universität Wien durchgeführt. Der Kurs war relativ kurzfristig anberaumt worden, so daß die Teilnahme nur einer begrenzten Zahl von Interessenten möglich war. Um die Vorträge einem größeren Kreis interessierter Fachleute zugänglich zu machen, werden sie im vorliegenden Band 57 der "Wiener Mitteilungen, Wasser - Abwasser - Gewässer" veröffentlicht.

Allen Vortragenden sei bereits an dieser Stelle für ihre Mitwirkung am Fortbildungskurs und für ihre Mühe bei der Ausarbeitung der Manuskripte herzlich gedankt.

# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Norbert MATSCHE Säure - Basen - Gleichgewichte in der Wasserchemie	A - 1
Gerhard SPATZIERER Redox - Gleichgewichte in der Wasser- chemie	B - 1
Kurt VARMUZA Moderne Analysenverfahren für organische Spurenstoffe im Wasser	C - 1
Heinrich ROTTER Moderne Analysenverfahren für anorganische Spurenstoffe im Wasser	D - 1
Franziska PLAHL-WABNEGG Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen in der Wasserchemie	E - 1
Felix KUMPERA Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	F - 1
Axel BEGERT Summen- und Gruppenparameter für organische Inhaltsstoffe von Wasser und Abwasser	G - 1
Ferdinand SCHÖLLER Grenzwerte, Richtwerte und Normen für Wasserinhaltsstoffe	H - 1
Richard OTT Wassergefährdende Stoffe	I - 1
Hans ERTL, F. PLAHL-WABNEGG, N. MATSCHE Schwermetalle im Wasser und Abwasser	J - 1
Wolfgang BOLZER Organische Halogenverbindungen im Wasser	K - 1
Peter CZEDIK-EYSENBERG Tenside, Phosphate und Ersatzstoffe	L - 1
Norbert MATSCHE Biologische Abbaubarkeit, toxische und refraktäre Stoffe	M - 1

## VORTRAGENDE

Dipl.-Ing.Dr.Axel BEGERT, 4672 Bachmanning 80

Dipl.-Ing.Dr.Wolfgang BOLZER, Magistratsabteilung 15,  
1080 Wien, Feldgasse 8

Dr.Peter CZEDIK-EYSENBERG, Österreichische Unilever AG,  
1010 Wien, Schenkenstraße 8-10

HR.Dipl.-Ing.Hans ERTL, Amt der Steiermärkischen Landesregierung,  
8010 Graz, Landhausgasse 7

Dipl.-Ing.Felix KUMPERA, Stadtbetriebe Linz GmbH,  
4020 Linz, Körnerstraße 13

Doz.Dipl.-Ing.Dr.Norbert Matsché, Technische Universität Wien,  
1040 Wien, Karlsplatz 13

Dr.Richard OTT, Grazer Stadtwerke AG,  
8011 Graz, Andreas Hofer-Platz 15

Mag.Dipl.-Ing.Dr.Franziska PLAHL-WABNEGG, Technische Universität Wien,  
1040 Wien, Karlsplatz 13

Dipl.-Ing.Dr.Heinrich ROTTER, Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal,  
1030 Wien, Grillstraße 9

HR.Dr.Ferdinand SCHÖLLER, Amt der Niederösterreichischen Landesregierung,  
1040 Wien, Operngasse 21

Dipl.-Ing.Gerhard SPATZIERER, Amt der Burgenländischen Landesregierung,  
7041 Wulkaprodersdorf

Doz.Dipl.-Ing.Dr.Kurt VARMUZA, Technische Universität Wien,  
1060 Wien, Getreidemarkt 9

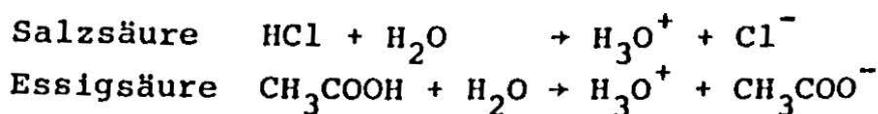
## SÄURE - BASEN - GLEICHGEWICHTE

## IN DER WASSERCHEMIE

N. Matsché

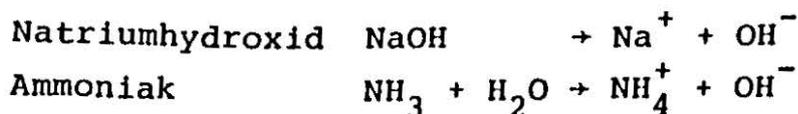
1. Säuren und Basen

Chemische Verbindungen, die in wässriger Lösung Wasserstoffionen abspalten werden Säuren genannt.



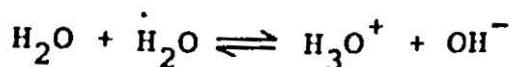
Das bei der Aufspaltung des Säuremoleküls (Dissoziation) freiwerdende Wasserstoffion ( $\text{H}^+$ , Proton) wird auf ein Wassermolekül übertragen. Deswegen kann man Säuren auch als Protonenspender bezeichnen. Als gemeinsame Eigenschaft von Säuren kann ihr saurer Geschmack, die ätzende Wirkung auf Haut und Schleimhäute und die Auflösung von Metallen genannt werden.

Unter Basen versteht man chemische Verbindungen die im Wasser Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) bilden bzw. abspalten.

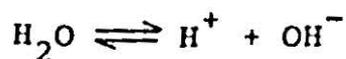


Basen wirken demnach als Protonenfänger. Sie schmecken laugig und fühlen sich seifig an.

Auch reines Wasser ist zu einem geringfügigen Anteil aufgespalten (dissoziiert)



oder vereinfacht



Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion, die ständig in beiden Richtungen abläuft und zu einem dynamischen

Gleichgewicht führt. Für ein solches Gleichgewicht kann nach dem sog. Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante angegeben werden

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Nachdem die Konzentration des Wassers  $[H_2O]$  (Angaben in eckigen Klammern bezeichnen molare Konzentrationen) durch die Dissoziation praktisch nicht verändert wird, kann sie in die Konstante einbezogen werden und man erhält

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

Die Konstante  $K_w$  wird auch als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet. Im reinen Wasser sind demnach je  $10^{-7}$  Mol  $H^+$ -Ionen ( $1 \cdot 10^{-7}$  g/l  $H^+$ ) und  $10^{-7}$  Mol  $OH^-$ -Ionen ( $17 \cdot 10^{-7}$  g/l) vorhanden.

## 2. pH-Wert

In sauren Lösungen liegt ein Überschuß von  $H^+$ -Ionen vor, in alkalischen Lösungen überwiegen die  $OH^-$ -Ionen. Das Ionenprodukt des Wassers  $K_w$  wird in wässrigen Lösungen immer eingehalten werden. Beträgt z.B. für eine starke Säure die Konzentration an  $[H^+] 10^{-1}$  Mol/l, so errechnet sich die  $[OH^-]$ -Konzentration

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ Mol/l}$$

In einer starken Lauge kann die  $OH^-$ -Konzentration z.B. ebenfalls  $10^{-1}$  Mol/l betragen. Die daraus resultierende  $[H^+]$ -Konzentration kann wie folgt berechnet werden:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ Mol/l}$$

Um die umständliche Schreibweise für die Angabe der Konzentrationen in Form von Exponenten zu vermeiden, wurde von Sørensen

der sog. pH-Wert (pondus hydrogenii, Potenz der  $[H^+]$ -Ionenkonzentration) als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffkonzentration eingeführt

$$pH = - \log [H^+]$$

Ebenso kann man definieren

$$pOH = - \log [OH^-]$$

Die Beziehungen zwischen  $[H^+]$  und  $[OH^-]$  Ionenkonzentrationen und dem pH-Wert können folgendermaßen zusammengestellt werden:

$[H^+]$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-11}$	$10^{-13}$
$[OH^-]$	$10^{-13}$	$10^{-11}$	$10^{-9}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$
pH	1	3	5	7	9	11	13

+ saure Lösung → neutral + alkalische Lösung →

Für wässrige Lösungen folgt demnach

$$pH + pOH = 14$$

Für den Gebrauch der pH-Skala müssen folgende Punkte beachtet werden:

- mit sinkendem pH-Wert steigt die  $[H^+]$ -Konzentration, der Säuregrad nimmt zu und die  $[OH^-]$ -Konzentration nimmt ab
- durch den pH-Wert ist sowohl die  $[H^+]$  als auch die  $[OH^-]$  Konzentration festgelegt
- ein Unterschied von einer pH-Einheit bedeutet einen-zehnfachen Unterschied in der  $[H^+]$ -Konzentration

### 3. Die Stärke von Säuren und Basen

Eine Verbindung, die im Wasser dissoziiert (Säure, Base, Salz, allgemein Elektrolyt, der in positives Ion (Kation) und negatives Ion (Anion) dissoziiert) kann praktisch vollständig, teilweise oder nahezu überhaupt nicht in Ionen gespalten sein. Das Gleichgewicht



kann mehr oder weniger nach rechts oder links verschoben sein. Dementsprechend unterscheidet man starke, mittelstarke und schwache Elektrolyte.

Die Salzsäure ist z.B. eine starke Säure, da sie in wässriger Lösung praktisch vollständig in Ionen dissoziiert ist. Die Blausäure HCN ist dagegen z.B. eine schwache Säure, da sie in Lösung weitgehend in Form undissoziierter HCN-Moleküle vorliegt. Die Stärke von Elektrolyten kann man durch den Dissoziationsgrad  $\alpha$  ausdrücken, der angibt, welcher Bruchteil der insgesamt gelösten Moleküle eines Elektrolyten in Ionen dissoziiert ist. Für Lösungen, die je 0,1 Mol der entsprechenden Säure je Liter enthalten (0,1 molare Lösung) beträgt der Dissoziationsgrad  $\alpha$  z.B.

		Dissoziationsgrad $\alpha$
Salzsäure	HCl	0,91
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	0,91
Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	0,013
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	0,0007

Je nach der Zahl der in einem Molekül vorhandenen abspaltbaren H-Atome unterscheidet man einbasige (HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH), zweibasige (z.B. Schwefelsäure H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kohlensäure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und dreibasige (z.B. Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) Säuren. In der Chemie wird neben "molaren" Lösungen auch häufig mit "normalen" Lösungen gearbeitet, die im Falle von 1 normalen Säuren (1 n) ein Mol [H<sup>+</sup>]/l abspalten können. Bei einbasigen Säuren stimmt Molarität und Normalität überein. Zweibasige Säuren können 2 Mol [H<sup>+</sup>] pro Mol Säure abspalten. In einer 1 n Lösung ist daher nur ein halbes Mol der Substanz enthalten. Für Schwefelsäure z.B.

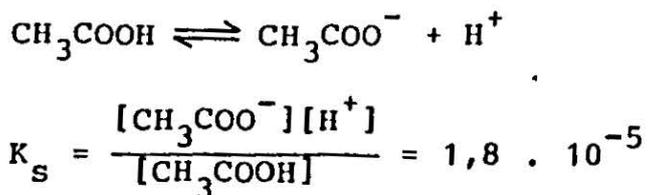


Eine 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält demnach  $98 : 2 = 49$  g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je Liter Lösung.

Ganz analoge Aussagen können auch für Basen gemacht werden. Auch hier unterscheidet man starke Basen, die im Wasser vollständig dissoziieren wie z.B. Kalilauge (KOH) und Natronlauge (NaOH) und schwache Basen, die nicht vollständig dissoziieren wie z.B. Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Ebenso kann man nach der Zahl der im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen zwischen einsäurigen (KOH), zweisäurigen ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) und dreisäurigen ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) Basen unterscheiden. Mit steigender Zahl der OH-Gruppen, d.h. mit zunehmender Wertigkeit des zugrunde liegenden Metalls, nimmt der Basencharakter ab.

Neben dem Dissoziationsgrad kann die Stärke von Elektrolyten auch mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante für ihre Ionisation beschrieben werden.

Für die Essigsäure gilt z.B.



Die Dissoziationskonstanten einiger wichtigen Säuren und Basen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In der Tabelle sind neben den Werten der Dissoziationskonstante  $K_s$  auch die  $\text{p}K_s$ -Werte aufgenommen, die in Analogie zum pH-Wert aus den negativen Logarithmen der  $K_s$ -Werte gebildet wurden.

Je niedriger die  $K_s$ -Werte bzw. je größer die  $\text{p}K_s$ -Werte sind, umso schwächer ist die Säure.

Die Kenntnis der  $K_s$ - bzw. der  $K_B$ -Werte ermöglicht die Berechnung von pH-Werten. Dies soll am Beispiel einer 0,1 n Essigsäure demonstriert werden:

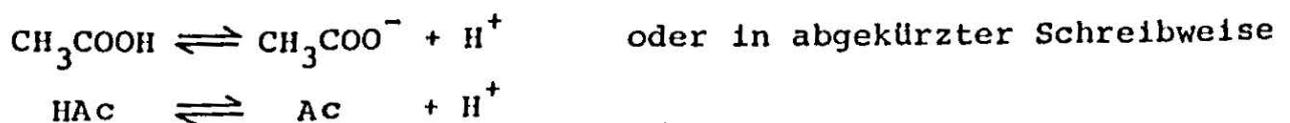


Tabelle 1: Gleichgewichtskonstanten einiger Säuren und Basen

			$K_s$	$pK_s$
Salzsäure	HCl	$\rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	$10^6$	-6
Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	$\rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Borsäure	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$\rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,2
Kohlensäure	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,3
Blausäure	HCN	$\rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,1
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	$\rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,0
	HS <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,9
Phosphorsäure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,1
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,2
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,3
			$K_B$	$pK_B$
Ammoniak	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Ca-Hydroxid	Ca(OH) <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,5
Mg-Hydroxid	Mg(OH) <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,6

x Mole von HAc dissoziieren und bilden H<sup>+</sup> und Ac<sup>-</sup>. Im Gleichgewicht liegen demnach folgende Konzentrationen vor:

$$[HAc] = [0,1 - x] \text{ Mol/l}$$

$$[H^+] = [Ac^-] = x \text{ Mol/l}$$

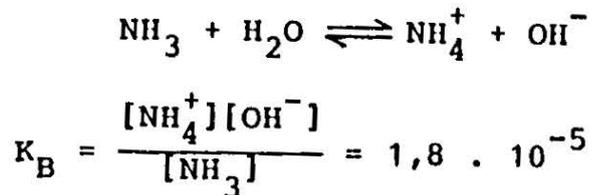
$$K_s = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Da  $x \ll 0,1$  kann es im Nenner vernachlässigt werden und man erhält

$$x = [H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 2,87$$

In analoger Weise kann der pH-Wert einer 0,1 n Ammoniak-Lösung berechnet werden



Im Gleichgewicht liegen folgende Konzentrationen vor:

$$[\text{NH}_3] = [0,1 - x] \text{ Mol/l}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ Mol/l}$$

Mit den analogen Vereinfachungen wie im obigen Beispiel erhält man

$$x = [\text{OH}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$\text{pOH} = 2,87$$

und aus der für wässrige Lösungen geltenden Beziehung

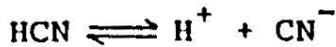
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

errechnet sich der pH-Wert der 0,1 n Ammoniak-Lösung

$$\text{pH} = 11,13$$

#### 4. Verteilungsgleichgewichte von schwachen Säuren und Basen

Liegen zwei verschiedene Säuren mit unterschiedlichen  $K_S$ -Werten in der gleichen Lösung vor, wird die stärkere Säure entsprechend ihrem  $K_S$ -Wert dissoziieren, während die Ionisation der schwächeren Säure herabgesetzt wird. In einer Lösung mit gleichen Konzentrationen von Salzsäure und Essigsäure wird HCl vollständig dissoziieren, während Essigsäure praktisch vollständig als undissoziierte Säure vorliegt. Dieses pH-abhängige Verhalten von schwachen Säuren hat in der Praxis große Bedeutung. Dies soll am Beispiel von Blausäure (HCN) demonstriert werden. Für die Dissoziation von Blausäure gilt



$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \cdot 10^{-10}$$

Der prozentuelle Anteil von undissoziierter HCN in Lösung kann folgendermaßen errechnet werden:

$$\% \text{ HCN} = \frac{[\text{HCN}] \cdot 100}{[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]} = \frac{100}{1 + \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}} = \frac{100}{1 + \frac{K_s}{[\text{H}^+]}}$$

Man erkennt, daß die Verteilung der Blausäure zwischen ionisiertem Cyanid und undissoziierter HCN nur von der  $[\text{H}^+]$ -Ionenkonzentration abhängig ist. die pH-Abhängigkeit der Verteilung kann berechnet und in graphischer Form dargestellt werden.

pH	$K_s / [\text{H}^+]$	% HCN
5	$7,2 \cdot 10^{-5}$	100
7	$7,2 \cdot 10^{-3}$	99,3
8	$7,2 \cdot 10^{-2}$	93
9	$7,2 \cdot 10^{-1}$	58
10	$7,2 \cdot 10^0$	12
11	$7,2 \cdot 10^{+1}$	1,4

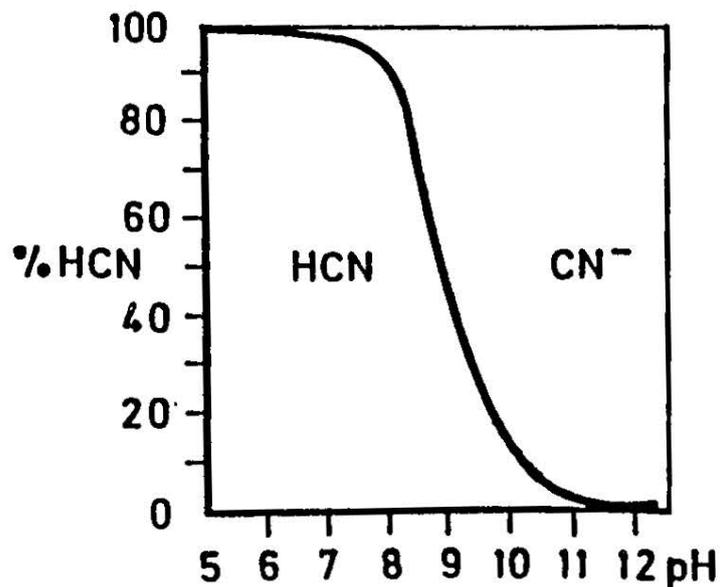


Abb. 1: Verteilung HCN -  $\text{CN}^-$  als Funktion des pH-Wertes

Da HCN leicht flüchtig ist und ein schweres Gift darstellt, erkennt man eindeutig, daß eine Manipulation bzw. eine Lagerung von Cyanid-hältigen Lösungen nur bei pH-Werten über 11 erfolgen soll, da die ionisierte Form nicht flüchtig ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei geruchsintensiven Verbindungen, die häufig schwache Säuren sind, vor. Als Beispiel soll hier Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dienen. In Abbildung 2 sind die in Abhängigkeit des pH auftretenden Gleichgewichte von  $\text{H}_2\text{S}$  und seinen Ionen graphisch dargestellt.

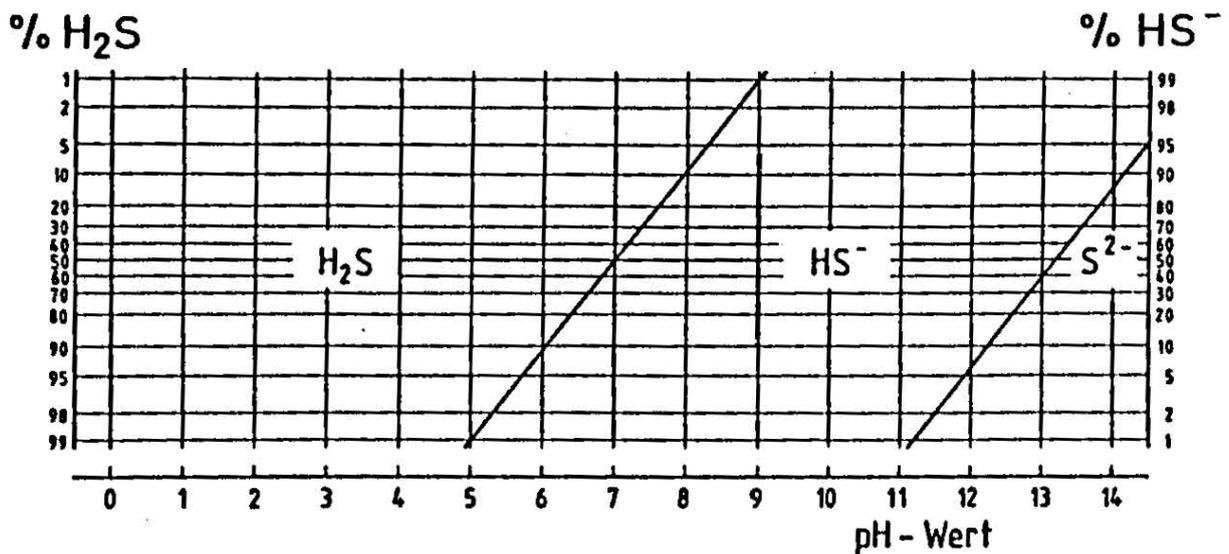
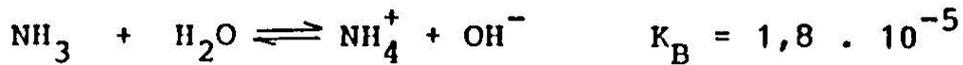


Abb. 2: Vorkommen von  $\text{H}_2\text{S}$  und seinen Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Auch in diesem Fall trifft die Tatsache zu, daß eine Geruchsbelästigung bzw. Toxizität nur von der nichtionisierten Säure ausgehen kann, da nur diese flüchtig ist. Wird eine Lösung, die  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{HS}^-$  (Hydrogensulfid) oder  $\text{S}^{2-}$  (Sulfid) enthält auf  $\text{pH} > 9$  gehalten, kann mit Sicherheit eine Geruchsentwicklung durch  $\text{H}_2\text{S}$  vermieden werden. Die Abbildung zeigt auch deutlich, daß bei Vorliegen von je 50 % der im Gleichgewicht befindlichen Verbindungen der pH-Wert dem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert entspricht und damit die Lage der Gleichgewichte aus dem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert abgeschätzt werden kann.

Ein für die Praxis wichtiges pH-abhängiges Gleichgewicht stellt auch das System Ammoniak-Ammonium dar



$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_B}{[\text{OH}^-]} \quad \% \text{ NH}_3 = \frac{100}{1 + \frac{K_B}{[\text{OH}^-]}}$$

pH	$K_B/[\text{OH}^-]$	% NH <sub>3</sub>
5	$1,8 \cdot 10^4$	0,006
7	$1,8 \cdot 10^2$	0,6
8	$1,8 \cdot 10^1$	5,4
9	$1,8 \cdot 10^0$	36
9,5	$5,5 \cdot 10^{-1}$	65
10	$1,8 \cdot 10^{-1}$	85
11	$1,8 \cdot 10^{-2}$	98

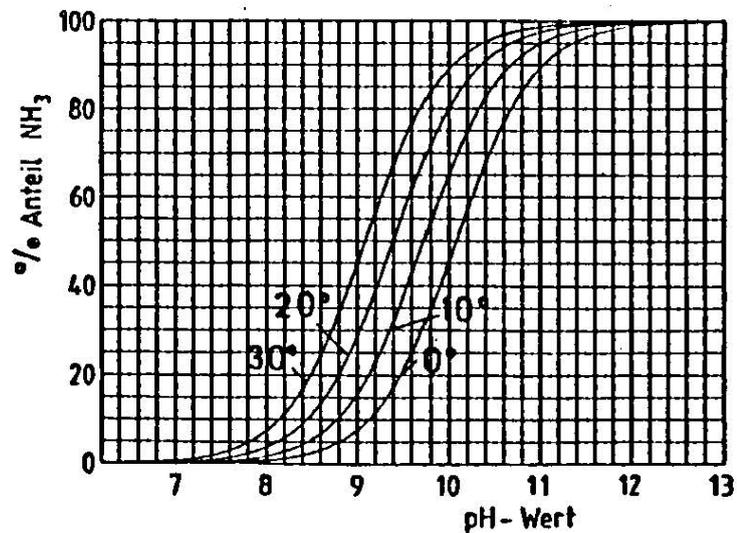


Abb. 3: Vorkommen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  in Abhängigkeit vom pH-Wert

$\text{NH}_3$  wirkt schon in Konzentrationen unter 0,5 mg/l fischtoxisch und ist die Ursache für die meisten Fischsterben;  $\text{NH}_4^+$  dagegen wirkt nicht toxisch. Bei einem durch Abwasser-einleitungen in einem Vorfluter gegebenen Gehalt an Ammonium können daher toxische Bedingungen durch eine pH-Erhöhung (z.B. Einleitung alkalischer Abwässer oder intensive Assimilationsvorgänge) hervorgerufen werden. Für das Strippen von Ammoniak (Austreiben von  $\text{NH}_3$  mit Luft) ist dagegen ein  $\text{pH} > 11$  erforderlich.

### 5. Neutralisationsreaktionen

Die Neutralisation ist eine der bekanntesten und wichtigsten Reaktionen der Chemie. Sie verläuft spontan bei der Reaktion starker Säuren mit starken Basen mit einer konstanten Wärme-

tönung von 57,4 kJ/Mol



Dabei entsteht Wasser und ein Salz. Verfolgt man den pH-Wert bei der Zugabe von 1 n Salzsäure zu einer Lösung von 1 l 0,1 n Natronlauge, so erhält man einen typischen Kurvenverlauf, der einfach berechnet werden kann

Zugabe ml HCl	% NaOH neutralisiert	pH
0	0	13
90	90	12
99	99	11
99,9	99,9	10
100	100	7
100,1	100	4
101	100	3
110	100	2

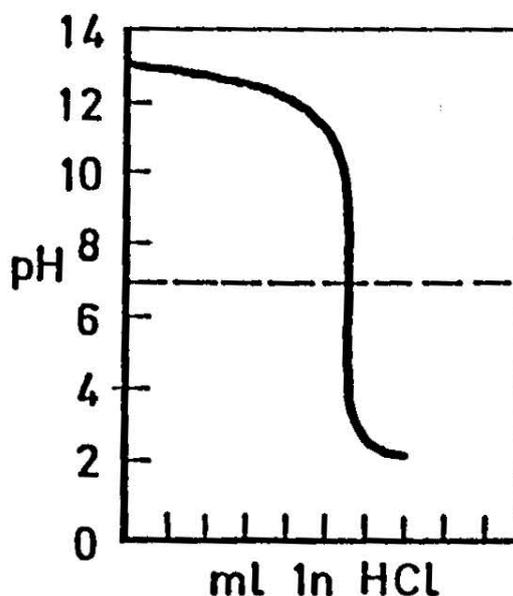


Abb. 4: pH-Verlauf bei der Titration von NaOH mit HCl

Sind genau 100 % der Lauge durch die zugegebene Säure neutralisiert (Äquivalenzpunkt), liegt der pH genau bei 7. In gleicher Weise kann man die Neutralisation von schwachen Laugen mit einer starken Säure bzw. von schwachen Säuren mit einer starken Lauge durchführen. Dabei werden die in Abbildung 5 dargestellten Kurven erhalten.

Man erkennt deutlich, daß die Äquivalenzpunkte, d.h. diejenigen pH-Werte bei denen die schwachen Säuren bzw. Laugen zu 100 % mit den starken Laugen bzw. Säuren neutralisiert sind, vom pH 7 abweichen und zwar umso mehr, je schwächer die jeweilige Säure bzw. Lauge ist. Aus dieser Tatsache folgt die wichtige Aussage:

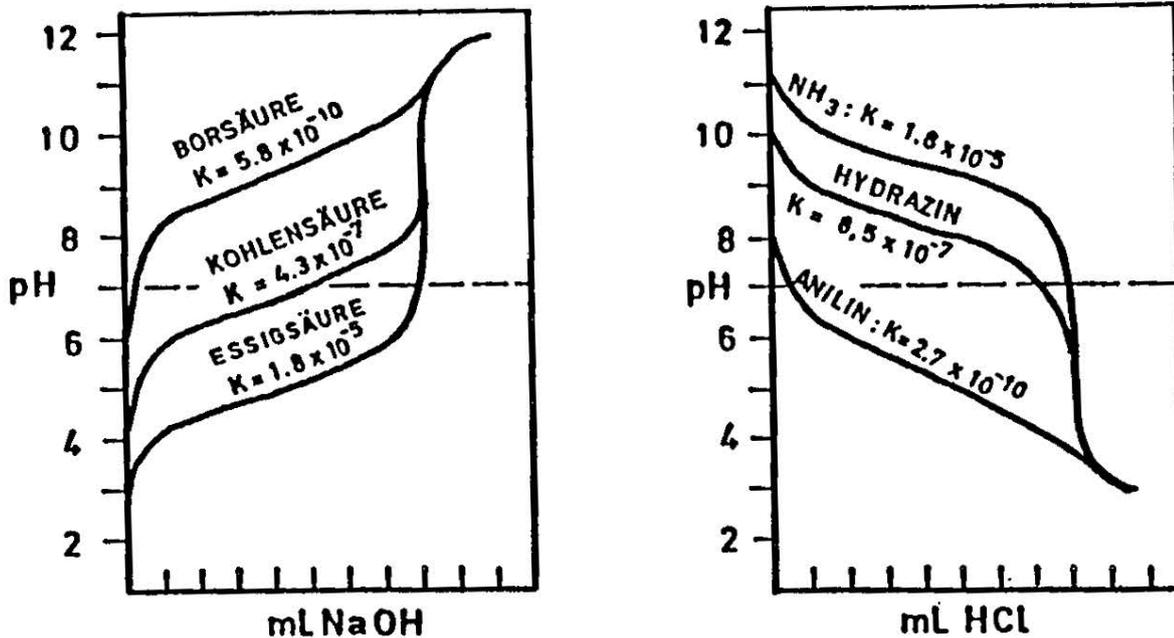


Abb. 5: Titrationskurven von schwachen Säuren mit NaOH und von schwachen Laugen mit HCl

- Salze von schwachen Säuren mit starken Basen reagieren wie Basen (z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KCN,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )
- Salze von schwachen Laugen mit starken Säuren reagieren wie Säuren (z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ )

Bei der Titration von mehrbasischen Säuren mit starken Laugen zeigt sich ein stufenförmiger Verlauf, wie dies am Beispiel der Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gezeigt werden kann (Abbildung 6).

Man erkennt deutlich die der ersten und zweiten Ionisationsstufe entsprechenden Äquivalenzpunkte bei pH 4,6 bzw. pH 8,7. Die dritte Stufe liegt außerhalb des Meßbereiches.

Einen ähnlichen Kurvenverlauf erhält man auch bei der Titration von Salzen der zweibasischen Kohlensäure, die in der Wasserchemie eine bedeutende Rolle spielen. In Abbildung 7 ist der Kurvenverlauf bei der Titration einer Lösung von Na-karbonat mit Salzsäure dargestellt. Dabei laufen folgende

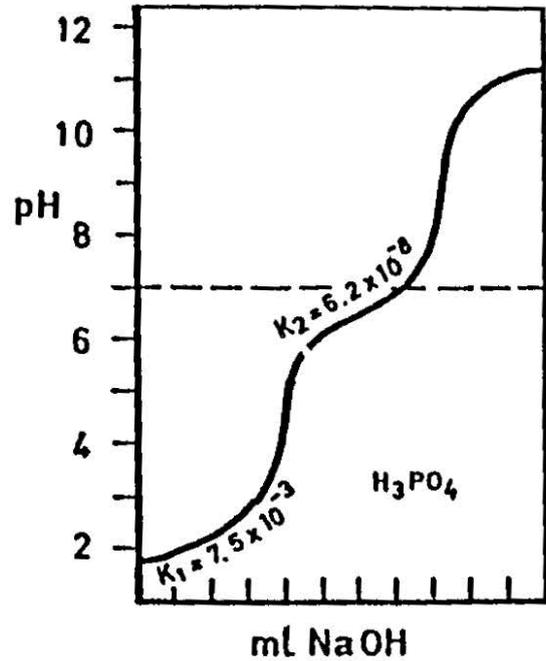
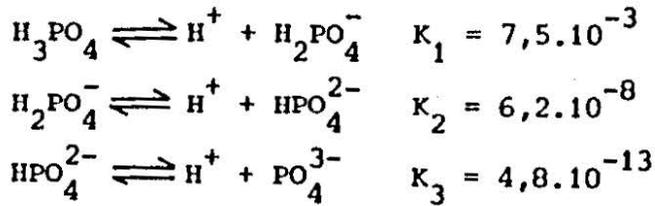


Abb. 6: Titrationskurve von Phosphorsäure

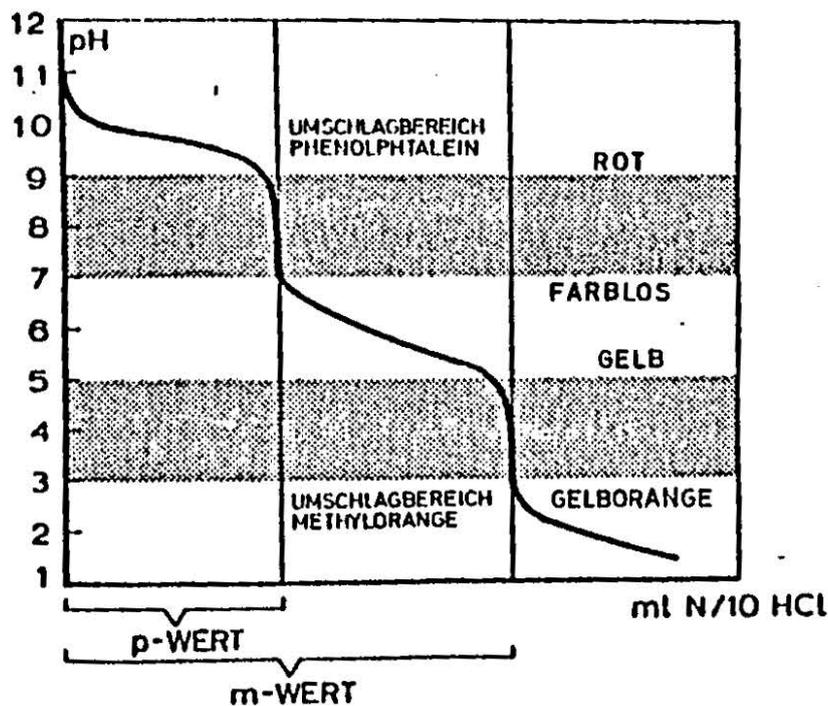


Abb. 7:

Reaktionsschritte ab:

1. Teilreaktion  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$
2. Teilreaktion  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

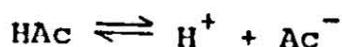
Wegen des zur Erkennung des ersten Umschlagpunktes bei pH 8,2 verwendeten Indikators Phenolphthalein wird dieser Titrationswert auch als p-Wert bezeichnet; der Säureverbrauch bis zum zweiten Umschlagspunkt bei pH 4,3 wird wegen des Indikators Methylorange auch als m-Wert bezeichnet (p- und m-Wert Angabe in mval/l, bei Verwendung von 100 ml Probe und Titration mit 0,1 n Säure entspricht dies dem Säureverbrauch in ml).

Nachdem viele natürliche Wässer Salze der Kohlensäure enthalten, ist die Bestimmung des m-Wertes (heutige Bezeichnung Säurekapazität bis pH 4,3) auch für die Ermittlung der Karbonathärte eines Wassers verwendbar. (Bei Verwendung von deutschen Härtegraden: Titrationsergebnis in mval/l x 2,8 = °dH.)

## 6. Pufferlösungen

Fügt man zu destilliertem Wasser eine geringe Menge einer Säure oder Base, so ändert sich der pH-Wert sofort sehr stark. Im Gegensatz dazu besitzen Pufferlösungen einen stabilen pH-Wert, der sich auch bei Zusatz recht erheblicher Mengen von Säure oder Base nicht wesentlich ändert.

Um die  $H^+$ -Ionen bei der Zugabe von Säure und die  $OH^-$ -Ionen bei der Zugabe von Basen abfangen zu können, muß die Pufferlösung sowohl als Säure als auch als Base wirken. Meist stellt man Pufferlösungen aus einer schwachen Säure und ihrem Salz her. Mischt man z.B. Essigsäure und Na-Acetat im Molverhältnis 1 : 1, so werden die Konzentrationen der undissoziierten Essigsäure [HAc] und der Acetationen [ $Ac^-$ ] praktisch gleich, weil das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure



durch den Zusatz von Acetat nach links verschoben wird. Der pH-Wert der Mischung kann dann folgendermaßen berechnet werden:

$$K_s = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_s} \cdot \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$pH = pK_s + \log \frac{[Salz]}{[Säure]} \quad \text{da } [Ac^-] = [HAc] \text{ wird}$$

$$pH = pK_s$$

Im Falle von Essigsäure und Na-Acetat im Molverhältnis 1 : 1 beträgt der pH-Wert demnach 4,7. Durch Zusatz von Säure oder Base werden zwar die Konzentrationen von HAc und  $Ac^-$  verändert, die Kurve in Abbildung 8 (Pufferungskurve) zeigt jedoch, daß sich der pH-Wert trotz unter Umständen ziemlich starker Veränderung des Verhältnisses von HAc und  $Ac^-$  nicht wesentlich ändert.

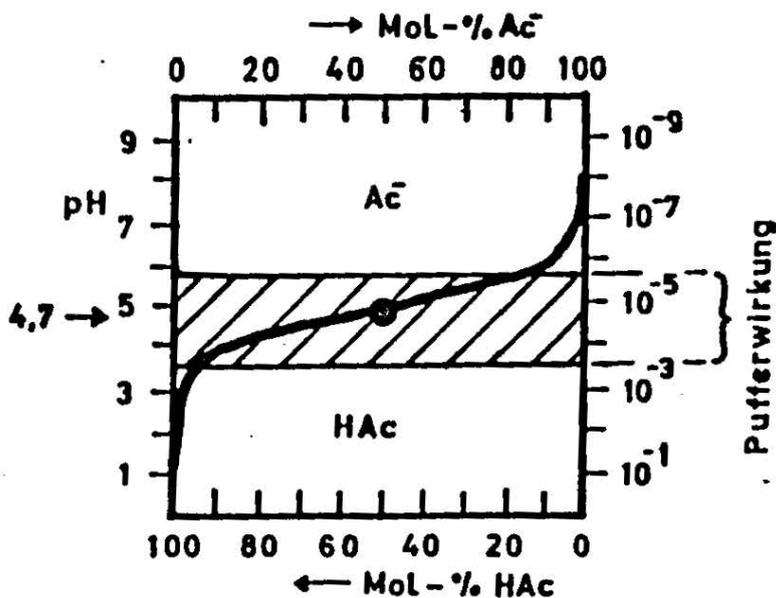
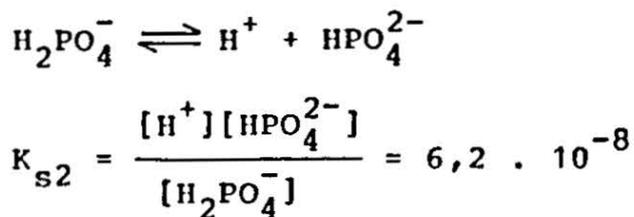


Abb. 8: Pufferungskurve eines Puffergemisches von Essigsäure und Na-Acetat

Wichtige Puffersubstanzen stellen z.B. auch die Na und K-Salze der Phosphorsäure dar.

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	primäres Phosphat (Dihydrogenphosphat)
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	sekundäres Phosphat (Hydrogenphosphat)
$\text{K}_3\text{PO}_4$	tertiäres Phosphat

Für eine Mischung von primärem und sekundärem Phosphat gilt folgendes Gleichgewicht



$$\text{pH} = \text{p}K_{s2} + \log \frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]}$$

Als Beispiel soll das Mischungsverhältnis von primärem und sekundärem Phosphat für einen Puffer mit pH 7 berechnet werden.

$$\log \frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} = \text{pH} - \text{p}K_{s2} = 7,0 - 7,2 = 0,2$$

$$\frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} = 0,63$$

Um das für pH 7 erforderliche Molverhältnis von 0,63 einzuhalten, muß die Lösung z.B. 0,063 Mol/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und 0,1 Mol/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  enthalten. Um die Wirksamkeit des Puffers zu demonstrieren sollen der Lösung 10 ml 1 n NaOH zugegeben werden (entsprechend 0,01 Mol/l). Dadurch wird nach der Gleichung



das Verhältnis der beiden Phosphate zueinander geändert.

Der neue Gehalt an  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  errechnet sich mit

$$0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ Mol/l}$$

und der neue Gehalt an  $\text{HPO}_4^{2-}$  ergibt

$$0,063 + 0,01 = 0,073 \text{ Mol/l}$$

Nach der Zugabe der Lauge hat die Pufferlösung demnach folgenden pH-Wert:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{0,073}{0,09} = 7,1$$

Der pH-Wert ist also um ca. 0,1 von 7,0 auf 7,1 angestiegen. Hätte es sich um 1 l ungepuffertes reines Wasser gehandelt, wäre der pH-Wert bei der Zugabe der gleichen Laugenmenge von pH 7 auf pH 12, also um 5 Einheiten angestiegen.

Pufferlösungen spielen in natürlichen Wässern, im Boden und in biologischen Systemen eine wichtige Rolle zur Konstanthaltung des pH-Wertes, wobei häufig Karbonatpuffer eine bedeutende Rolle spielen. Daneben werden Pufferlösungen für viele Zwecke im Labor (z.B. BSB<sub>5</sub>-Verdünnungswasser) und zur Einstellung von pH-Meßgeräten verwendet.

## 7. pH-Messung

Der pH-Wert wässriger Lösungen kann mit Hilfe kolorimetrischer oder elektrometrischer Verfahren ermittelt werden.

Die kolorimetrische pH-Bestimmung basiert auf der Eigenschaft verschiedener organischer Farbstoffe (Indikatoren), in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration spezifischen Farbänderungen zu unterliegen. Meist verwendet man heute pH-Indikatorpapiere, die mit Indikatorlösungen getränkt sind. Taucht man einen solchen Streifen in eine Lösung ein, so kann die auf dem Streifen entstandene Färbung mit einer Farbskala verglichen und damit der pH-Wert näherungsweise angegeben werden.

Meist erfolgt die pH-Messung heute jedoch auf elektrometrischem Wege mit der Hilfe von sog. Glaselektroden. Diese, aus besonders leitfähigem Glas hergestellten Elektroden bilden eine gelartige Quellschicht aus, in der Wasserstoffionen beweglich sind. Innen sind sie mit einer Pufferlösung von konstantem pH-Wert gefüllt, die Membranaußenwand ist mit der Meßlösung unbekanntes pH-Wertes in Kontakt. Bei unterschiedlichem pH der Innen- und Außenlösung bildet sich ein sog. Diffusionspotential aus, das proportional der pH-Differenz ist. Die Messung der Potentialdifferenz zwischen dem konstanten Potential einer Bezugselektrode (Silber-Silberchloridelektrode, Kalomelektrode) und dem vom pH der Meßlösung abhängigen Potential der Glaselektrode kann mit Hilfe eines hochohmigen Verstärkers als elektrische Spannung gemessen werden. Die Spannungsunterschiede bei verschiedenen pH-Werten der Meßlösung können direkt als pH angezeigt werden.

Wie in Abbildung 9 gezeigt, kann die Glaselektrode von der Bezugselektrode getrennt oder mit dieser kombiniert (Einstabmeßkette) angeordnet sein.

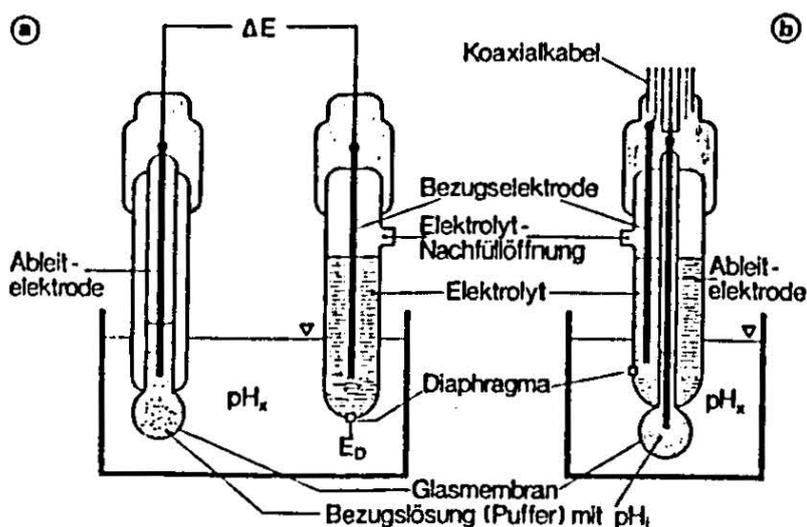


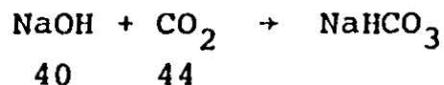
Abb. 9: Schematischer Aufbau einer pH-Glaselektroden Meßkette

- a) getrennte Anordnung von Meß- und Bezugselektrode
- b) kombinierte Anordnung (Einstabmeßkette)

## 7. Beeinflussung des pH-Wertes durch biologische Umsetzungen

Biologische Umsetzungen, die beeinflussend auf den pH-Wert von Wasser wirken, können verschiedenen Stoffkreisläufen in der Natur zugeordnet werden. Die Bildung und der Abbau von Säuren spielen beim Kreislauf von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel eine bedeutende Rolle.

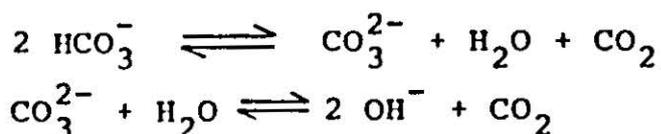
Einen entscheidenden Einfluß auf die Wasserchemie hat das durch den biologischen Abbau von organischen Verbindungen gebildete  $\text{CO}_2$ . Dieser Abbau kann sowohl im Boden das durchsickernde Wasser mit  $\text{CO}_2$  anreichern als auch bei Abbauvorgängen im Wasser selbst zu einer entsprechenden  $\text{CO}_2$ -Produktion führen. Erst durch die  $\text{CO}_2$ -Anreicherung im Boden wird das Wasser befähigt, Mineralien in höherem Ausmaß aufzunehmen. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion im Wasser kann z.B. bei alkalischen Abwässern zu einer biogenen Neutralisation von Laugen genutzt werden. Nach der Reaktion



kann 1 kg  $\text{CO}_2$  0,9 kg NaOH neutralisieren. Da beim Abbau von 2 kg  $\text{BSB}_5$  ca. 1 kg  $\text{CO}_2$  gebildet wird, kann bei gegebener Alkalifracht die für die biogene Neutralisation erforderliche  $\text{BSB}_5$ -Fracht abgeschätzt werden. Vorteilhaft ist gegenüber der Neutralisation mit Mineralsäuren die Verminderung der Salzbelastung des behandelten Wassers.

Zu einer bedeutenden Belastung durch Säurebildung kann es kommen, wenn organisches Material durch Säurebakterien unter anaeroben Bedingungen in organische Säuren umgewandelt wird. Meist handelt es sich hierbei um die Bildung von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure in der sog. Versäuerungsphase bei der anaeroben Behandlung von Schlämmen und konzentrierten Abwässern. Eine Anreicherung dieser organischen Säuren kann aber häufig durch deren Abbau durch Methanbakterien vermieden werden.

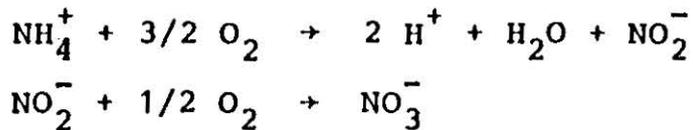
Die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser durch Algen und höhere Pflanzen beim sog. Assimilationsprozeß kann einen entscheidenden Einfluß auf den Chemismus und den pH-Wert eines Oberflächengewässers ausüben. Durch die Photosynthese kann das im Wasser gelöste  $\text{CO}_2$  weitgehend verbraucht werden wodurch es zu einer Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes kommen kann. Nach den folgenden Reaktionsgleichungen



kann  $\text{CO}_2$  auch aus Bikarbonaten und Karbonaten freigesetzt werden. Der Verbrauch von  $\text{CO}_2$  führt daher zu einem pH-Anstieg; bei Algenblüten und starker Sonneneinstrahlung können pH-Werte von über 10 erreicht werden. Durch die Unterbrechung der Assimilationsprozesse während der Nacht, in der z.T. sogar Atmungsvorgänge mit  $\text{CO}_2$ -Abgabe stattfinden, kommt es zu einem sinusförmigen Schwanken des pH-Wertes im Wechsel von Tag und Nacht. Neben der Beeinflussung des pH-Wertes kommt es bei ausreichender Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auch zu einer Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  (biogene Entkalkung).

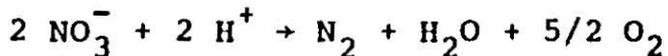
Die Anhebung des pH-Wertes durch die beschriebenen Assimilationsvorgänge kann aber auch Auswirkungen auf andere chemische Gleichgewichtseinstellungen haben. So kann z.B. das im Abschnitt 4 beschriebene Gleichgewicht zwischen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  in Richtung des fischtoxischen  $\text{NH}_3$  verschoben werden, so daß trotz einer relativ niedrigen Belastung mit Ammonium zufolge des pH-Anstieges Fischsterben hervorgerufen werden können.

Die mikrobielle Oxidation von Ammonstickstoff zu Nitratstickstoff (Nitrifikation) ist ein Vorgang, der sowohl im Boden als auch im Wasser zu einer bedeutsamen Säureproduktion führt. Die in zwei Stufen ablaufende Reaktion



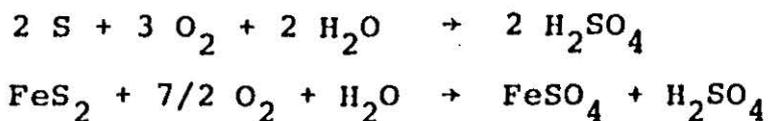
führt zu einer Produktion von 2 Mol  $\text{H}^+$ -Ionen pro Mol oxidiertem Ammoniumstickstoff und kann in nitrifizierenden Kläranlagen zu einer beträchtlichen pH-Absenkung führen, die sogar zu einer Schädigung des Nitrifikationsvorganges selbst führen kann.

Eine Verminderung der bei der Nitrifikation gebildeten Säure kann durch die Denitrifikation erreicht werden, die nach folgender Gleichung abläuft:



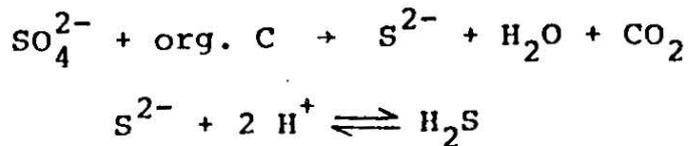
Man erkennt, daß 50 % der bei der Nitrifikation gebildeten Säure durch die Denitrifikation wieder entfernt werden und damit pH-Probleme, die durch Nitrifikation in schwach gepufferten Wässern entstehen können durch eine gleichzeitige Denitrifikation z.T. vermieden werden können.

Die mikrobielle Beeinflussung des pH-Wertes durch Umsetzung von Schwefelverbindungen kann ebenfalls starke Auswirkungen haben. Grubenwässer und Abläufe von Abraumhalden weisen oft extrem niedrige pH-Werte unter pH 2 auf ("acid mine drainage"), die in manchen Gebieten zur Versauerung ganzer Flüsse geführt haben. Hervorgerufen wurden diese niederen pH-Werte durch Schwefelbakterien, die Schwefel und Metallsulfide zu Schwefelsäure oxidieren. Diese Reaktionen laufen z.B. nach folgenden Gleichungen ab:



In den letzten Jahren wurden diese bakteriellen Umsetzungen sogar im großtechnischen Maßstab zur mikrobiellen Erzlaugung von Kupfer- und Uranerzen eingesetzt.

Ein sehr weit verbreiteter Prozeß ist auch die bakterielle Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff bzw. zu Sulfid, die sog. Desulfurikation. Sulfatreduzierende Bakterien setzen dabei organisches Material unter anaeroben Bedingungen nach folgender Beziehung um:



Häufig findet diese Sulfatreduktion in Gegenwart von anderen anaeroben Umsetzungen (anaerobe Versäuerung, Methangärung) statt, sodaß ein unmittelbarer Einfluß auf den pH-Wert nicht feststellbar ist. Prinzipiell kommt es jedoch wegen der Umwandlung einer starken Säure (Schwefelsäure) in eine schwache Säure ( $\text{H}_2\text{S}$ ) zu einem pH-Anstieg. Die Desulfurikation kann beim Austreten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die Gasphase (abhängig vom pH-Wert!) zu beträchtlichen Geruchsproblemen führen. In der Kanalisation können daneben auch Korrosionsprobleme auftreten, die nach dem in Abbildung 10 dargestellten Schema ablaufen.

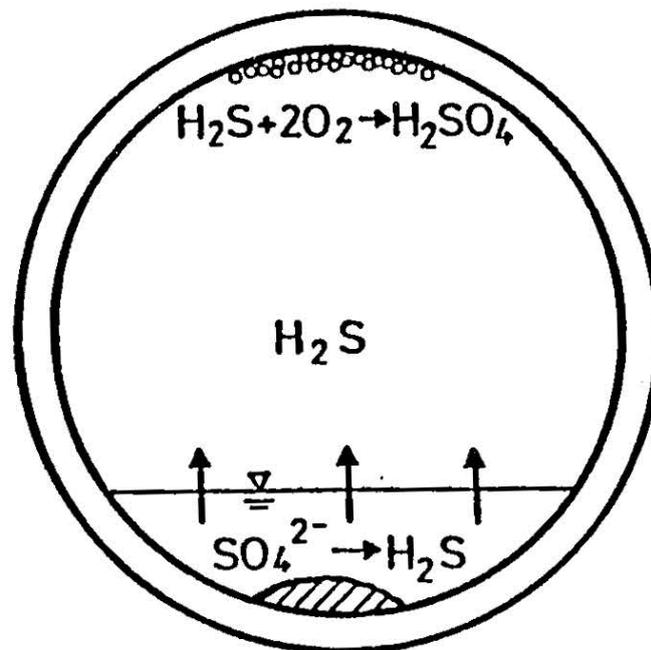


Abb. 10: Bakterielle Umsetzungen von Schwefelverbindungen in der Kanalisation

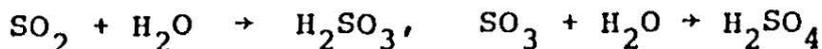
Anaerobe Ablagerungen in der Kanalisation führen zu Anfaulvorgängen mit einer gleichzeitigen Desulfurikation. Dieser Vorgang tritt vermehrt bei erhöhter Temperatur und niedriger Fließgeschwindigkeit in den Kanälen auf. Der austretende Schwefelwasserstoff löst sich teilweise im Kondenswasser, das sich an der Oberseite von Kanälen bildet. Hier kann es durch die Tätigkeit der bereits erwähnten Schwefelbakterien in dem ungepufferten Kondenswasser zur Bildung von Schwefelsäure und damit zu pH-Werten unter 2 kommen. Dadurch kann eine massive Korrosion von Betonrohren erfolgen.

### 8. Saurer Niederschlag

Ein Beitrag über Säuren und Basen im Zusammenhang mit Wasserchemie wäre unvollständig, wenn nicht wenigstens kurz auf das Problem der sauren Niederschläge eingegangen würde.

Reine Luft enthält ca. 0,03 Vol % CO<sub>2</sub>. Nach der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser (ca. 1750 mg/l·atm bei 20°) errechnet sich eine Gleichgewichtskonzentration von 0,52 mg/l CO<sub>2</sub>. Daraus läßt sich ein pH-Wert von 5,6 für reines Regenwasser (ohne jeglichen menschlichen Einfluß) errechnen. Durch den natürlichen Schwefel und Stickstoffkreislauf schwanken die pH-Werte von "natürlichem" Regen jedoch zwischen 4,6 und 5,6. Messungen an sog. "background"-Stationen zeigen eine Schwanungsbreite von pH < 4 bis pH > 8.

Durch menschliche Aktivitäten, vor allem durch verschiedene Verbrennungsprozesse wird die Atmosphäre u.a. auch mit sauren Gasen (Gase die beim Lösen in Wasser Säuren ergeben, z.B.



belastet. In weiten Teilen der nördlichen Hemisphäre wird die Acidität von Regen hauptsächlich durch die starken Säuren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> bestimmt, HCl spielt nur eine untergeordnete

Rolle. So wurde in der BRD z.B. ein mittlerer pH von 4,4 gemessen, 90 % aller Meßwerte lagen unter pH 5,3, 10 % unter pH 3,9. Der niedrigste pH-Wert betrug 3,02, der höchste Wert 6,95. Eine gewisse Pufferung der Säuren erfolgt im wesentlichen durch Ammoniak und karbonathältiges Material. Die schwachen Säuren wie z.B.  $H_2CO_3$  und HF tragen bei pH-Werten < 4,5 nicht zur Acidität von Niederschlägen bei. (VDI, 1983)

Nach Messungen in der BRD betrug die jährliche Deposition (trocken und naß) in Säureäquivalenten (mval) pro  $m^2$  im Jahre 1980

Schwefelverbindungen ( $SO_2$ )	380 mval/ $m^2$ .a	83 %
Stickstoffverbindungen ( $NO_2$ )	55 mval/ $m^2$ .a	12 %
Chlorverbindungen (Cl)	<u>25 mval/<math>m^2</math>.a</u>	<u>5 %</u>
Summe	460 mval/ $m^2$ .a	100 %

Bei den nassen Depositionen entfallen zwei Drittel auf Schwefel- und ein Drittel auf Stickstoffverbindungen. Bei den Gesamtdepositionen steigt der Anteil der Schwefelverbindungen auf über 80 %. (VERB.CHEM.IND., 1984)

Betrachtet man die Wirkung dieser Säuredepositionen auf Boden und Gewässer, so sind die Auswirkungen hauptsächlich durch deren Pufferungsvermögen gekennzeichnet.

Bei einem hypothetischen, stehendem Gewässer mit 1 m Tiefe verbrauchen die 460 mval Säure/ $m^2$ .a zur Abpufferung z.B. eine Karbonathärte von  $1,3^\circ$  dH. Ist bei weichen Wässern in kristallinen Zonen keine entsprechende Pufferung vorhanden (Einflußfaktoren: Tiefe des Gewässers, Wasserzufluß etc.), kommt es zu einer Versäuerung der Gewässer, wie sie z.B. aus Skandinavien berichtet wird.

Im Boden wird es in der Regel zu einer Umsetzung mit Kalk ( $CaCO_3$ ) kommen. Dabei werden zur Abpufferung von 460 mval

Säure 23 g Kalk/m<sup>2</sup>.a benötigt. Ein Vergleich mit der Säureproduktion bei der Nitrifikation von Stickstoffdünger in einer Aufbringungsmenge von 200 kg/ha.a zeigt, daß hierbei ca. 3000 mval Säure/m<sup>2</sup>.a, also ca. die 6-fache Menge, gebildet werden. Bei Ackerböden besteht zusätzlich die Möglichkeit der Kalkung. Wenn die Pufferrate im Boden jedoch mit der Rate der Säurezufuhr und -produktion nicht Schritt halten kann, kann es zu einer Versauerung von Böden mit negativen Folgen für die Vegetation kommen.

### Literaturübersicht

Christen, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Verlag Sauerländer, Aarau 1973

Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Band 1. Carl Hanser Verlag, München, Wien 1976

Hay, R.K.M.: Chemie für Ökologen. Enke Verlag, Stuttgart, 1983

Sawyer, C.N., McCarty, P.L.: Chemistry for Sanitary Engineers McGraw-Hill, New York 1967

Sontheimer, H., Spindler, P., Rohmann, U.: Wasserchemie für Ingenieure. DVGW, Engler Bunte Inst. Univ. Karlsruhe, 1980

VDI-Kommission Reinhaltung der Luft: Säurehaltige Niederschläge, VDI, Düsseldorf, 1983

Verband der Chem. Industrie e.V.: Chemie und Umwelt, Frankfurt/M., 1984

Wagner, R.: Glossarium, Wasserkalender 1980 und 1985, Erich Schmidt-Verlag, Berlin

MATSCHÉ Norbert Univ.Doiz.Dipl.-Ing.Dr.

Technische Universität Wien

1040 Wien

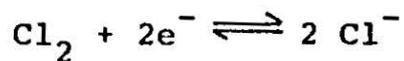
Karlsplatz 13

## REDOX-GLEICHGEWICHTE IN DER WASSERCHEMIE

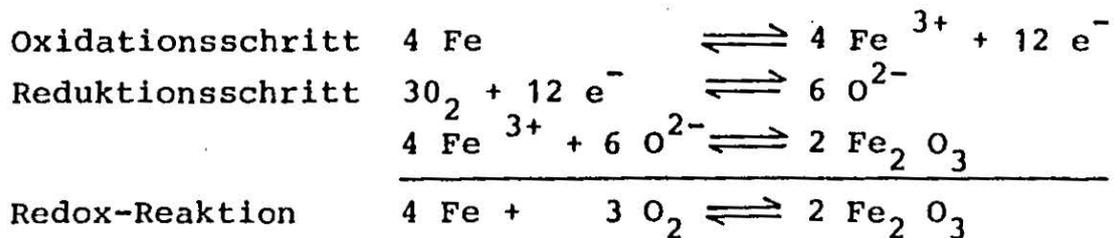
G. Spatzierer

1. BEGRIFFSDEFINITION

Früher wurden als Oxidations- bzw. Reduktionsvorgänge alle diejenigen chemischen Reaktionen bezeichnet, bei denen von einer Substanz Sauerstoff aufgenommen bzw. abgegeben wurde. Heute versteht man unter Oxidation die Abgabe von Elektronen, wobei das Teilchen eine positive Ladung erhält bzw. bei bereits vorliegender ionogener Form die positive Ladung zunimmt. Die Reduktion ist demzufolge mit einer Elektronenaufnahme verbunden. Das Teilchen erhält eine negative Ladung, bzw. die positive Ladung nimmt ab.



Da in einer Lösung keine freien Elektronen  $\text{e}^{-}$  existieren können, muß die Oxidation eines Stoffes immer mit der Reduktion eines zweiten Stoffes gekoppelt sein. Ein Teilchen kann nur dann Elektronen abgeben, wenn diese gleichzeitig von anderen Teilchen aufgenommen werden. Oxidation und Reduktion sind daher voneinander abhängige Teilvorgänge einer Gesamtreaktion, die man als Redox-Reaktion bezeichnet.



Die Kombination der Redox-Halbreaktionen ergibt sich stets in der Weise, daß die beim Oxidationsteilschritt verfügbar werdenden Elektronen vom Reduktionsteilschritt gerade voll-

ständig verbraucht werden. Diese Bedingung (Elektroneutralität) erlaubt die Ermittlung der Stöchiometrie der Reaktion, d.h. der für die Aufstellung der Reaktionsgleichung erforderlichen Teilchenzahlen.

Stoffe, die andere oxidieren können, bezeichnet man als Oxidationsmittel und entsprechend solche, die eine Reduktion anderer Stoffe bewirken, als Reduktionsmittel. Das Oxidationsmittel (im obigen Fall Sauerstoff) nimmt Elektronen auf und wird dabei selbst reduziert. Das Reduktionsmittel (oben Eisen) stellt die Elektronen für die Reduktion zur Verfügung und wird durch die Elektronenabgabe selbst oxidiert.

Als absolutes Oxidationsmittel tritt lediglich Fluor und als absolutes Reduktionsmittel nur Cäsium auf. Alle anderen Elemente und Ionen können sowohl als Oxidations- als auch als Reduktionsmittel wirksam sein. In welcher Art und Weise diese Stoffe reagieren, hängt von der Art des Partners ab.

## 2. REDOX-REAKTIONEN

Redox-Reaktionen sind in vielen Fällen mit anderen Umsetzungen speziell mit Säure/Basenreaktionen gekoppelt. Um in diesem Falle die Reaktionsgleichungen angeben zu können, betrachtet man zuerst die am Gesamtvorgang beteiligten Teilreaktionen mit den dabei stattfindenden Elektronenübergängen getrennt. Die freiwillig verlaufende Reaktion sollte so geschrieben werden, daß die Reaktionsprodukte auf der rechten Seite der Gleichung stehen. Dann sucht man das kleinste gemeinsame Vielfache der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen, erweitert die Gleichungen derart, daß die Elektronen diesen Wert annehmen, und addiert die linken Seiten und die rechten Seiten der Teilgleichungen.

Werden bei der Oxidationsreaktion zusätzlich Sauerstoffatome in die oxidierte Form eingebaut, so kann man davon ausgehen, daß diese in saurer Lösung aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und in alkalischer Lösung aus  $\text{OH}^-$ -Ionen stammen. Man fügt deshalb der Gleichungsseite mit der reduzierten Form eine bestimmte Zahl an  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen hinzu und korrigiert die Wasserstoffbilanz durch eine entsprechende Anzahl  $\text{H}^+$ -Ionen bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auf der Seite der oxidierten Form. Zur näheren Erläuterung folgende Beispiele:

a) Oxidation von Oxalsäure mit einer Kalium-Permanganatlösung:

Ausgangsprodukte:  $\text{Mn O}_4^-$ , Ox-Zahl (Mn) = + VII

$(\text{COOH})_2$ , Ox-Zahl (C) = + III

Endprodukte:  $\text{Mn}^{2+}$ , Ox-Zahl (Mn) = + II

$\text{CO}_2$ , Ox-Zahl (C) = + IV

Oxidation:  $(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- + 2\text{H}^+ / \times 5$

Reduktion:  $\text{Mn O}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} / \times 2$

---

$5 (\text{COOH})_2 + 2 \text{Mn O}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

b) Oxidation von Chrom (III) zu Chromat im alkalischem Medium durch Brom:

Reduktion:  $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^- / \times 3$

Oxidation:  $\text{Cr}^{3+} + 8 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- / \times 2$

---

$3 \text{Br}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 16 \text{OH}^- \rightleftharpoons 6 \text{Br}^- + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$

c) Oxidation von Bromid zum Brom durch Chromat in saurem Medium:

Reduktion:  $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} / \times 2$

Oxidation:  $2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 \text{e}^- / \times 3$

---

$2 \text{Cr O}_4^{2-} + 6 \text{Br}^- + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{Br}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O}$

Aus den oben angeführten Reaktionen b) und c) ist erkennbar, daß Ionen, meist Anionen, die während der Reaktion mit Sauerstoff eine Bindung eingehen bzw. negativ geladene Sauerstoffionen abgeben, in ihrer Reaktionsweise vom pH-Wert der Lösung abhängig sind, weil Protonen bzw. Hydroxidionen an der Reaktion beteiligt sind.

Weiters ergibt sich auch die wichtige Erkenntnis, daß auch Redox-Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind. Würde man im Beispiel b) nach erfolgter Reaktion die alkalische Lösung stark ansäuern, so tritt wieder Brom auf und das Chromat wird reduziert. Betrachtet man dies als Gleichgewichtsvorgang, so bedeutet das, daß OH-Ionen fortlaufend entfernt werden - das Gleichgewicht der ersten Reaktion verlagert sich nach links.

### 3. REDOX-POTENTIAL UND ELEKTROCHEMISCHE SPANNUNGSREIHE

Um ein exaktes Maß für die Reduktionskraft bzw. Oxidationskraft von Stoffen zu erhalten, muß man vorerst die treibende Kraft des Elektronenüberganges feststellen. Stellt man sich die an der Redox-Reaktion teilnehmenden Paare als räumlich getrennt angeordnete Halbelemente vor (siehe Teil I und II der Abbildung 1), so erkennt man, daß durch das Lösungsbestreben der Metalle an der Grenzfläche Metall/Lösung eine elektrische Doppelschicht gebildet wird, die aus gelösten Metallionen und im Metall zurückgebliebenen Elektronen besteht, wodurch sich am Metall ein Potential aufbaut. Weiters ergibt sich dadurch im Metall auch ein bestimmter Elektronendruck der abhängig ist von der Menge der in Lösung gehenden Ionen. Kombiniert man die beiden Halbelemente zu einem galvanischen Element (Abbildung 1, Teil III), so wird auf Grund der Potentialdifferenz ein Strom zwischen dem Zink- und dem Kupferstab fließen. Die

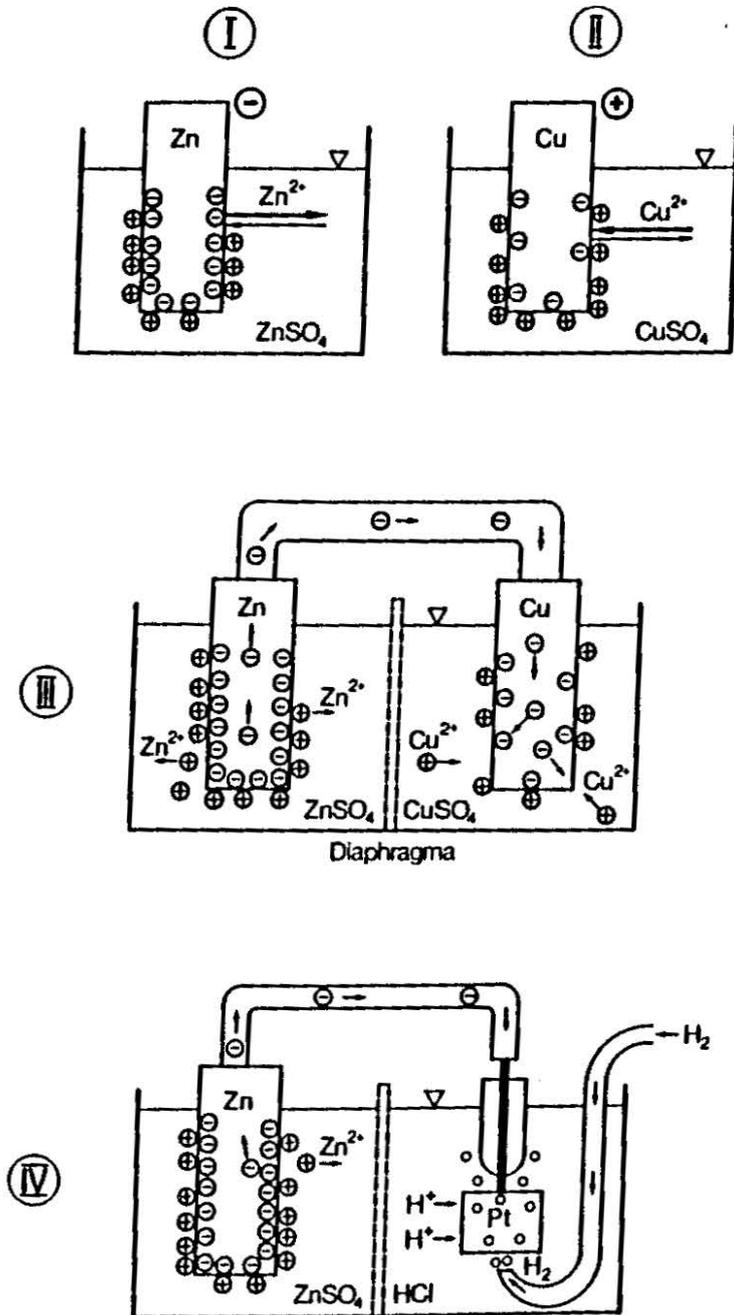


Abb. 1: Potentialdifferenz als treibende Kraft von Redoxreaktionen

Richtung des Elektronenüberganges hängt demnach vom Potentialsprung, d.h. der Potentialdifferenz zwischen Metalloberfläche und Elektrolytlösung ab. Jenes Metall, welches die höhere Potentialdifferenz gegen die Lösung besitzt, wird dabei in Lösung gehen und damit auch den negativen Pol (Kathode) des galvanischen Elementes bilden. Die Spannung zwischen den beiden Elektroden kann mit Hilfe eines Voltmeters, welches einen hohen Innenwiderstand besitzt, gemessen werden und ist eine charakteristische Maßzahl für die Reduktions- bzw. Oxidationswirkung der zur galvanischen Zelle kombinierten Redox-Paare.

Um die Reduktions- bzw. Oxidationskraft von einzelnen Redox-Paaren beschreiben zu können, wurde das sogenannte Redox-Potential definiert, welches der Potentialdifferenz zwischen dem aus den jeweiligen Redox-Paar bestehenden Halbelement und der sogenannten Normalwasserstoffelektrode (= gewählter Nullpunkt) entspricht (siehe Teil IV, Abbildung 1).

Da dieses Potential sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig ist, wurde ein Standardzustand vorgegeben (25 °C, Aktivität 1 Mol/l), die somit erhaltenen Potentiale werden als Normalpotentiale  $E_0$  bezeichnet. Damit ist es auch möglich, eine Potentialreihe aufzustellen (siehe Tabelle 1). Je negativer das Redox-Potential ist, desto stärker reduzierend wirkt die reduzierte Form des Redox-Paares. Die oxidierte Form wirkt umso stärker oxidierend, je positiver das Potential ist. Ein bestimmter Stoff kann also von einem Oxidationsmittel nur dann oxidiert werden, wenn dessen Potential positiver ist als das Redox-Potential des betreffenden Stoffes.

Wie bereits erwähnt, ist das Potential auch abhängig von den Konzentrationen der Reaktionspartner. Diese Potential-

Reduzierte Form	Oxidierter Form	$E_0$ in V
$2 F^-$	$= F_2 + 2 e^-$	+ 2,85
$O_2 + H_2O$	$= O_3 + 2e^- + 2H^+$	+ 2,07
$2 H_2O$	$= H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	+ 1,77
$MnO_2 + 2 H_2O$	$= MnO_4^- + 3e^- + 4H^+$	+ 1,69
$Cl^- + 2OH^-$	$= ClO_2 + 2H^+ + 5e^-$	+ 1,59
$Mn^{2+} + 4 H_2O$	$= MnO_4^- + 5e^- + 8H^+$	+ 1,51
$2 Cl^-$	$= Cl_2(\text{gelöst}) + 2e^-$	+ 1,40
$2 Cl^-$	$= Cl_2(\text{gasf.}) + 2e^-$	+ 1,36
$3 Cr^{3+} + 7 H_2O$	$= Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+$	+ 1,33
Ag	$= Ag^+ + e^-$	+ 0,80
$2 H_2O$	$= O_2 + 4e^- + 4H^+$	+ 1,23
$NO_2^- + H_2O$	$= NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$	+ 0,83
$N_2O + 3OH^-$	$= 2NO_2^- + 3H^+ + 4e^-$	+ 0,78
$Fe^{2+}$	$= Fe^{3+} + e^-$	+ 0,77
$NH_4^+ + 2OH^-$	$= NO_2^- + 6H^+ + 6e^-$	+ 0,76
$4OH^-$	$= O_2 + 4e^- + 2H_2O$	+ 0,40
Cu	$= Cu^{2+} + 2e^-$	+ 0,34
$H_2 + 2 H_2O$	$= 2H_3O^+ + 2e^-$	+ 0,00
$SO_3^- + OH^-$	$= SO_4^{2-} + H^+ + 2e^-$	- 0,10
Pb	$= Pb^{2+} + 2e^-$	- 0,13
Fe	$= Fe^{2+} + 2e^-$	- 0,44
$S^{2-}$	$= S + 2e^-$	- 0,51
Zn	$= Zn^{2+} + 2e^-$	- 0,76
$Fe + 2OH^-$	$= Fe(OH)_2 + 2e^-$	- 0,88
$CN^- + H_2O$	$= CNO^- + 2H^+ + 2e^-$	- 0,90
Mn	$= Mn^{2+} + 2e^-$	- 1,05
$Mn + 2OH^-$	$= Mn(OH)_2 + 2e^-$	- 1,55
Mg	$= Mg^{2+} + 2e^-$	- 2,34
Li	$= Li^+ + e^-$	- 3,06

Tab. 1: Normalpotentiale  $E_0$  bei 25 °C

änderungen können nach der NERNST-Gleichung berechnet werden.

$$E = E_{\text{O}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})}$$

- E ..... Redoxpotential (V)  
 $E_{\text{O}}$  ..... Normalpotential (V)  
 R ..... allgemeine Gaskonstante  
 T ..... absolute Temperatur  
 F ..... Faraday-Konstante  
 (Ox) ... Aktivität (Konzentration)  
           des oxidierend wirkenden Teilchens  
 (Red) .. Aktivität des reduzierend wirkenden Teilchens  
 n ..... Anzahl der abgegebenen oder aufgenommenen  
           Elektronen

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, in exakt definierten Systemen die Reaktionsweise zweier Partner vorauszusagen und pH-Einflüsse mit zu berücksichtigen.

#### 4. DIE MESSUNG VON REDOX-POTENTIALEN

Da das praktische Arbeiten mit der Normalwasserstoffelektrode nicht sehr einfach ist, benutzt man als Vergleichselektrode meist andere Elektroden wie z.B. die Silber/Silberchloridelektrode oder die Kalomelektrode, deren Potentiale gegen die Normalwasserstoffelektrode bekannt sind. Das Potential der Kalomelektrode beträgt z.B. bei 25 °C gegen die Normalwasserstoffelektrode + 0,28 Volt. Der Aufbau der Elektroden ist ähnlich der Einstabmeßkette für den pH-Wert, nur tritt an Stelle der Glaselektrode eine Platinelektrode. Für die Redoxmessung werden Millivoltmeter mit hohem Eingangswiderstand eingesetzt. Ebenso wie pH-Elektroden sollten auch die Redox-Elektroden regelmäßig geprüft und gewartet werden. Für die Prüfung des

elektrischen Teiles hat sich hiebei ein Simulator bewährt.

Bei rein organischen Systemen und beim Arbeiten mit anorganischen Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln kann die Potentialmessung zur Steuerung entsprechender Anlagen herangezogen werden, sofern eindeutig erwiesen ist, daß die Redox-Meßkette auf einen der Reaktionspartner anspricht. Beispiele sind in folgenden Punkten angeführt.

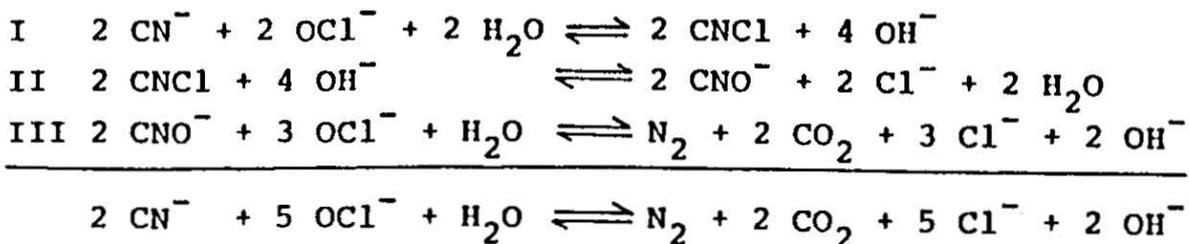
In Mehrstoffsystemen, d.s. zum Beispiel nahezu alle komplizierter zusammengesetzten Wässer, ist es nur schwer möglich, einheitliche Redox-Potentiale zu erfassen. Berechnet man für verschiedene im System vorkommende Redox-Paare das aktuelle Potential, so erhält man für jedes System einen anderen Wert. Sofern eines dieser Redoxsysteme an der Elektrode aktiv ist, kann dieses selektiv gemessen werden. Dieser Meßwert kann dann aber nicht im gleichen Sinn wie der pH-Wert als allgemeiner Parameter zur Charakterisierung der Milieubeschaffenheit betrachtet werden. Die Messung des Redox-Potentiales bei der biologischen Abwasserreinigung ist nur von zweifelhaftem Wert. Eventuell wäre es möglich, die Schlammfäulung zu überwachen. Ebenso zuverlässig, ob ein bestimmtes Redox-Potential unterschritten wird, ist zum Beispiel die indirekte Bestimmung mittels Redox-Indikatoren (Methylenblauprobe), Schwefelwasserstoffbildung aus Sulfat (Bleiazetatpapier) sowie die kontinuierliche Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und des Nitratgehaltes.

## 5. ANWENDUNG VON REDOX-GLEICHGEWICHTSREAKTIONEN

Im folgenden werden nur einige typische Redox-Reaktionen beispielhaft angeführt.

### 5.1 Cyanidentgiftung

Natrium-Hypochlorid ist das am meisten eingesetzte Entgiftungsmittel für Cyanide. Die Entgiftung läuft hierbei in drei Teilreaktionen ab. Im ersten Reaktionsschritt wird das Cyanid zu Chlorcyan oxidiert, wobei durch die Einstellung eines pH-Wertes größer als 10 zuverlässig ein Entweichen von Blausäure verhindert wird. Als 2. Reaktion folgt die Hydrolyse des Chlorcyans zu Cyanat. Diese Reaktion verläuft wegen des Verbrauches an Hydroxidionen bevorzugt im alkalischen Medium. Die 3. Stufe, nämlich die Oxidation des Cyanats zu Kohlensäure und Stickstoff ist für die Entgiftung eigentlich nicht mehr notwendig.



Andere Verfahren arbeiten mit aktivem Sauerstoff. Hierbei wird das hohe Standardpotential von Ozon bzw. Wasserstoffperoxyd ausgenutzt. Als Reaktionsprodukt tritt wiederum

Chromate zur Oxidation ein.

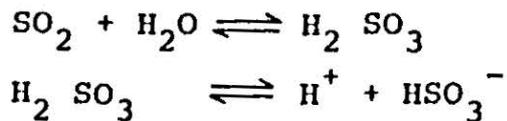
### 5.2 Entgiftung sechswertiger Chromverbindungen

Die heute zumeist eingesetzten Verfahren zur Reduktion sechswertiger Chromverbindungen arbeiten mit reduzierenden Schwefelverbindungen. Dies hat unter anderem auch den Vorteil, daß sich die Reaktion durch Messen des Redox-Potentiales gut verfolgen läßt. Zur Reduktion werden folgende Verbindungen eingesetzt:

#### a) Schwefeldioxyd $\text{SO}_2$

Diese Verbindung wird als Gas ins Wasser eingeleitet und reagiert teilweise unter Bildung von schwefeliger

Säure. Der größte Teil löst sich als Schwefeldioxyd.

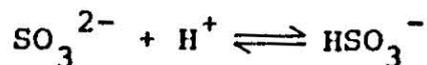


Die schwefelige Säure wiederum dissoziiert gemäß der oben angeführten Gleichung. Das Bisulfition ist der eigentliche Reaktionspartner des Dichromates.

b) Natriumbisulfitlösung  $\text{NaHSO}_3$

c) Natriumsulfit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

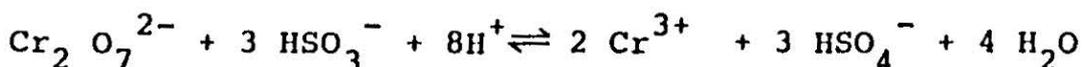
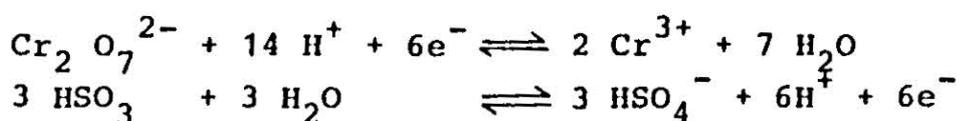
Bei Einsatz von Natriumsulfit stellt sich im sauren Bereich das folgende Gleichgewicht ein, aus dem wiederum das Bisulfition resultiert:



d) Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

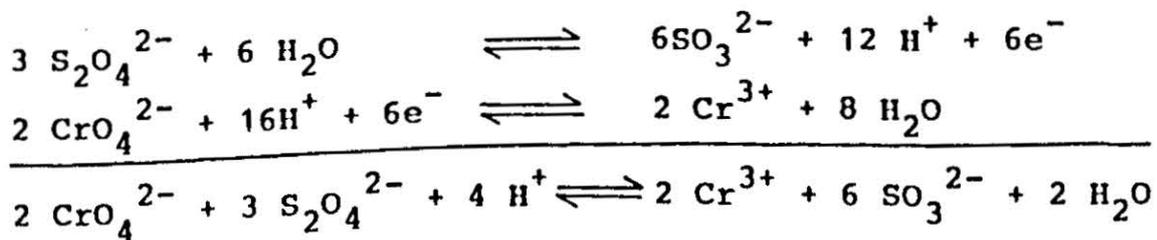
Dieses Reduktionsmittel ist außerordentlich stark und bewirkt die Chromatreduktion bereits im neutralen oder alkalischen Medium.

Voraussetzung für die Reduktion ist, daß für jedes Gramm-atom Chrom 3 Elektronenäquivalente zur Verfügung stehen und der Sauerstoffanteil, der auch für die hohe Oxidationsstufe verantwortlich ist, chemisch abgebunden wird. Voraussetzung für eine von sich aus ablaufende Reaktion ist dabei ein genügend großer Unterschied der Normalpotentiale der beiden Redoxvorgänge bzw. der Standardpotentiale bei dem anzuwendenden pH-Bereich.



Aus der oben angeführten Bruttogleichung ist sofort erkennbar, daß ein Säurezusatz die Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts begünstigt. Sofern ein pH-Wert von kleiner als 2,5 eingehalten wird, verläuft die Reaktion schnell und quantitativ.

Für die Reduktion mit Natriumdithionit im alkalischen Bereich gelten folgende Reaktionsgleichungen:



Bei weiteren Verfahren wird die Chromatreduktion mit Eisen-II-salzen durchgeführt. Der Unterschied der Normalpotentiale der beiden Redox-Teilreaktionen beträgt 0,55 Volt und ist für die Reduktion des Dichromates ausreichend.

### 5.3 Desinfektion von Schwimmbadwasser

Chlor und Chlorverbindungen (Natrium-Hypochloritlösung, Chlordioxid, diverse feste Chlorverbindungen) sind die wichtigsten Desinfektionsmittel in der Schwimmbadewasser-aufbereitung. Wie Untersuchungen zeigten, sind Krankheitserreger erwiesenermaßen ab einem Redox-Potential von + 700 mV nicht mehr lebensfähig.

Die ins Badewasser eingebrachten Verunreinigungen bestehen überwiegend aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit reduzierenden Eigenschaften. Je nach der organischen Belastung bzw. der Zugabe an Oxidationsmittel kommt es zu einem Ansteigen bzw. Abfall des Redox-Potentiales. Gemäß ÖNORM M 6215 ist zur Erzielung eines hygienisch einwandfreien Betriebes im pH-Bereich von 7,5 bis 7,6 ein Redox-Potential von zumindest 738 mV, im pH-Bereich von 7,6 bis

7,8 von mindestens 758 mV erforderlich. Tagesganglinien über das Redox-Potential im Zu- und Ablauf von Schwimmbeckenwasser sind in Abbildung 2 aufgeführt.

#### 5.4 Korrosion von Metallen

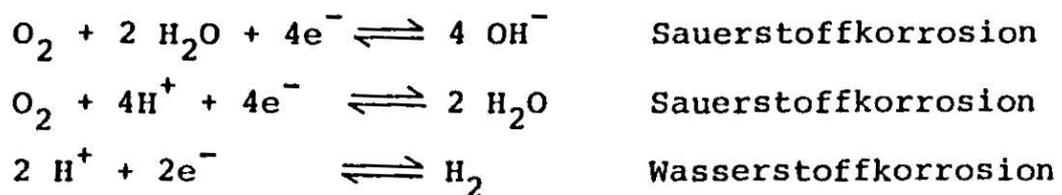
Bei der Korrosion von Metallen werden folgende Teilvorgänge unterschieden:

##### a) Anodischer Teilvorgang

Metalle sind stets bestrebt, durch Oxidation in einen energieärmeren Zustand überzugehen. Das Metall gibt hierbei Elektronen ab und wird zum Metallion, d.h. das Metall geht in Lösung. Jene Stellen, an denen die Oxidation des Metalles vor sich geht, werden als Anoden bezeichnet.

##### b) Kathodischer Teilvorgang

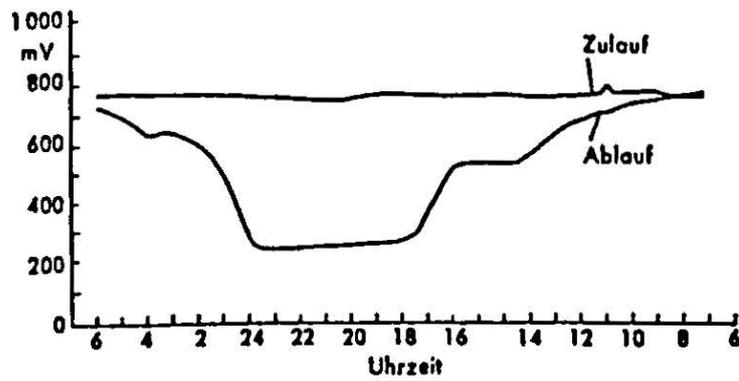
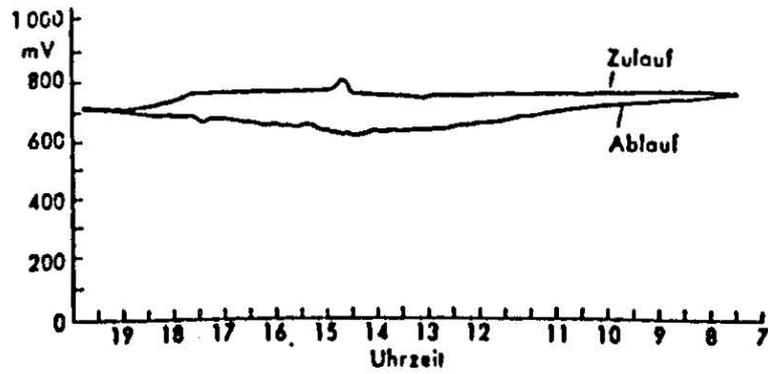
Die bei der Oxidation an den Anoden frei werdenden Elektronen wandern im Metall zu den kathodischen Stellen, an denen dann folgende Reduktionsreaktionen ablaufen können:



Bei den oben angeführten Redox-Reaktionen werden gleichzeitig  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht, bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen gebildet. Es treten daher sowohl Redox-Reaktionen als auch Säurebasereaktionen auf.

##### c) Sekundär-Reaktionen der Korrosionsprodukte

Die bei den oben angeführten Teilvorgängen gebildeten Reaktionsprodukte können untereinander oder mit anderen Wasserinhaltsstoffen weiter reagieren. Entscheidend ist



Verlauf des Redoxpotentials im  
Schwimmbeckenwasser

oben: bei schwacher Belastung

unten: bei starker Belastung

Abb. 2: Tagesganglinien über das Redox-Potential  
im Zu- und Ablauf von Schwimmbeckenwasser

hier, ob die in Lösung gegangenen Metallionen durch Sekundärreaktionen immobilisiert werden und ob die dabei entstehenden Schichten aus Korrosionsprodukten eine Schutzwirkung gegen den weiteren Korrosionsangriff ausüben.

Da die Korrosion von Metallen selbst ein sehr umfangreiches Kapitel ist, soll hier nur beispielhaft auf den häufigst vorhandenen Typus, die Sauerstoffkorrosion kurz eingegangen werden.

Wie man bereits aus den oben angeführten Reaktionsgleichungen und der Abbildung 3 entnehmen kann, wird bei der Sauerstoffkorrosion Sauerstoff unter Bildung von  $\text{OH}^-$ -Ionen bzw. unter Verbrauch von  $\text{H}^+$ -Ionen reduziert. Es tritt demnach eine Erhöhung des pH-Wertes an den kathodischen Stellen der Metallwand auf. Daraus resultiert wiederum eine Erhöhung der Karbonationen-Konzentration, die Bildung von unlöslichen Karbonaten wird begünstigt. Bei Werkstoffen auf Eisenbasis können in Gegenwart von Sauerstoff die zweiwertigen Eisenionen auch weiter oxidiert werden, sodaß schwer lösliche Verbindungen des dreiwertigen Eisens entstehen. Generell können bei diesem Korrosionstyp Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) gebildet werden. Darüber hinaus sind auch noch zusätzliche Einflußgrößen wie bakteriologische Prozesse, Werkstoffstrukturen und der Einfluß von Inhibitoren zu nennen, die eine Korrosion beschleunigen können oder zur Ausbildung von dichten Deckschichten führen.

## 6. REDOX-GLEICHGEWICHTE IN DER BIOSPHÄRE

Redox-Reaktionen spielen in der Biosphäre eine hervorragende Rolle. Die gesamte organische Substanz, die ihre Ent-

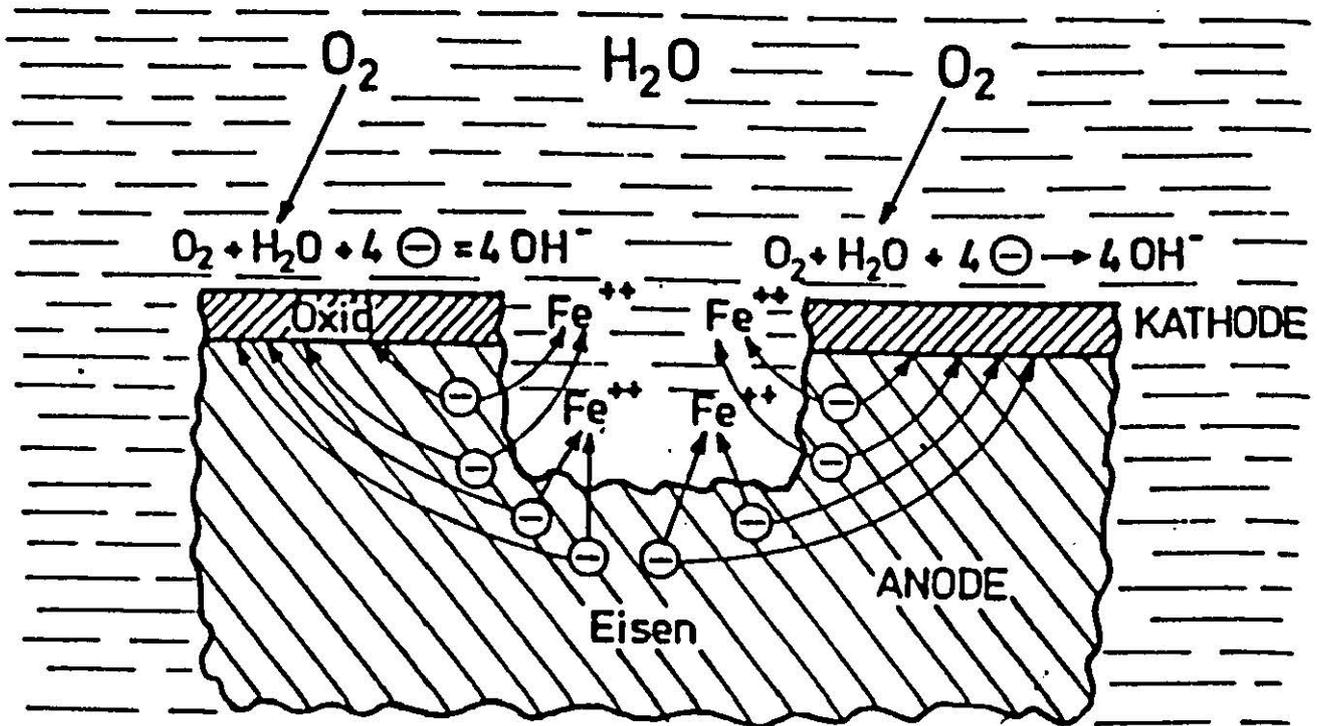
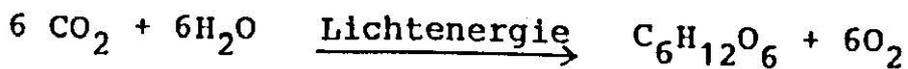


Abb. 3: Sauerstoffkorrosion

stehung dem Primärprozeß der Assimilation verdankt, hat der Natur nach als Reduktionsmittel zu gelten.

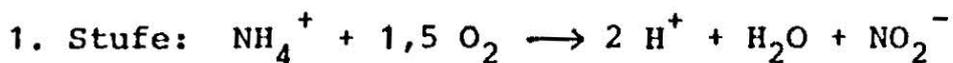


Sie enthält sozusagen Energie gespeichert, die durch Oxidation wieder freigesetzt werden kann. Diese Oxidationsreaktionen sind aber stark gehemmt, sodaß sie bei Zutritt von Sauerstoff nicht spontan ablaufen. Durch spezielle Enzyme wird eine etappenweise allmähliche Oxidation dieser Stoffe bewirkt, wobei die gespeicherte Energie in so kleinen Mengen freigesetzt wird, daß sie ohne Schaden für das Leben biologisch genutzt werden kann.

### 6.1 Redox-Gleichgewichte bei der biologischen Abwasserreinigung

Die im Abwasser enthaltenen organischen Schmutzstoffe besitzen zum Großteil durchwegs reduzierende Eigenschaften. Bei der biologischen Abwasserreinigung werden diese organischen Verunreinigungen durch Zufuhr von Sauerstoff bei Anwesenheit von Bakterien zum Teil in neue Zellsubstanz übergeführt, zum Teil werden die Schmutzstoffe aber auch zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert. Die gebildete Zellsubstanz wird wiederum unter Sauerstoffzusatz zu Kohlendioxid und einem nicht mehr abbaubaren Rest aufoxidiert.

Die im Rohabwasser enthaltenen Stickstoffverbindungen bestehen fast durchwegs aus reduzierend wirkenden Substanzen. Nitrate sind nur in untergeordneten Mengen anzutreffen. Bei der biologischen Abwasserreinigung kommt es bei einem entsprechenden Schlammalter zur mikrobiellen Oxidation von Ammonium-Stickstoff zu Nitrat. Diese Reaktion, zu der nur sehr wenige autotrophe Bakterien imstande sind, läuft in 2 Stufen ab. In der ersten Stufe oxidieren Nitrosomonas-Bakterien Ammonium zu Nitrit, in der zweiten Stufe Nitrobakterbakterien Nitrit zum Nitrat.



Wie aus der oben angeführten Gesamtgleichung ersichtlich ist, wird hiebei auch Säure produziert.

Bei der Denitrifikation wird das Nitrat über Nitrit zum gasförmigen Stickstoff reduziert. Hiebei ist allerdings Voraussetzung, daß Sauerstoff im Reaktionsbereich nicht vorliegt.

Als weitere Redox-Reaktionen bei der biologischen Abwasserreinigung sind zu nennen:

Oxidation von Sulfiden zu Sulfaten

Reduktion von Sulfaten zu Sulfiden

(im Faulturm)

Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$

Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$

(im Faulturm)

## 6.2 Redox-Gleichgewichte im Gewässer

Im Zuge von Untersuchungen über den Nährstoffeintrag durch Oberflächengewässer in den Neusiedler See konnten im Mündungsdelta der Wulka markante Stoffumsetzungen nachgewiesen werden. So zeigte sich, daß mit zunehmender Anaerobie

- der als Nitrat gebundene Stickstoff im Wege der Nitratatmung (Denitrifikation) gasförmig freigesetzt wurde
- die Phosphatkonzentrationen durch Lösung der Bindungsmechanismen bis zum doppelten Wert anstiegen
- das Sulfat im Wege der Desulfurikation reduziert wurde und der freiwerdende Schwefel als Schwefelwasserstoff bzw. Eisensulfid abgebunden wird
- die biochemisch bedingten Stoffumsetzungen bei niedrigen Wassertemperaturen zurückgehen.

Wenn man die im Wulkadelta feststellbaren Stoffumsetzungen deuten will, so muß man die mikrobiellen Abbauvorgänge bei wechselnden Oxidationsbedingungen in Verbindung mit dem Redox-Potential und deren Auswirkungen auf die Stoffwertigkeit betrachten. Auf Abbildung 4 wurde ein sehr vereinfachtes Schema für die Stoffumsetzungen bei unterschiedlichen Oxidationszuständen dargestellt. Werden die gewässerbelastenden Hauptgrundstoffe, nämlich Stickstoffverbindungen, organische Kohlenstoffverbindungen und Phosphorverbindungen betrachtet, so findet im aeroben Boden-Wasser-

milieu eine mikrobielle Umsetzung zu Nitrat (Nitrifikation) bzw. Veratmung zu  $\text{CO}_2$  neben dem Aufbau körpereigener Substanz (Biomasseproduktion) statt.

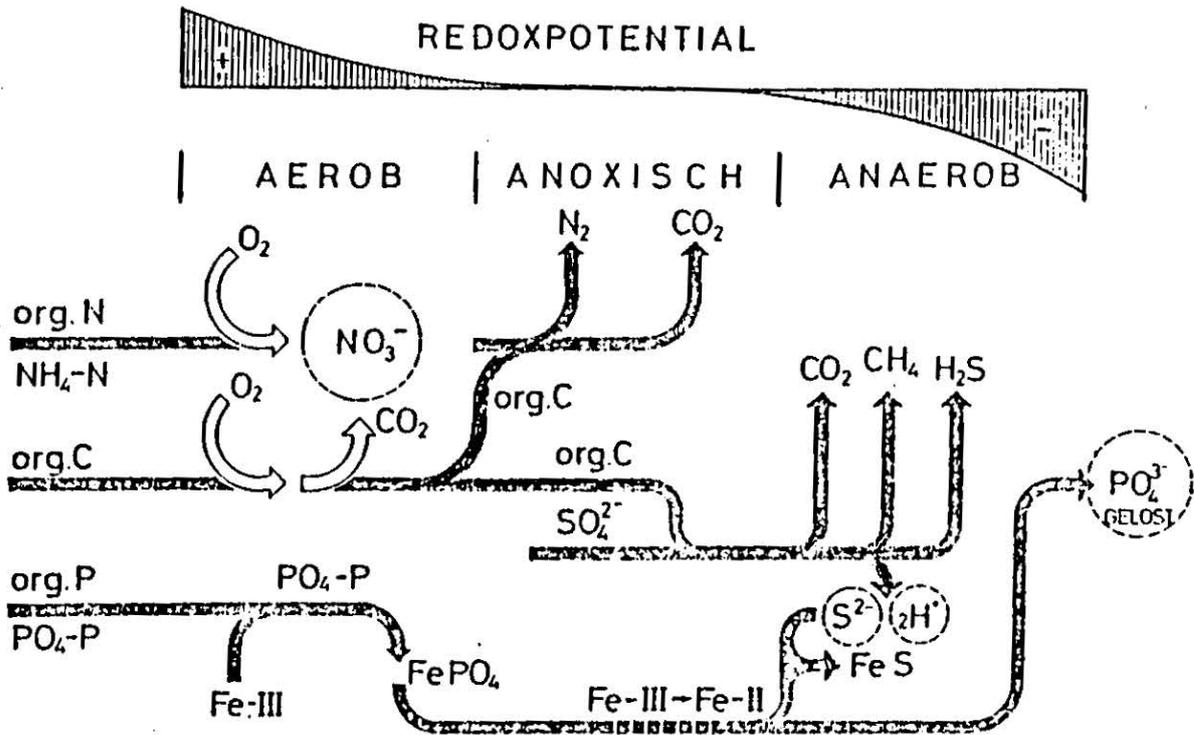


Abb. 4: Stoffumsetzungen bei unterschiedlichen Oxidationszuständen (vereinfacht)

Die im mikrobiellen Wege bis zum Phosphat umgebauten Phosphorverbindungen werden als  $\text{PO}_4$ -Ionen an entsprechende Metallkomplexe sorbiert bzw. finden Fällungsvorgänge mit freien Metallionen statt. Der Einfachheit halber wird der Bindungsvorgang als Fällung mit dem im aeroben Bereich dreiwertigen Eisen schematisiert angenommen. Bei entsprechend freien Kapazitäten wird Phosphor somit festgelegt. Im Wechselbereich des Redox-Potentiales wird bei Mangel an gelöstem Sauerstoff im Wasser der Nitratsauerstoff von heterotrophen Mikroorganismen zum Stoffwechsel

herangezogen. Bei dieser Denitrifikation im anoxischen Milieu wird der Stickstoff somit gasförmig freigesetzt. Der organische Kohlenstoff dagegen wird im Energiestoffwechsel zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Mit zunehmender Anaerobie bei gleichzeitiger Zunahme des negativen Reduktions-Potentiales wird auch der im Sulfat gebundene Sauerstoff mikrobiell für die Atmung genutzt (Desulfurikation). Gleichzeitig findet eine Reduktion des dreiwertigen zum zweiwertigen Eisen statt. Der zuvor als Sulfat gebundene Schwefel reagiert mit dem Eisen zu Eisensulfid (Schwarzfärbung) bzw. reagiert mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff. Das vor allem an das Eisen gebundene Phosphation wird freigesetzt und geht in Lösung.

Ebenso wird Eisen - und gegebenenfalls andere Spurenelemente, in vermehrtem Maße freigesetzt bzw. bleibt auch später im aeroben Bereich durch Bindung an Huminstoffe in gelöster Form als Wirkstoff für den Biomasseaufbau verfügbar.

Umfangreiche Studien über verschiedene Redoxprozesse in drei verschiedenen Einzugsgebieten wurden von Edmunds, Miles und Cook durchgeführt. Dabei wurde zusammenfassend festgestellt, daß der Sauerstoffgehalt in aeroben Bereichen zwischen 6 bis 10 mg/l liegt, der Sauerstoff jedoch bei Redox-Potentialgrenzen von + 250 bis + 100 mV sofort entfernt wird. Im Sandstein war Sauerstoff über viele tausend Jahre hindurch beständig. Nitrat ist ebenfalls vorhanden, solange Sauerstoff anwesend ist. Eine rasche Denitrifikation setzt aber an der Redox-Potentialgrenze ein. Im reduzierten Bereich dürfte eine Zone von + 100 bis 0 mV durch  $\text{Fe}^{2+}$  gesteuert werden. Sulfid beeinflusst gemeinsam mit  $\text{Fe}^{2+}$  das Normalpotential unterhalb von 0 mV, wird aber nie zur Hauptkomponente. Methan und Wasserstoff beeinflussen das Potential unterhalb von - 200 mV. Die gemessenen Daten

zeigen hinsichtlich der Reihenfolge eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen. Die gemessenen Redox-Potentiale können, auch wenn es sich dabei um Gemischpotentiale handelt, gut herangezogen werden, um Redox-Änderungen in Wasserträgern beobachten zu können.

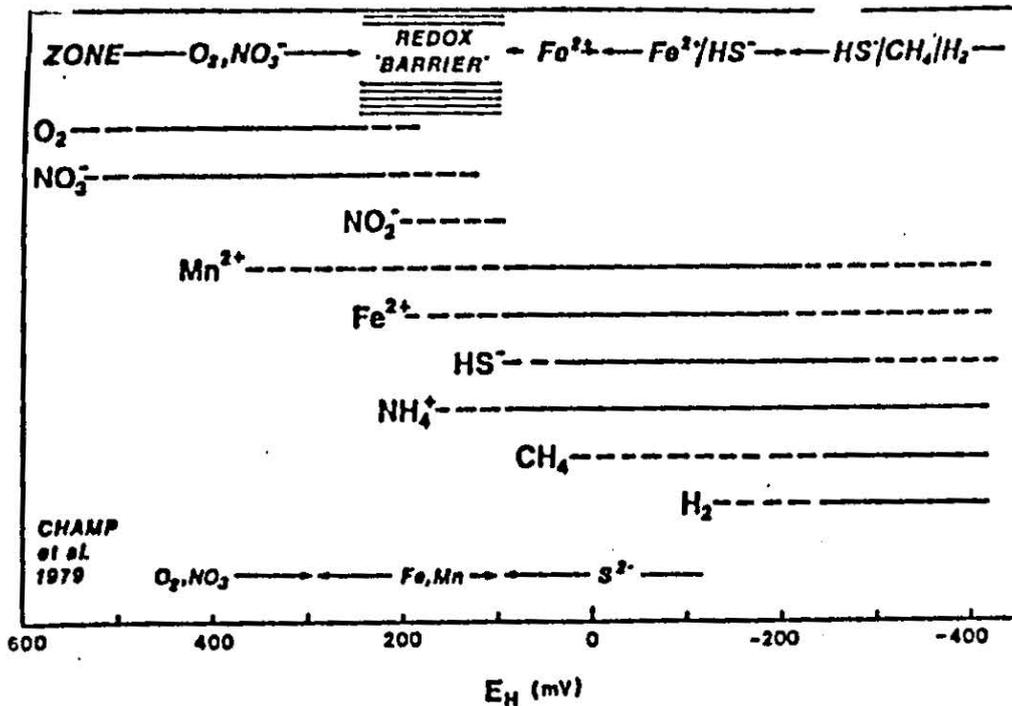


Abb. 5: Stabilitätsgrenzen für verschiedene Redox-Vorgänge in Abhängigkeit vom Redox-Potential

## 7. LITERATURHINWEISE

EDMUNDS W., MILES D. und COOK J.: A comparative study of sequential redox processes in three British aquifers. IAHS Publication No 150, Hydrochemical balances of freshwater systems, Uppsala 1984

HARTINGER L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie, Karl Hanser-Verlag 1976

ÖNORM M 6215: Anforderungen an die Beschaffenheit des Wassers von Hallenbädern und künstlichen Freibekkenbädern; Ausgabe 1. Feber 1983

ÖSTERREICHISCHE VEREINIGUNG FÜR DAS GAS- UND WASSERFACH:  
Korrosions- und Steinschutz in Inneninstallationen.  
Fortbildungsseminar vom 1./2.2.1983 in Linz

RÖDICKER H.: Analytische Chemie. VEB-Verlage Leipzig, 1968

SONTHEIMER H., SPINDLER P. und ROHMANN U.: Wasserchemie  
für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle am Engler-  
Bundesinstitut der Universität Karlsruhe, 1980

STALZER W.: Gewässerschutz am Neusiedler See im Wandel,  
Wiener Mitteilungen - Wasser-Abwasser-Gewässer,  
Band 49, 1982

SPATZIERER Gerhard Dipl.Ing.  
Amt der Burgenländischen Landesregierung  
Abteilung XIII/3 - Gewässeraufsicht  
A-7041 Wulkaprodersdorf

# MODERNE ANALYSENVERFAHREN FÜR ORGANISCHE SPURENSTOFFE IM WASSER

K. Varmuza

## 1. EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurde die Chemie ganz entscheidend durch die Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Meßmethoden und deren Umsetzung in kommerziell erhältliche Analysengeräte geprägt. Dieser Effekt ist in den letzten Jahren durch den rasanten Fortschritt in der Mikroelektronik und Datenverarbeitung noch verstärkt worden. Insbesondere die Umweltanalytik ist ohne moderne instrumentelle Analytik undenkbar. Chromatographische und spektroskopische Methoden ermöglichen es, chemische Substanzen noch bis in den extremen Spurenbereich - auch in kompliziert zusammengesetzten Materialien - zu erkennen und mengenmäßig zu bestimmen.

Die erstaunliche Leistungsfähigkeit moderner Analysengeräte darf aber nicht darüber hinweg täuschen, daß die berühmte "Stecknadel im Heuhaufen" oft eine erhebliche Untertreibung ist, wenn es darum geht, die Schwierigkeiten der Spurenanalyse organischer Stoffe in Umweltproben zu beschreiben. Viele aktuelle Probleme der Chemisierung unserer Umwelt sind derart komplex, daß es trotz des Einsatzes hochleistungsfähiger und kostspieliger Geräte oft nur gelingt, "an der Spitze des Eisberges zu kratzen".

### 1.1. Abgrenzung

In diesem Beitrag sollen die Prinzipien einiger Methoden der instrumentellen Analytik vorgestellt werden, die für die Erfassung organisch-chemischer Substanzen in Wasserproben wichtig sind.

Typische Klassen organisch-chemischer Substanzen, die in Wasserproben mit den beschriebenen Verfahren bis in den

Spurenbereich erfaßt werden können sind

- Kohlenwasserstoffe: aliphatische -, aromatische -, polycyclisch-aromatische -;
- Halogenkohlenwasserstoffe: aliphatische wie z.B. Chloroform, aromatische wie z.B. polychlorierte Biphenyle (PCB);
- Phenole, Nitroaromate, Pestizide.

## 1.2. Allgemeine Probleme der organischen Spurenanalytik

Zur Beurteilung organisch-chemischer Wasserinhaltsstoffe werden bei Routineuntersuchungen vorwiegend "Summenparameter" bestimmt (beispielsweise der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff, usw.). Etwas genauere Aussagen können "Gruppenparameter" liefern (beispielsweise die Summe der Konzentrationen einiger ausgewählter polycyclischer Kohlenwasserstoffe). Eine detaillierte und abgesicherte Beurteilung ist jedoch nur möglich, wenn der Gehalt mehrerer - für die Situation relevanter - Einzelsubstanzen bestimmt wird. Die heute verfügbare chemische Analysetechnik erlaubt bei entsprechendem Aufwand fast eine beliebig ausführliche Analyse, sodaß es in der Praxis sehr wichtig ist, eine geeignete Auswahl der zu bestimmenden Einzelsubstanzen zu treffen.

Man kann annehmen, daß von den derzeit etwa 7 Millionen bekannten chemischen Verbindungen einige 10000 organisch-chemische Substanzen für die Wasserchemie umweltrelevant sind. Für eine gegebene (Ab-)Wasserprobe sind schätzungsweise rund 1000 organisch-chemische Substanzen relevant, davon sind einige Hauptkomponenten und der große Rest Nebenkomponten (QUENTIN, 1978). Aus dieser Überlegung ergeben sich die Hauptschwierigkeiten der Bestimmung von Einzelsubstanzen in Proben mit komplizierter Zusammensetzung (also Proben mit "komplexer Matrix") :

a) Es werden empfindliche Detektionsmethoden benötigt, die ein möglichst selektives Signal liefern, d.h. es sollte im Idealfall nur die interessierende Substanz ein Signal geben;

aus der Signalgröße soll die Konzentration der Substanz abgeleitet werden können; andere in der Probe vorkommende Substanzen sollen möglichst nicht stören. Die Selektivität der zur Verfügung stehenden (z.B. spektroskopischen) Methoden ermöglicht aber nur in Ausnahmefällen eine zweifelsfreie Einzelsubstanzbestimmung; im allgemeinen ist eine entsprechende Vortrennung notwendig. In vielen Fällen müssen sogar unselektive Detektoren verwendet werden um die Empfindlichkeit zu erhöhen bzw. um den Aufwand in vertretbaren Grenzen zu halten.

b) Aus dem Vorigen ergibt sich die Notwendigkeit, hochleistungsfähige Trennverfahren einzusetzen um die Komponenten einer Probe separieren zu können bevor sie dem Detektor zugeführt werden. Auch moderne chromatographische Trennmethoden ermöglichen jedoch - bei üblichem Aufwand - nur eine Separierung von kaum mehr als 100 Einzelsubstanzen.

c) Für komplex zusammengesetzte Proben ist vor der Analyse meist eine arbeitsaufwendige Probenvorbereitung notwendig, in der störende Substanzgruppen entfernt werden. Im Falle einer extremen Spurenanalyse ist weiters eine Aufkonzentrierung der interessierenden Substanzen notwendig.

d) Bei der Probenahme und allen Laborarbeiten im Spurenbereich ist die Gefahr einer Kontamination der Probe sehr groß. Verluste während der Probenhandhabung können bis zu einem gewissen Grad durch Verwendung einer "inneren Standardsubstanz" berücksichtigt werden. Es wird dazu der Probe eine Substanz in bekannter Menge zugesetzt, die der zu bestimmenden Substanz sehr ähnlich ist (beispielsweise eine Isotopen-markierte Verbindung), aber in der Probe nicht vorkommt. Dieser innere Standard durchläuft die gesamte Analyse (mit eventuellen Verlusten) genau so wie die zu bestimmende Substanz, sodaß man bei der quantitativen Auswertung darauf beziehen kann (das angewendete Analyseverfahren muß natürlich imstande sein, den inneren Standard von der zu bestimmenden Substanz zu trennen).

e) Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit von Konzentrationsbestimmungen im Spurenbereich soll man sich keinen Illusionen hingeben. Die Standardabweichungen im ppm- und ppb-Bereich liegen üblicherweise bei 5 bis 50 % des Mittelwertes; in der Nähe der Erfassungsgrenze einer Methode kann nur mehr die Größenordnung der Konzentration bestimmt werden. Zusätzliche, sehr schwer abschätzbare Fehler können durch unbekannte Matrixeffekte auftreten.

## 2. PROBENVORBEREITUNG

Nur in wenigen Fällen kann eine Wasserprobe direkt zur Analyse eingesetzt werden; im allgemeinen müssen die interessierenden organisch-chemischen Substanzen vorher aus dem Wasser isoliert, vorgereinigt und angereichert werden. Im Vergleich zu anderen Materialien ist die Probenvorbereitung bei Wasserproben "relativ" einfach. Die wichtigsten Verfahren werden im folgenden kurz beschrieben; sie sind gut geeignet, um die heute am meisten interessierenden, toxischen, organisch-chemischen Verbindungen zu erfassen. Es ist jedoch zu beachten, daß von all jenen Wasserinhaltsstoffen, die zum organisch gebundenen Kohlenstoff beitragen, nur ein kleiner Teil (3 bis 40 %) damit der Analyse zugänglich wird (QUENTIN, 1978).

Eine sorgfältige und problemspezifische Probenvorbereitung ist eine wichtige Voraussetzung für ein richtiges Analysenergebnis. Der Trend in der Spurenanalytik ist aber, möglichst spezifische Detektionsmethoden zu entwickeln, um die arbeitsintensive Probenvorbereitung auf ein Minimum reduzieren zu können.

### 2.1. Extraktion mit organischen Lösungsmitteln

Die sog. Solvent-Extraktion ist die am häufigsten angewendete Methode zur Erfassung organisch-chemischer Schadstoffe. Viele organische Lösungsmittel sind in Wasser nahezu unlös-

lich, lösen aber ihrerseits organisch-chemische Substanzen viel besser als Wasser. Schüttelt man beispielsweise 1 Liter einer Wasserprobe mehrfach mit je 20 ml Methylenchlorid, so wird der überwiegende Teil der organisch-chemischen Substanzen in das Methylenchlorid übergeführt. Der gesammelte Extrakt wird von Wasserspuren befreit, vorgereinigt und dann vorsichtig - um Verluste zu vermeiden - auf ein kleines Volumen (z.B. auf 0.2 ml oder weniger) eingedampft. Dabei erzielt man eine Anreicherung der zu bestimmenden Stoffe um einen Faktor von 5000 oder mehr. Andere gebräuchliche Extraktionsmittel (die hochrein sein müssen !) sind Chloroform, Hexan, Toloul oder Schwefelkohlenstoff.

## 2.2 Adsorption

Die Adsorption von Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohle oder an Polymeren kann in einfacher Weise als kontinuierlicher Prozeß für große Probenvolumina durchgeführt werden, daher sind hohe Anreicherungsfaktoren erzielbar. Anschließend wird das Adsorbens mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert.

## 2.3. Ausgas - Methode

Bei diesem Verfahren werden flüchtige Verbindungen mittels eines Gasstromes (z.B. Helium) aus der Wasserprobe ausgetrieben ("stripping"). Aus der Gasphase werden die Substanzen dann durch Adsorption an Aktivkohle oder an Polymeren (Tenax, Polyurethan) wiedergewonnen. Durch Aufheizen des Adsorbens können die auf diese Weise erfaßten Substanzen direkt in einen Gaschromatographen zur Analyse übergeführt werden; eine Alternative ist die Extraktion des Adsorbens mit einem Lösungsmittel.

## 2.4. Head-space - Methode

Dieses Verfahren ist besonders für leicht flüchtige Substanzen geeignet, die auch in der Gasphase über der Wasserober-

fläche eine nennenswerte Konzentration haben. Das Gefäß mit der Wasserprobe wird gasdicht verschlossen und dann auf eine festgelegte, konstante Temperatur erwärmt. Es stellt sich ein bestimmtes Verhältnis ein zwischen den Konzentrationen im Wasser und den Konzentrationen im Dampfraum. Das Verhältnis der Konzentrationen ist für eine bestimmte Temperatur abhängig von der betreffenden Substanz, aber auch von anderen im Wasser befindlichen Stoffen (Matrixeffekt). Mittels einer geeigneten Vorrichtung (z.B. einer gasdichten, thermostatisierten Spritze oder über ein Ventilsystem) wird aus der Dampfphase eine Gasprobe entnommen und direkt in den Gaschromatographen injiziert. Zur Eichung des Verfahrens (und um Matrixeffekte zu eliminieren) wird anschließend eine bekannte Menge der zu analysierenden Substanz der Wasserprobe zugesetzt und die Analyse wiederholt (Standard-Additions-Verfahren). Diese Methode wird routinemäßig zur Bestimmung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der Wasseranalytik eingesetzt.

### 2.5. Vortrennung

Bei stark verunreinigten Wasserproben enthält der Lösungsmittel-extrakt derart viele Substanzen, daß vor der eigentlichen Analyse eine Vortrennung der Substanzklassen notwendig ist. Eine einfache Säulenchromatographie (Abb. 1) ist dazu gut geeignet.

Zunächst wird der Rohextrakt (1 bis 2 ml) auf die "chromatographische Säule" gebracht (die Säule ist in diesem Fall ein Glasrohr, das mit einem Adsorptionsmittel gefüllt ist). Dann wird langsam Lösungsmittel aufgetropft, das die Substanzen löst und durch die Säule nach unten transportiert. Bei Wahl eines geeigneten Adsorptionsmittels und eines geeigneten Lösungsmittels erreicht man für die zu trennenden Substanzklassen unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten. Das unten austretende Lösungsmittel (Eluat) wird in Fraktionen gesammelt, die dann einzeln der weiteren Analyse zugeführt werden.

Eine leistungsfähigere, aber wesentlich aufwendigere Version dieser Methode ist die Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (Kap. 4.2).

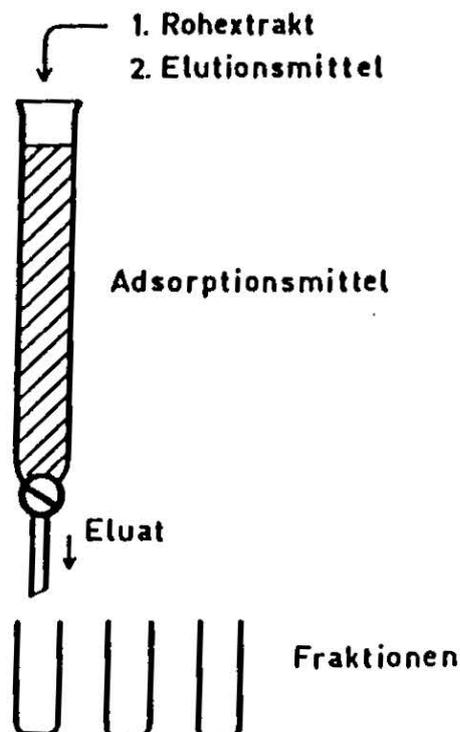


Abb. 1: Einfache Säulenchromatographie zur Vortrennung der Substanzklassen im Extrakt.

### 3. SPEKTROSKOPIE

Wird eine Substanz von elektromagnetischer Strahlung (z.B. von Licht) durchdrungen, so können die Moleküle aus der Strahlung Energie aufnehmen. Bei welcher Wellenlänge und in welchem Ausmaß Energie absorbiert wird, ist charakteristisch für die Molekülstruktur. Mit Hilfe eines Spektralphotometers kann die Absorption der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermittelt werden; den resultierenden Kurvenzug nennt man Absorptionsspektrum. Aus der Gestalt des Absorptionsspektrums erhält man wichtige Informationen über die

untersuchte Substanz (Identifizierung); aus der Stärke der Absorption kann man für eine bekannte Substanz auf die Konzentration schließen. Je nach dem verwendeten Wellenlängenbereich unterscheidet man Spektroskopie mit ultraviolettem Licht (UV), sichtbarem Licht (VIS, nach engl. visible) und infrarotem Licht (IR).

Spektralphotometer sind relativ einfache und betriebssichere Geräte, die sich sehr gut für Routineanalysen eignen, beispielsweise zur Bestimmung von Gruppenparametern.

### 3.1. UV- und VIS- Spektroskopie

Im sichtbaren Spektralbereich (400 - 750 nm) absorbieren "gefärbte" Substanzen. Die Absorption im UV-Bereich (100 - 400 nm) ist insbesondere für die Erkennung aromatischer Verbindungen wertvoll. Durch die im UV-Bereich aufgenommene Energie werden Elektronen in höhere Energiezustände gebracht und Molekülschwingungen angeregt.

UV- oder VIS-Spektren werden gewöhnlich von sehr verdünnten Lösungen aufgenommen, wobei das Lösungsmittel natürlich möglichst wenig Licht absorbieren darf (geeignet sind z.B. Wasser, Hexan oder Äthanol).

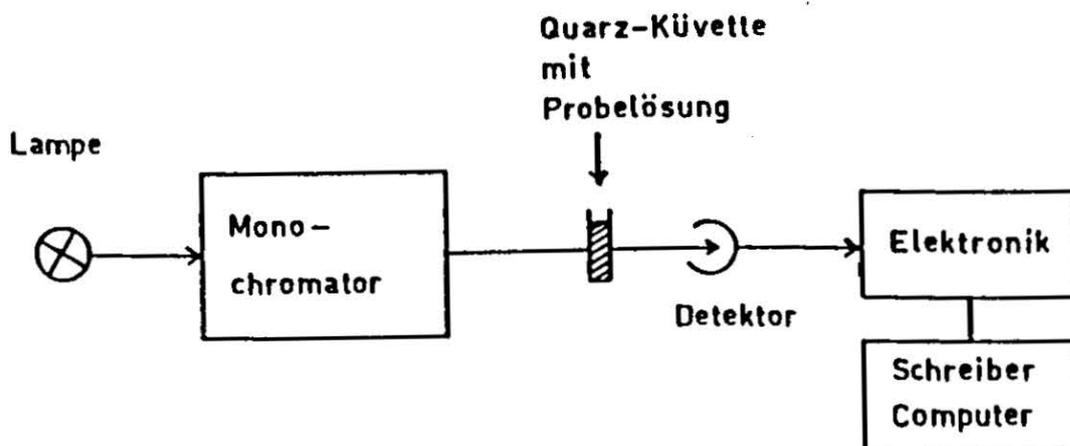


Abb. 2: Schema eines Spektralphotometers für sichtbares und ultraviolettes Licht.

Im Spektralphotometer (Abb. 2) wird das Licht einer Wolframlampe (für VIS), bzw. einer Wasserstofflampe (für UV) mittels eines Monochromators (Prisma oder Gitter) spektral zerlegt. Die in einer Quarzküvette befindliche Probelösung wird nur von einem sehr schmalen Wellenlängenbereich getroffen. Durch Registrierung des Intensitätsverlustes in der Probe - in Abhängigkeit von der Wellenlänge - erhält man das Absorptionsspektrum.

Abb. 3 zeigt die UV-Spektren einiger Vertreter der Substanzklasse polychlorierte Biphenyle (PCB). In der Praxis wird oft die Wellenlänge 254 nm benützt um diese Substanzen - oder andere aromatische Verbindungen - zu detektieren. Für eine Identifizierung unbekannter Substanzen sind UV-Spektren

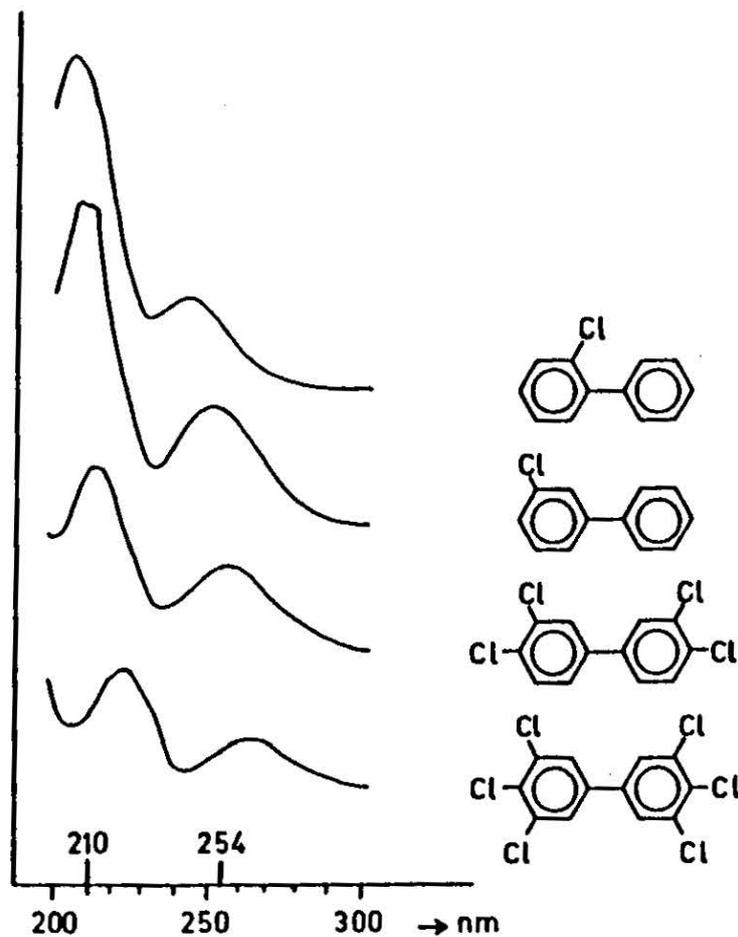


Abb. 3: UV-Spektren einiger chlorierter Biphenyle (PCB).

nicht gut geeignet. UV-Spektrometer dienen auch als leistungsfähige Detektoren in der Flüssig-Chromatographie (Kap. 4.2).

### 3.2. IR - Spektroskopie

Absorption von Energie aus dem infraroten Spektralbereich (Wellenlängen 2.5 - 20  $\mu\text{m}$ ) führen zur Anregung von Molekülschwingungen (vereinfacht ausgedrückt schwingen die Atome gegeneinander). Viele molekulare Teilstrukturen sind im IR-Spektrum an Absorptionsbanden bei charakteristischen Wellenlängen zu erkennen. Die IR-Spektroskopie ist daher ein wichtiges Hilfsmittel bei der Strukturermittlung unbekannter (reiner) Verbindungen. Andererseits können aber auch Stoffe, die chemisch uneinheitlich sind (wie z.B. Kunststoffe, Mineralöle, Extrakte mit komplizierter Zusammensetzung) durch IR-Spektren sehr gut charakterisiert werden. Das IR-Spektrum wird als "Fingerabdruck" eines Stoffes, bzw. einer chemischen Verbindung aufgefaßt.

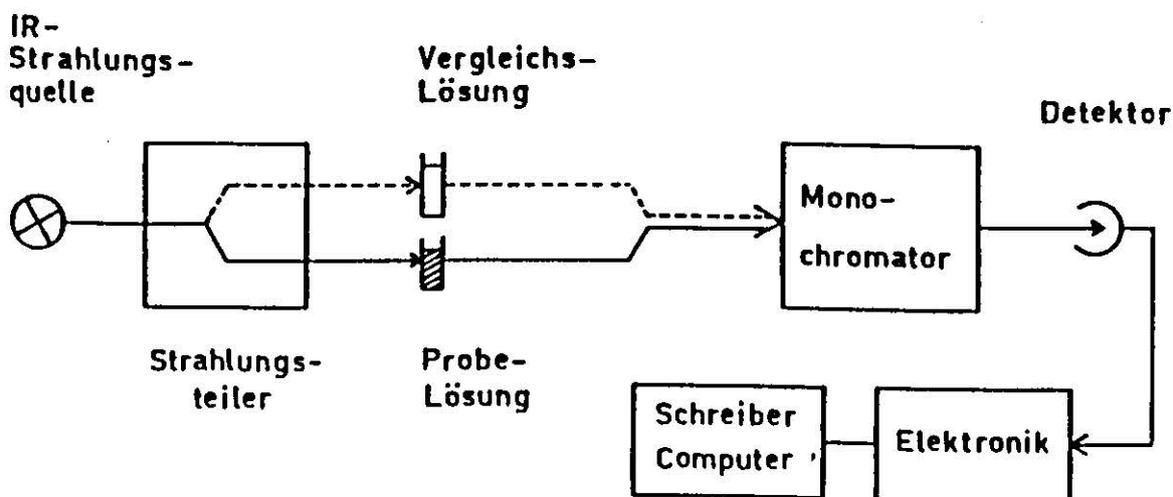


Abb. 4: Schema eines Infrarotspektrometers.

Abb. 4 zeigt schematisch den Aufbau eines Infrarotspektrometers. Die von einer geeigneten Strahlungsquelle ("Nernst-Stift") emittierte Infrarot-Strahlung durchdringt die Probe und gelangt dann in den Monochromator (Gitter oder Prisma), wo die Strahlung spektral zerlegt wird. Ein geeigneter Detektor mißt die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge (und zwar im Vergleich mit einem Strahlenbündel, das nicht durch die Probe gelaufen ist). In der IR-Spektroskopie wird anstelle der Wellenlänge oft die reziproke Wellenlänge (in  $\text{cm}^{-1}$ ) - "Wellenzahl" genannt - verwendet; der Wellenlängenbereich  $2.5 - 20 \mu\text{m}$  entspricht den Wellenzahlen  $4000 - 500$ .

Für die Spurenanalytik in der Wasserchemie ist die Aufnahme von IR-Spektren insbesondere von Lösungen wichtig. Das Lö-

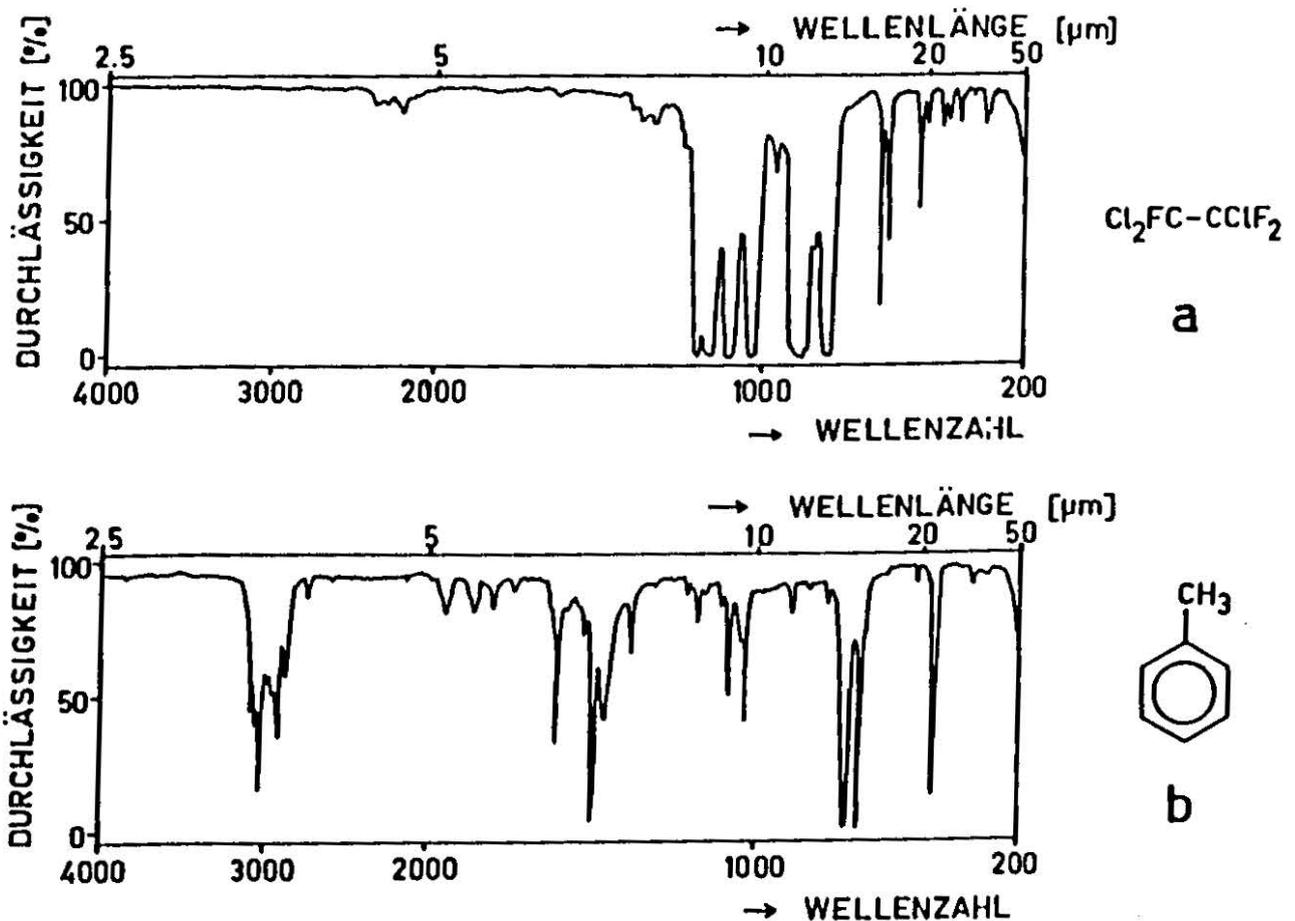


Abb. 5: IR-Spektren von a) 1,1,2-Trichlortrifluoräthan und b) Toluol

sungsmittel soll möglichst wenig Eigenabsorption besitzen (geeignet sind z.B. Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff).

Zur summarischen Abschätzung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen in Wasserproben wird beispielsweise mit 1,1,2-Trichlortrifluoräthan extrahiert (Deutsche Einheitsverfahren, H18, 1981). Wie das IR-Spektrum in Abb. 5a zeigt, hat dieses Extraktionsmittel im Wellenlängenbereich 2.5 - 4  $\mu\text{m}$  praktisch keine Absorption. Nach Abtrennung von eventuell mitextrahierten Nicht-Kohlenwasserstoffen wird der Kohlenwasserstoff-Gehalt auf Grund charakteristischer Absorptionen bei den Wellenlängen 3.38  $\mu\text{m}$  (für  $\text{CH}_3$ -Gruppen), 4.42  $\mu\text{m}$  (für  $\text{CH}_2$ -Gruppen) und bei 3.42  $\mu\text{m}$  (für  $\text{CH}$ -Gruppen in Aromaten) abgeschätzt. Das IR-Spektrum von Toluol in Abb. 5b zeigt Absorptionsbanden bei diesen Wellenlängen.

#### 4. CHROMATOGRAPHIE

Chromatographische Methoden sind Trennverfahren für Substanzgemische; die Trennung der Gemischkomponenten beruht auf den unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten in einer chromatographischen Apparatur. Man kann diesen Vorgang in recht unterschiedlicher Weise verwirklichen. In jedem Fall ist eine stationäre Phase (z.B. ein Adsorbens) notwendig, sowie eine mobile Phase (Lösungsmittel oder Transportgas).

Das zu trennende Gemisch wird an den Startpunkt der stationären Phase gebracht (Abb. 6). Die mobile Phase gleitet über die stationäre Phase hinweg und transportiert die Gemischkomponenten weiter. Es stellt sich zwischen der stationären und mobilen Phase für jede Gemischkomponente ein substanzspezifisches Konzentrations-Verhältnis ein. Je stärker eine Komponente von der stationären Phase adsorbiert oder gelöst wird, desto langsamer wird sie von der mobilen Phase weitertransportiert. Unter geeigneten Versuchsbedingungen errei-

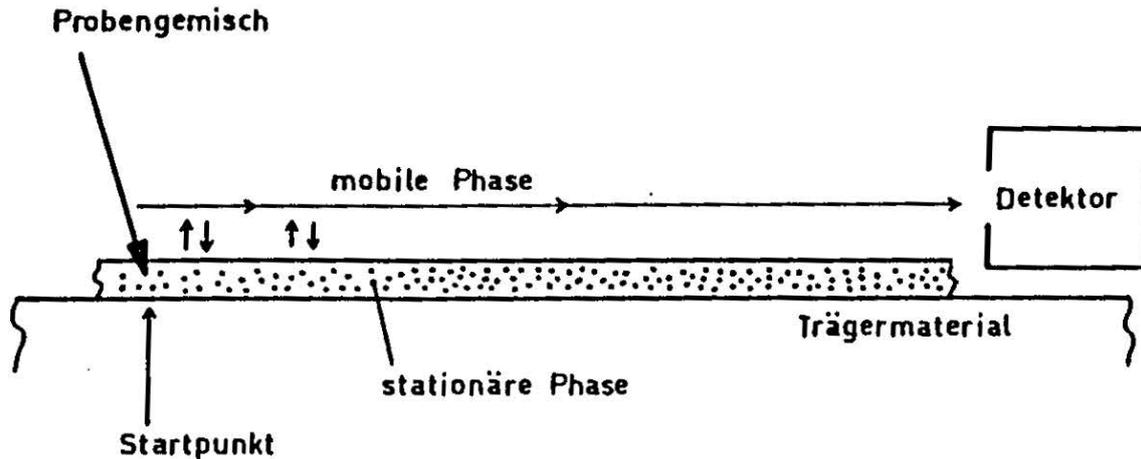


Abb. 6: Allgemeines Schema der Chromatographie.

chen die Gemischkomponenten nacheinander (aufgetrennt) das Ende der stationären Phase und werden dort mittels eines Detektors nachgewiesen. Eine andere Technik besteht darin, nach einer festgelegten Analysenzeit die auf der stationären Phase befindlichen (unterschiedlich weit gewanderten) Gemischkomponenten sichtbar zu machen.

#### 4.1. Dünnschicht-Chromatographie

Bei der Dünnschicht-Chromatographie (DC, oder TLC nach engl. thin layer chromatography) wird als stationäre Phase eine dünne Schicht eines Adsorbens (z.B. Kieselgel oder Aluminiumoxid) benützt, die auf einer Glasplatte oder Aluminiumfolie ("DC-Platte") aufgebracht ist. Das Substanzgemisch wird in der Nähe der unteren Kante mittels einer Mikroliter-Spritze (eventuell mit einer automatischen Apparatur) aufgebracht (Abb. 7). Die DC-Platte wird in ein Gefäß gestellt, dessen Boden mit Lösungsmittel (mobile Phase) bedeckt ist. Durch die Kapillarkräfte in der dünnen Adsorbenschicht wird das Lösungsmittel hochgesaugt; die Gemischkomponenten werden je nach ihren Adsorptionseigenschaften verschieden weit wandern. Gefärbte Substanzen sind nach Ende der Trennung auf der DC-Platte direkt zu erkennen; andere Substanzen können

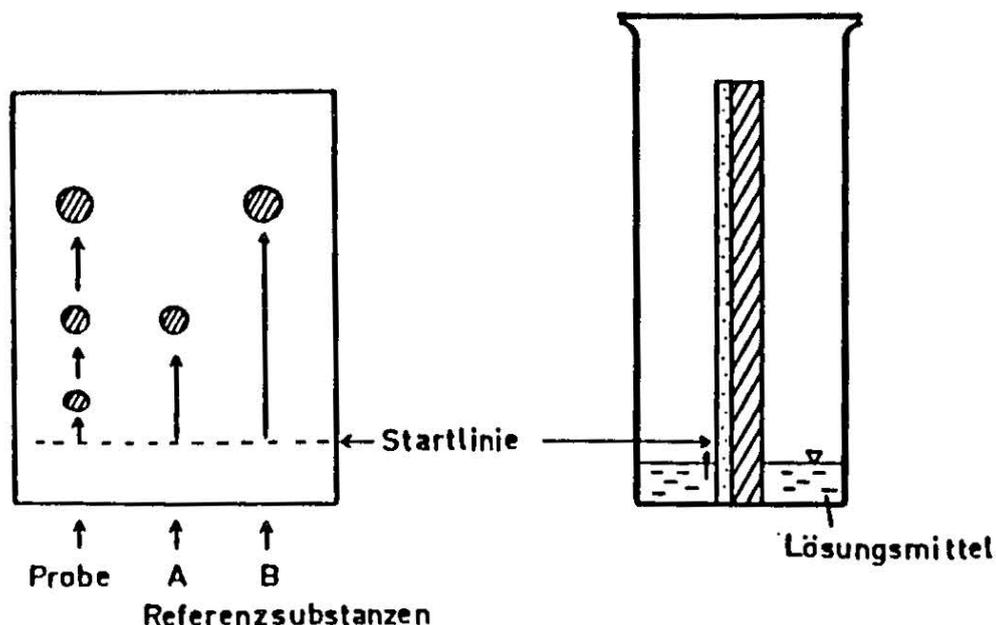


Abb. 7: Schema der Dünnschicht-Chromatographie.  
Die analysierte Probe enthält vermutlich die Substanzen A und B, sowie zumindest eine weitere Komponente.

mit aufgesprühten Reagenzien sichtbar gemacht werden. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe beispielsweise fluoreszieren wenn sie mit UV-Licht bestrahlt werden.

Zur quantitativen Auswertung wird das gesamte von einem Fleck emittierte Licht gemessen; dazu ist ein relativ kostspieliges Fluorometer mit "Scanner" erforderlich (die Dünnschicht-Chromatographie selbst läßt sich mit einfachen Mitteln durchführen).

Sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Analysen ist es stets notwendig, auf der DC-Platte auch Standardsubstanzen mitlaufen zu lassen.

Die Erfassungsgrenze der Dünnschicht-Chromatographie liegt im Nanogramm-Bereich. Das Trennvermögen ist jedoch gering und die Identifizierungsmöglichkeit der getrennten Komponenten ist schlecht. Die Substanzflecken können allerdings von der DC-Platte abgekratzt und extrahiert werden und so

einer aussagekräftigeren gaschromatographischen oder massenspektrometrischen Analyse zugeführt werden.

In der Wasseranalytik wird die Dünnschicht-Chromatographie beispielsweise zur Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe angewendet (Deutsche Einheitsverfahren, H13, 1981).

#### 4.2. Hochdruck-Flüssig-Chromatographie

Eine einfache Form der Flüssig-Chromatographie (LC, nach engl. liquid chromatography) wurde in Kap. 2.5 besprochen (Abb. 1); ein Glasrohr ist mit einem feinkörnigen Adsorbens (stationäre Phase) gefüllt und das Lösungsmittel als mobile Phase strömt infolge der Schwerkraft hindurch.

In den letzten Jahren hat die wesentlich leistungsfähigere - allerdings auch recht aufwendige - Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC, nach engl. high pressure <oder high performance> liquid chromatography) Eingang in die Analytiklabors

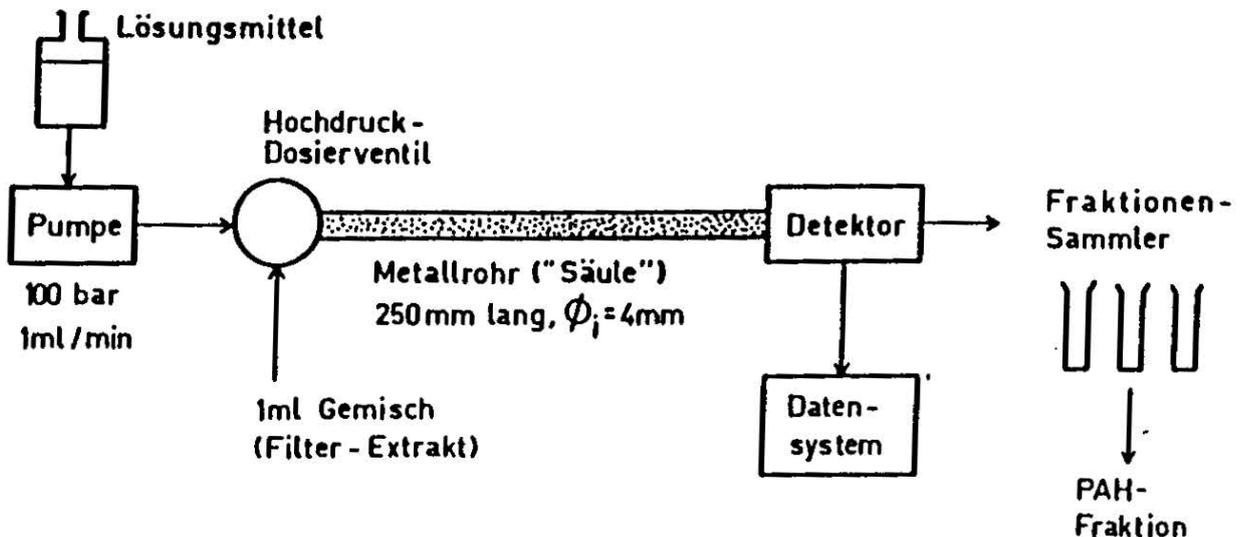


Abb. 8: Schema der Hochdruck-Flüssig-Chromatographie. Es ist eine Anwendung zur präparativen Abtrennung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) aus einem Extrakt gezeigt.

gefunden. Abb. 8 zeigt schematisch eine HPLC-Einrichtung zur präparativen Vortrennung eines Gemisches; bei dieser Anwendung ist ein hoher Durchsatz, aber keine besonders gute Trennung erforderlich.

Hohe Anforderungen werden an die Pumpen gestellt. Ein konstanter Flüssigkeitsstrom (ohne Pulsationen) - unter einem Druck bis zu 300 bar - ist eine Voraussetzung für eine gute Trennleistung.

Zur Detektion der am Säulenende nacheinander austretenden Gemischkomponenten wird meist ein UV-Spektrometer verwendet; wobei die Absorption bei einer ausgewählten Wellenlänge registriert wird. Die Identifizierung der Komponenten erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten (Dauer zwischen Probenaufgabe und Detektion) mit den entsprechenden Werten von Referenzsubstanzen. Seit wenigen Jahren sind auch hochleistungsfähige Detektorsysteme erhältlich, mit denen das vollständige UV-Spektrum mehrmals pro Sekunde während der gesamten Analysendauer (etwa 2 - 60 min) registriert und gespeichert werden kann. Diese Spektrendaten sind für die Absicherung der Identifizierung einzelner Komponenten sehr wertvoll; auch läßt sich damit oft eine unvollständige Trennung von Komponenten erkennen.

Die HPLC ist eine unverzichtbare Methode, wenn Substanzen erfaßt werden müssen, die nicht (unzersetzt) verdampfbar sind - also ungeeignet sind für die Gaschromatographie. Beispiele aus der Wasseranalytik sind etwa Huminsäuren, Ligninsulfonsäuren, Polyglykole, Kohlehydrate, Proteine. Empfindlichkeit und Trennvermögen der HPLC sind sehr hoch und mit den Werten der Gaschromatographie vergleichbar.

#### 4.3. GASCHROMATOGRAPHIE

Die Gaschromatographie (GC) ist wohl das verbreitetste und vielseitigste Analysenverfahren in der Spurenanalytik organisch-chemischer Stoffe. Als mobile Phase wird ein Gas (das sog. Trägergas) verwendet; meist Stickstoff, Helium oder

Wasserstoff. Als Trennsäulen werden heute vorzugsweise Kapillarrohre verwendet; sog. gepackte Säulen werden nur noch für einige spezielle Analysenprobleme und bei veralteten Geräten eingesetzt. Das Kapillarrohr besteht aus Glas oder aus synthetischem Quarz ("fused silica"), hat einen typischen Innendurchmesser von 0.3 mm und eine Länge von 5 - 50 m (je länger die Säule, umso größer ist das Trennvermögen). Die Innenwand des Kapillarrohres ist mit einem sehr dünnen Film der stationären Phase (z.B. ein Silikonöl) belegt.

Etwa 1 Mikroliter Probelösung wird in den Einspritzblock injiziert und dort verdampft (für Serienanalysen gibt es automatisch arbeitende Probengeber). Für jede Gemischkomponente stellt sich eine Konzentrationsverteilung zwischen Gasphase und stationärer Phase ein. Das Trägergas transportiert eine Substanz umso schneller durch die Säule, je weniger löslich sie in der stationären Phase ist. Die Temperatur der Säule muß so hoch sein, daß die Gemischkomponenten verdampft sind; in vielen Fällen wird die Säule während der Analyse nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufge-

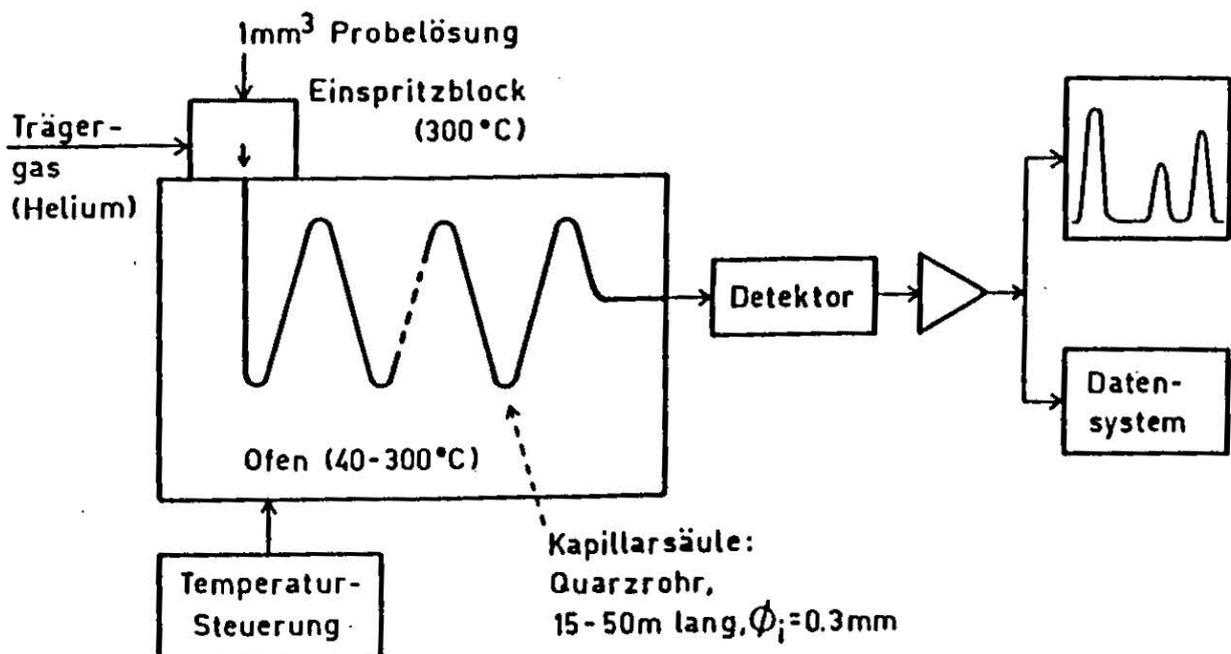


Abb. 9: Schema eines Gaschromatographen.

heizt. Die Dauer einer GC-Analyse beträgt je nach Problemstellung etwa 5 - 90 Minuten.

Zur Detektion der mit dem Trägergas aus der Säule austretenden Komponenten (Eluat) werden unterschiedliche Geräte benutzt:

a) Beim Flammenionisations-Detektor (FID) wird das Eluat in eine kleine Wasserstoffflamme geführt. Ist im Trägergas eine brennbare Substanz, so werden in der Flamme zusätzliche Ionen erzeugt; die Ionen werden von einer Elektrode aufgefangen und der Strom ( $10^{-10}$  -  $10^{-6}$  A) mittels eines geeigneten Verstärkers gemessen. Der FID ist ein universeller und sehr leistungsfähiger Detektor; 0.1 ng Substanz reichen für ein brauchbares Signal; die Anzeige ist über 5 bis 7 Zehnerpotenzen proportional der Substanzmenge. Der Ansprechfaktor des FID (Signalgröße im Verhältnis zur Substanzmenge) ist jedoch - wie bei allen anderen GC-Detektoren - substanzabhängig; für quantitative Arbeiten ist daher stets eine Eichung mit einer Standardlösungen bekannten Gehaltes notwendig.

b) Für die Spurenanalytik besonders wichtig ist der Elektroneneinfang-Detektor (ECD, nach engl. electron capture detector). Er hat eine extrem hohe Empfindlichkeit für halogenhaltige Verbindungen (und einige andere Substanzklassen); dagegen spricht er beispielsweise auf Alkane nicht an. Dieser Detektor hat also eine gute Selektivität. Das Funktionsprinzip des ECD beruht darauf, daß Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität sehr leicht freie Elektronen einfangen können. Die benötigten Elektronen werden von einem kleinen Beta-Strahler emittiert. Elektronen-einfangende Substanzen im Eluat reduzieren die Elektronendichte im Detektor, die elektronisch gemessen wird. Die Empfindlichkeit des ECD reicht bis unter 1 pg; der Betrieb ist allerdings eben wegen der großen Empfindlichkeit störanfällig. Für die extreme Spurenanalytik von Halogenverbindungen (z.B. der Haloforme im Trinkwasser) ist der ECD unentbehrlich.

c) Weiters gibt es noch eine ganze Reihe von - allerdings

weniger häufig verwendeten - Detektoren; beispielsweise einen Schwefel-spezifischen Detektor und einen Stickstoff- und Phosphor-spezifischen Detektor. Der universellste und in vieler Hinsicht leistungsfähigste Detektor - allerdings auch der kostspieligste - ist ein Massenspektrometer (Kap. 5).

Das Detektorsignal wird heute üblicherweise durch einen speziellen Mikrocomputer verarbeitet ("Integrator" genannt, weil Peakflächen bestimmt werden müssen). Die graphische Darstellung des Ergebnisses - das Chromatogramm - enthält für jede aus der Säule austretende Komponente einen Peak; die Peakfläche ist proportional der Substanzmenge. Die Zeitdauer (Retentionszeit) zwischen Proben-Einspritzung und Detektion ist charakteristisch für die betreffende Substanz (aber auch stark abhängig von den Versuchsbedingungen).

Im Idealfall enthält das Chromatogramm für jede Gemischkomponente einen separaten Peak. In der Praxis kommt es aber häufig vor, daß zwei oder mehrere chemische Substanzen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit durch die Säule wandern und somit gemeinsam eluiert werden. Eine Auftrennung solcher Substanzen gelingt oft durch folgende Maßnahmen: 1) Änderung der Versuchsparameter (Temperatur, Gasgeschwindigkeit), 2) durch eine längere Säule, 3) durch Verwendung einer anderen stationären Phase. Man sollte sich aber stets vor Augen halten, daß das Gaschromatogramm nur die Mindestzahl der im Gemisch enthaltenen Komponenten wiedergibt.

Einen ganzen "Wald" von Peaks zeigen Gaschromatogramme von komplex zusammengesetzten Umweltproben, beispielsweise von Extrakten stark belasteter Gewässer. Ähnliche Probleme treten bei der Erfassung organisch-chemischer Schadstoffe in der Großstadtluft auf. Abb. 10 zeigt als Beispiel die Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH, nach engl. polycyclic aromatic hydrocarbons) in Wien (JAKLIN, 1984). Viele Vertreter dieser Substanzklasse sind kanzerogen. Es wurden etwa  $100 \text{ m}^3$  Luft (Wien, Getreidemarkt, Oktober 1983) durch ein Filter gesaugt; das Filter

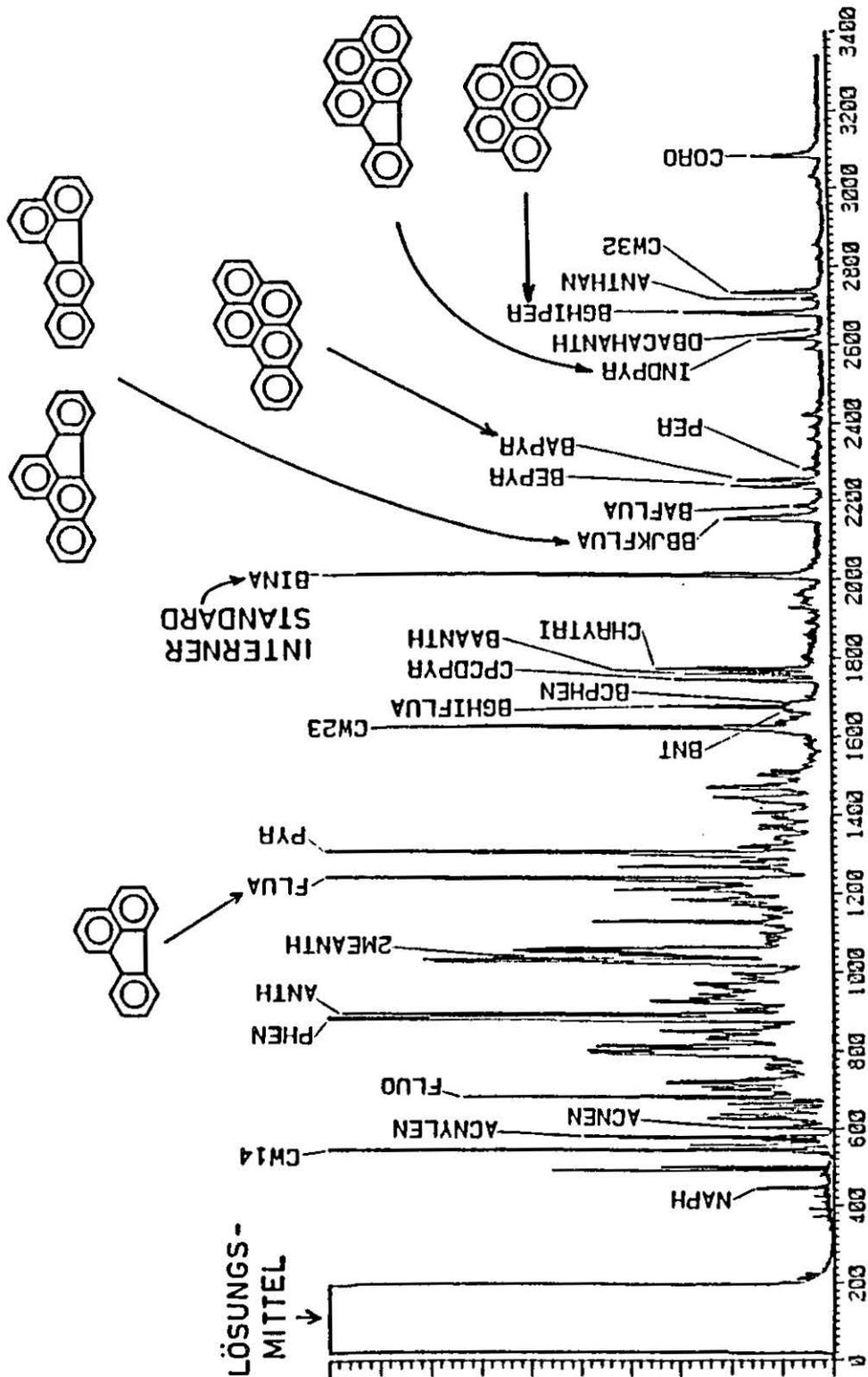


Abb. 10: Gaschromatogramm eines komplexen Gemisches.  
Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in  
Luft; BAPYR ist beispielsweise Benz-a-pyren (JAKLIN, 1984).

wurde extrahiert; aus dem Extrakt wurden mittels HPLC die PAH-Substanzen abgetrennt und mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie analysiert. In Abb. 10 sind die Strukturformeln jener PAH eingezeichnet, deren Bestimmung in der Trinkwasser-Analytik vorgeschrieben ist (Deutsche Einheitsverfahren, H13, 1981 und Regelung für Trinkwasser des Österr. Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz, 1984).

Halbwegs zuverlässige Aussagen erhält man für solchen Proben nur bei entsprechendem Aufwand: 1) die Probe muß vor der GC-Analyse entsprechend vorgetrennt werden; 2) die Analyse muß auf mindestens zwei verschiedenen Säulen (mit unterschiedlichen stationären Phasen) durchgeführt werden; 3) es müssen möglichst viele Standardsubstanzen zur Verfügung stehen. Bei besonders heiklen Analysenproblemen, wie etwa der Bestimmung extrem toxischer Substanzen, reichen diese Maßnahmen aber nicht aus - es ist außerdem ein möglichst spezifischer Detektor (Massenspektrometer) erforderlich. Die Nichtbeachtung einer dieser Punkte führt sehr leicht dazu, daß Werte gefunden werden, die infolge Überlagernder (interferierender) Substanzen um Zehnerpotenzen zu hoch sein können.

In der Wasseranalytik können praktisch alle, derzeit besonders interessierenden, organisch-chemischen Verbindungen gaschromatographisch erfaßt werden. Obwohl die Geräte recht kostspielig sind und die Bedienung Geschick und Erfahrung erfordert, kann auf diese Technik - auch bei Routineuntersuchungen - nicht verzichtet werden.

## 5. MASSENSPEKTROMETRIE

Die Massenspektrometrie (MS) unterscheidet sich von anderen spektroskopischen Methoden insofern, als die zu untersuchende Substanz bei der Analyse zerstört (chemisch-physikalisch verändert) wird.

Ein Massenspektrometer besteht aus 1) der Ionenquelle, in

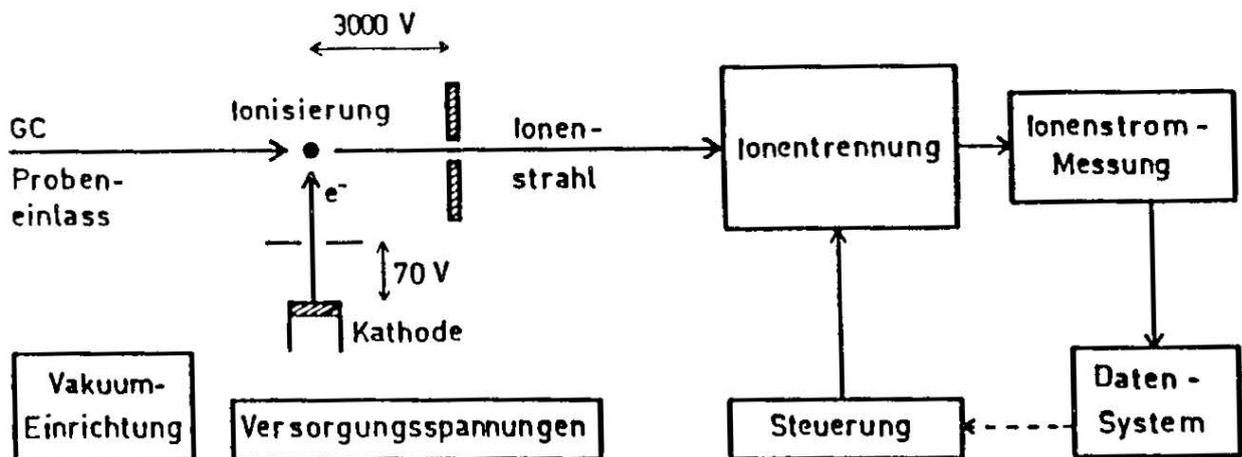
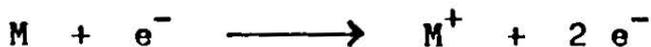


Abb. 11: Schema eines Massenspektrometers.

der aus der Probe die Ionen (das sind elektrisch geladene Moleküle oder Molekülbruchstücke) erzeugt werden, 2) dem Ionentrennsystem und 3) dem Ionendetektor mit angeschlossener Registriereinrichtung und Datenverarbeitung (Abb. 11).

Zur Ionen-Erzeugung verwendet man am häufigsten die Elektronenstoß-Ionisierung. Dabei wird die verdampfte Probe als hochverdünntes Gas (unter einem Druck von etwa  $10^{-7}$  bar) mit Elektronen beschossen. Die erforderlichen Elektronen werden - ähnlich wie in einer Radoröhre - von einem glühenden Metalldraht emittiert und mit einer Spannung von 70 V beschleunigt. Trifft ein Elektron ( $e^-$ ) ein Molekül (M), so wird Energie auf das Molekül übertragen; es kann dadurch ein Elektron aus dem Molekül herausgeschlagen werden; es entsteht auf diese Weise ein positiv geladenes Molekülion ( $M^+$ ).



Die gebildeten Molekülionen enthalten infolge des Elektronenstoßes überschüssige Energie; daher zerfällt ein Teil der Molekülionen innerhalb weniger Mikrosekunden zu kleineren Bruchstücken (zu den Fragment-Ionen  $F1^+$ ,  $F2^+$ , usw.).



Welche Fragment-Ionen entstehen, hängt von der Struktur der Moleküle ab; im allgemeinen werden Molekülteile abgespalten, die bereits im ursprünglichen Molekül vorgebildet waren. Beispielsweise werden aus dem Molekülion von Nitrobenzol (Molekulargewicht 123) bevorzugt die neutralen Teilchen NO und NO<sub>2</sub> abgespalten, wodurch Fragment-Ionen der Masse 93 und 77 entstehen (Abb. 12).

In der Ionenquelle entsteht durch diese rasch ablaufenden Reaktionen eine Vielfalt von Ionen (auch aus einer chemisch einheitlichen - reinen - Substanz). Die chemische Zusammensetzung (und damit die Masse) der Ionen, sowie die relativen Mengen sind charakteristisch für die Probe.

Das Ionengemisch wird kontinuierlich durch ein elektrisches Feld (z.B. 3000 V) aus der Ionenquelle herausgezogen und zu einem engen "Ionenstrahl" fokussiert. Im Ionen-Trennsystem des Massenspektrometers werden die Ionen nach ihrer Masse aufgetrennt (genauer: nach dem Verhältnis Masse/Ladung; die Ladung ist jedoch meist 1). Zur Ionentrennung werden magnetische und/oder elektrische Felder verwendet.

Ein Detektorsystem mißt den Ionenstrom in Abhängigkeit von der Ionenmasse. Das sog. Massenspektrum einer Substanz ist eine Tabelle, in der die gefundenen Ionenmassen und die zugehörigen relativen Mengen eingetragen sind. Übersichtlicher ist eine graphische Darstellung in Form eines Strichspektrums (Abb. 12, 13); auf der Abszisse ist die Ionenmasse aufgetragen (näherungsweise treten nur ganze Zahlen auf), auf der Ordinate die relativen Ionenmengen ("Intensitäten").

Massenspektrometer erfordern einen sehr hohen Aufwand an Vakuumtechnik, Mechanik, Elektronik und Computertechnik. Solche Geräte sind dementsprechend sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb sehr kostspielig.

Schwerflüchtige Substanzen können (in Mengen von einigen Mikrogramm) über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle gebracht und dort langsam verdampft werden. Ein her-

vorragendes Proben-Einlaßsystem ist der Gaschromatograph. Das am Ende der Säule austretende Eluat wird direkt in den Ionisierungsraum geleitet. Da ein Massenspektrum in weniger als einer Sekunde registriert werden kann, ist es möglich, alle im Gaschromatographen aufgetrennten Komponenten durch Massenspektren zu charakterisieren. Die hohe Leistungsfähigkeit einer GC/MS-Kopplung ergibt sich durch Kombination des hohen Trennvermögens des Gaschromatographen mit der sehr selektiven Detektion des Massenspektrometers. Darüber hinaus besitzen Massenspektrometer auch sehr hohe Empfindlichkeiten; gut interpretierbare Spektren erhält man noch von wenigen Nanogramm Substanz.

Wenn der Chemiker beispielsweise das Massenspektrum in Abb. 12 als Spektrum einer unbekanntes Substanz zu interpretieren hat, so entnimmt er daraus etwa folgende wichtige Informationen:

- das Molekulargewicht ist vermutlich 123;
- das ungeradzahlige Molekulargewicht deutet auf eine ungerade Anzahl von Stickstoffatomen im Molekül;
- aus dem Molekülion wird  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  abgespalten;
- es handelt sich wahrscheinlich um eine aromatische Verbindung (weil Peaks bei Masse 77 und 51 auftreten).

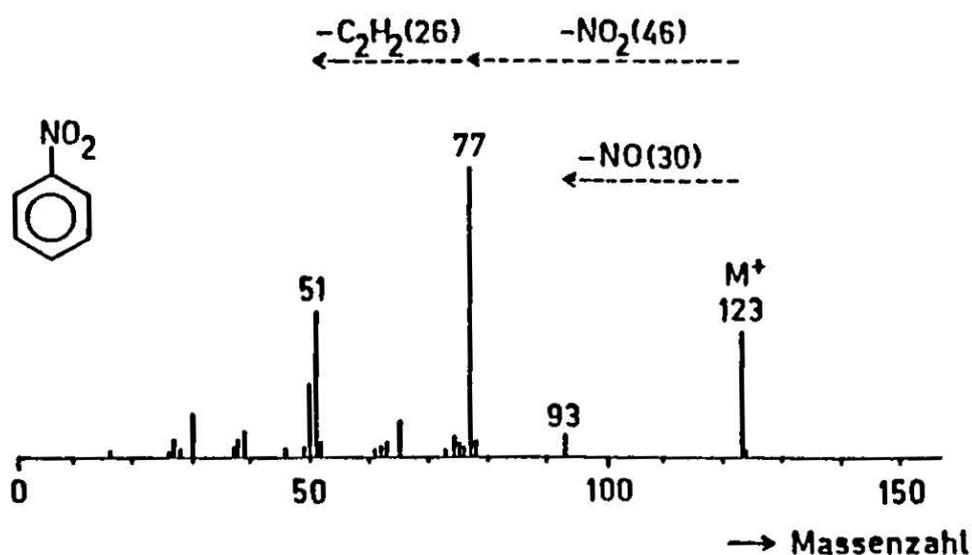


Abb. 12: Massenspektrum von Nitrobenzol.

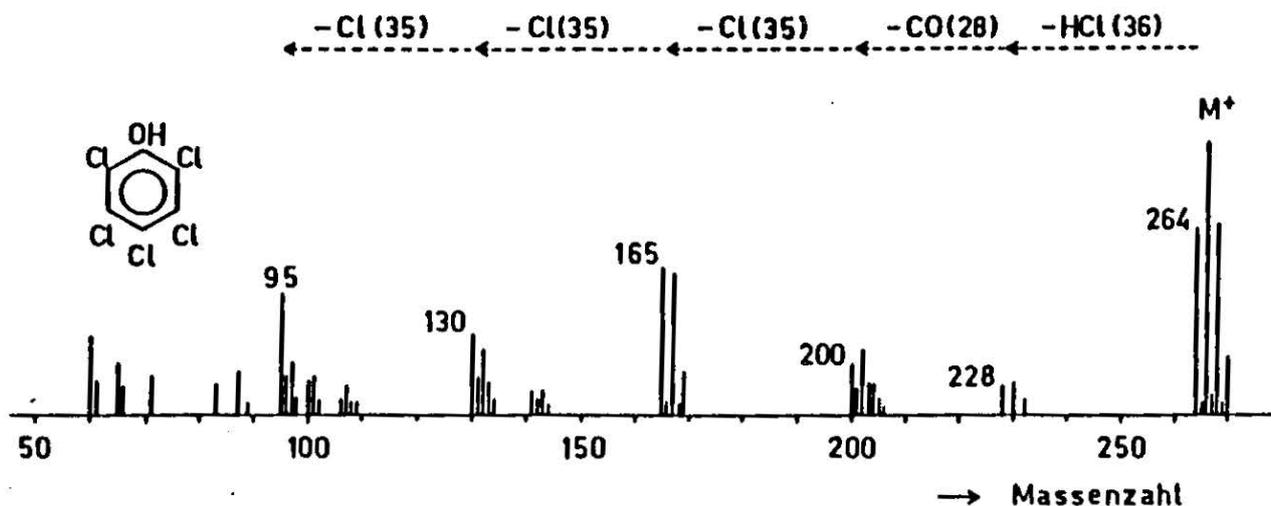


Abb. 13: Massenspektrum von Pentachlorphenol.

Eine meist zusätzlich vorhandene Vorinformation erlaubt sehr oft, aus dem Massenspektrum die vollständige Molekülstruktur abzuleiten. Es ist allerdings zu beachten, daß etwa isomere Verbindungen (das sind Verbindungen mit gleichen Summenformeln aber unterschiedlichen Strukturformeln) oft sehr ähnliche Massenspektren liefern.

Aus dem Massenspektrum ist auch eine etwaige Anwesenheit von Chlor-Atomen im Molekül gut abzulesen. Chlor-Atome haben keine einheitliche Masse, sondern kommen in der Natur in zwei Sorten (Isotopen) vor, die die Massen 35 und 37 haben. Im Massenspektrometer werden die beiden Isotope getrennt registriert. Da das Chlor-Isotop mit der Masse 35 zirka dreimal so häufig ist, wie jenes mit der Masse 37, treten im Massenspektrum bei Anwesenheit von Chlor charakteristische Peakgruppen auf. Im Falle des Pentachlorphenols (Abb. 13) liefert das Molekülion eine Gruppe mit mehreren Peaks (entsprechend allen Kombinationen von 5 Chlor-Atomen, die aus den beiden Isotopen gebildet werden können). Die Masse 264 entspricht z.B. dem Molekülion mit 5 Chlor-Atomen der Masse 35. Die relativen Intensitäten der "Isotopenpeaks" sind charakteristisch für 5 Chlor-Atome. Das Massenspektrum die-

ser Substanz zeigt aufeinanderfolgende Chlor-Abspaltungen aus dem Molekülion, wobei jeweils charakteristische Peakmuster für die Fragment-Ionen entstehen (die ja eine unterschiedliche Anzahl von Chlor-Atomen enthalten).

Die Interpretation von Massenspektren unbekannter Substanzen ist meist nicht so einfach, wie in den hier angeführten Beispielen; vielfach wird eine Computer-unterstützte Spektreninterpretation eingesetzt, wobei das unbekannte Spektrum mit mehreren 10000 gespeicherten Spektren bekannter Verbindungen verglichen wird.

Eine Schwierigkeit bei der Interpretation besteht auch darin, daß einer Massenzahl meist mehrere Summenformeln entsprechen. Ein Peak im Massenspektrum bei Masse 28 kann von CO und/oder N<sub>2</sub> und/oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> stammen. Leistungsfähige "hochauflösende" Massenspektrometer gestatten es, Ionenmassen sehr genau (mit Fehlern von plus/minus 0.001 Masseneinheiten) zu bestimmen. Mit solchen Geräten kann man zwischen den vorher genannten Möglichkeiten gut unterscheiden: die exakten Massen sind nämlich 27.995, 28.006 und 28.031 (bezogen auf Kohlenstoffatome der Masse 12.000).

Die Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Detektion (in Kopplung mit einem Gaschromatographen) kann wesentlich gesteigert werden, wenn nicht das gesamte Massenspektrum laufend registriert wird, sondern nur einige ausgewählte, charakteristische Massen ("selected ion monitoring"). Eine Identifizierung unbekannter Substanzen ist bei dieser Technik nicht mehr möglich; es gelingt jedoch, vorher ausgewählte Substanzen noch in Mengen unter 1 pg nachzuweisen - und das mit wesentlich höherer Spezifität als es einfache GC-Detektoren erlauben.

Als Beispiel für diese Technik zeigt Abb. 14 die Analyse von 50 pg 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin ("Dioxin"). Der Ionenstrom wurde bei drei ausgewählten Massen während eines kurzen Zeitstückes der gaschromatographischen Trennung registriert. Die eingestellten Massenzahlen von 319.90,

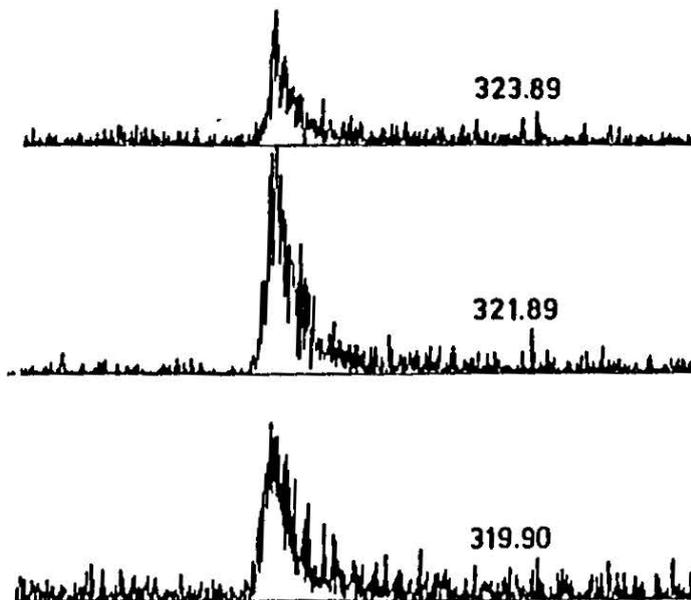


Abb. 14: Selected ion monitoring - Technik.  
(Bestimmung von Dioxin).

321.89 und 323.89 entsprechen den ersten drei Isotopenpeaks des Molekülions. Die bei der Registrierung tatsächlich erfaßten Massenbereiche wurden jeweils auf einen Intervall von plus/minus 0.05 Masseneinheiten eingeengt; dadurch verliert man zwar an Empfindlichkeit (das Signal/Rausch-Verhältnis in Abb. 14 ist für 50 pg Substanz relativ klein), man gewinnt jedoch an Selektivität. Die erhöhte Selektivität macht es möglich, die interessierende Verbindung praktisch ohne Störung durch andere Substanzen zu bestimmen. Mit dieser Technik konnte bei einem technischen Produkt (ein mit Lösungsmittel versetztes Altöl) ohne besondere Probenvorbereitung relativ rasch festgestellt werden, daß keine Dioxin-Kontamination von über 3 ppb vorlag (LOHNINGER u. VARMUZA, 1984). Eine detaillierte und gut abgesicherte Dioxin-Bestimmung in Umweltproben oder technischen Materialien ist allerdings auch mit den modernsten Methoden der instrumentellen Analytik nur unter größtem Aufwand und nach langer Einarbeitungszeit möglich.

## 6. RESÜMEE

Die moderne instrumentelle Analytik organisch-chemischer Spurenstoffe besticht durch ihre große Leistungsfähigkeit - sowohl hinsichtlich Empfindlichkeit, als auch Selektivität. Denken wir etwa 1 g einer Substanz sei gleichmäßig im Neusiedler See (etwa 200 - 250 Million m<sup>3</sup>) verteilt; dann besteht für viele Substanzgruppen durchaus die Möglichkeit, sie in einem Liter Wasserprobe nachzuweisen. Wenn der Extrakt einer solchen Wasserprobe auf 20 µl eingeeengt wird, so sind in 2 µl (die in den Gaschromatographen injiziert werden können) etwa 0.5 pg der Substanz; diese Menge kann unter günstigen Bedingungen halbquantitativ erfaßt werden.

Beim Einsatz solch leistungsfähiger Analysenmethoden sind zwei Gesichtspunkte zu beachten:

- a) Kosten- und Zeit-Limitierungen erlauben nicht, "alles Überall" nachweisen zu wollen. Die richtige Auswahl relevanter Schadstoffe, die erfaßt werden müssen, ist problemspezifisch zu treffen. Sie erfordert genaue Sachkenntnis über das Problem und über die Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Analysenmethoden - kann aber wohl kaum durch gesetzliche Vorschriften erschöpfend abgedeckt werden.
- b) Man sollte aber auch die Grenzen der Spurenanalytik kennen und berücksichtigen. Wegen der doch recht vielen Fehlermöglichkeiten ist eine gesunde Skepsis gegenüber quantitativen Resultaten im ppm- und ppb-Bereich stets angebracht. Der Auftraggeber sollte vom Analytiker den Nachweis exakter Arbeit verlangen und nach Möglichkeit selbst in der Lage sein, über Fehlermöglichkeiten nachzudenken. Umgekehrt sollte der Analytiker in die Behandlung des Gesamtproblems eingebunden werden. Schließlich sollte aber auch akzeptiert werden, daß Aussagen im Spurenbereich keine einfachen ja/nein-Antworten sein können.

## 7. LITERATUR

Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz der Republik Österreich: Regelungen für Trinkwasser, 1984.

Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.

JAKLIN J.: Dissertation, Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Wien, 1984.

LOHNINGER H. u. VARMUZA K.: Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Wien, unveröffentlicht, 1984.

QUENTIN K.E.: in Organische Verunreinigungen in der Umwelt (Hrsg.: Aurand K.), S. 17, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1978.

VARMUZA Kurt, Univ.Doz., Dr.techn., Dipl.Ing.

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität  
1060 Wien, Lehargasse 4

MODERNE ANALYSENVERFAHREN FÜR  
ANORGANISCHE SPURENSTOFFE  
IM WASSER  
H. Rotter

1. EINLEITUNG

Die Bedeutung der Spurenbestimmung in Wässern aller Art hat in den letzten Jahren laufend zugenommen. Für immer mehr Substanzen, werden vom Gesetzgeber und verschiedenen Institutionen Grenzwerte festgesetzt oder empfohlen. Die Analyse von oft sehr kleinen Mengen an Wasserinhaltsstoffen ist auf Grund von hygienischen und technischen Anforderungen oder aus Gründen des Umweltschutzes notwendig. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über einige spektroskopische, chromatographische und elektrochemische Analysemethoden gegeben werden, die zur Bestimmung von anorganischen Spurenstoffen im Wasser eingesetzt werden.

2. SPEKTROSKOPISCHE VERFAHREN

2.1 Photometrie

Die photometrischen Verfahren werden schon seit langem in der Wasseranalytik eingesetzt. Sie sind einfach, schnell und ohne großen apparativen Aufwand durchführbar.

2.1.1. Prinzip

Es wird die Schwächung des Lichtes einer bestimmten Wellenlänge beim Durchtritt durch die zu analysierende Probe gemessen. Das Schema eines Einstrahl-Photometers zeigt Bild 2.1. Das von der Lichtquelle ausgesandte "weiße Licht" trifft auf ein Filter oder einen Monochromator, die nur Licht innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereiches passieren lassen. Dieses "monochromatische" Licht fällt auf die Probe und wird in ihr teilweise absorbiert. Die restliche Lichtenergie wird von einem Detektor (Photomultiplier) aufgefangen und liefert ein entsprechendes Meßsignal.

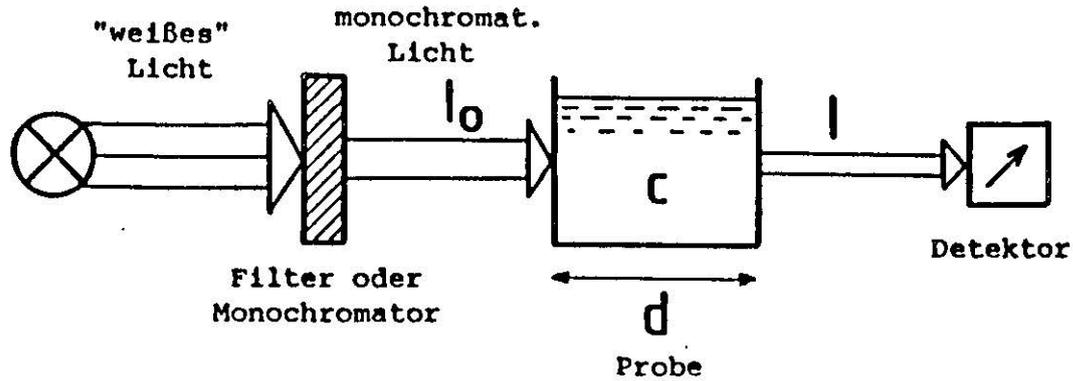


Bild 2.1: Prinzip eines Photometers

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Schwächung des Lichtes durch die Probe abhängig von ihrer Schichtdicke und ihrer Konzentration:

$$E = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.1)$$

E ..... Extinktion

$I_0$  ..... Intensität des Lichtes vor der Probe

I ..... Intensität des Lichtes nach der Probe

c ..... Konzentration der Probe

d ..... Schichtdicke

$\epsilon$  ..... Proportionalitätsfaktor, "Extinktionskoeffizient"

Mit Hilfe dieses Gesetzes läßt sich also die Konzentration eines das Licht absorbierenden Stoffes durch die Messung der Extinktion bestimmen. Zwischen Extinktion und Konzentration sollte theoretisch ein linearer Zusammenhang bestehen. Dieser lineare Zusammenhang ist in der Praxis oft nur für kleine Konzentrationen erfüllt. Bei höheren Konzentrationen findet man häufig Abweichungen vom idealen Verhalten. Das bedingt gekrümmte Funktionskurven. Die Ermittlung dieser "Eichkurven" kann in einfacher Weise durch Messung der Extinktion von Lösungen bekannter Konzentrationen erfolgen.

Damit dieses Analysenverfahren selektiv nur auf eine Komponente der Probe anspricht, muß man für die Messung Licht einer Wellenlänge verwenden, das von der zu analysierenden Komponente möglichst stark und von allen übrigen Komponenten möglichst wenig absorbiert wird. Außerdem wird die Probe in den meisten Fällen mit einem Reagenz versetzt, das nur mit der zu bestimmenden Substanz eine stark absorbierende, d.h. meist gefärbte Verbindung bildet.

### 2.1.2. Anwendungen

Durch Wahl von geeigneten Reagenzien können sehr viele in der Wasseranalytik wichtige Kationen und Anionen und andere Wasserinhaltsstoffe mit photometrischen Methoden bestimmt werden. Der nutzbare Konzentrationsbereich liegt zwischen  $\mu\text{g/l}$  bis einige  $\text{mg/l}$ . Ausführliche Arbeitsvorschriften enthalten u.a. die "Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung" (DEV, 1980). Einige Anwendungsbeispiele zeigt die folgende Tabelle:

Element oder Verbindung	Bestimmungsmethode
Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )	mit Neßler's Reagenz
Arsen (As)	mit Silberdiäthylthiocarbamidat
Blei (Pb)	mit Dithizon
Eisen (Fe)	mit 1,10 - Phenanthrolin mit Ammoniumrhodanid
Kupfer (Cu)	mit Zink-N,N-dibenzylthiocarbimidat
Nickel (Ni)	mit Diacetyldioxim
Bor (B)	mit Azomethin
Fluorid ( $\text{F}^-$ )	mit Lanthan-Alizarinkomplexen
Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )	als Silikomolybdat
Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )	mit Dimethylphenol
Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ )	mit Sulfanilsäure und $\alpha$ -Naphthol
Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	als Phosphormolybdänblau

Tabelle 2.1: Anwendungsbeispiele für photometrische Methoden

## 2.2. Atomabsorptionsspektrometrie

Diese Methode hat vor allem große Bedeutung für die Bestimmung kleiner bis kleinster Konzentrationen von Metallen in Wässern.

### 2.2.1. Prinzip

Die Methode beruht darauf, daß Atome das Licht ganz bestimmter, für das jeweilige Element typischer Wellenlängen absorbieren. Dabei werden Elektronen von einer energiearmen Bahn auf eine energiereichere Bahn angehoben. Bei der Rückkehr des Elektrons auf das niedrigere Energieniveau wird ein Lichtquant derselben typischen Wellenlänge emittiert. Diese Wellenlänge entspricht der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus des Elektrons. Da für solche Elektronenüber-

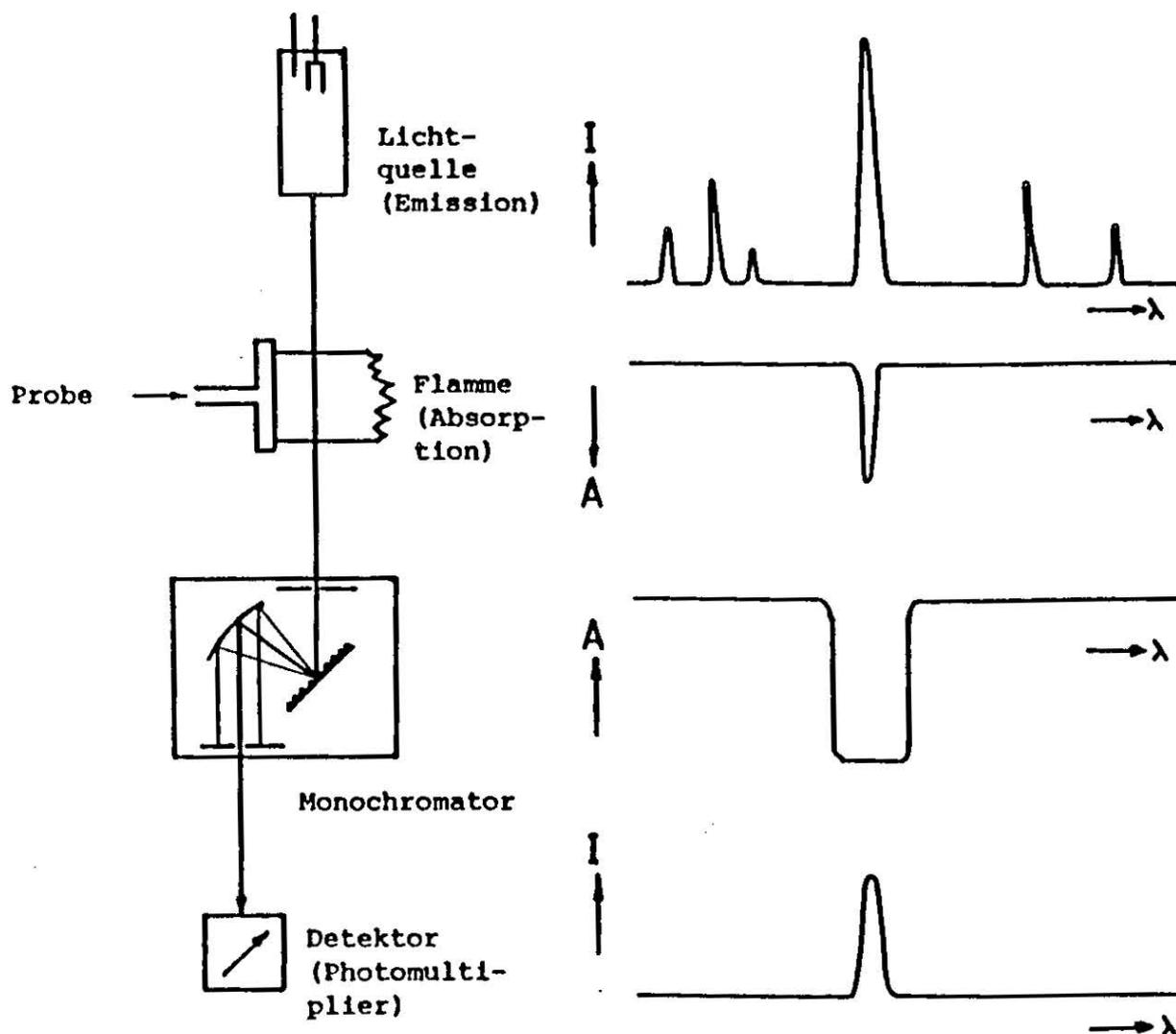


Bild 2.2: Prinzip eines AAS-Gerätes

gänge viele Energieniveaus in Frage kommen, zeigen die Atomspektren jeweils viele elementspezifische Linien. In der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) wird die Absorption einer geeigneten elementspezifischen Linie durch eine "Wolke" von Atomen dieses Elementes gemessen. Auch hier ist, wie in der Photometrie, das Lambert-Beer'sche Gesetz (2.1) anwendbar. Die Absorption ist also von der Teilchenanzahl im Strahlengang (= Konzentration x Schichtdicke) abhängig. Das Schema eines Atomabsorptionsspektrometers zeigt Bild 2.2.

### 2.2.2. Lichtquellen

Die Lichtquelle muß die analytisch angewendete Linie im Atomspektrum des zu bestimmenden Elementes mit möglichst großer Intensität und kleiner Halbwertsbreite emittieren. Man verwendet daher als Lichtquelle hauptsächlich Gasentladungslampen, die das zu bestimmende Element als Kathode enthalten (siehe Bild 2.3). Das Kathodenmaterial

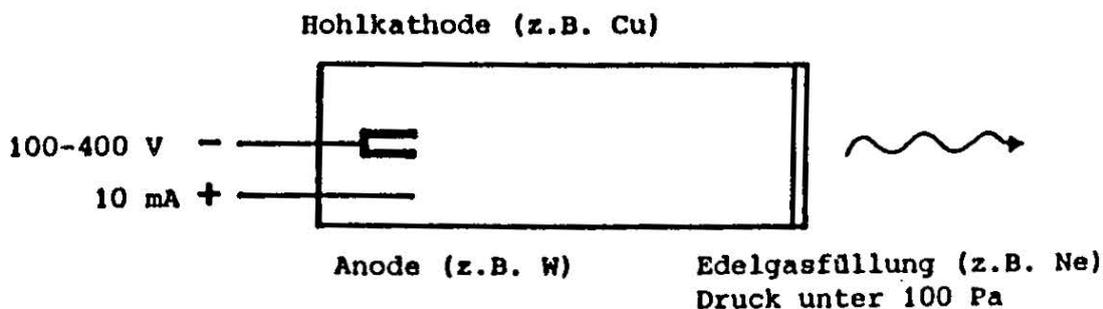


Bild 2.3: Schema einer Hohlkathodenlampe

wird durch die Gasentladung zur Lichtemission angeregt. Zur Fokussierung der Strahlung ist die Kathode als Hohlzylinder ausgebildet - daher der Name Hohlkathodenlampe.

### 2.2.3. Verfahren zur Atomisierung der Probe

Die Erzeugung der absorbierenden Atome aus der Probe kann auf verschiedene Weise erfolgen. Am gebräuchlichsten ist die Atomisierung in einer Flamme. Meist wird Acetylen als Brenngas und Luft als Oxidationsmittel verwendet. Die flüssige Probe wird durch das Oxidationsmittel in einem Zerstäuber fein verteilt und der Flamme als Aerosol zugeführt. Dort werden die gelösten Verbindungen in ihre Atome zerlegt und damit analytisch bestimmbar.

Manche Elemente (z.B. Chrom oder Aluminium) bilden in der Luft/Acetylen - Flamme leicht stabile Oxide, die bei der herrschenden Flammentemperatur nicht mehr in Atome gespalten werden. Diese Elemente können in einer Lachgas/ Acetylen - Flamme, die reduzierend wirkt, besser bestimmt werden.

Eine weitere häufig angewandte Methode zur Atomisierung der Probe ist die Graphitrohrtechnik. Anstelle der Flamme wird ein kleines, beidseitig offenes Graphitrohr in den Strahlengang des Spektrometers gebracht. Dieses Rohr kann durch direkten Stromdurchgang elektrisch sehr schnell auf hohe Temperaturen erhitzt werden. Ein Schutzgas (Argon oder Stickstoff) verhindert das Verbrennen des Kohlenstoffs. Eine kleine Probemenge wird in das kalte Graphitrohr eingespritzt. Anschließend wird dieses nach einem Temperaturprogramm aufgeheizt. Dabei wird die Probe getrocknet, verascht und schließlich atomisiert. Da die Atome im Vergleich zur Flammen-AAS wesentlich länger im Strahlengang verweilen, ist die Empfindlichkeit mit dieser Technik für die meisten Elemente etwa um den Faktor 1000 höher.

Eine weitere Technik der Atomisierung wird für Quecksilber und die Hydridbildner Antimon, Arsen, Germanium, Selen, Tellur, Wismut und Zinn angewendet. Dabei wird durch ein starkes Reduktionsmittel (z.B. Natriumborhydrid) aus der Probe Quecksilberdampf oder das Hydrid der anderen Metalle gebildet. Diese Reaktionsprodukte werden mit einem Inertgasstrom in ein Quarzrohr geleitet, das im Strahlengang des AAS-Gerätes über dem Brenner montiert wird. Das Rohr wird zur Zersetzung der Hydride mit der Flamme beheizt. Zur Bestimmung des Quecksilbers bleibt es auf Raumtemperatur.

#### 2.2.4. Eignung und Grenzen der AAS

Mit der AAS können praktisch alle Metalle in gelöster Form und nach einem geeigneten Aufschluß auch in festen Proben (z.B. Klärschlämmen) bestimmt werden. Die Bestimmung von Nichtmetallen ist meist nicht oder nur indirekt möglich. Das liegt hauptsächlich daran, daß die Linien in den Atomspektren der Nichtmetalle im UV-Bereich liegen, die mit den herkömmlichen AAS-Geräten nicht mehr gemessen werden können.

Die Nachweisgrenzen liegen vor allem bei Anwendung der Graphitrohrtechnik extrem niedrig. Die noch messbaren Konzentrationen betragen für viele Metalle weniger als  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Aber auch die Flammen-AAS ist eine sehr empfindliche Methode, die für viele spurenanalytische Aufgaben in der Wasserchemie gut geeignet ist. Sie ist apparativ etwas weniger aufwendig und weniger fehleranfällig als die Graphitrohrtechnik, die außerdem oft auch zu empfindlich für die praktisch auftretenden Metallkonzentrationen ist. Die AAS ist gut automatisierbar. Dadurch sind Spurenanalysen auch in Großserien wirtschaftlich durchführbar.

Auch bei diesem im Prinzip sehr selektiven Analysenverfahren ist mit Störungen zu rechnen. So kann z.B. die Ausbeute bei der Atomisierung von verschiedenen Faktoren abhängen, die bei Probe und Standard nicht gleich sein müssen. Fehler dieser Art können häufig durch die Methode der Standardaddition ausgeglichen werden. Eine weitere Fehlerquelle sind für das jeweilige Element unspezifische Lichtverluste, sogenannte Untergrundabsorptionen. Diese Verluste können durch Lichtstreuung an Feststoffen oder durch Absorptionsbanden von in der Flamme vorhandenen Molekülen oder Radikalen verursacht werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten, diese Untergrundabsorption zu kompensieren. Diese Methoden sind in der einschlägigen Literatur genauer beschrieben (z.B. WELZ, 1983), sodaß hier darauf verzichtet werden soll. Ein Nachteil der AAS ist auch, daß praktisch für jedes zu bestimmende Element eine eigene Hohlkathodenlampe erforderlich ist. Dadurch ist die Analyse mehrerer Elemente in einer Probe nur nacheinander und mit relativ großem Zeitaufwand möglich.

### 2.3. Atom-Emissions-Spektrometrie (AES)

(insbesondere mittels ICP-AES)

Ebenso wie in der AAS werden bei diesen Methoden die Atomspektren analytisch ausgewertet. Es wird jedoch nicht die Absorption der Probe gemessen, sondern die Probe wird selbst zur Lichtemission angeregt. Das kann im elektrischen Lichtbogen oder Funken oder für manche Elemente (z.B. Alkalimetalle) auch in der Flamme erfolgen. Diese Verfahren sollen hier aber nicht näher behandelt werden.

### 2.3.1. Prinzip der ICP-AES

Ein relativ neues Verfahren verwendet ein extrem heißes Argon-Plasma als Anregungsquelle. Das Schema eines solchen Plasma-"Brenners" zeigt Bild 2.4:

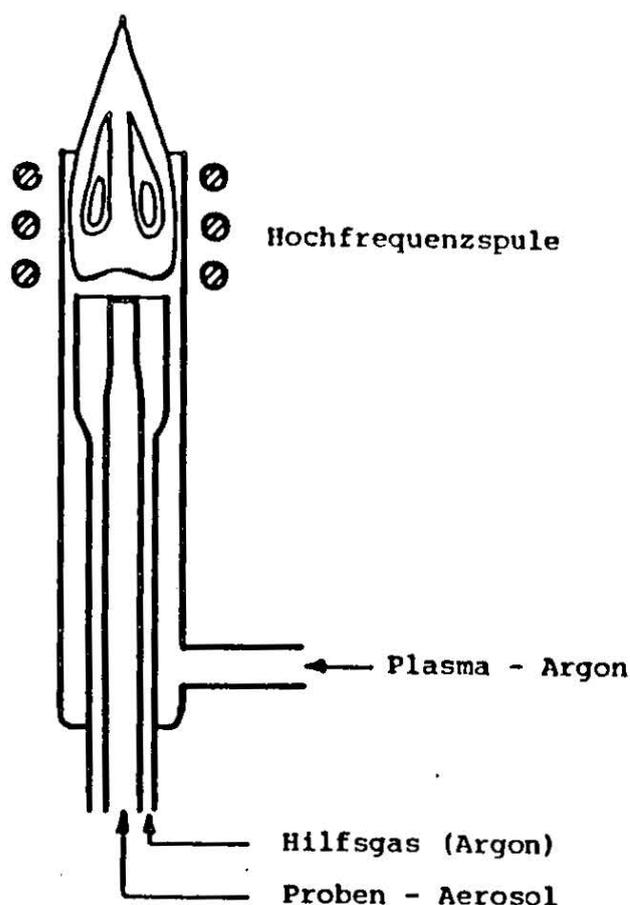


Bild 2.4: ICP - Brenner

Der Brenner besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren. Durch das äußere Rohr wird das verhältnismäßig leicht ionisierbare Edelgas Argon geleitet und durch eine den Brenner umgebende Hochfrequenzspule so hoch erhitzt, daß es in den Plasmazustand übergeht. Dabei werden Temperaturen von 6000 bis 10 000 K erreicht. Die Probe wird mit Argon zerstäubt und dem Plasma als Aerosol durch das innerste Rohr zugeführt. Durch das im mittleren Rohr strömende Hilfsgas wird die Plasma-"Flamme" von der Brennerdüse abgehoben. Dieser Plasmabrenner wird meist nach der Abkürzung der englischen Bezeichnung "inductively coupled plasma" als ICP bezeichnet.

Wie bei der AAS erfolgt die spektrale Zerlegung des Lichtes mit einem Monochromator. Dabei können die Wellenlängen der für die verschiedenen Elemente typischen Spektrellinien entweder nacheinander angefahren werden, oder das Gerät verfügt über mehrere fix auf bestimmte Wellenlängen eingestellte Photomultiplier. Dadurch wird die simultane Bestimmung sehr vieler Elemente in einer Probe möglich. Meist werden die Monochromatoren bei diesen Geräten so gebaut, daß auch Linien im UV-Bereich noch gemessen werden können. Außerdem werden durch das chemisch inerte Argon - Plasma auch Elemente mit großer Affinität zu Sauerstoff (wie z.B.: B, Si, Lanthanoide) sehr wirkungsvoll atomisiert.

### 2.3.2. Einsatzmöglichkeiten

Die ICP-AES ist eines der wichtigsten Verfahren der anorganischen Multielementanalytik geworden (vgl. z.B. HUBER, 1982). Sie ist einerseits eine Alternative andererseits eine Ergänzung zur Atomabsorptionsspektrometrie. In der Empfindlichkeit übertrifft sie häufig die Flammen-AAS. Es können nicht nur die meisten Metalle, sondern auch einige Nichtmetalle, wie Bor, Silicium oder Phosphor, gut bestimmt werden. Daraus ergibt sich ein weiter Einsatzbereich in der Wasseranalytik. Ein wesentlicher Nachteil im Vergleich zur AAS sind jedoch die bedeutend höheren Anschaffungs- und Betriebskosten eines ICP-Gerätes.

## 3. CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN

### 3.1. Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie (IC) ist ein Verfahren der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC), die im Beitrag über organische Spurenanalytik behandelt wird. Die Besonderheiten der Ionenchromatographie werden im Folgenden beschrieben.

#### 3.1.1. Prinzip

Das Schema eines Ionenchromatographen am Beispiel einer Kationentrennung mit einem 2-Säulen-System zeigt Bild 3.1.:

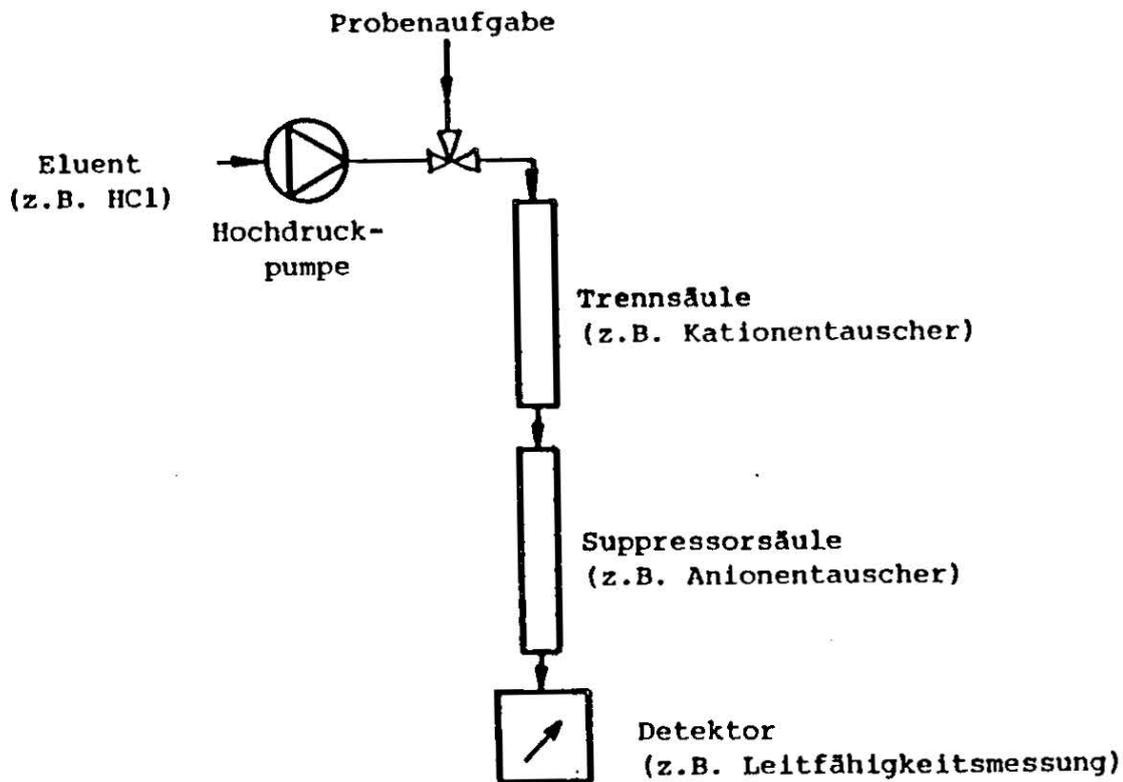


Bild 3.1: Schema eines Ionenchromatographen  
(Zwei-Säulen-System)

Die Kationen in der Probe werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Affinität zum Ionenaustauscherharz in der Trennsäule aufgetrennt. In der nachgeschalteten Suppressorsäule (z.B. ein Anionentauscher in der  $\text{OH}^-$ -Form) werden die Anionen durch Hydroxylionen ersetzt. Dabei entsteht aus dem Eluenten (z.B.  $0,01\text{n-HCl}$ ) schwach dissoziiertes Wasser mit sehr kleiner elektrischer Leitfähigkeit. Dadurch wird im Detektor eine empfindliche Messung der Leitfähigkeitsänderung durch die getrennten Kationen möglich. Für die Anionenanalytik wird als Trennsäule ein Anionentauscher, als Suppressorsäule ein Kationentauscher in der  $\text{H}^+$ -Form und meist ein Eluent mit Hydrogencarbonat- und Karbonationen verwendet. Die nach der Suppressorsäule aus den Elementen gebildete Kohlensäure hat ebenfalls eine relativ geringe Leitfähigkeit. Beim beschriebenen System muß die Suppressorsäule häufig regeneriert werden. Dieser Nachteil besteht bei Verwendung von Hohlfasermembran - Suppressoren nicht. Diese Membran wird im Gegenstromprinzip auf einer Seite von Eluenten, auf der anderen Seite z.B. von verdünnter Schwefelsäure (in der Anionenanalytik) durchströmt. Dabei laufen

ähnliche Reaktionen, wie an einem Ionenaustauscher- Suppressor ab. Neuerdings werden auch Einsäulensysteme in der IC eingesetzt. Durch Verwendung von Ionenaustauschern mit geringer Kapazität kann die Elution der Probe mit Pufferlösungen mit niedriger Leitfähigkeit (z.B.  $10^{-4}$  molare Lösungen von Kaliumhydrogenphthalat) erfolgen.

Zur Detektion der getrennten Ionen wurde bisher meist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit eingesetzt. Ein ebenfalls universell für verschiedene Ionen anwendbarer Detektor basiert auf der Messung des Brechungsindex. Er wird in der Ionenchromatographie jedoch seltener eingesetzt. Zunehmende Bedeutung erlangen auch die in der HPLC üblichen UV-Detektoren. Manche Ionen (z.B. Nitrat) können auf Grund ihrer UV-Absorption direkt nachgewiesen werden. Allgemein können UV-Detektoren in Verbindung mit UV-absorbierenden Eluenten (z.B. Kaliumhydrogenphthalat) zur indirekten Bestimmung von nicht absorbierenden Ionen verwendet werden. Treten solche Stoffe in die Detektorzelle, so wird eine verringerte Absorption als Signal gemessen.

### 3.1.2. Anwendungen

Die Ionenchromatographie wird in zunehmendem Maß zur Bestimmung von Anionen in Wässern aller Art eingesetzt (siehe z.B. RESCH et al., 1984). Die Bedeutung für die Analyse von Kationen ist geringer, da für diese Aufgaben meist atomspektrometrische Methoden günstiger sind. Die Nachweisgrenzen liegen für die meisten Ionen unter Konzentrationen von 1 mg/l. Vielfach lassen sie sich sogar nach Mengen von einigen  $\mu\text{g/l}$  bestimmen. So wurden z.B. in hochreinem Kesselspeisewasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 0,08 - 0,3  $\mu\text{S/cm}$  Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat) und Kationen (Natrium, Kalium und Ammonium) nach Anreicherung an einem Ionenaustauscher mittels Ionenchromatographie im Konzentrationsbereich unter 10  $\mu\text{g/l}$  bestimmt (EFFERTZ, et al., 1980).

### 3.2. Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie

Diese beiden Methoden haben für die Analyse von anorganischen Stoffen nur untergeordnete Bedeutung. Es wurden z.B. die Anwendung der Gas-

chromatographie zur Trennung von Schwermetallen (TAVLARIDIS et al., 1978) und die Bestimmung von Selen in Wässern mittels Dünnschichtchromatographie (FUNK, et al., 1980) beschrieben.

#### 4. ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN

##### 4.1. Potentiometrie

Bei dieser Methode wird die Spannung (das Potential) einer in die Probelösung tauchenden Elektrode als Meßsignal verwendet.

##### 4.1.1. Prinzip

Wenn ein Metalldraht (z.B. aus Silber) in eine Lösung eintaucht, die die entsprechenden Metallionen (z.B.  $\text{Ag}^+$ ) enthält, so bildet sich relativ zu einer geeigneten Bezugselektrode ein bestimmtes Potential aus. Dieses Potential kann mit einem hochohmigen Spannungsmeßgerät gemessen werden. Es hängt von der Konzentration der Metallionen in der Lösung ab und steigt im Idealfall für einwertige Kationen um etwa 59 mV bei Erhöhung ihrer Konzentration auf das zehnfache. Mit einem in die Probelösung eintauchenden Silberdraht kann daher die Silberionenkonzentration in dieser Lösung durch eine Spannungsmessung bestimmt werden. Der Silberdraht ist ein einfaches Beispiel einer ionensensitiven Elektrode.

Neben der direkten Messung des Elektrodenpotentials zur Konzentrationsbestimmung kann eine ionensensitive Elektrode auch als Indikator zur Endpunktsbestimmung bei Titrationsen verwendet werden. Dieses Verfahren wird als potentiometrische Titration bezeichnet.

##### 4.1.2. Einige Beispiele für ionensensitive Elektroden

Die oben beschriebene Silberelektrode wird häufig als Indikatorelektrode bei der Titration von Chloridionen mit Silbernitrat verwendet. Dabei entsteht ein schwer löslicher Niederschlag von Silberchlorid und es stellt sich je nach vorhandener Chloridkonzentration  $C_{\text{Cl}^-}$  eine dem Löslichkeitsprodukt L entsprechende Silberkonzentration  $C_{\text{Ag}^+}$  ein:

$$L = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} \quad (4.1)$$

Gleichung (4.1) besagt, daß bei Vorliegen eines Bodenkörpers in einer Lösung das Produkt der Ionen, aus denen der Bodenkörper entsteht, konstant ist. Aus dieser Beziehung ergibt sich weiter, daß eine Silberelektrode auch zur direkten Messung von Chloridionen verwendet werden kann, wenn die Lösung mit Silberchlorid gesättigt wird.

Eine weitere Anwendung von Gleichung (4.1) ist die Konstruktion von Bezugselektroden, die ein möglichst konstantes Potential liefern sollen. Solche Elektroden bestehen oft aus einem Metall, einem schwerlöslichen Salz dieses Metalls und einem Elektrolyten, der das entsprechende Anion in konstanter Konzentration enthält. Beispiele für solche Bezugselektroden sind die Silber/Silberchloridelektrode und die Kalomelektrode. Diese enthält Quecksilber, Kalomel (Quecksilber(I)chlorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) und als Elektrolyt eine konzentrierte Lösung von Kaliumchlorid.

Die in der Wasseranalytik am häufigsten angewendete ionensensitive Elektrode ist die Glaselektrode zur pH-Wert-Bestimmung. Eine in die zu messende Lösung eintauchende dünne Membran aus einem Spezialglas bindet an der Oberfläche ähnlich einem Kationentauscher Wasserstoffionen (Protonen). Dabei entsteht an der Grenzfläche ein Potential, das von der Protonenkonzentration in der Lösung abhängt. Die meisten heute benutzten pH-Elektroden sind als Einstabmeßketten ausgeführt, bei denen die eigentliche Glaselektrode und die Bezugselektrode in einem einzigen Glaskörper zusammengebaut sind.

Im Aufbau einer Glaselektrode ähnlich ist die Fluoridelektrode. An die Stelle der Glasmembran tritt ein Lanthanfluorid-Einkristall. Diese Elektrode weist eine sehr gute Selektivität für Fluoridionen auf. Der erfaßbare Konzentrationsbereich reicht von 1 bis  $10^{-6}$  mol/l, sodaß auch geringe Spuren an Fluorid noch gemessen werden können. Da die meisten anderen Methoden der Fluoridbestimmung vergleichsweise aufwendig sind, hat die Fluoridelektrode in der Wasseranalytik weite Verbreitung gefunden.

Für eine Vielzahl von weiteren Anionen und Kationen sind ebenfalls ionensensitive Elektroden erhältlich. Die meisten von ihnen sind allerdings für Störungen relativ anfällig, und es ist häufig nicht ganz einfach, mit ihnen zuverlässige Meßwerte zu erhalten (vgl. SLEVOGT, 1974).

#### 4.2. Polarographie

Die Polarographie ist eine Analysenmethode, die auf der Auswertung von Strom-Spannungskurven beruht, die meist mittels Quecksilber-Tropfelektroden gemessen werden.

##### 4.2.1. Prinzip

Die prinzipielle Meßanordnung zeigt Bild 4.1.

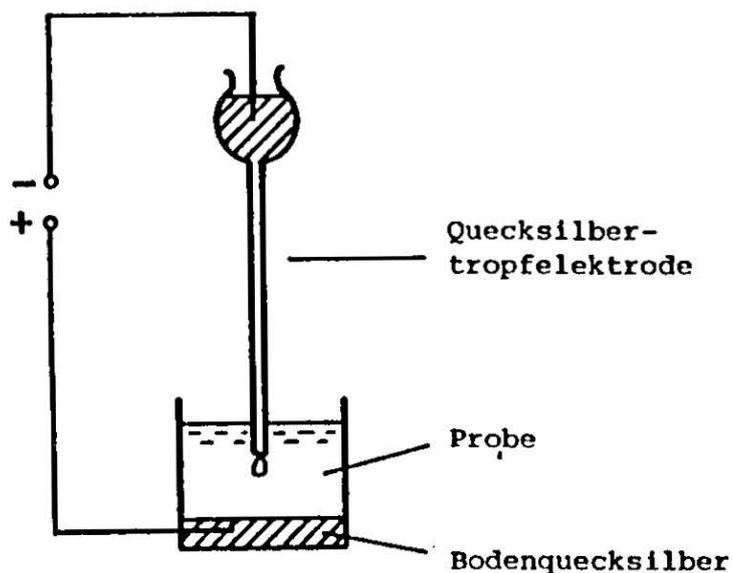


Bild 4.1: Prinzipielle polarographische Meßanordnung

Zwischen einer Arbeits- und einer Bezugselektrode, die beide in die Probelösung eintauchen, wird eine variable Spannung angelegt. Die Arbeitselektrode besteht aus einer dickwandigen Kapillare, aus der langsam Quecksilbertropfen austreten (ein Tropfen in ca. 3 - 5 s). Die Bezugselektrode ist im einfachsten Fall das Quecksilber am Boden des Analysengefäßes. Der Analysenlösung, die die zu bestimmenden Metallionen enthält, wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein geeignetes Salz (z.B. Alkalichlorid) zugesetzt.

Wenn die Spannung zwischen Tropfelektrode und Bezugselektrode langsam gesteigert wird, beginnt bei einem bestimmten Potential, ähnlich wie bei einer Elektrolyse, die Abscheidung der Ionen des edelsten Metalles in der Lösung. Durch die Entladung der Ionen ergibt sich ein starker Anstieg der Stromstärke. Durch die Abscheidung verarmt die Lösung in Elektrodennähe an diesen Ionen. Der Strom steigt daher nur solange an, bis sich Abscheidung und Nachlieferung der Ionen durch Diffusion die Waage halten. Es ergibt sich in der Strom-Spannungskurve eine Stufe (siehe Bild 4.2).

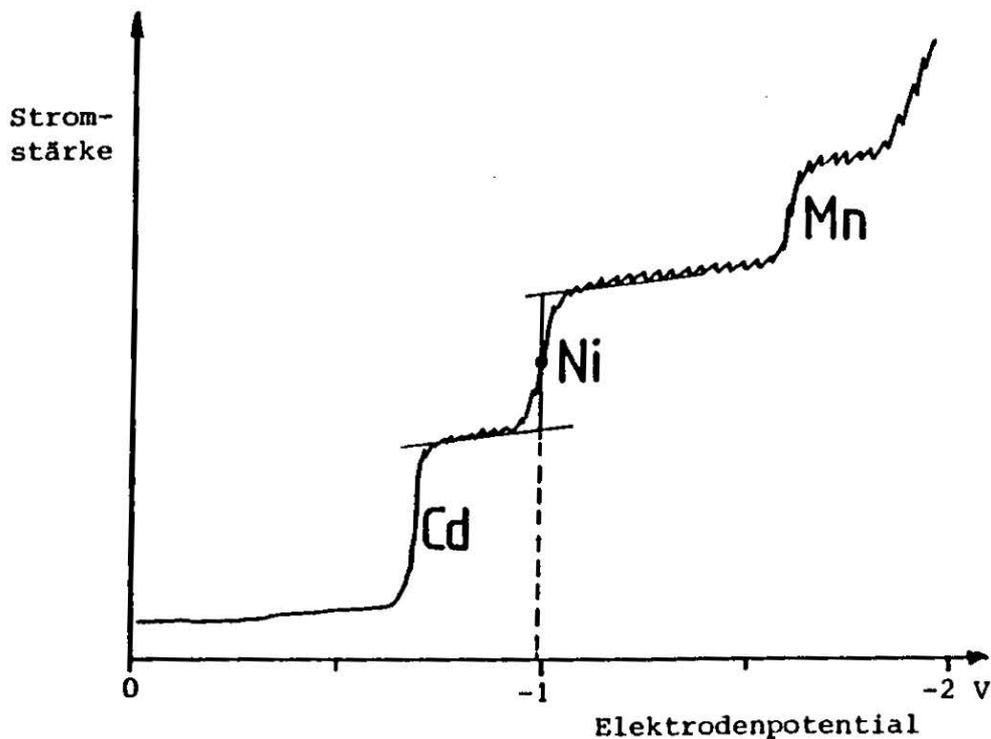


Bild 4.2: Polarogramm bei Anwesenheit von 3 Metallionen

Da die Diffusionsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist, ist die Stufenhöhe eine Funktion der Konzentration (quantitative Information). Das Elektrodenpotential in halber Höhe einer Stufe ("Halbstufenpotential") hängt von der Art der abgeschiedenen Ionen ab (qualitative Information). Bei weiterer Steigerung der Spannung tritt ein starker Anstieg des Stromes erst wieder auf, wenn eine weitere Ionensorte abgeschieden wird.

#### 4.2.2. Weitere polarographische Methoden

Neben der beschriebenen klassischen Gleichstrom-Polarographie (siehe z.B. STACKELBERG, 1960) gibt es einige Varianten und Abarten. So kann man geringe Metallspuren am hängenden (nicht abtropfenden) Quecksilbertropfen zunächst elektrolytisch abscheiden und damit anreichern. Nach Umpolen des Stromes wird dann der Auflösenvorgang polarographisch gemessen. Diese Methode wird als inverse Voltametrie bezeichnet. Bei anderen Verfahren wird der angelegten Gleichspannung eine Wechselspannung überlagert und der Wechselstromanteil gemessen (Wechselstrom-, Square-Wave-, Oszillographische Polarographie etc.).

#### 4.2.3. Anwendungen

Die Polarographie kann zur Bestimmung der meisten Metallkationen, sowie einiger Anionen eingesetzt werden. Auch oxidierbare oder reduzierbare Verbindungen und oberflächenaktive Stoffe (Tenside) können gemessen werden. Die Nachweisgrenzen liegen für die Gleichstrompolarographie bei Konzentrationen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  mol/l. Die Inversvoltametrie ist eine extrem empfindliche Methode der Spurenanalyse, mit der noch Konzentrationen von  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  mol/l nachgewiesen werden können. Auch mit der Square-Wave-Polarographie können noch kleinste Spuren von  $10^{-7}$  mol/l bestimmt werden.

### 5. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde versucht, einen Überblick über die derzeit am meisten in der Wasseranalytik angewendeten Untersuchungsverfahren zur Spurenbestimmung zu geben. Neben der klassischen Photometrie und bereits gut eingeführten Verfahren, wie Atomabsorptionsspektrometrie, Polarographie oder potentiometrischen Messungen mit ionensensitiven Elektroden haben in der letzten Zeit vor allem die Atomemissionsspektrometrie mit Plasmaanregung und die Ionenchromatographie Bedeutung erlangt. Ein Überblick über Vor- und Nachteile dieser Methoden gibt Tabelle 5.1.

	Photo- metrie	AAS	ICP-AES	IC	Polaro- graphie	Potentio- metrie
Selektivität	gering	sehr gut	sehr gut	gut	gut	gering
Reproduzier- barkeit	mittel	gut	gut	gut	gut	mittel
Nachweisgrenze (mol/l)	$10^{-5}$ - $10^{-8}$	$10^{-6}$ - $10^{-9}$	$10^{-6}$ - $10^{-7}$	$10^{-5}$ - $10^{-7}$	$10^{-5}$ - $10^{-9}$	$10^{-6}$
Gerätekosten	gering	mittel	hoch	mittel	gering/ mittel	gering
Simultanbe- stimmungen	nein	nein	ja	ja	ja	nein
automatisierbar	schlecht	gut	gut	gut	schlecht	schlecht

Tabelle 5.1.: Gegenüberstellung der besprochenen Analysenverfahren

Die althergebrachten arbeitsaufwendigen naßchemischen Analyseverfahren werden immer mehr von nach physikalischen Prinzipien arbeitenden Analysenautomaten verdrängt. Solche Geräte liefern oft sehr rasch sehr viele Meßdaten. Umso wichtiger ist die kritische Beurteilung dieser Daten und das Wissen um mögliche Fehlerquellen und Störungen.

## 6. LITERATURHINWEISE

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verlag Chemie, 12. Lieferung 1983

Effertz P., Fichte W., Mohr G.: Bestimmung von Kationen und Anionen in Kraftwerkswässern durch Ionenchromatographie. Vom Wasser 55 (1980), 191

Fritz I.S., Gjerde D.T., Pohlandt C.: Ion chromatography; Chromatographic Methods, Hüthig Verlag, 1982

Funk W., Vogt H., Dammann V., Weyh C.: Dünnschichtchromatographische Selenbestimmung. Vom Wasser 55 (1980), 217

Huber L.: ICP-AES, ein neues Verfahren zur Multielementbestimmung in Wasser, Abwasser und Schlämmen, Vom Wasser 58 (1982), 173

Resch G., Grünschläger E.: Die Ionenchromatographie - ein analytisches Verfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser. Vom Wasser 62 (1984), 207

Slevogt K., Seelos E., Schraidt W.: Ionenselektive Elektroden und deren Erprobung zur kontinuierlichen Konzentrationsbestimmung in Trink- und Abwasser. Vom Wasser 42 (1974), 1

Stackelberg M.: Polarographische Arbeitsmethoden, Walter de Gruyter, 1960

Tavlaridis A., Neeb R.: Gaschromatographische Elementanalyse über Di(trifluoräthyl)dithiocarbamatochelate. Fresenius Z. Anal. Chem. 292 (1978), 135

Welz B.: Atomabsorptionsspektrometrie. Verlag Chemie, 1983

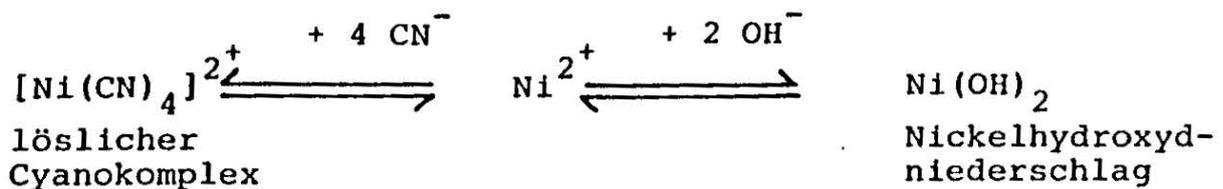
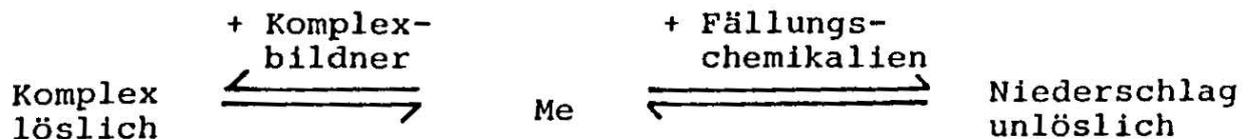
ROTTER Heinz, Dr.  
BVFA - Arsenal  
1030 Wien, Franz Grill Straße 9

FÄLLUNGS- UND KOMPLEXBILDUNGSREAKTIONEN  
IN DER WASSERCHEMIE

F. Plahl-Wabnegg

1. EINLEITUNG

Sowohl die Fällung - wie die Komplexbildung - sind chemische Reaktionen die bestimmten Gesetzmäßigkeiten gehorchen (Massenwirkungsgesetz). Wenn ein Ion (meist ein Metallion) beide Reaktionen eingehen kann, so entsteht eine Konkurrenzsituation zwischen den beiden Reaktionen.



Welche der beiden Reaktionen stattfindet hängt von der Lage der Gleichgewichte (Stabilität des Komplexes und Löslichkeit des Niederschlages) ab.

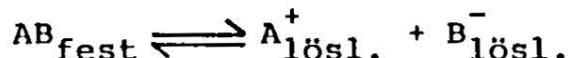
In der Wasserchemie kann es in folgenden Fällen zu dieser Konkurrenzsituation zwischen Komplexbildung und Fällung kommen:

- In Oberflächenwässern, die höhere Gehalte an Huminstoffen (pflanzliche Abbauprodukte mit komplexbildenden Eigenschaften) enthalten, oder die durch Komplexbildner aus Abwässern belastet sind, kann es zu Rücklösevorgängen von bereits im Sediment festgelegten Metallen kommen (Remobilisierung).
- In der Abwasserreinigung, wenn Komplexbildner im Abwasser

die Entfernung von Schwermetallen durch Fällung erschweren oder verhindern.

## 2. FÄLLUNGSREAKTIONEN

Von Fällung spricht man, wenn eine in Lösung befindliche Substanz durch Zugabe einer zweiten (Fällungsmittel) in eine (weitgehend) unlösliche Verbindung übergeführt wird. Die Fällung ist keine irreversible Reaktion, sondern aus dem gebildeten Niederschlag treten ständig Ionen in die Lösung über und aus der Lösung werden Ionen vom Niederschlag eingefangen. Dies läßt sich für einfach geladene Ionen durch folgende allgemeine Reaktionsgleichung beschreiben:



Im Gleichgewicht (Hin- und Rückreaktion verlaufen gleich schnell) gilt das Massenwirkungsgesetz.

$$\frac{[A^{+}] \cdot [B^{-}]}{[AB]} = \text{konstant}$$

Für eine schwerlösliche Verbindung (AB) kann die Konzentration (eigentlich Aktivität) von AB ebenfalls als konstant angenommen werden. Damit vereinfacht sich die Gleichung zu

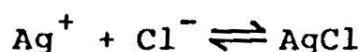
$$[A^{+}] \cdot [B^{-}] = \text{konstant}$$

Diese Konstante wird als Löslichkeitsprodukt (L) bezeichnet. Für viele schwerlösliche Substanzen sind die Löslichkeitsprodukte in Handbüchern (z.B. Taschenbuch für Chemiker und Physiker, J. DANS und E. LAX, 1943) tabelliert. Je geringer das Löslichkeitsprodukt, desto unlöslicher ist eine

Verbindung. Oft sind auch die Löslichkeiten einer Verbindung in g/l angegeben (z.B. Chemikerkalender). Ein Beispiel soll zeigen, wie diese beiden Angaben (Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt) ineinander umgerechnet werden können.

Beispiel:

Das Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid (AgCl) beträgt  $10^{-10}$ . Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet



und das Löslichkeitsprodukt

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L = 10^{-10}$$

Für die gesättigte Lösung gilt, daß die Konzentrationen an Silber- und Chloridionen gleich groß ist:

$[\text{Ag}] = [\text{Cl}] = 10^{-5}$  mol/l. Mit Hilfe des Molekulargewichtes (für Ag 108) errechnet sich  $10^{-5}$  mol/l x 108 g/mol = 0,00108 g/l oder 1,08 mg/l.

Erhöht man die Chloridionenkonzentration über den Wert  $10^{-5}$  mol/l, so muß - damit das Löslichkeitsprodukt erfüllt bleibt - die Silberionenkonzentration sinken. Es fällt Silberchlorid aus. Wie groß der Überschuß an Chloridionen sein muß, um eine bestimmte Silberkonzentration zu erreichen (die Einleiterrichtlinien sehen 0,1 mg/l vor), läßt sich wieder aus dem Löslichkeitsprodukt errechnen.

$$\frac{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}{108 \text{ g/mol}} = 0,9 \cdot 10^{-6} \approx 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{10^{-6}} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Die Chloridionenkonzentration muß also mindestens  $10^{-4}$  mol/l sein, um eine ausreichende Ausfällung von Silber zu erreichen. In der Praxis wird man den Überschuß an Fällungsmittel etwas höher wählen, weil die genannten Gleichgewichte nur für reine Lösungen und große Verdünnungen gelten. Andere Wasserinhaltsstoffe (besonders höhere Salzkonzentrationen) können die aktuellen Konzentrationen (Aktivitäten) der beteiligten Ionen verändern.

Für die erfolgreiche Fällung müssen neben den chemischen Reaktionen auch physikalische Vorgänge berücksichtigt werden. Damit ein Fällungsprodukt auch abgetrennt werden kann, muß es eine gewisse Teilchengröße besitzen. Die Eigenschaften der Niederschläge sind sowohl durch das Fällungsmittel wie durch die Fällungsbedingungen bestimmt. Z.B. zeigen Metallsulfidniederschläge im allgemeinen schlechtere Absetzeigenschaften als Metallhydroxide. Eine rasch durchgeführte Fällung führt zum Entstehen vieler kleiner Teilchen die sich schlecht absetzen. Bei einer langsam durchgeführten Fällung hingegen können sich die Teilchen aneinander anlagern und damit besser sedimentierbare Niederschläge bilden. Weiters sei noch auf die Möglichkeit der Mitfällung von feineren Niederschlägen mit Substanzen die von sich aus gut absetzbare Niederschläge bilden (z.B. Eisen- und Aluminiumhydroxide) und die Verwendung von organischen Flockungshilfsmittel hingewiesen.

Im Bereich der Wasserchemie kommen insbesondere folgende Fällungsverfahren zum Einsatz:

- Die Fällung von Phosphor als Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung.
- Die Fällung von Metallen aus Trinkwasser (Eisen und Mangan) oder aus Abwasser (Schwermetalle).

### 2.1 Die Phosphorfällung

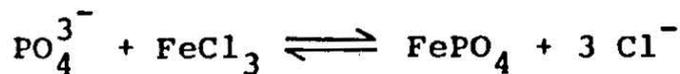
Phosphate sind sowohl im häuslichen Abwasser wie auch in manchen Industrieabwässern enthalten. Ihre Entfernung wird üblicherweise auf der Kläranlage durchgeführt. Neben biologischen Verfahren zur Phosphorelimination werden chemische Verfahren entweder gleichzeitig mit der Abwasserreinigung (Simultanfällung) oder als getrennte Verfahren (Vor- und Nachfällung) durchgeführt. Als Fällungsmittel für Phosphor kommen Kalk oder 3-wertige Metalle (normalerweise Eisen oder Aluminium) in Frage. Phosphate bilden mit Kalk schwerlösliche Phosphate der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3 \cdot (\text{PO}_4)_2$ . Für eine ausreichende Phosphorfällung ist ein pH-Wert von 11 - 12 notwendig. Die Kalkfällung wird daher meist nur als Vorfällung durchgeführt.

Die Fällung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen kann dagegen im Neutralbereich durchgeführt werden. Diese beiden Metalle bilden selbst schwerlösliche Hydroxide, die mit Phosphor zu basischen Hydroxiden der allgemeinen Zusammensetzung  $x\text{MePO}_4 \cdot y\text{Me}(\text{OH})_3$  reagieren. Der Hydroxidanteil dieser Fällungsprodukte ist umso höher, je höher der pH-Wert ist. Um den Verbrauch an Fällmittel gering zu halten, sollte daher der Fällungs-pH-Wert nicht zu hoch gewählt werden. Die verwendeten Eisen- oder Aluminiumsalze sind meist Abfälle aus Industriebetrieben, ihre Auswahl richtet sich daher meist nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Während Aluminiumsalze immer 3-wertiges Aluminium enthalten, gelangen beim Eisen auch 2-wertige Eisensalze (meist Eisensulfat  $\text{FeSO}_4$ ) zum Einsatz. Mit 2-wertigem Eisen bilden sich keine schwerlöslichen Phosphate, daher muß es in der Kläranlage vor der Fällung zu 3-wertigem Eisen aufoxidiert werden. Diese Oxidation erfolgt zweckmäßig direkt mit dem Sauerstoff im Belebungsbecken (Simultanfällung).

Beispiel für die Berechnung der erforderlichen Fällmittelmenge:

Abwassermenge	2000 m <sup>3</sup> /d
Phosphorkonzentration	15 mg P/l
Fällmittel	FeCl <sub>3</sub> (Eisenchlorid)

Reaktionsgleichung für die Fällung



Molekulargewicht von Phosphor 31

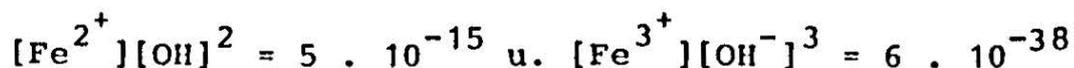
Molekulargewicht von Eisenchlorid 161

Aus der Abwassermenge und der Phosphorkonzentration errechnet sich eine Phosphorfracht von 30 kg P/d. Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich, daß für die Fällung von 31 kg Phosphor 161 kg Eisen-III-chlorid erforderlich sind. Für 30 kg P/d sind daher 156 kg FeCl<sub>3</sub>/d notwendig. Um eine möglichst vollständige Fällung zu erhalten, wird etwa das 1,5-fache des theoretischen Wertes (d.s. 234 kg) verwendet.

## 2.2 Die Fällung von Metallen

### 2.2.1 Anwendungsbeispiel bei Trinkwasser

Im Trinkwasser kommen die meisten Metalle nicht oder nur in äußerst geringen Mengen vor. Ein Beispiel für die Anwendung einer Fällungsreaktion auf Trinkwasser ist die Enteisung. Je nach seiner Herkunft können im Trinkwasser Eisenkonzentrationen auftreten, die eine Fällung notwendig machen. Sowohl 2-wertiges wie 3-wertiges Eisen bildet schwerlösliche Hydroxide. Die entsprechenden Löslichkeitsprodukte lauten



Daraus lassen sich die pH-Werte bei denen eine ausreichende Fällung (Fe-konz. <0,1 mg/l) erzielt werden kann, errechnen.

Das Molekulargewicht von Eisen = 55,8

0,1 mg Eisen sind daher  $1,8 \cdot 10^{-6}$  mol.

Durch Umformen der Gleichungen ergibt sich für 2-wertiges Eisen

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-15}}{1,8 \cdot 10^{-6}}} = 5,3 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,3}$$

und die dazu korrespondierende  $[\text{H}^+]$  Konzentration mit  $10^{-9,7}$ . Der erforderliche pH-Wert für die Fällung wäre daher 9,7.

Für 3-wertiges Eisen ergibt sich analog

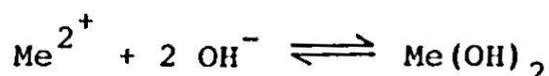
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-38}}{1,8 \cdot 10^{-6}}} = 3,2 \cdot 10^{-11} = 10^{-10,5}$$

und der entsprechende pH-Wert zu 3,5.

Für die Fällung von 3-wertigem Eisen reicht daher der natürliche pH-Wert von Trinkwasser vollkommen aus. Es genügt das 2-wertige Eisen durch Belüftung zum 3-wertigen zu oxidieren, um es ohne Chemikalienzugabe auszufällen.

### 2.2.2 Anwendungsbeispiele bei Abwasser

Abwässer aus der metallverarbeitenden Industrie sowie aus einigen anderen Industriezweigen können gelöste Metalle enthalten. Die Fällung von Metallen erfolgt meist vor der Einleitung ins Kanalnetz in Entgiftungsanlagen. Die Fällung wird fast ausschließlich mit alkalischen Fällmitteln wie Natronlauge, Kalk oder Soda durchgeführt. Die Metalle fallen dabei als schwerlösliche Hydroxide, in manchen Fällen auch als Karbonate. Für 2-wertige Metalle läßt sich die Reaktionsgleichung zu



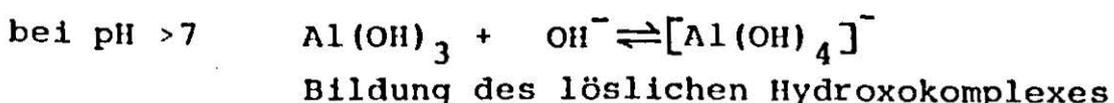
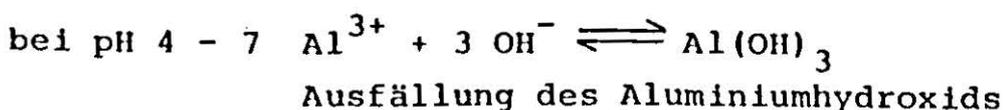
anschreiben. Um die Reaktion so weit nach rechts zu verschieben, daß das Löslichkeitsprodukt ( $[Me^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = L = \text{konst}$ ) überschritten wird, bedarf es bei verschiedenen Metallen verschiedener Mengen an Hydroxidionen ( $OH^-$ ). Die Hydroxidionenkonzentration läßt sich direkt über den pH-Wert steuern (es gilt  $[OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14}$ ). Die Metalle fallen entsprechend ihren Löslichkeitsprodukten bei verschiedenen pH-Werten aus. In Tabelle 2 sind die Löslichkeitsprodukte und die Fällungs-pH-Werte für häufig vorkommende Metallhydroxide zusammengestellt:

Metall	pH-Wert		Löslichkeitsprodukt
	Fällungsbeginn	Quantitative Fällung	
Kupfer	5,8	7,5	$2 \cdot 10^{-19}$
Zink	7,6	8,5	$4 \cdot 10^{-17}$
Nickel	7,8	9,3	$5,8 \cdot 10^{-15}$
Cadmium	9,1	10	$1,3 \cdot 10^{-14}$
Blei	6,5	>10	ca. $10^{-13}$
Eisen	2,8	>3,5	$8,7 \cdot 10^{-38}$
Aluminium	4,3	5,0	$2 \cdot 10^{-32}$
Chrom	5,8	7,0	$3 \cdot 10^{-28}$

Tabelle 1: Fällungs-pH-Werte und Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden (nach HARTINGER 1976)

Wird die Hydroxidionenkonzentration zu groß, dann können einige Metalle mit  $OH^-$ -Ionen Komplexe bilden.

Mit Aluminium z.B. laufen bei Zugabe von Hydroxidionen folgende Reaktionen ab:



Bei der Fällung von Zink und Chrom finden analoge Reaktionen mit Hydroxidionen statt. (Allerdings bei höheren pH-Werten.) Die bereits gebildeten Niederschläge lösen sich zu Hydroxokomplexen.

Neutralisiert man eine saure Lösung die z.B. Eisen, Nickel oder Aluminium enthält, so erhält man die in Abbildung 1 gezeigten Neutralisationskurven.

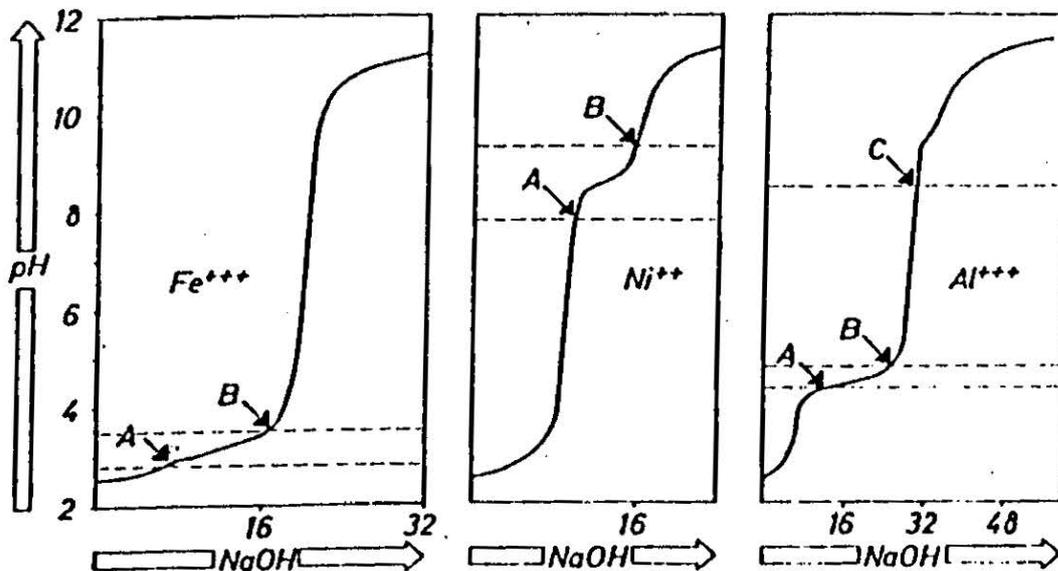


Abb. 1: Neutralisation von sauren Lösungen, die Eisen, Nickel oder Aluminium enthalten mit Natronlauge (nach HARTINGER 1976)

Die zugegebene Natronlauge wird zunächst für die Neutralisation von freier Säure verbraucht, danach steigt der pH-Wert rasch an bis beim Punkt A (dort wird das Löslichkeitsprodukt überschritten) Metallhydroxid unter Verbrauch von OH<sup>-</sup>-Ionen auszufallen beginnt. Ist die Fällung abgeschlossen (Punkt B), so steigt der pH-Wert wieder rasch an. Bei Metallen die lösliche Komplexe bilden, werden durch die Komplexbildung wieder Hydroxidionen verbraucht (ab Punkt C). Die Kurve wird daher wieder flacher. Für jedes interessierende Metall läßt sich eine derartige Neutralisationskurve ermitteln. In Abbildung 2 sind die so erhaltenen pH-Bereiche

für die Ausfällung einiger Metalle aufgetragen.

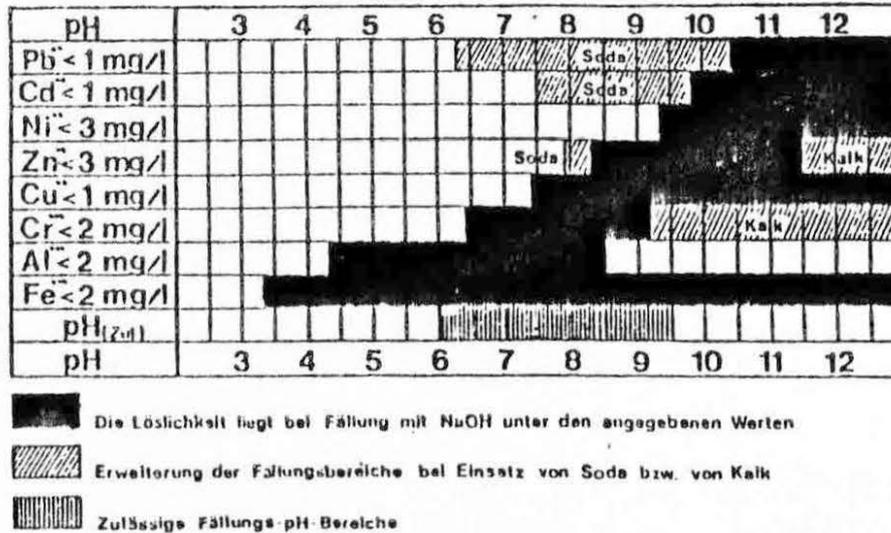


Abb. 2: Fällungs-pH-Bereiche der wichtigsten Metalle (nach HARTINGER 1976)

Aus dieser Abbildung könnte man annehmen, daß eine gleichzeitige Fällung aller angegebenen Metalle nicht möglich ist. In der Praxis erhält man jedoch bessere Ergebnisse. Fällt man z.B. Ni, Cd oder Zn in Gegenwart von Chrom mit Natronlauge, so fallen die genannten Metalle bereits vor Erreichen ihrer Fällungs-pH-Werte aus.

Ein derartiges Verhalten läßt sich im wesentlichen auf 3 Ursachen zurückführen:

- Bildung von Verbindungen (besonders zwischen 2- und 3-wertigen Metallen)
- Bildung von Mischkristallen
- Adsorption der erst bei höheren pH-Werten fällbaren Metallionen an Niederschläge, die sich bei tieferen pH-Werten bilden.

Wie in Abbildung 2 ersichtlich, läßt sich eine Erweiterung des Fällungs-pH-Bereiches bei manchen Metallen durch Einsatz von Kalk (CaO) oder Soda (NaHCO<sub>3</sub>) erzielen. Soda bildet

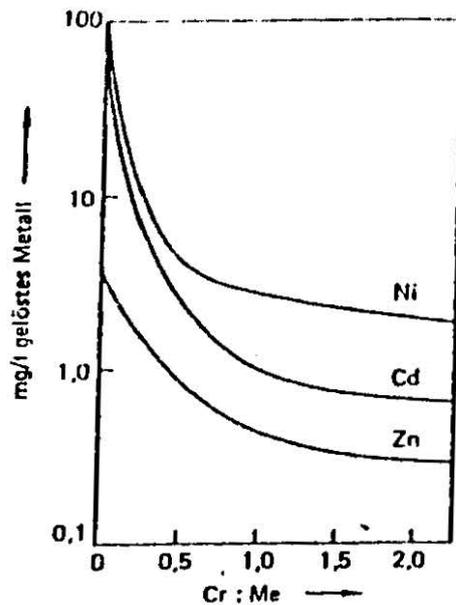


Abb. 3: Löslichkeit von Cadmium, Zink und Nickel bei Fällung aus Lösungen die Chrom enthalten pH = 8,5, Fällmittel: NaOH (nach HARTINGER 1976)

mit den Metallen Cadmium, Blei und Zink schwer lösliche Karbonate, während Kalk mit den Hydroxokomplexen von Zink und Chrom schwer lösliche Calciumverbindungen bildet.

Es gibt aber auch Einflüsse, die sich negativ auf die Ausfällung der Metalle auswirken. Diese sind häufig:

- Hohe Salzkonzentrationen, die die aktuellen Konzentrationen (Aktivitäten) der Ionen verändern.
- Bildung von Zwischenprodukten (basische Hydroxide), die erst nach einiger Zeit in die endgültigen Fällungsprodukte übergehen (Alterung). Dabei werden wieder Hydroxidionen verbraucht, der pH-Wert steigt an, und Metalle deren Fällungs-pH-Wert unterschritten wird, können wieder in Lösung gehen.
- Komplexbildungsreaktionen sowohl mit bereits im Abwasser enthaltenen Substanzen wie auch mit den Fällungsmitteln (Hydroxokomplexe)

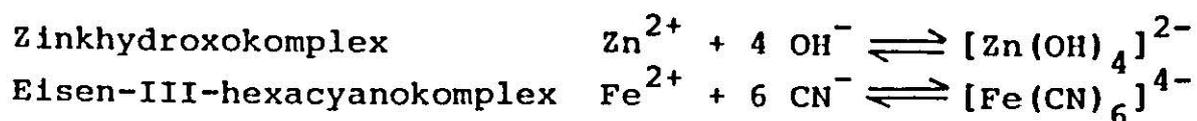
### 3. KOMPLEXBILDUNGSREAKTIONEN

Eine Komplexverbindung ist eine Verbindung zwischen einem zentralen Ion (Zentralatom) und um dieses herum angeordneten Ionen oder neutralen Molekülen, den Liganden. Die Bindung zwischen Zentralatom und Liganden wird als koordinative Bindung bezeichnet. Die Liganden sind der eigentliche Komplexbildner, sie umgeben das Zentralatom in einer Weise, daß dessen ursprüngliche chemische Eigenschaften nicht mehr oder nur mehr teilweise vorhanden sind. Man spricht daher auch von einer Maskierung des Zentralatoms.

Sind die Liganden neutrale Moleküle, so bleibt die Ladung des Zentralatoms erhalten, z.B. beim Kupfertetraminkomplex:

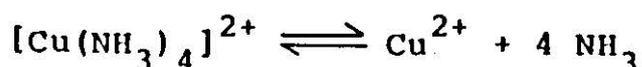


Sind die Liganden Ionen, so ergibt sich die Ladung des gebildeten Komplexes aus der Summe der Ladungen von Zentralatom und Liganden z.B.



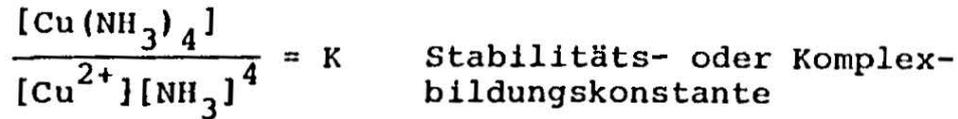
Die Ladung solcher Komplexe wird durch Gegenionen kompensiert. Komplex- und Gegenionen sind in der Regel stark dissoziiert. Sie sind daher auch gut wasserlöslich.

Aber auch das Komplexion selbst unterliegt einer Dissoziation (Sekundärdissoziation) in das Zentralion und in die Liganden. Z.B.:



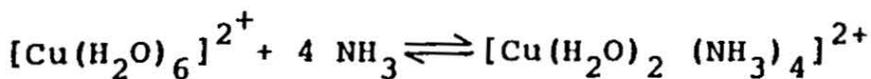
Die Stabilität bzw. das Ausmaß der Dissoziation wird durch die Stabilitätskonstante (Gleichgewichtskonstante für die

Bildung des Komplexes) angegeben, z.B. für den Kupfertetraminkomplex



Tatsächlich verläuft aber die Bildung und die Dissoziation eines Komplexes nicht wie in der Gleichung angegeben in einem Schritt sondern - in Abhängigkeit von der Konzentration der Liganden - stufenweise.

In Wasser sind gelöste Metalle nämlich hydratisiert, d.h. umgeben von Wassermolekülen. Dieser Zustand kann an sich auch schon als ein Komplex (Aquokomplex) angesehen werden. Die Aquokomplexe sind nicht sehr stabil und daher können die Wassermoleküle leicht gegen stärkere Liganden ausgetauscht werden. Die vollständige Reaktionsgleichung für die Bildung des Kupfertetraminkomplexes lautet daher

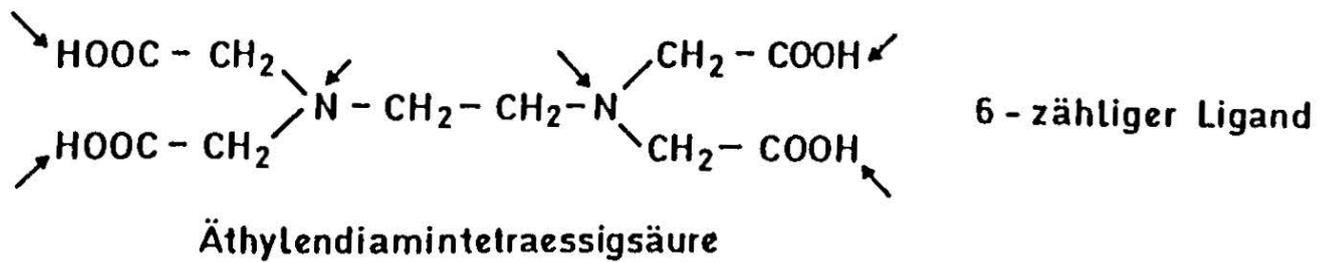


Den Austausch der Liganden bezeichnet man als Umkomplexierung.

Sind die Liganden wie beim Kupfertetraminkomplex jeweils an einer Stelle an das Zentralatom gebunden, so nennt man die Liganden einzhlig. Die Anordnung der Liganden um das Zentralatom ist wegen deren gegenseitiger Abstoßung meist symmetrisch. In Abbildung 4 sind einige häufig vorkommende Koordinationen bei Metallkomplexen mit einzhligen Liganden dargestellt.

In den Abwässern der metallverarbeitenden Industrie sind an einzhligen Liganden vor allem Cyanid ( $\text{CN}^-$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) von Bedeutung.





Ein mehrzähliger Ligand kann entweder verschiedene Zentralatome miteinander verbinden (es entstehen mehrkernige Komplexe) oder der Ligand besetzt an ein und demselben Zentralatom mehrere Koordinationsstellen. Dabei entstehen besonders stabile Komplexe, sogenannte Chelatkomplexe.

Tabelle 2 zeigt die Stabilitätskonstanten für einige Kupferkomplexe mit ein- und mehrzähligen Liganden.

Ligand	Zähligkeit	Stabilitätskonstante
$\text{CN}^-$	1	$10^{22}$
$\text{NH}_3$	1	$7,7 \cdot 10^{12}$
Äthylendiamin	2	$8,9 \cdot 10^{20}$
Nitrilotriessigsäure	4	$1 \cdot 10^{13}$
EDTA	6	$6,3 \cdot 10^{18}$

Tab. 2: Stabilitätskonstanten für einige Kupferkomplexverbindungen

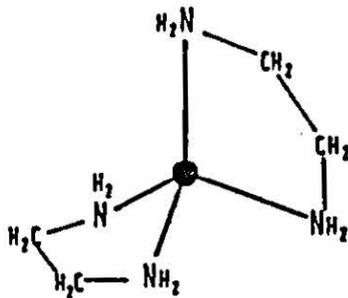
Normalerweise ist die Stabilität von Chelatkomplexen größer als die von Komplexen mit einzähligen Liganden. Die Cyano-komplexe mit ihren besonders hohen Stabilitätskonstanten sind eine Ausnahme.

Voraussetzung, daß ein Chelatkomplex entstehen kann ist, daß der Ligand unter Einbeziehung des Zentralatoms einen

Ring bilden kann. Solche Ringstrukturen sind meist nur dann ohne Spannung möglich, wenn sie mindestens fünfgliedrig sind.

Beispiele:

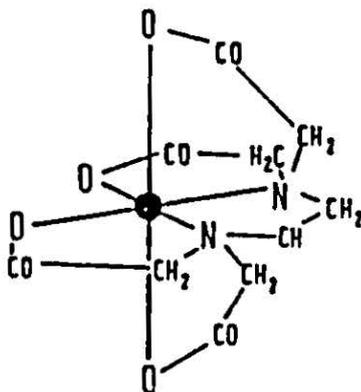
Komplexverbindung mit Kupfer als Zentralatom und Äthyldiamin als Ligand



4er - Koordination

2 Moleküle Äthyldiamin (2-zähliger Ligand) bilden mit dem Zentralatom zwei 5-gliedrige Ringe.

Komplexverbindung mit Nickel, Chrom oder Eisen als Zentralatom mit Äthyldiamintetraessigsäure (EDTA).



6er - Koordination

1 Molekül Äthyldiamintetraessigsäure (6-zähliger Ligand) bildet mit dem Zentralatom fünf 5-gliedrige Ringe.

In Tabelle 3 sind einige Stabilitätskonstanten für Amino-komplexe (einzählige Liganden) und für Äthyldiamin (zweizählige Liganden) einander gegenübergestellt.

Metallion	Stabilitätskonstante	
	Aminokomplex	Äthylendiaminkomplex
$\text{Cd}^{2+}$	$8,32 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{12}$
$\text{Ni}^{2+}$	$3,09 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^{19}$
$\text{Zn}^{2+}$	$1,5 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{14}$
$\text{Cu}^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{12}$	$8,9 \cdot 10^{20}$

Tab. 3: Stabilitätskonstanten für einige Amino- und Diaminkomplexe (nach HARTINGER 1976)

Obwohl die koordinative Bindung (Bindung zwischen Ligand und Zentralatom) in beiden Fällen die gleiche ist, nämlich  $\text{Me} + \text{N}$  ist die Stabilität des Komplexes mit dem 2-zähligen Liganden wesentlich größer als die mit dem einzähligen. Der Grund ist, daß die 2 Bildungsstellen am Zentralatom die Beweglichkeit des Liganden stark einschränken.

### 3.1 Möglichkeiten zur Behandlung von Abwässern, die Metallkomplexverbindungen enthalten

Metallkomplexverbindungen kommen vor allem im Abwasser der metallverarbeitenden Industrie vor. Die Behandlung solcher Abwässer erfolgt am besten im Betrieb. Es gibt keine allgemein nutzbaren Verfahren für die Behandlung solcher Abwässer. Einige prinzipielle Möglichkeiten sollen jedoch hier behandelt werden.

Die technisch am häufigsten verwendete Methode zur Entfernung von Schwermetallen ist die Fällung. In Anwesenheit von Komplexbildnern gelingt eine Fällung nur dann, wenn das Löslichkeitsprodukt für die schwer lösliche Verbindung überschritten werden kann. Als schwer lösliche Verbindungen für den Einsatz im technischen Maßstab kommen in Frage:

1. Metallhydroxide
2. Metallsulfide

### 3.1.1 Fällung der Metalle als Hydroxide

Wenn in Anwesenheit von Komplexbildnern eine Hydroxidfällung durchgeführt werden soll, so ist diese - wenn überhaupt - nur bei hohen Überschüssen an  $\text{OH}^-$ -Ionen möglich. Ein Einstellen bekannter Fällungs-pH-Werte ist hier nutzlos. Eine Abschätzung ob eine Fällung des Metalles als Hydroxid möglich ist, kann durch Vergleich der Stabilitätskonstanten des Komplexes mit dem Löslichkeitsprodukt des Hydroxids erfolgen. Je kleiner das Produkt dieser beiden Konstanten ist, desto eher wird eine Fällung möglich sein.

### 3.1.2 Fällung der Metalle als Sulfid

Die Löslichkeit der Metallsulfide ist außerordentlich gering. Daher läßt sich eher eine Fällung erwarten als bei der Verwendung von Hydroxid. Die Sulfidfällung ist wegen der Giftigkeit des Sulfidions ( $\text{S}^{2-}$ ) und wegen der meist schlecht sedimentierenden Niederschläge nicht sehr beliebt. Durch Zusatz von Eisensalz kann eine Verbesserung erreicht werden. Das Eisen bindet einerseits überschüssiges Sulfid (Sulfidentgiftung), andererseits verbessert es die Ausfällung, da sich im alkalischen Bereich, in dem die Fällung durchgeführt wird, gut flockendes Eisenhydroxid bildet.

### 3.1.3 Andere Möglichkeiten

Spezielle Verfahren zur Behandlung von Wässern, die Komplexbildner enthalten, beschränken sich meist auf ein bestimmtes Metall oder einen bestimmten Komplex. Daher sollen hier nur einige Beispiele in tabellarischer Form angeführt werden:

Oxidation des Komplexbildners

Reduktion des Metalles

Ionenaustausch

elektrolytische Trennung von Metall und Komplexbildner.

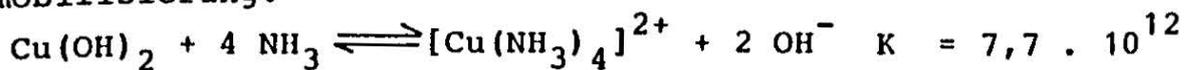
### 3.2 Remobilisierung

Unter Remobilisierung versteht man Vorgänge, bei denen zunächst aus dem Wasser entfernte Bestandteile wieder verfügbar werden. Wird z.B. Kupfer als Kupferhydroxid ausgefällt und kommt dieser Niederschlag mit einem Komplexbildner in Kontakt, so kann das Kupfer (bei genügend hoher Stabilitätskonstante des Komplexes) wieder in Lösung gehen.

Hydroxydfällung:

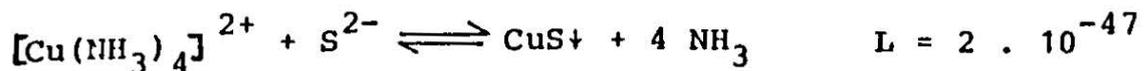


Remobilisierung:



Andererseits kann Kupfer aus dem Komplex mit Sulfid als Fällungsmittel wieder gefällt werden.

Sulfidfällung:



Remobilisierungsvorgänge sind vor allem für die Oberflächenwässer von Bedeutung. Die wichtigsten Vorgänge sollen hier zusammengefaßt werden.

- Im Sediment festgelegte Schwermetalle können durch Komplexbildner (diese können sowohl natürlichen Ursprungs sein wie z.B. die Huminsäuren, als auch aus Abwasser stammen) wieder in Lösung gehen.
- Phosphate sind im Sediment meistens an Eisen gebunden. Eisen bildet mit vielen Komplexbildnern starke Komplexe. Wenn Eisen aber komplex gelöst wird, geht gleichzeitig mit dem Eisen auch Phosphor in Lösung.
- Durch Reduktionsvorgänge, vor allem in anaeroben Sedimenten, kann Eisen von der 3-wertigen Form in die 2-wertige übergeführt werden. Da 2-wertiges Eisen keine unlöslichen

Phosphate bildet, kommt es auch in diesem Fall zur Remobilisierung von Phosphor.

Literaturhinweise

- CHRISTEN, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Verlag Sauerländer, Frankfurt am Main, 4. Aufl., 1972
- D'ANS, J., E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag 1943
- FRIMMEL, F.H.: Komplexbildung in Gewässern, Wasser-Kalender 1983, Erich Schmidt Verlag
- HAHN, H.: Praktisch erprobte Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung, Einsatz von Fällungs- und Flockungsmitteln. ATV-Fortbildungskurs, Teil C 4, 1982
- HARTINGER, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Teil 1. Carl Hanser Verlag München, Wien 1976
- INSTITUT FÜR BAUINGENIEURWESEN, TU-MÜNCHEN: Anwendung von Fällungsverfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit biologischer Anlagen. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Nr. 13, 1976
- WAGNER, R.: Glossarium, Wasserkalender 1982 und 1974, Erich Schmidt Verlag

Dipl.-Ing.Dr.Franziska Plahl-Wabnegg  
Technische Universität Wien

Karlsplatz 13  
1040 Wien

## DAS KALK-KOHLensäURE-GLEICHGEWICHT

F. Kumpera

### 1. BEDEUTUNG DES KALK-KOHLensäURE-GLEICHGEWICHTES IN DER WASSER- VERSORGUNG

Im gleichen Ausmaß wie man von einem guten, gesunden Trinkwasser einen einwandfreien bakteriologischen Befund und das Freisein von gesundheitsschädlichen Inhaltsstoffen fordert, verlangt man, daß sich das Wasser gegenüber Werkstoffen und vor allem gegenüber den Rohrleitungswerkstoffen indifferent verhält. Dieses indifferente Verhalten gegenüber den metallischen Werkstoffen, insbesondere aber gegenüber Eisenwerkstoffen, beruht auf der Ausbildung von Schutzschichten, die jede weitere Wechselwirkung zwischen Metalloberfläche und Wasser unterbinden. Auf Eisenwerkstoffen kommt diese Schicht so zustande, daß sich Calciumkarbonatkristalle aus dem Wasser ausscheiden und sich in die dünne Schicht aus Korrosionsprodukten, die sich nach leichtem, oberflächlichen Angriff bildet, dicht einlagern und als Schutzschicht fest auf der Eisenoberfläche haften. Die wichtigsten Einflußfaktoren, die speziell für die Ausbildung von Schutzschichten auf Eisenwerkstoffen ins Gewicht fallen, sind

- das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht im Wasser
- die Pufferung des Wassers
- die Inhibitorkonzentration
- der Neutralsalzgehalt
- der Sauerstoffgehalt
- die Fließgeschwindigkeit.

### 2. HISTORISCHE ENTWICKLUNG

Das unterschiedliche Schutzschichtbildungsvermögen natürlicher Wässer war immer wieder Gegenstand theoretischer und praktischer Forschung. Vor mehr als einem Jahrhundert glaubt man noch, daß natürliche Wässer nicht kalkgesättigt seien (LUDWIG, 1862). Später setzte sich die Er-

kenntnis durch, daß natürliche Wässer doch kalkgesättigt vorliegen können (SCHLÖSING, 1872). 1912 stellten TILLMANS und HEUBLEIN erstmalig die Gleichgewichtsbedingung für die Kalksättigung eines Wassers auf. Dieses nach TILLMANS benannte Gesetz erlaubt in seiner allgemeinen Fassung zwar die Entscheidung, ob ein Wasser kalklösend, indifferent oder kalkabscheidend ist, gibt aber für den Grad einer etwaigen Abweichung vom Gleichgewichtszustand noch keinen Maßstab an (TILLMANS und HEUBLEIN, 1912).

Die aus diesem Gesetz entwickelte TILLMANS-Kurve berücksichtigt auch noch nicht den Einfluß anderer Ionenarten und darf nur auf reine Lösungen von Calciumhydrogenkarbonat angewendet werden. Auf natürliche Wässer bezogen, wären die Aussagen dieses Diagramms mit erheblichen Fehlern behaftet und die Beurteilung eines Wassers wäre immer schwieriger, je weiter sich die Wasserzusammensetzung von den TILLMANS'schen Voraussetzungen entfernt.

1936 formulierten STROHECKER und LANGELIER die Gleichgewichtsbedingung für die Kalksättigung eines Wassers unter Verwendung des  $p_H$ -Wertes als Indikator. Sie definierten den Gleichgewichts- $p_H$  und als Maß für die Kalkaggressivität den Sättigungsindex als Differenz zwischen tatsächlichem  $p_H$  und Gleichgewichts- $p_H$ .

LANGELIER berücksichtigt auch den Einfluß der anderen Ionenarten und darin liegt die große Bedeutung dieser Gleichung. Man kann natürlich nicht mit einem festen Korrekturfaktor für alle Wässer rechnen, sondern muß diesen für jedes Wasser als Funktion der Ionenstärke neu ermitteln (STROHECKER, 1936, LANGELIER, 1936).

In den letzten Jahrzehnten führten kritische Untersuchungen zu verbesserten Werten für die Konstanten und zu verfeinerten Berechnungsmethoden (HÄSSELBARTH, 1963, AXT, 1961, GROHMANN 1971, LAUTERBACH, 1974, und SPINDLER, 1980). Diese neueren Arbeiten finden ihren Niederschlag in den DIN und in den Deutschen Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV).

### 3. BEGRIFFE

In den folgenden Ausführungen sollen zunächst einmal die Begriffe, die im Rahmen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes unerlässlich sind, behandelt und definiert werden.

### 3.1 Die Einheit "mol"

Den Berechnungsformeln und Gleichgewichtsbeziehungen liegt stets die Einheit "mol" und dementsprechend auch die Konzentrationsangabe "mol/m<sup>3</sup>" (= mmol/l) zugrunde.

Ein mol entspricht der molaren Masse eines Wasserinhaltsstoffes, d.h. dessen Molekulargewicht in g. Das mol enthält immer die gleiche Anzahl von Teilchen (Moleküle, Atome). Bei Anwendung der Einheit mol auf mehrwertige Ionen (elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen mit mehr als einer Ladung) muß man, um zu der äquivalenten Ladungsmenge  $6 \cdot 10^{23}$  zu kommen, die Einheit "mol" durch die Wertigkeit des betreffenden Ions (Zahl der elektrischen Ladungen) teilen und erhält damit das "mol-Äquivalent" (auch "val" bzw. "mval").

Der Gebrauch der Einheit mol ist deshalb zweckmäßig, weil stets die Anzahl der miteinander reagierenden Teilchen entscheidend ist und nicht die Masse der Substanz an sich. Die sicher leichter verständliche und übliche Masseneinheit "mg" bzw. die entsprechende Konzentrationsangabe "mg/l" (= g/m<sup>3</sup>) würde bei Anwendung in physikalisch-chemischen Gesetzen zu verwirrenden Formulierungen führen.

Für die Konzentrationsangabe eines Wasserinhaltsstoffes A in mmol/l entsprechend mol/m<sup>3</sup> wird die allgemeine Schreibweise

$$c(A) = \text{Konzentration des Stoffes A in mmol/l}$$

verwendet. Diese Schreibweise ist sowohl in den Normen wie auch in DEV üblich.

In manchen Fällen ist aber die Konzentrationsangabe "mol/l" zweckmäßiger. Dafür gilt dann die Schreibweise in eckiger Klammer:

$$[A] = \text{Konzentration des Stoffes A in mol/l}$$

### 3.2 Ionenstärke

Ionen folgen den physikalisch-chemischen Gesetzen nicht in dem Ausmaß, das ihrer wahren, analytisch bestimmbaren Konzentration entspricht, sondern durch die gegenseitige Behinderung und der damit verbundenen verminderten Entfaltungsmöglichkeit, mit scheinbar geringeren Konzentrationen, die man als "A k t i v i t ä t e n" bezeichnet.

Zur Umrechnung der wahren Konzentrationen in Aktivitäten benutzt man Korrekturfaktoren, die "Aktivitätskoeffizienten". Die allgemeine Schreibweise ist

$$c(A^+) \cdot f(A^+) = a(A^+)$$

$c(A^+)$  wahre Konzentration des Ions A in mmol/l

$f(A^+)$  Aktivitätskoeffizient

$a(A^+)$  Aktivität des Ions A

Die Aktivitätskoeffizienten sind eine Funktion der sogenannten Ionenstärke. Dieser Begriff scheint bei Berechnungen immer wieder auf und wird als die Hälfte der Summe aus den einzelnen Ionenkonzentrationen  $c(i)$ , multipliziert mit den Quadraten der entsprechenden Ladungszahlen  $z(i)^2$  definiert:

$$\text{Ionenstärke} = 1/2 \sum c(i) \cdot z(i)^2$$

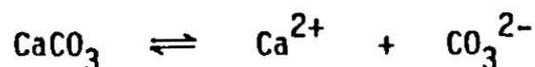
Beispiel: Ionenstärke eines Wassers

$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,42 \text{ mmol/l}$	$c(\text{HCO}_3^-) = 1,68 \text{ mmol/l}$
$c(\text{Mg}^{2+}) = 0,17 \text{ mmol/l}$	$c(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ mmol/l}$
$c(\text{Na}^+) = 1,00 \text{ mmol/l}$	$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,37 \text{ mmol/l}$
$c(\text{K}^+) = 0,25 \text{ mmol/l}$	$c(\text{NO}_3^-) = 0,20 \text{ mmol/l}$

$$\begin{aligned} \mu &= 1/2 (c(\text{Ca}^{2+}) \cdot 4 + c(\text{Mg}^{2+}) \cdot 4 + c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) + \\ &\quad c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 4 + c(\text{NO}_3^-)) \\ &= 6,39 \text{ mmol/l} \end{aligned}$$

### 3.3 Löslichkeitsprodukt

In der gesättigten Lösung eines Elektrolyten besteht zwischen den gelösten Ionen aus dem Elektrolyt und den nicht dissoziierten Molekülen aus der festen Phase, dem Bodenkörper, ein Gleichgewicht. Für Calciumkarbonat wird dies z.B. mit der folgenden Beziehung beschrieben:



Das thermodynamische Gleichgewicht ist

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = \text{konst.}$$

Bei vorhandenem Bodenkörper  $\text{CaCO}_3$  ist die Lösung mit undissoziierten Molekülen  $\text{CaCO}_3$  stets gesättigt und damit die Konzentration  $[\text{CaCO}_3]$  konstant. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante und die konstante Konzentration an  $\text{CaCO}_3$  werden in einer konstanten Größe  $L$ , die man als das Löslichkeitsprodukt bezeichnet, zusammengefaßt:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = L$$

Tabelle 3.31

Löslichkeitsprodukte schwerlösl. Elektrolyte bei 25°C

Calciumsulfat	$\text{CaSO}_4$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{mol/l}]^2$
Magnesiumkarbonat	$\text{MgCO}_3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$[\text{mol/l}]^2$
Calciumhydroxid	$\text{Ca(OH)}_2$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$[\text{mol/l}]^3$
Calciumkarbonat	$\text{CaCO}_3$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$[\text{mol/l}]^2$

### 3.4 Kohlensäure und deren Massen- und Ladungsbilanz

Vereinfachend und ohne größeren Fehler kann man das in Wasser gelöste Kohlenstoffdioxid der Kohlensäure gleichsetzen. Der Zerfall des gelösten Kohlenstoffdioxids  $\text{CO}_2$  in die elektrisch negativ geladenen Anionen "Hydrogenkarbonat"  $\text{HCO}_3^-$  und "Karbonat"  $\text{CO}_3^{2-}$  sowie positiv geladene Wasserstoff-Ionen  $\text{H}^+$  (bzw. Hydronium-Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) verläuft in 2 Stufen. Im Gleichgewicht Kohlensäure-Wasser treten daher folgende Formen der Kohlensäure auf:

$\text{CO}_2$	freie Kohlensäure
$\text{HCO}_3^-$	Hydrogenkarbonat-Ionen
$\text{CO}_3^{2-}$	Karbonat-Ionen

Die anteilige Wirksamkeit der Ionen im Gesamtsystem ist vom  $p_{\text{H}}$  abhängig und ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Summe aller 3 Konzentrationen ist die Summe des anorganischen Kohlenstoffes im Wasser und wird mit  $Q_c$  bezeichnet (gleichwertige Bezeichnungen sind  $[C]$  und  $\sum C$ ):

$$Q_c = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{in mol/l}$$

$Q_c$  ist im geschlossenen System konstant und unabhängig von Temperatur und Ionenstärke.

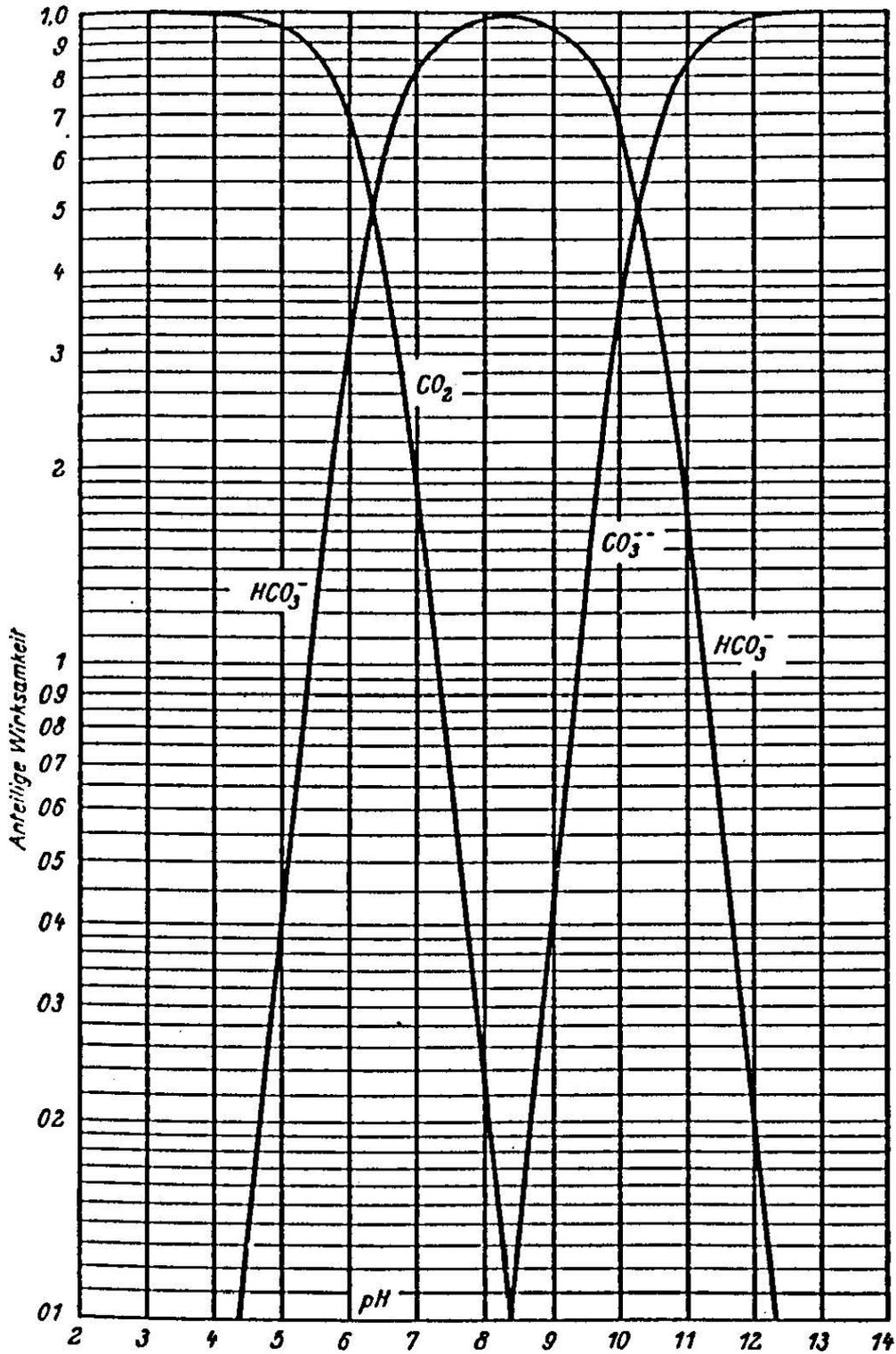
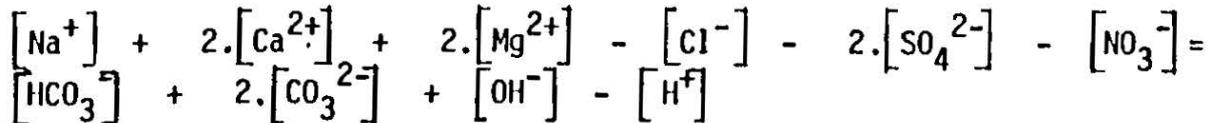


Abbildung 1

Anteile der Kohlensäureformen an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert

Neben dieser Massenbilanz der Kohlensäureformen ist für Berechnungen auch die Einführung einer Ladungsbilanz von Vorteil. In praktisch neutralem Wasser ist die Summe der mol-Äquivalente "Kationen" gleich der Summe der mol-Äquivalente "Anionen" (Elektroneutralität).

Ordnet man diese Bilanz so, daß die Ionen, die aus der Dissoziation der Kohlensäure und des Wassers stammen, auf einer Seite aufscheinen, ergibt sich folgende Bilanz:



Die Summe der Ladungsäquivalente, die aus der Dissoziation der Kohlensäure und des Wassers stammen (rechte Seite der Bilanzgleichung), ist konstant und unabhängig von Temperatur und Ionenstärke.

### 3.5 Beschreibung des Systems Kohlensäure - Wasser durch den m-Wert und den p-Wert

Mit Hilfe der Massen- und Ladungsbilanz sowie der Temperatur und der Ionenstärke wäre das Gleichgewichtssystem  $\text{CO}_2$  - Wasser ausreichend beschrieben. Aus analytischen Gründen führt man jedoch noch eine weitere Größe - den p-Wert - ein und definiert folgendermaßen (DIN 38 405/ Teil 8):

$$\begin{aligned} m &= [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ p &= - [\text{CO}_2] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ m-p &= [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = Q_c \end{aligned}$$

Der m-Wert entspricht der Ladungsbilanz der Kohlensäureformen und m-p ist gleich der Massenbilanz  $Q_c$ .

Den Zusammenhang zwischen Ladungsbilanz und Massenbilanz stellt der p-Wert her. Durch jeweils 2 dieser 3 Größen, sowie Temperatur und Ionenstärke ist das  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht hinreichend beschrieben.

Die Bezeichnungen m-Wert und p-Wert stammen aus der Wasseranalytik. Es sind dies die Titrationsergebnisse einer Wasserprobe, einmal mit Säure bis zum Umschlag des Indikators Methylorange und zum anderen mit Lauge bis zum Umschlag des Indikators Phenolphthalein.

### 3.6 Säurekapazität und Basekapazität

Heute werden diese Titrationsergebnisse nicht mehr als m-Wert und p-Wert in den Analysen angegeben, sondern als Säurekapazität  $K_S 4,3$  und Basekapazität  $K_B 8,2$ .

Nur in einem begrenzten  $p_H$ -Bereich, der aber die  $p_H$ -Werte des Trinkwassers gemäß ÖNORM M 6250 mit einschließt, kann man den Säureverbrauch  $K_S 4,3$  annähernd dem m-Wert und die Basekapazität  $K_B 8,2$  dem p-Wert gleichsetzen.

Liegen z.B. Wasseranalysen vor, die die Angaben "Karbonathärte" (= Säurekapazität  $K_S 4,3$ ) und "freie Kohlensäure  $CO_2$ " enthalten, so gilt bei  $p_H$ -Werten kleiner als 8,2:

$$p = - \frac{CO_2, \text{ frei in mg/l}}{44} \quad \text{mmol/l}$$

$$m = \frac{\text{Grd d H (Karbonathärte)}}{2,8} - 0,06 \quad \text{mmol/l}$$

bei  $p_H$ -Werten größer als 8,2:

$$m = \frac{\text{Grd d H (Karbonathärte)}}{2,8} - 2 p \quad \text{mmol/l}$$

## 4. KALKAGGRESSIVITÄT

### 4.1 Der Kalksättigungszustand

Die Bedingung für die Kalksättigung ist durch das Löslichkeitsprodukt des Calciumkarbonates  $CaCO_3$  beschrieben:

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = L / f(L) \quad (1)$$

Die Konstante  $L / f(L)$  ist von der Temperatur und der Ionenstärke abhängig. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen  $Ca^{2+}$  und  $CO_3^{2-}$  den Wert der Konstante  $L / f(L)$  erreicht. Bei  $25^0$  C und der Ionenstärke  $\mu = 0$  nimmt diese Konstante den Wert  $4,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  an. Bei höheren Temperaturen wird dieser Wert kleiner. Dies hat zur Folge, daß sich  $CaCO_3$  abscheidet und zwar so lange, bis der niedrigere Wert der Konstante wieder erreicht ist.

Bei realen Konzentrationen von Calcium-Ionen und Karbonat-Ionen in natürlichen Wässern wird das Ionenprodukt der Gleichung (1) in der Regel nicht erfüllt. Die Abweichung vom Kalksättigungszustand wird in der folgenden Formulierung als "Sättigungsindex  $I_S$ " definiert:

$$I_S = \lg \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{L} \cdot f(L) \quad (2)$$

$I_S$  ist bei Kalksättigung gleich 0, nimmt bei Kalkaggressivität Werte kleiner als 0 an und bei Kalkübersättigung (= kalkabscheidende Tendenz) Werte über 0.

#### 4.2 Die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure

Die praktische Handhabung der Gleichung (2) stößt auf Schwierigkeiten, da die Konzentration der Karbonat-Ionen sehr gering ist und analytisch nicht erfaßt werden kann. Es liegt daher nahe, die nicht bestimmbare  $CO_3^{2-}$ -Ionenkonzentration mit Hilfe der Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure durch analytisch leichter zugängliche Größen zu ersetzen.

Die Gleichgewichte der Kohlensäure lauten:

$$1. \text{ Stufe} \quad \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]} = \text{konst.}$$

und nach Korrektur mit den Aktivitätskoeffizienten

$$\frac{f(H^+) \cdot [H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{K_1}{f(K_1)}$$

$$2. \text{ Stufe} \quad \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \text{konst.}$$

bzw. nach Korrektur mit den Aktivitätskoeffizienten

$$\frac{f(H^+) \cdot [H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2}{f(K_2)}$$

Je nachdem, ob man in die Gleichung (2) statt  $[\text{CO}_3^{2-}]$  die Summe des anorganischen Kohlenstoffs  $Q_c$ , die Hydrogenkarbonationenkonzentration  $[\text{HCO}_3^-]$  oder die freie Kohlensäure  $[\text{CO}_2]$  einführt, gelangt man zu einer allgemein gültigen Formulierung des Sättigungsindex nach DIN 38 404 / Teil 10 oder zur Gleichung nach LANGELIER oder zur TILLMANS' schen Zahlenwertgleichung.

#### 4.3 Die allgemein gültige Formulierung des Sättigungsindex nach DIN 38 404 / Teil 10

Durch Kombination der Dissoziationsgleichungen der Kohlensäure und der Massenbilanz der Kohlensäureformen  $Q_c$  erhält man für die Karbonationenkonzentration den Ausdruck

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{Q_c}{\frac{f(K_1) \cdot f(K_2)}{K_1 \cdot K_2} \cdot f(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \frac{f(K_2)}{K_2} f(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + 1}$$

In die Gleichung (2) für den Sättigungsindex  $I_S$  eingeführt:

$$I_S = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot Q_c \cdot \frac{f(L)}{L}}{\frac{f(K_1) \cdot f(K_2)}{K_1 \cdot K_2} \cdot f(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \frac{f(K_2)}{K_2} \cdot f(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + 1}$$

oder in logarithmischer Schreibweise

$$I_S = \lg [\text{Ca}^{2+}] + \lg Q_c + \lg \frac{f(L)}{L} - \lg \left[ \frac{f(K_1) \cdot f(K_2)}{K_1 \cdot K_2} \cdot f(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + \frac{f(K_2)}{K_2} \cdot f(\text{H}^+) \cdot [\text{H}^+] + 1 \right] \quad (3)$$

In DIN 38 404 / Teil 10 werden die Konzentrationen in Gleichung (3) mit mmol/l eingesetzt und es ist daher noch  $\lg 10^6$  in Abzug zu bringen (Division der Konzentrationen in mmol/l durch jeweils  $10^3$ , um mol/l zu bekommen).

#### 4.4 Gleichgewichts- $p_H$ nach STROHECKER-LANGELIER

In Analogie zu Pkt. 4.3 wird mit Hilfe der Dissoziationsgleichungen die Karbonat-Ionenkonzentration aus  $[HCO_3^-]$  und  $[H^+]$  berechnet:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-]}{f(H^+) \cdot [H^+]} \cdot \frac{K_2}{f(K_2)}$$

eingesetzt in Gleichung (2):

$$I_S = \lg \frac{\frac{K_2}{L} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-] \cdot f(H^+) \cdot \frac{f(L)}{f(K_2)}}{f(H^+) \cdot [H^+]}$$

Der negative Logarithmus des Nenners ist der tatsächliche  $p_H$ -Wert

$$- \lg f(H^+) \cdot [H^+] = p_H \text{ tats.}$$

Bezeichnet man den negativen Logarithmus des Zählers als "Gleichgewichts- $p_H$ ", dann gilt

$$p_H \text{ (Gl)} = - \lg \frac{K_2}{L} \cdot \frac{f(L)}{f(K_2)} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-] \cdot f(H^+) \quad (4)$$

und weiterhin

$$I_S = p_H \text{ (tatsächl.)} - p_H \text{ (Gleichgew.)}$$

Die beiden letzteren Ausdrücke sind die bekannten Formulierungen nach STROHECKER-LANGELIER, unter Verwendung des  $p_H$ -Wertes als Indikator für den Kalksättigungszustand.

#### 4.5 Die TILLMANS-Gleichung

Definiert man die Karbonat-Ionenkonzentration mit den Meßgrößen  $[HCO_3^-]$  und  $[CO_2]$ , dann resultiert:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot f(K_1) \cdot [HCO_3^-]^2}{K_1 \cdot f(K_2) \cdot [CO_2]}$$

in Gleichung (2) eingesetzt:

$$I_S = \lg \frac{K_2 \cdot f(K_1)}{K_1 \cdot f(K_2)} \cdot \frac{f(L)}{L} \cdot \frac{[Ca^{2+}] [HCO_3^-]^2}{[CO_2]} \quad (5)$$

Definiert man die Kohlensäurekonzentration im Gleichgewichtszustand mit

$$[CO_2](Gl) = \frac{K_2}{K_1 \cdot L} \cdot \frac{f(K_1) \cdot f(L)}{f(K_2)} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2 \quad (6)$$

und faßt die Konstanten in  $K_T$  und die Aktivitätskoeffizienten in  $1/f_T$  zusammen, kommt man zur bekannten TILLMANS'schen Gleichung:

$$[CO_2](Gl) = \frac{K_T}{f_T} \cdot [HCO_3^-]^2 \cdot [Ca^{2+}] \quad (7)$$

#### 4.6 Die Berechnung des Sättigungsindex nach DIN 38 404 / Teil 10

Die Berechnung des Sättigungsindex soll zur Beurteilung der Kalkaggressivität eines Wassers, vorzugsweise zur Kontrolle bei Planungen und Berechnungen von Entsäuerungsanlagen und bei der Versorgung mit Wässern unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt werden.

Von dem zu untersuchenden Wasser müssen  $p_H$ -Wert, die Summe des anorganischen Kohlenstoffs  $Q_c$  (bzw.  $m$ -Wert und  $p$ -Wert), die  $Ca^{2+}$ -Ionenkonzentration sowie Temperatur und Ionenstärke bekannt sein, d.h. also eine Vollanalyse des Wassers mit getrennten Bestimmungen für Ca und Mg.

Für beliebige Wässer, bei denen  $Q_c$  entweder direkt bestimmt wurde oder für Wässer für die  $Q_c = m - p$  gilt, kann die universelle Formel der DIN 38 404 / Teil 10 angewendet werden.

Soll die einfacher zu handhabende LANGELIER-Gleichung zur Anwendung kommen, muß die Konzentration der Hydrogenkarbonat-Ionen bzw. der  $m$ -Wert nach Pkt. 3.6 dieses Referates berechnet werden. Dieser Weg ist dann praktikabel, wenn das Wasser ausschließlich durch die Kohlensäure gepuffert ist. Wenn programmierbare Rechner zur Verfügung stehen, empfiehlt es sich, die universellere Formel einzuprogrammieren.

## 5. FEHLERQUELLEN BEI DER MESSWERTERFASSUNG

### 5.1 Probenahme

Die Probenahme muß sorgfältig unter Vermeidung eines Kontaktes mit Luft erfolgen. Durch einen Schlauch, der fast bis zum Boden des Gefäßes reicht, wird das Wasser bis zur Temperaturkonstanz ausfließen gelassen.

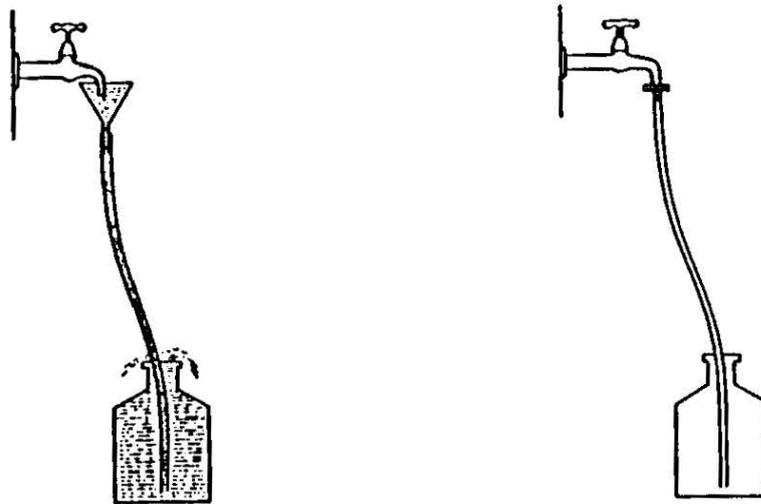


Abbildung 2 Probeentnahme unter Ausschluß von Luft

### 5.2 Messung des $p_H$ -wertes

Die elektrometrische Messung muß am Ort der Probeentnahme in geschlossenen Meßgefäßen erfolgen.  $p_H$ -Ablesungen bei Wasserbewegung führen zu vermeidbaren Fehlern.

Die Ablesung der Werte auf  $\pm 0,02$   $p_H$ -Einheiten erfordert große Sorgfalt und ergibt an sich schon einen systematischen Fehler von  $\pm 5\%$ . Weitere Fehlerquellen sind Nullpunktverschiebungen bei der Glaselektrode und Änderungen der Steilheit. Durch regelmäßige Kalibrierung und Arbeiten in der Nähe des kalibrierten  $p_H$  können solche Fehler eliminiert werden.

### 5.3 Säurekapazität $K_S$ bis 4,3

Titriert wird bis  $p_H$  4,3, wo noch 1 % von  $Q_c$  als  $HCO_3^-$ -Ionen wirksam sind. Der m-Wert wird bei Trinkwasser unter  $p_H$  8,2 aus der Säurekapazität  $K_S$  4,3 berechnet, wenn man den Säureverbrauch um den Wert korrigiert, der bei reinem Wasser bis zur Einstellung von  $p_H$  4,3 notwendig ist (0,06 mmol/l).

#### 5.4 Basekapazität $K_B$ bis 8,2

Die stärksten Streuungen treten bei der Bestimmung der Basekapazität  $K_B$  8,2 auf. Die Ursachen liegen einmal in der Methodik selbst und weiters bei den Einflußfaktoren Temperatur, Gasaustausch mit Luft, der Höhe der Absolutkonzentration an Kohlensäure, Eisen(2)-Ionen, dem Pufferverhalten des Wassers sowie in <sup>der</sup> Verschiebung der Werte, wenn andere Säuren als Kohlensäure im Wasser vorliegen (z.B. Huminsäuren).

### 6. GRAPHISCHE DARSTELLUNGEN

Graphische Darstellungen müssen zwangsläufig vereinfacht werden, da genau genommen wegen der Einflüsse von Temperatur und Ionenstärke für jede Wasserzusammensetzung ein eigenes Diagramm aufzustellen wäre. Vereinfachte Darstellungen haben aber wieder nur veranschaulichenden Charakter und dürfen für Berechnungen nicht herangezogen werden. Zur Beurteilung der Kalkaggressivität eines Wassers ist entschieden die Berechnung des Sättigungsindex  $I_S$  nach DIN 38 404 / Teil 10 vorzuziehen. Weiters empfiehlt sich die Bestimmung der Kalksättigung mittels des  $p_H$ -Schnelltestes, sowie die Bestimmung des Kalklösevermögens (beide Verfahren nach DIN 38 404 / Teil 10).

#### 6.1 TILLMANS - Kurve

Im TILLMANS'schen System wird vorausgesetzt, daß der Konzentration von Hydrogenkarbonat-Ionen  $[HCO_3^-]$  eine äquivalente Konzentration von Calcium-Ionen gegenübersteht, d.h. daß es sich um eine reine Calciumhydrogenkarbonatlösung handelt. In diesem Fall kann  $[CO_2] \approx -p$  und die Konzentration  $[HCO_3^-] \approx m$  praktisch gleichgesetzt werden. Wegen der Äquivalenz  $[CO_2.aqu]$  und  $[HCO_3^-]$  nimmt die TILLMANS'sche Gleichung (6) die Form an:

$$-p = \frac{K_2}{K_1 \cdot L} \cdot m^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot m = \frac{1}{2} \cdot \frac{K_2}{K_1 \cdot L} \cdot m^3$$

Die graphische Darstellung ergibt die bekannte TILLMANS-Kurve mit  $[HCO_3^-] / [Ca^{2+}]$  als Parameter.

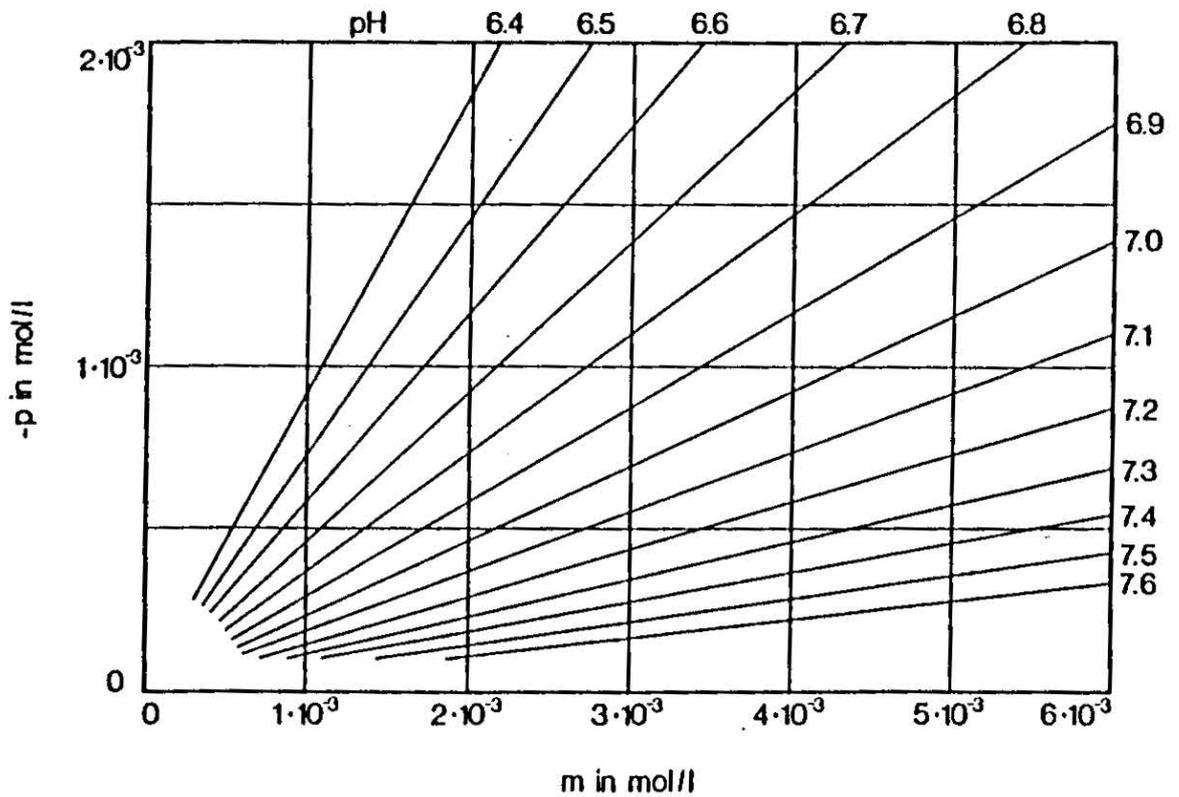
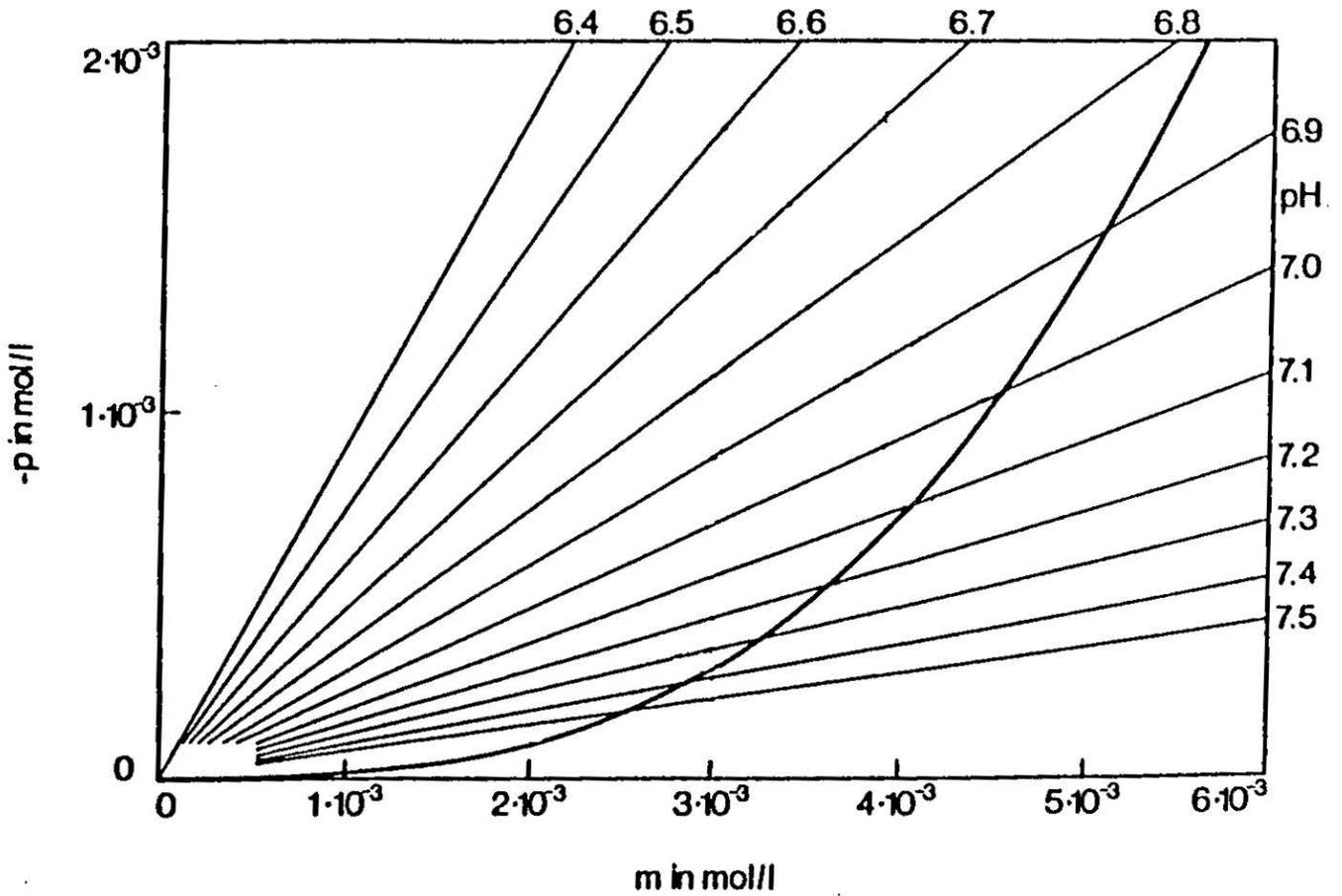


Abbildung 3: TILLMANS-Kurve für  $m - 2 \cdot [Ca^{2+}] = 0$ , sowie  $m$ - und  $p$ -Werte, für verschiedene  $p_H$ -Werte ( $25^{\circ}C$ ,  $\mu = 0$ ) in mol/l (n. SPINDLER)

### 6.3 Darstellung nach GROHMANN

Da sich der  $p_{\text{H}}$  als Meßgröße ungleich sicherer als die freie Kohlensäure (bzw. der negative  $p$ -Wert) erfassen läßt, stellt GROHMANN den  $p_{\text{H}}$ -Wert in den Mittelpunkt aller Betrachtungen. Er schlägt eine Darstellung von  $Q_c$  und  $[\text{Ca}^{2+}]$  in Form des Produktes  $\lg Q_c \cdot [\text{Ca}^{2+}]$  gegen den  $p_{\text{H}}$ -Wert (ebenfalls eine logarithmische Größe) vor. Die Linie der Kalksättigung ist eine leicht gekrümmte Kurve. Auch diese gilt nur für eine bestimmte Wasserzusammensetzung bei bestimmter Temperatur.

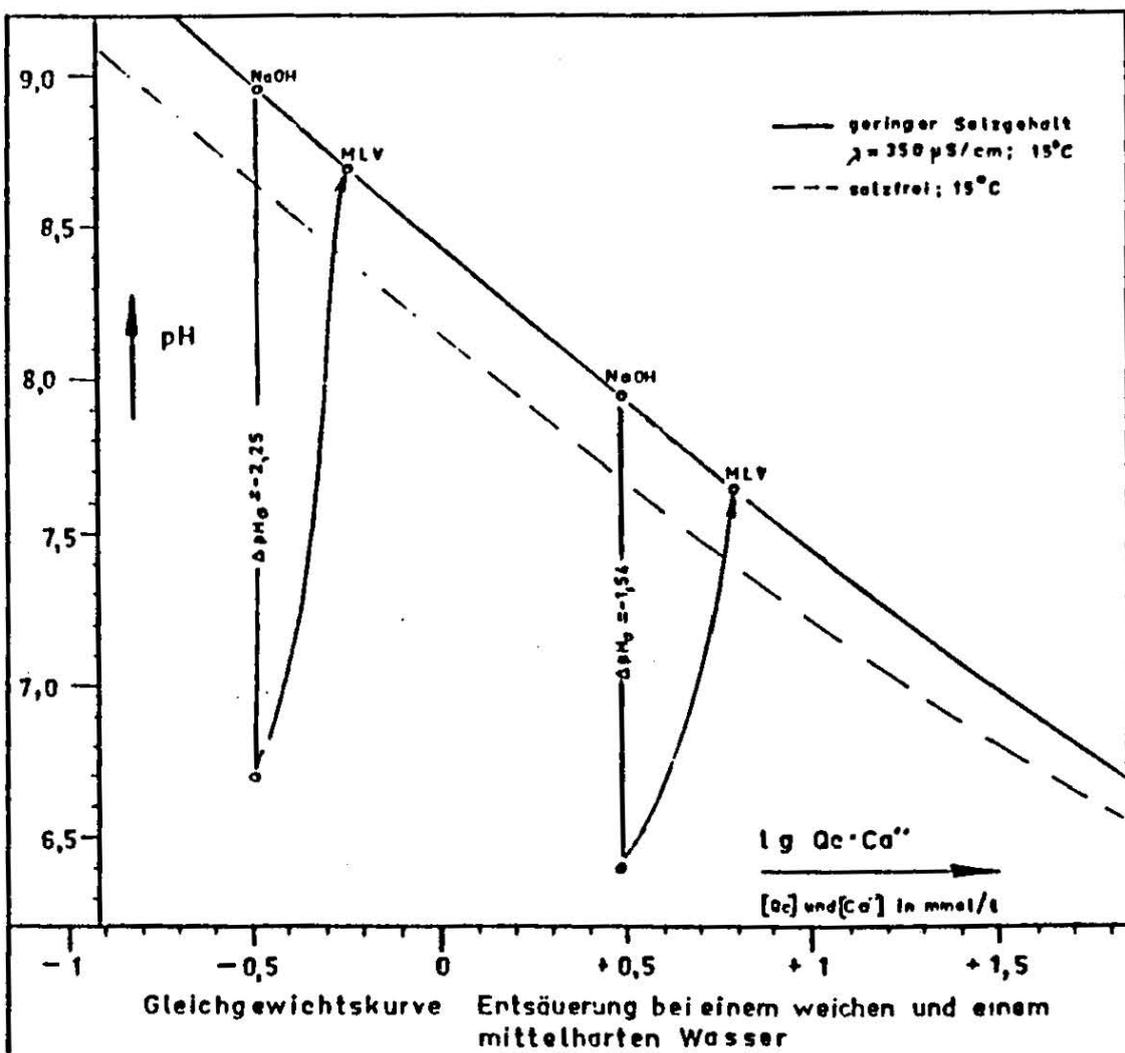


Abbildung 4

Gleichgewichtskurve nach GROHMANN

Der Vorteil des Diagrammes liegt darin, daß es sich zur Berücksichtigung des Salzgehaltes und der Temperatur eines natürlichen Wassers mit Hilfe des Marmorlösungsversuches justieren läßt. Die Anwendung dieser Darstellung wird z.B. bei der Kontrolle der Kalkaggressivität eines Grundwassers empfohlen, da sich Wasserzusammensetzung und Temperatur erfahrungsgemäß nur in engen Grenzen ändern.

Die  $p_H$ -Wert-Messung allein gibt dann in Verbindung mit dem Diagramm sofort Aufschluß über den Kalksättigungszustand (GROHMANN, 1977).

### 6.3 Darstellung nach CALDWELL und LAWRENCE

Im Diagramm werden als Parameter solche Größen verwendet, die sich bei Zusätzen zur Gleichgewichtseinstellung des Wassers nicht ändern, wie z.B.

- $m - 2 \cdot [Ca^{2+}]$  konst. bei Zusatz von  $CaCO_3$  oder  $Ca(OH)_2$
- $m - 2p$  konst. bei Zusatz von  $CO_3^{2-}$ -Ionen

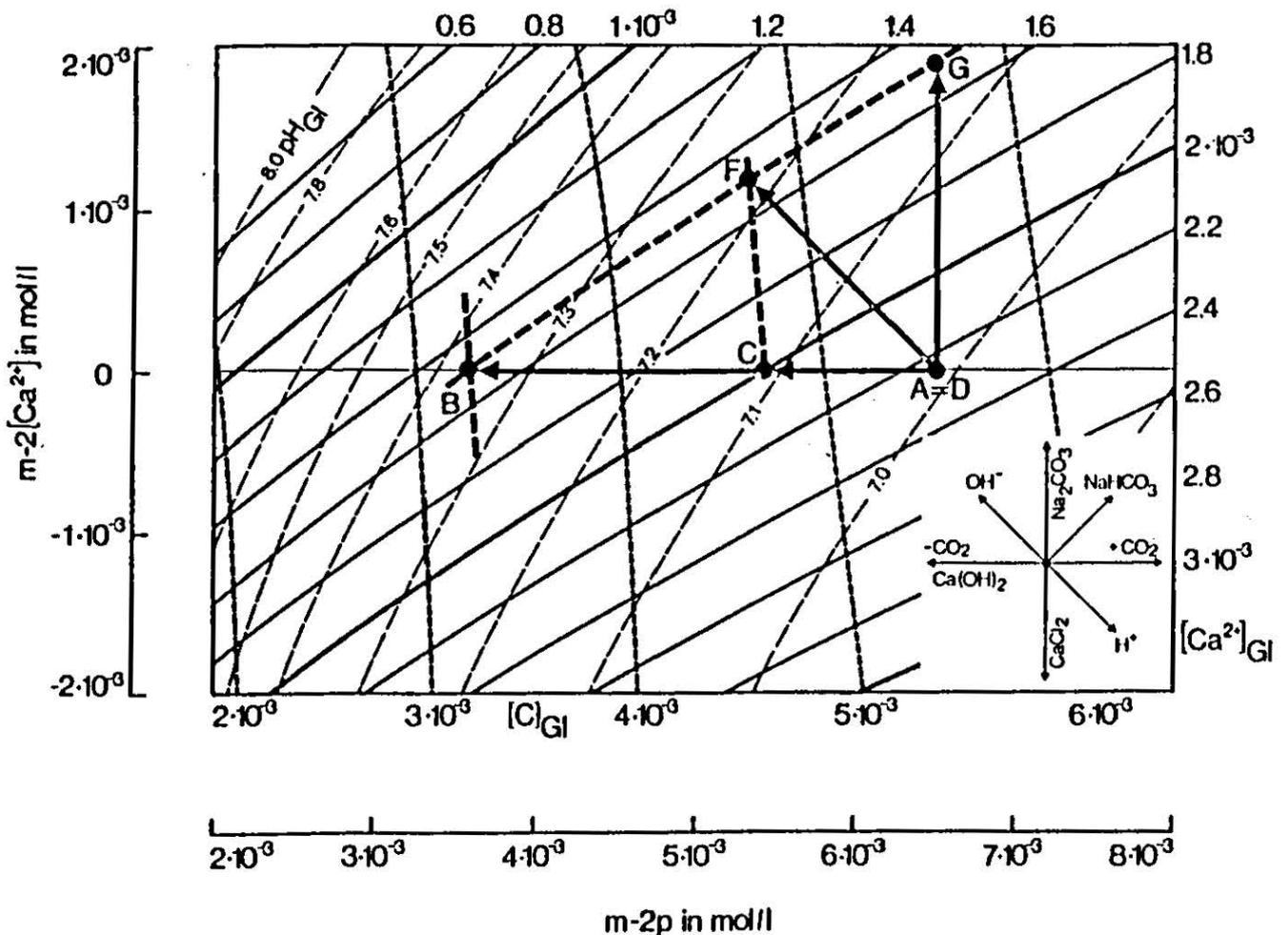


Abbildung 5

Darstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes nach CALDWELL und LAWRENCE (nach SPINDLER)

Neben der Feststellung, ob ein Wasser kalkaggressiv oder kalkabscheidend ist, erlaubt dieses Diagramm auch quantitative Aussagen über die Menge erforderlicher Zusätze zur Gleichgewichtseinstellung. Die Diagramme sind jeweils für bestimmte Temperaturen und bestimmte Ionenstärken ausgelegt, können aber praktisch auch dann eingesetzt werden, wenn die Wasserzusammensetzung nicht wesentlich von den Voraussetzungen des Diagramms abweicht (MERILL und SANKS, 1977).

Kumpera Felix, Dipl.Ing.  
Institut für Wasseraufbereitung,  
Abwasserreinigung und -forschung  
Stadtbetriebe Linz Ges.m.b.H.  
A-4020 Linz, Körnerstraße 13  
Tel. 0732/27 40 11 - 323

LITERATUR

- AXT, G.: Vom Wasser XXVIII (1961), 208
- DIN 38 404 / Teil 10: Carbonatsättigung eines Wassers
- DIN 38 405 / Teil 8: Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids  
(der freien Kohlensäure), des Carbonat- und  
Hydrogencarbonat-Ions
- DIN 38 409 / Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität
- GROHMANN, A.: Vom Wasser, 1971, S 71
- HÄSSELBARTH, U.: GWF 104 (1963) 89
- LANGELIER, W.F.: J.Am.Wat.Wks.Ass. 28 (1936), 1500
- LAUTERBACH, A.: GWF 115 (1974), 61
- MERILL, D.T. u. SANKS, R.: J.Am.Wat.Wks.Ass. 1977 S 592  
S 634  
1978 S 12
- SCHLOESING: Compt.rend. 74 (1872), 1552; 74 (1872), 70
- SPINDLER, P.: Sontheimer/Spindler/Rohmann  
Wasserchemie für Ingenieure  
ZfGW Verlag Frankfurt 1980
- STROHECKER, R.: Z.f.anal.Chemie 107 (1936) 321
- TILLMANS, J. u. HEUBLEIN, O.: Gesundheitsing. 35 (1912) 669

SUMMEN- UND GRUPPENPARAMETER  
FÜR ORGANISCHE INHALTSSTOFFE  
VON WASSER UND ABWASSER

A. BEGERT

1. EINLEITUNG

Während die Anzahl der anorganischen Parameter im Wasser und Abwasser begrenzt und meist leicht erfaßbar ist, trifft dies für organische Substanzen nicht zu.

Die Anzahl der organischen Einzelstoffe ist so groß, daß eine analytische Erfassung derselben nicht möglich ist. Selbst mit modernsten Analysengeräten gelingt es meist nur 5-10 % aller in einem Wasser vorhandenen Inhaltsstoffe zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen, wobei die Meßverfahren sehr aufwendig und dementsprechend kostenintensiv sind.

Bei der Bestimmung der organischen Belastung eines Wassers steht man daher vor der Frage, ob man nur einige Einzelsubstanzen, die als Schadstoffe bekannt sind; ob man eine Gruppe von organischen Substanzen oder ob man die organischen Stoffe summarisch analysieren soll.

Welches dieser Konzepte zur Untersuchung angewendet werden soll, hängt von den Folgerungen ab, die aufgrund der Analyseergebnisse getroffen werden sollen. So ist es zum Beispiel von Bedeutung, ob es sich nur um die Aussage über die Wasserqualität handelt oder ob aufgrund der Meßdaten Fragen der Wasseraufbereitung oder Abwasserreinigung beantwortet werden sollen.

Man muß sich deshalb mit den einzelnen Methoden und den Aussagen der dabei erhaltenen Resultate intensiv auseinandersetzen.

Im folgenden sollen die wichtigsten Summen- und Gruppenparameter zur Bestimmung organischer Stoffe besprochen werden.

Summarische Parameter dienen zur quantitativen Erfassung der gesamten organischen Verbindungen über einen gemeinsamen Strukturbestandteil oder eine gemeinsame chemische Eigenschaft.

Gruppenparameter werden für die selektive Bestimmung einer bestimmten Gruppe der organischen Verbindungen über ein charakteristisches Strukturelement oder eine gruppenspezifische Eigenschaft herangezogen.

## 2. SUMMARISCHE PARAMETER

### 2.1 Organischer Kohlenstoff

Da in organischen Substanzen definitionsgemäß Kohlenstoff enthalten ist, bietet sich die Messung des Kohlenstoffgehaltes als summarische Bestimmungsmethode an.

In einem Wasser kommt sowohl anorganisch gebundener Kohlenstoff (= TIC) in Form von Carbonaten und Hydrogencarbonaten vor als auch organisch gebundener Kohlenstoff (= TOC). Der Gesamtkohlenstoff (= TC) ist demnach die Summe aus TOC und TIC.

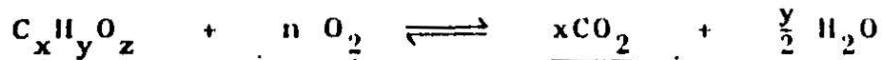
Der TOC ist ein Maß für den gesamten in einer Wasserprobe enthaltenen organisch gebundenen Kohlenstoff. Er erfaßt sowohl die im Wasser gelösten (DOC) als auch ungelösten (suspendierten) organischen Stoffe sowie die auf Feststoffen adsorptiv gebundenen organischen Verbindungen (partikulärer Kohlenstoff):

$$\text{TOC} = \text{DOC} + \text{partikulärer Kohlenstoff}$$

In schwebstofffreien Wässern ist der TOC gleich dem DOC. Die analytische Bestimmung von TOC und DOC ist ident. Bei der Messung des DOC wird die Probe vorher lediglich membranfiltriert um alle ungelösten Bestandteile zu entfernen.

Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes in Abwasserproben erfolgt heute ausschließlich mit Hilfe instrumenteller Methoden.

Diese basieren mit wenigen Ausnahmen auf der vollständigen Oxidation der organischen Substanz und der Bestimmung der gebildeten  $\text{CO}_2$ -Menge gemäß der Reaktion



Dabei muß der anorganische Kohlenstoff berücksichtigt werden. Dieser wird entweder vor der Bestimmung des TOC abgetrennt oder der TIC und der TC werden einzeln bestimmt und der TOC aus der Differenz berechnet.

Beide Methoden weisen Mängel auf. Beim Ausblasen des anorganischen  $\text{CO}_2$  aus der angesäuerten Probe können Verluste auftreten. Vor allem in Proben, die stark polare, hydrophobe Verbindungen enthalten, wurden Verluste bis zu 90 % innerhalb von 5 Minuten Ausblasezeit gemessen (BORTLISZ, 1976).

In diesen Fällen ist die Differenzmethode anzuwenden. Dabei wird eine ausreichende Reproduzierbarkeit des TOC nur bei einer hohen Genauigkeit der Einzelmessungen erreicht. Bei niedrigen TOC-Werten neben hohen TIC-Gehalten - wie sie bei Trink- und Oberflächenwässern fast immer vorliegen - ist die erforderliche Genauigkeit kaum erreichbar. Bei allen Proben, bei denen der Gehalt an flüchtigen Verbindungen nicht zu hoch ist, ist der Ausblasemethode der Vorzug zu geben. Die folgende Abbildung 1 zeigt das Prinzip der beiden Meßmethoden.

## Allg. Schema : TOC-Bestimmungsmethoden

- Methode 1 = direkte TOC-Bestimmung  
 Methode 2 = TOC-Bestimmung aus der  
 Differenz TC - TIC

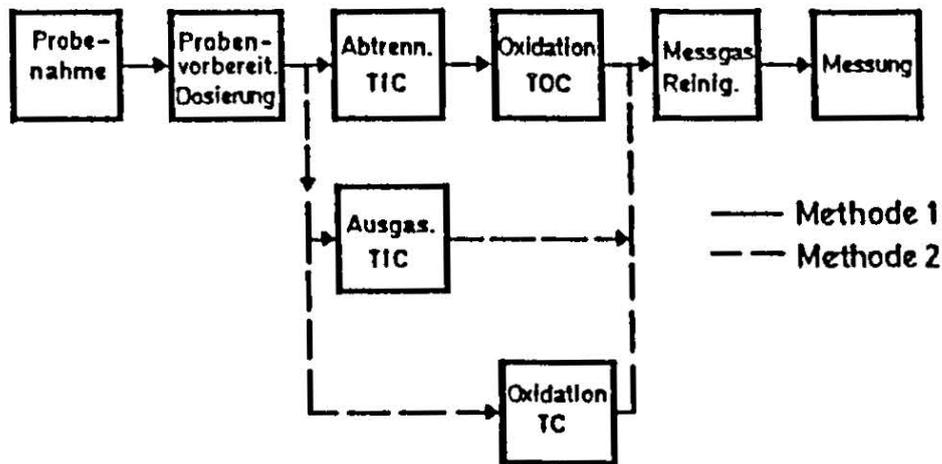


Abbildung 1. Allg. Schema: TOC-Bestimmungsmethoden.  
 Methode 1 = direkte TOC-Bestimmung; Methode 2 = TOC-  
 Bestimmung aus der Differenz TC-TIC.

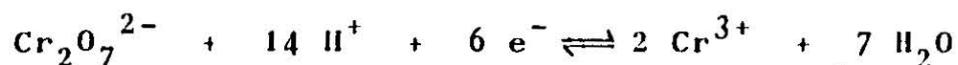
Bei der Beurteilung der Meßergebnisse muß man wissen, daß man aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff nicht direkt auf die Konzentration an organischer Substanz schließen kann. Die Relation zwischen organischem Kohlenstoff und Gehalt an organischen Verbindungen wird durch das jeweils variierende stöchiometrische Verhältnis zwischen C und den übrigen Elementen H, O, N usw. bestimmt. Der Kohlenstoffanteil in einer organischen Verbindung kann zwischen < 10 % (z.B. Tetrachlorkohlenstoff = 8 %) und > 90 % (z.B. Naphthalin = 94 %) schwanken.

### 2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf

Gemäß DIN 38409, Teil 41 bzw. 43 versteht man unter dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) eines Wassers die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter den Arbeitsbedingungen der Verfahren mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert.

Vereinfacht ausgedrückt, wird diejenige Menge an Sauerstoff bestimmt, die für die Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe benötigt wird. Definitionsgemäß wird als Oxidationsmittel Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) in schwefelsaurer Lösung verwendet, wobei meist Silbersulfat als Katalysator eingesetzt wird.

Während die organischen Wasserinhaltsstoffe oxidiert werden, wird das Dichromat-Ion entsprechend der Reaktion



vom Cr (VI) zum Cr (III) reduziert. Nach Abschluß der Reaktion wird der Überschuß an Dichromat-Ionen maßanalytisch durch Titration mit Eisen (II)-ammonsulfatlösung gegen Ferroin als Indikator ermittelt.

Da Chlorid-Ionen bei dieser Reaktion ebenfalls oxidiert werden, werden diese meist durch Zugabe von Quecksilbersulfat als Quecksilberchlorid ausgefällt.

Während beim TOC die bei der Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe entstehende  $CO_2$ -Menge (gemäß der im Abschnitt 2.1 angegebenen allgemeinen Reaktionsgleichung) bestimmt wird, erfaßt der COD die für die Oxidation erforderliche Sauerstoffmenge. Dieser Zusammenhang zwischen TOC und COD könnte leicht zu der Annahme führen, daß man bei Vorliegen des TOC-Wertes den COD oder umgekehrt errechnen kann.

Dies ist jedoch nicht möglich, da der chemische Sauerstoffbedarf einer organischen Substanz abhängig ist von ihrer Oxidationsstufe.

Die Abbildung 2 zeigt, in welchem Ausmaß Unterschiede möglich sind.

## OXIDATIONSTUFEN ORGANISCHER VERBINDUNGEN

( Darstellung nach R. WAGNER )

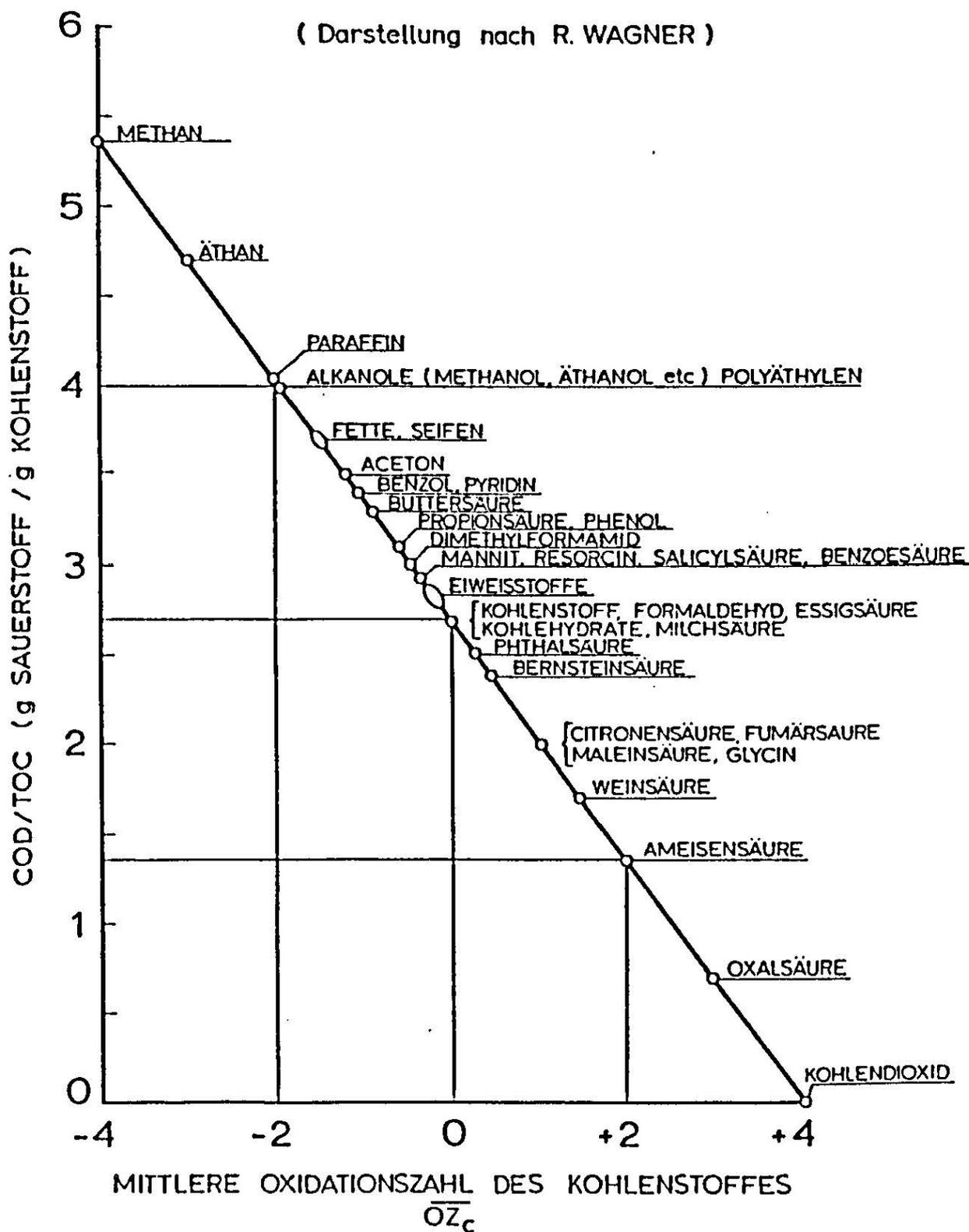


Abbildung 2.

Nimmt man die beiden Extremwerte auf der Kurve - Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) - so haben beide Verbindungen je ein Atom Kohlenstoff im Molekül. 1 g Methan enthält 0,75 g Kohlenstoff (TOC = 750 mg/g); um 1 g Methan vollständig zu oxidieren - d.h. in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  überzuführen - benötigt man 4 g Sauerstoff (COD = 4.000 mg/g). Das Verhältnis COD/TOC ist daher  $4000/750 = 5,35$ .

1 g Kohlendioxid enthält 0,273 g Kohlenstoff (TOC = 273 mg/g). Da der Kohlenstoff im Kohlendioxid bereits in der höchsten Oxidationsstufe für Kohlenstoff von + 4 vorliegt, kann die Verbindung nicht weiter oxidiert werden. Der COD und daher auch das Verhältnis COD/TOC sind gleich Null.

Zwischen dem COD und TOC bestehen daher für jede organische Substanz charakteristische, aus der Summenformel der Verbindung berechenbare Verhältnisse, die als Maßzahl für die Oxidationsstufe der organischen Verbindung betrachtet werden können und damit einen gewissen Einblick in die Struktur der Verbindung gestatten. Der Quotient  $\frac{\text{COD}}{\text{TOC}}$  wird häufig als "spezifischer Sauerstoffbedarf" bezeichnet. Er gibt diejenige Sauerstoffmenge in g an, die zur Oxidation der organischen Substanz je g Kohlenstoff erforderlich ist.

Bei organischen Verbindungen mit Heteroatomen wie Stickstoff (N) und Schwefel (S) wird der Sauerstoffverbrauch auch durch die Oxidation der Heteroatome beeinflusst. Das Oxidationsprodukt hängt dabei von der organischen Verbindung ab.

Der COD hat vor allem in der BRD sehr große Bedeutung, da er einer der maßgeblichen Parameter in der Bemessungsformel nach dem Abwasserabgabengesetz ist. Während früher für die COD-Bestimmung auch andere Oxidationsmittel (z.B. Peroxodisulfat) verwendet wurden, ist heute nur Kaliumdichromat zulässig.

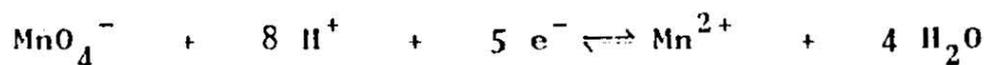
Im Zuge des Abwasserabgabengesetzes war es notwendig, den COD absolut reproduzierbar zu definieren. Die zweckmäßigste und in bezug auf die Aussagekraft des Meßwertes sicherste Definition ist die dem System innewohnende Definition. Die Verfahrensvorschrift dient dann gleichzeitig zur Definition des Parameters. Am Beispiel des COD bedeutet dies: "COD ist das, was herauskommt, wenn man die eingangs erwähnten DIN-Normen anwendet".

Die Bedeutung des COD in der BRD hat den TOC aber auch den TOD ziemlich zurückgedrängt. Der Vorteil des COD liegt sicherlich darin, daß er relativ einfach und gut reproduzierbar bestimmt werden kann, während die Bestimmung des TOC und des TOD nur mit teuren Analysengeräten möglich ist. Der Nachteil des COD ist jedoch, daß bei der Oxidation mit Kaliumdichromat nicht alle organischen Substanzen vollständig oxidiert werden.

Als eine besonders schwer oxidierbare Substanz gilt z.B. Nicotinsäure, die unter Normbedingungen nur zu etwa 5 % aufgeschlossen wird (WAGNER, 1981).

### 2.3 Kaliumpermanganat-Verbrauch

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der chemischen Oxidierbarkeit organischer Substanzen stellt der sogenannte  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch dar. Dieses Verfahren beruht ebenso wie die Kaliumdichromat-Methode auf einem Redoxvorgang. In saurer Lösung wird die organische Substanz oxidiert, wobei das Permanganat-Ion von Mn (VII) zu Mn (II) reduziert wird:



Die verbrauchte Menge an Kaliumpermanganat wird nach der Reaktion maßanalytisch bestimmt.

Der Meßwert wird in mg/l  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch angegeben. Dividiert man das Ergebnis durch 4, dann erhält man den Meßwert in mg/l  $\text{O}_2$  (analog dem COD).

Von Bedeutung ist, daß die Erfassung der organischen Inhaltsstoffe bei der Permanganat-Methode meistens nur bei 30 bis 40 % liegt, während mit Dichromat in der Regel über 90 % der organischen Stoffe erfaßt werden. So werden z.B. Kohlenhydrate nur zu einem Bruchteil oxidiert. Dies führt dazu, daß auch Huminstoffe, welche ja kohlenhydratartiger Natur sind, nur teilweise erfaßt werden.

Der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch ist jedoch bei geringer organischer Verschmutzung, wie sie im Trinkwasser fast immer vorliegt, ein sehr einfach und gut reproduzierbar zu messender Parameter. Bei der Trinkwasseruntersuchung wird der Gehalt an organischen Substanzen fast ausschließlich mit der Permanganat-Methode bestimmt.

#### 2.4 Totaler Sauerstoffbedarf

Unter dem TOD versteht man diejenige Sauerstoffmenge, die zur vollständigen Oxidation aller oxidierbaren gelösten und ungelösten organischen Wasserinhaltsstoffe erforderlich ist. Nach Abschluß der Oxidation müssen alle in den Verbindungen enthaltenen Elemente in ihrer höchsten stabilen Oxidationsstufe vorliegen; also, z.B. Stickstoff als Nitrat und Schwefel als Sulfat. Da z.B. für die  $\text{NH}_4$ -Oxidation eine sehr große Menge Sauerstoff benötigt wird, ist die Interpretation der Meßwerte im Hinblick auf den Gehalt an organischer Substanz oft sehr schwierig. Das Verfahren hat deshalb noch keinen weiten Einsatz in der Wasseranalytik gefunden.

### 3. GRUPPENPARAMETER

#### 3.1 Biochemischer Sauerstoffbedarf

##### 3.1.1 Allgemeine Grundlagen

Unter dem biochemischer Sauerstoffbedarf versteht man die Menge Sauerstoff, die von Mikroorganismen benötigt wird um die im Wasser enthaltenen organischen Verbindungen oxidativ abzubauen. Er ist eine Maßzahl für den Gehalt eines Wassers an aerob abbaubaren organischen Stoffen. Da er nur einen Teil der organischen Stoffe erfaßt, ist er ein Gruppenparameter und kein Summenparameter.

Als einer auf biologischer Grundlage beruhenden Größe ist der biochemische Sauerstoffbedarf von vielen Faktoren abhängig:

- a) der Art und Zahl der im Wasser vorhandenen Mikroorganismen,
- b) der Art der abzubauenen organischen Stoffe,
- c) dem Angebot an mineralischen Nährsalzen,
- d) dem Angebot an Sauerstoff,
- e) der Zeit, während der die Mikroorganismen auf die organischen Stoffe einwirken,
- f) der Temperatur,
- g) der Belichtung und
- h) der Beeinträchtigung der biologischen Prozesse durch giftige und hemmend wirkende Stoffe.

Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß die Bestimmungsmethode genau festgelegt werden.

Die Zehrungszeit, während der man die Mikroorganismen auf die organischen Substanzen einwirken läßt, beträgt normalerweise fünf Tage ( $BSB_5$ ). In Skandinavien wird bei Abwasseruntersuchungen der  $BSB_7$  erfaßt.

Bei Gewässeruntersuchungen wird meist der  $BSB_2$  (= 48 Stunden-Zehrung) bestimmt.

In Einzelfällen wird auch der  $BSB_{20}$  ermittelt. Nach einer Zehrungszeit von 20 Tagen sind fast alle biologisch abbaubaren Verbindungen aufoxidiert.

Während der Zehrungsdauer wird die Probe im Dunkeln aufbewahrt und auf einer Temperatur von 20<sup>0</sup> C gehalten.

Für ein ausreichendes Sauerstoffangebot während der Zehrungsdauer muß Sorge getragen werden.

Definitionsgemäß erfaßt der BSB nur die biologisch abbaubaren organischen Substanzen. Während der Zehrungsdauer ist es jedoch möglich, daß auch Ammonstickstoff von sogenannten Nitrifikanten zu Nitrat aufoxidiert wird, wofür relativ viel Sauerstoff benötigt wird (4 mg Sauerstoff je mg NH<sub>4</sub>). Um dies zu unterdrücken wird N-Allylthioharnstoff zugegeben, der eine Nitrifikation verhindert.

### 3.1.2 Messung des BSB<sub>5</sub>

Bei der BSB<sub>5</sub>-Bestimmung wird jene Sauerstoffmenge gemessen, die die Mikroorganismen benötigen, um die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen in 5 Tagen, bei 20<sup>0</sup> C und im Dunkeln bei Zusatz von N-Allylthioharnstoff abzubauen.

Prinzipiell kann der Sauerstoffverbrauch durch die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in einer luftdichtverschlossenen Flasche (direkte Zehrung, Verdünnungsmethode) oder durch den Verbrauch von Sauerstoff aus dem Gasraum oberhalb der zu messenden Probe (Warburg, Sapromat) bestimmt werden.

Wegen der Einfachheit der Durchführung und dem geringen Aufwand an Geräten und Chemikalien ist die gebräuchlichste Methode die sogenannte Verdünnungsmethode:

Sättigt man die zu untersuchende Probe mit Sauerstoff, dann kann man bei 20<sup>0</sup> C maximal 9,1 mg Sauerstoff im Liter lösen.

Läßt man diese Probe unter Luftabschluß 5 Tage im Dunkeln stehen und mißt man danach einen Sauerstoffgehalt von z.B. 2,5 mg/l, so beträgt der BSB<sub>5</sub> 9,1 - 2,5 = 6,6 mg/l.

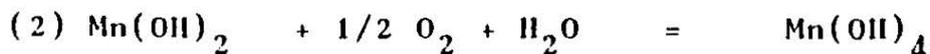
Da der  $BSB_5$ -Wert meist wesentlich höher ist (z.B. Rohabwasser 300 mg/l), wird der in der Probeflasche enthaltene Sauerstoffgehalt bereits nach kurzer Zeit verbraucht und nach 5 Tagen würde immer ein Sauerstoffgehalt von 0 mg/l gemessen werden, gleich, ob viel oder wenig Schmutz enthalten war. Damit nach 5 Tagen noch ein meßbarer Sauerstoffgehalt vorhanden ist, muß die Probe mit einem sauerstoffgesättigten Wasser, das keinen Sauerstoffverbrauch besitzt (sog. Verdünnungswasser), verdünnt werden.

Verdünnt man z.B. 1 Teil einer Abwasserprobe, die einen  $BSB_5$  von 65 mg/l besitzt mit 9 Teilen Verdünnungswasser ( $BSB_5 = 0$  mg/l) dann hat die so erhaltene Mischung einen  $BSB_5$  von 6,5 mg/l (10-fache Verdünnung). Diesen Wert kann man, wie vorher beschrieben, bestimmen.

Unerläßlich bei dieser Methode ist die Messung des Sauerstoffgehaltes. Diese kann nach 2 Methoden durchgeführt werden:

- a) Titrimetrische Methode nach WINKLER
- b) Messung des Sauerstoffgehaltes mittels Sauerstoffsonde.

Die Methode nach WINKLER beruht auf folgenden Reaktionen: Mangan-(2)-hydroxid wird im alkalischen Milieu durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oxidiert. Aus der Farbe des Niederschlages kann der Sauerstoffgehalt abgeschätzt werden (weiß - Sauerstoffgehalt: 0 mg/l; tiefbraun - hoher Sauerstoffgehalt).



Zur quantitativen Bestimmung wird der Niederschlag mit Schwefelsäure gelöst und das freiwerdende Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

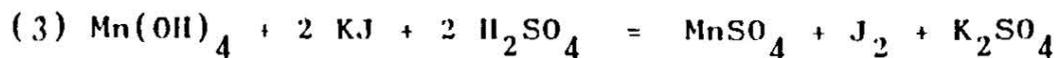


Abbildung 3 zeigt das Verfahrensschema dieser Bestimmungsmethode.

### SAUERSTOFFBESTIMMUNG NACH WINKLER

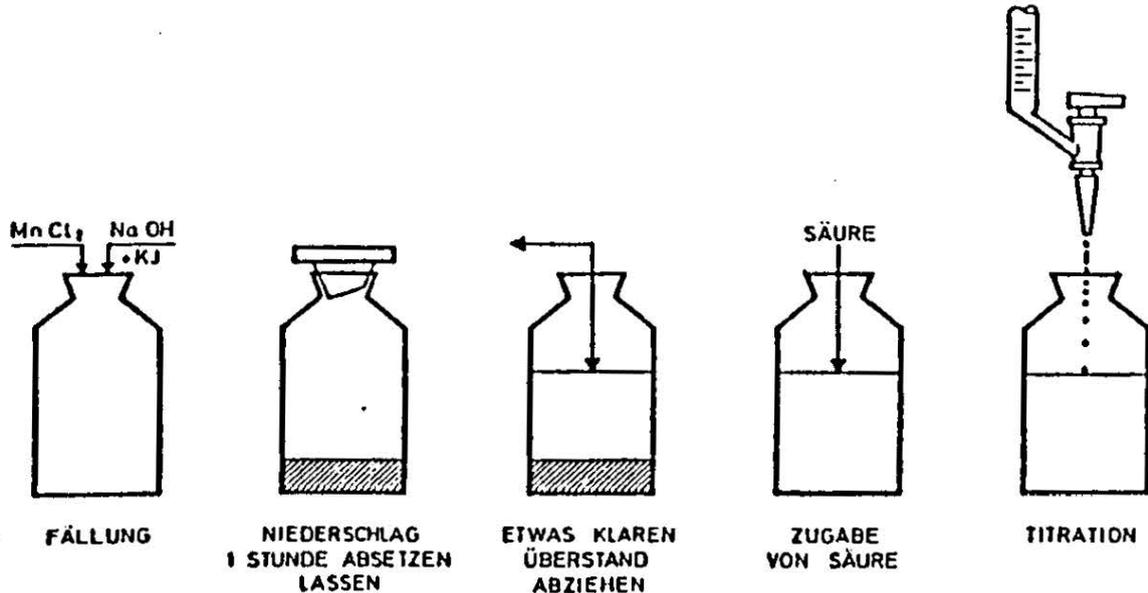


Abbildung 3. Sauerstoffbestimmung nach WINKLER

Aus obigen Reaktionsgleichungen erkennt man bereits, wie aufwendig diese Methode, sowohl in bezug auf Chemikalien, als auch Zeit, ist.

Bei der Bestimmung des  $BSB_2$  bei Gewässeruntersuchungen kommt man jedoch kaum um diese Methode herum, da der Sauerstoff an Ort und Stelle fixiert werden muß.

Am einfachsten erfolgt die Sauerstoffbestimmung mit Hilfe der Sauerstoffsonde.

Bei dieser wird ein geeignetes Elektrodensystem polarisiert. Bei Vorhandensein von Sauerstoff fließt zwischen den Elektroden ein elektrischer Strom, der dem Sauerstoffgehalt proportional ist. Dieser Strom wird vom Anzeigergerät (Meßverstärker) verstärkt. An einer Skala kann der Sauerstoffgehalt abgelesen werden. Voraussetzung für eine einwandfreie Messung ist eine gewissenhafte Kalibrierung der Sonde und eine ausreichende Anströmgeschwindigkeit an der Elektrode.

### 3.2 Organische Halogenverbindungen

Für die Beurteilung von Oberflächenwässern, die zur Trinkwassergewinnung eingesetzt werden, sowie zur Beurteilung der Wirksamkeit der Aufbereitungsanlagen hat in den letzten Jahren der Gehalt an organischen Halogenverbindungen große Bedeutung erlangt.

Wenn man auch aus einer Messung der Gesamtkonzentration an organischen Halogenverbindungen nicht darauf schließen kann, wieviele davon gesundheitsgefährlich sind, so ist doch die Aussage von Bedeutung, ob diese Verbindungen in einer Aufbereitungsanlage entfernt werden oder nicht. Wenn sie, wie dies zum Beispiel am Rhein der Fall ist, nach Uferfiltration, Ozonung und Aktivkohlefiltration vollkommen entfernt werden, dann ist der Schluß erlaubt, daß im aufbereiteten Wasser keine gesundheitsschädlichen Halogenverbindungen mehr enthalten sind (RHEINWASSERWERKE, 1981).

Analog zu TOC und DOC sind die Parameter TOX und DOX definiert: Der TOX ist die Gesamtmenge an organisch gebundenen Halogen (meist wird nur das Chlorid bestimmt; der Parameter heißt dann TOCl); der DOX (bei Bestimmung des Chlorides DOCl) gibt die Konzentration des in allen gelösten organischen Halogenverbindungen enthaltenen Halogens an.

Inwieweit analytisch die Gesamtmenge an organisch gebundenem Halogen erfaßt werden kann, hängt von der verwendeten Analyse-methode und vor allem von der Probenvorbereitung ab.

Da wegen der relativ geringen Konzentration an organisch gebundenen Halogen sowie der meist gleichzeitig vorhandenen Halogenidionen eine direkte TOX- bzw. DOX-Bestimmung praktisch nicht durchführbar ist, müssen die zu analysierenden Halogenverbindungen angereichert werden.

Heute werden in der Praxis vor allem drei Anreicherungs-  
methoden eingesetzt, mit denen

- a) flüchtige organische Halogenverbindungen,
  - b) extrahierbare organische Halogenverbindungen und
  - c) adsorbierbare organische Halogenverbindungen
- erfaßt werden.

Zur Gruppe der flüchtigen organischen Halogenverbindungen (VOX = Volatile Organic Halogen; auch als POX = Purgeable Organic Halogen - ausblasbares organisches Halogen - bezeichnet) gehören viele gesundheitlich bedenkliche Substanzen wie z.B. die Trihalogenmethane, aber auch Trichloräthylen, Tetrachloräthylen und dgl. Diese Substanzen lassen sich relativ einfach und schnell gaschromatographisch bestimmen, so daß die summarische Bestimmung nur sehr selten eingesetzt wird.

Für die Erfassung der extrahierbaren organischen Halogenverbindungen (EOX = Extrahierbares Organisch Gebundenes Halogen) wurde als Lösungsmittel bisher bevorzugt Pentan gefolgt vom Diisopropyläther eingesetzt. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß nur ein Teil des DOX extrahiert und erfaßt wird und daß der Erfassungsgrad selbst von vielen nicht standardisierbaren Parametern, wie z.B. pH-Wert und Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers, abhängig ist. Dies erschwert die Interpretation der Meßergebnisse und einen Vergleich von Untersuchungsergebnissen an verschiedenen Wässern.

Die Erfassung der adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX = Adsorbierbares Organisches Halogen) hat heute die größte Bedeutung, da mit dieser Methode mindestens 95 % aller organischen Halogenverbindungen erfaßt werden (SONTHEIMER, 1982).

Diese Methode ist daher vom Erfassungsgrad mit dem COD vergleichbar.

Die Bestimmung des AOX wird im wesentlichen in folgenden 4 Arbeitsschritten durchgeführt:

1. Anreicherung der organischen Halogenverbindungen an Halogen- und ascheärmer Aktivkohle,
2. Verdrängung der störenden Chloridionen durch eine Nitratlösung,
3. Verbrennung der beladenen Aktivkohle im Sauerstoffstrom,
4. Bestimmung der gebildeten Halogenide. Hiefür eignen sich die Mikroculometrie, die Ionenchromatographie aber auch die HPLC.

### 3.3 Organische Schwefelverbindungen

TOS und DOS sind analog dem TOX und DOX definiert. Die Bestimmung dieser Parameter erfolgt auch in ähnlicher Weise wie die Chlorbestimmung, wobei ebenfalls meist der AOS gemessen wird. Die Aktivkohle wird dabei ebenfalls im Sauerstoffstrom verbrannt; das entstehende  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  wird in einer verdünnten Wasserstoffperoxidlösung aufgefangen. Die Menge des dabei gebildeten Sulfates kann mikroculometrisch über eine Reduktion von Chlorat zu Chlorid erfaßt werden.

### 3.4 Kohlenwasserstoffe

Mineralöl und dessen Produkte (Benzin, Heizöl, Dieseldieselkraftstoff, Schmieröl und Erzeugnisse der weiteren Verarbeitung) können bereits in geringsten Konzentrationen eine erhebliche Beeinträchtigung des Wasserhaushaltes erwirken. So ist ein Wasser mit einer Konzentration von über 0,1 mg/l an Öl als Trinkwasser nicht mehr geeignet. Bei der Bestimmung des Kohlenwasserstoffes ist der erste Schritt immer eine Extraktion mit einem Lösungsmittel. Hiefür wurde früher Petroläther verwendet. Der Extrakt wurde dabei eingedampft und ausgewogen. Der Parameter hieß "petroätherextrahierbare Stoffe". Bedingt durch den unter Umständen großen Wägefehler ist es sehr zeitraubend, mit dieser Methode in Meßbereiche unter 10 mg/l zu gelangen.

Ein weiterer großer Nachteil ist, daß außer Ölen und Fetten auch andere organische Verbindungen wie z.B. Detergentien im Extrakt enthalten sein können.

Heute werden als Extraktionsmittel Tetrachlorkohlenstoff oder 1,1,2 Trichlortrifluorethan (Verfahren DIN 38409-II 18) verwendet. Durch Zugabe eines polaren Adsorbens (z.B. Aluminiumoxid) werden mitextrahierte Nicht-Kohlenwasserstoffe entfernt. Die Bestimmung und Identifizierung der Kohlenwasserstoffe kann nach der Extraktion auf verschiedene Weise geschehen.

Ein "billiges" Verfahren stellt die Dünnschichtchromatographie dar. Sie hat besondere Vorteile, jedoch auch gravierende Nachteile (GOEBGEN, 1969), vor allem ist sie sehr zeitaufwendig und wird daher heute kaum noch angewendet.

Für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Extrakt wird fast ausschließlich die IR-Spektroskopie herangezogen. Die folgende Abbildung 4 zeigt das IR-Spektrum von Tetrachlorkohlenstoffextrakten mit 3 verschiedenen Heizöl-Schwer-Typen im Vergleich zu optisch reinem  $\text{CCl}_4$ . Auffallend ist dabei die starke Bande zwischen 3 und 4  $\mu\text{m}$ . Dabei handelt es sich um die sogenannte asymmetrische C-H-Valenz-Schwingung.

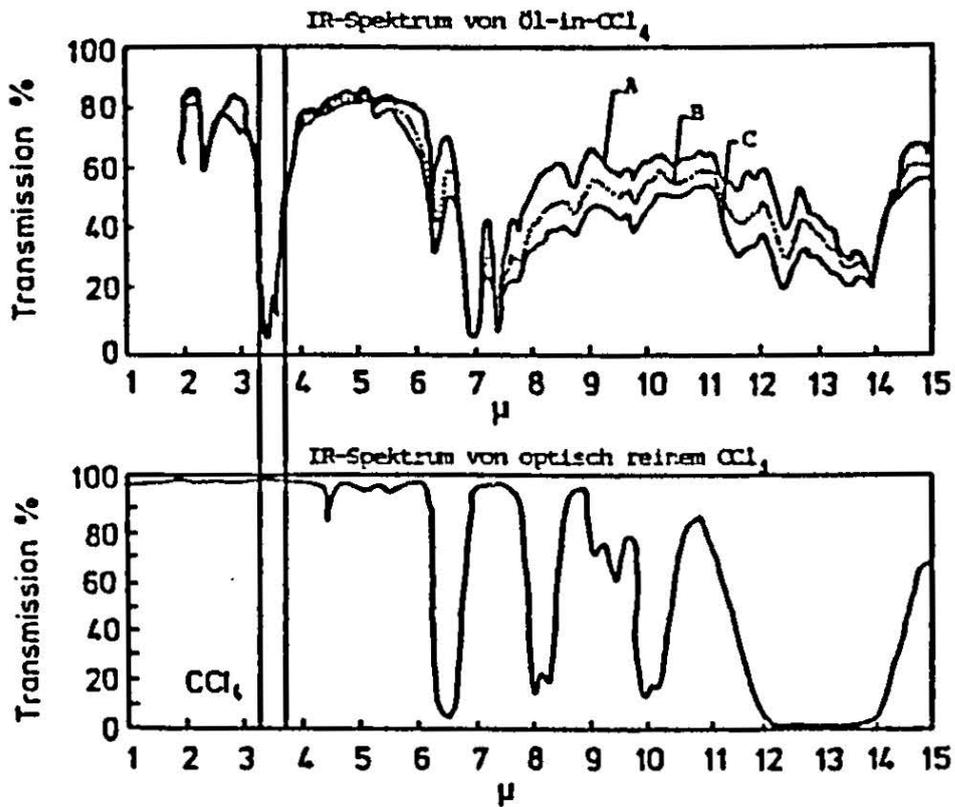


Abbildung 4. IR-Spektrum von Öl-in- $\text{CCl}_4$

Werden die C-H-Schwingungsbanden zwischen 3 und 4  $\mu\text{m}$  noch weiter aufgelöst, dann erkennt man nicht weniger als 7 Zacken, von denen jene bei 3,30 sowie 3,38 und 3,42  $\mu\text{m}$  für die Auswertung herangezogen werden (Abbildung 5).

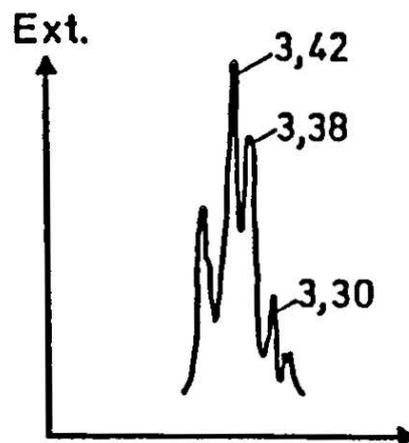


Abbildung 5. Auflösung der C-H-Schwingungsbanden zwischen 3 und 4  $\mu\text{m}$  unter verschiedenen optischen Gerätebedingungen

Sie entsprechen in dieser Reihenfolge der aromatischen C-H-, der aliphatischen  $\text{CH}_3$ - und der  $\text{CH}_2$ -Schwingung. In Abwässern und in ölkontaminierten Bodenproben hat man es in aller Regel mit KW-Gemischen vom Siedebereich des Heizöls EL und des Schmieröls zu tun. Bei diesen ist erfahrungsgemäß das Verhältnis  $\text{CH}_3$  zu  $\text{CH}_2$  zu CH, also auch das Verhältnis der aromatischen zu den aliphatischen C-H-Gruppen, konstant.

In den meisten Fällen kann der unbekannte Kohlenwasserstoff-Extrakt ausreichend genau ( $\pm 10\%$ ) allein über die  $\text{CH}_2$ -Bandenabsorption bei  $3,42\ \mu\text{m}$  ausgewertet werden. Es ist daher nicht erforderlich ein aufwendiges sogenanntes dispersives IR-Gerät vom Wellenlängenbereich  $2,5$  bis  $25$  oder gar  $40\ \mu\text{m}$  für die KW-Bestimmung zu verwenden.

Bei sogenannten nicht dispersiven Geräten wird nur die Absorptionsbande bei  $3,42\ \mu\text{m}$  für die Auswertung herangezogen. Das IR-Gerät wird in diesem Fall wie ein Photometer eingesetzt. Ein derartiges Gerät ist z.B. das Modell OCMA-200 der Firma HORIBA, das zwei Parallelbestimmungen innerhalb von 5 Minuten erlaubt (HELLMANN, 1978).

### 3.5 Weitere Gruppenparameter

Neben den oben angeführten Parametern gibt es natürlich noch eine Vielzahl anderer. Einige seien kurz taxativ angeführt:

- \* organisch gebundener Stickstoff
- \* Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
- \* Phenole
- \* Schwerflüchtige, lipophile Stoffe
- \* Wasserdampf flüchtige organische Säuren
- \* Detergentien

Teilweise werden diese Parameter in anderen Vorträgen besprochen und teilweise werden sie nur in ganz speziellen Fällen bestimmt, sodaß hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Ihre analytische Bestimmung ist ausführlich in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung (Verlag Chemie) beschrieben.

#### 4. BEDEUTUNG DIESER PARAMETER BEI DER UNTERSUCHUNG UNTERSCHIEDLICHER WÄSSER

Die besprochenen Summen- und Gruppenparameter haben bei der Untersuchung von Wasser und Abwasser unterschiedliche Bedeutung, auf welche kurz eingegangen werden soll.

##### 4.1 Trinkwasser

Als Summenparameter für die Bestimmung der organischen Stoffe hat der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch die größte Bedeutung im Trinkwasser.

Wenn er auch nur etwa 30-40 % der Gesamtmenge erfaßt, so ist er doch der einzige Summenparameter der kleine Konzentrationen gut reproduzierbar erfaßt und er ist auch deshalb in allen Normen und Richtlinien enthalten.

Versuche den TOC (= DOC) in die Trinkwasseranalyse einzuführen scheiterten bisher an der Meßtechnik. Die meisten Meßgeräte arbeiten nach der Differenzmethode. Da im Trinkwasser die Konzentration an TIC meist sehr hoch und die des TOC sehr niedrig (meist unter 1 mg/l) ist, erhält man den TOC als kleine Differenz zweier großer Zahlen ( $\text{TC} - \text{TIC} = \text{TOC}$ ), was natürlich zu erheblichen Fehlern führen kann.

Der CSB läßt sich bei so niedriger Konzentration wie im Trinkwasser nicht anwenden, da der Blindwert meist höher als der Meßwert ist.

Große Bedeutung haben durch Katastrophe wie in der Mitterdorfer Senke in den letzten Jahren die organischen Halogenverbindungen erlangt.

Hier steht jedoch bisher die gaschromatographische Bestimmung der Einzelsubstanzen im Vordergrund. Dies könnte sich jedoch in den nächsten Jahren ändern, da z.B. in Deutschland bei den Rheinwerken laufend der AOX ermittelt wird. Bei Tankwagenunfällen gelangen mitunter große Mengen an Ölen bzw. Benzin ins Grundwasser. Da bereits sehr kleine Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen genügen, daß Grundwasser für Trinkwasserzwecke nicht mehr geeignet ist, ist die laufende Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Konzentration von großer Wichtigkeit.

#### 4.2 Oberflächenwässer

Oberflächenwässer nehmen eine Mittelstellung zwischen Trink- und Abwässern ein. Dies dokumentiert auch die folgende Tabelle 1, die die Zuordnung chemischer Analysendaten zu einer bestimmten Gewässergüteklasse zeigt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, enthält sie Richtwerte für den klassischen Trinkwasserparameter  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch, als auch für die klassischen Abwasserparameter  $\text{BSB}_5$  und CSB.

Kriterien	Güteklasse I	Güteklasse II	Güteklasse III	Güteklasse IV
Aktueller Sauerstoffgehalt (mg/l, bei 20°C und 1 bar)	8,5-9,0	6,0-7,5	2,0-4,5	1,0-0
Sauerstoffgehalt (% zur Sättigung)	95-100	70-85	25-50	< 10
$\text{BSB}_2$ (mg/l)	0-0,5	1,0-2,0	4,0-7,0	> 12
Sauerstoffzehrung in 48 Stunden (%)	0-5	10-20	40-70	> 95
$\text{BSB}_5$ (mg/l)	0-1	2-5	7-15	> 25
CSB (mg/l)		5-12	18-22	> 30
Kaliumpermanganatverbrauch (mg/l)	3-5	10-35	50-100	> 100
Schwefelwasserstoff	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	meistens vorhanden
Ammonium-Ion	nicht vorhanden	nicht vorhanden	fallweise vorhanden	vorhanden

Tabelle 1.

Der  $BSB_2$  (auch als "48-Stunden-Zehrung" bezeichnet) ist ein Parameter, der eigentlich nur in Oberflächengewässern bestimmt wird und besitzt demnach eine gewisse Sonderstellung.

#### 4.3 Abwasser

Bei der Abwasseruntersuchung haben der  $BSB_5$ , der COD und teilweise auch der TOC eine große Bedeutung. Es ist daher wichtig, Vorstellungen über die Zusammenhänge zwischen  $BSB_5$ , COD und TOC zu besitzen.

Obwohl bei allen 3 Bestimmungsmethoden das gleiche Grundprinzip - Oxidation der organischen Substanz - angewendet wird, besitzt doch jedes Verfahren seine eigenen Gesetzmäßigkeiten ( $BSB_5$  : biologische Oxidation, COD : chemische Oxidation und TOC : Bestimmung des sich bildenden  $CO_2$ ). Dies bedeutet, daß man einen Meßwert nicht in einen anderen umrechnen kann.

Bei einem bestimmten Abwasser - wie z.B. bei häuslichem Abwasser - können jedoch relativ feste Relationen zwischen diesen Parametern gefunden werden, womit eine Abschätzung einer Größe aus den beiden anderen möglich wird.

So wurden bei Untersuchungen verschiedener häuslicher Abwässer folgende Verhältnisse gefunden (Tabelle 2):

Probenahmestelle	COD/TOC	COD/ $BSB_5$	$BSB_5$ /TOC
HKA-Wien	3,2	1,9	1,9
Hauptsammler Linz	3,3	1,7	2,0
Wien-Blumental	3,2	1,9	1,7
Zell/See	3,3	1,9	1,8

Tabelle 2.

Das Verhältnis  $COD/BSB_5$  vergleicht die biochemische mit der chemischen Oxidierbarkeit. Die obere Grenze für diesen Wert ist erreicht, wenn der chemische und biochemische Sauerstoffbedarf gleich groß sind. Erst nach 20 Tagen biologischem Abbau sind bis auf eine kleine, biologisch nicht entfernbare, jedoch chemisch erfaßbare Restverschmutzung sämtliche Wasserinhaltsstoffe in  $H_2O$ ,  $CO_2$  und neue Zellsubstanz umgewandelt. Der  $BSB_{20}$  entspricht in etwa dem  $COD$ . Je mehr sich das Verhältnis  $COD/BSB_5$  dem Wert 1 nähert, desto leichter biologisch abbaubar ist das Abwasser, desto weniger biologisch nicht abbaubare, nur bei der  $COD$ -Bestimmung erfaßte, organische Substanzen enthält es.

Auf den Zusammenhang  $COD$  zu  $TOC$  wurde bereits eingegangen. Die auf den organischen Kohlenstoffgehalt bezogene biologische Abbauwirkung gibt die Relation  $BSB_5 : TOC$  wider. Eine große Zahl von Erfahrungswerten zeigt, daß bei überwiegend häuslichem Abwasser obige Verhältnisse nur in engen Grenzen schwanken:

$COD/TOC$	3,2 - 3,5
$COD/BSB_5$	1,7 - 2,0
$BSB_5/TOC$	1,7 - 2,0

Während der biologischen Reinigung treten Veränderungen in Art und Zusammensetzung der Verschmutzung auf, wodurch Verschiebungen in den Verhältnissen  $COD/BSB_5$  bzw.  $BSB_5/TOC$  auftreten (Tabelle 3):

Probenahmestelle	$COD/TOC$	$COD/BSB_5$	$BSB_5/TOC$
Hauptkläranlage Wien	3,0	3,7	0,8
Wien - Blumental	3,1	3,8	0,8
Zell / See	3,4	6,8	0,5

Tabelle 3.

Im Ablauf biologischer Kläranlagen sind verhältnismäßig mehr biologisch schwer abbaubare Substanzen enthalten. Für ein solches Abwasser ( $BSB_5 = 10-20 \text{ mg/l}$ ) können folgende Verhältniszahlen angegeben werden:

COD/TOC        3,0 - 3,5

COD/ $BSB_5$      3,0 - 6,0

$BSB_5$ /TOC      0,5 - 1,0

Je geringer der  $BSB_5$  ist, umso größer wird das Verhältnis COD/ $BSB_5$  bzw. umso kleiner der Wert für  $BSB_5$ /TOC.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Die Vielzahl an organischen Verbindungen erfordert für deren Bestimmung den Einsatz von Summen- und Gruppenparametern. Welcher dieser Parameter herangezogen wird, hängt von der Aufgabenstellung ab.

Mit welchen Fragen man sich dabei unter anderem befassen muß, zeigt die folgende Tabelle 4:

A. PROBENVORBEHANDLUNG	
1.	Erfassung aller Wasserinhaltsstoffe (Dispergierung)
2.	Trennung in gelöste und suspendierte Stoffe
3.	Anwendung von an der Praxis orientierten Trennmethoden (Imhoff-Trichter)
B. ART DER MESSPARAMETER	
1.	Erfassung exakter chemischer Kriterien, z.B. $DOCl$ , $TOCl$
2.	Verwendung fixierter Analysenmethoden, z.B. CSB, $BSB_5$ , $KMnO_4$ -Verbrauch
3.	Erfassung von Charakterisierungsgrößen, z.B. UV, Farbe, BSB
4.	Ermittlung technologisch relevanter Größen (verfahrenstechn. Analyse), z.B. absorbierbare Stoffe

Tabelle 4. Methoden zur Erfassung organischer Wasserinhaltsstoffe

Die richtige Lösung der Aufgabenstellung beginnt dabei bereits bei der Probenahme und der Probenvorbehandlung. So ist es für die Bedeutung der Aussage keinesfalls unwichtig, ob bei der Analyse nur die gelösten oder auch die ungelösten organischen Substanzen erfaßt werden. Will man eine Aussage über die Eignung eines Wassers für eine Trinkwasseraufbereitung treffen, so interessieren sicherlich nur die gelösten Anteile, da die ungelösten Substanzen bei der Aufbereitung ohnehin restlos entfernt werden.

Anders ist dies z.B. bei der Untersuchung von Abwasserproben im Hinblick auf die Dimensionierung einer biologischen Abwasserreinigungsanlage. Hier interessieren sowohl die gelösten - für die Berechnung des Belebungsbeckens - als auch die ungelösten bzw. absetzbaren - zur Abschätzung des Schlammmanfalles im Vorklärbecken - organischen Verbindungen.

Ähnliche Probleme hat man bei der Auswahl der Parameter. So wie es z.B. im Trinkwasser kaum möglich ist die organische Verschmutzung mit Hilfe des CSB zu erfassen, so besitzt der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch bei Abwasserproben infolge des geringen Erfassungsgrades kaum eine Aussagekraft.

Wie die Auswahl der Parameter ist auch die richtige Beurteilung der Analysenergebnisse von großer Bedeutung. Nur, wer sich intensiv mit der Analysenmethode auseinandergesetzt hat, wird auch das Meßergebnis richtig deuten können. Alle diese Probleme sollen an Hand von drei Beispielen noch ein Mal verdeutlicht werden:

Bei biologischen Abwasserreinigungsanlagen wird im Wasserrechtsbescheid meist ein Grenzwert für den  $\text{BSB}_5$  im Ablauf von 25 mg/l festgelegt. Ist nun ein Meßwert von 26 mg/l eine Überschreitung dieses Grenzwertes? Dem Gesetz nach sicher. Doch muß man berücksichtigen, daß der  $\text{BSB}_5$  von sehr vielen Faktoren abhängig ist (Kapitel 3.1.1) von denen einige, wie z.B. die Art und Zahl der im Wasser vorhandenen Mikroorganismen, nicht standardisierbar sind.

Auch ist der Meßwert von der Methode selbst abhängig. So erhält man bei Verwendung des Sapromat meist Werte die ca. 20 % höher liegen als bei der Verdünnungsmethode. Die ist einmal darauf zurückzuführen, daß beim Sapromat die Proben gerührt werden (also Kolloide und Schwebstoffe sich nicht absetzen können und daher zu einem gewissen Teil mißerfaßt werden), zum anderen liegt beim Sapromat die Sauerstoffkonzentration immer beim Sättigungswert (da dieser immer nachgeliefert wird), während bei der Verdünnungsmethode die Sauerstoffkonzentration abnimmt. Alle diese Umstände bedingen es, daß die Genauigkeit einer  $BSB_5$ -Bestimmung etwa bei  $\pm 20\%$  liegt. Daher kann man erst bei Meßwerten von 30 mg/l und darüber von einer Überschreitung des Grenzwertes von 25 mg/l sprechen.

Vielfach wird in Wasserrechtsbescheiden festgelegt, daß der  $BSB_5$  im Ablauf einer Kläranlage ohne Nitrifikationshemmung (= ohne N-Allylthioharnstoff) bestimmt werden muß. Dies wird damit begründet, daß für den Vorfluter der Gesamtsauerstoffverbrauch von Bedeutung ist, also auch der für die Oxidation der Ammonium-Ionen erforderliche Sauerstoffverbrauch. Dazu ist zunächst zu bemerken, daß der biochemische Sauerstoffbedarf definiert ist als jene Menge Sauerstoff, die Mikroorganismen zum Abbau der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen benötigen. Diese Definition schließt eine Mitoxidation von Ammonium-Ionen aus. Dies könnte man jedoch durch eine andere Definition abändern. Die Miterfassung der  $NH_4$ -Ionen würde jedoch die Reproduzierbarkeit und damit die Aussagekraft des  $BSB_5$ -wertes verschlechtern, da die Nitrifikation je nach Art und Anzahl der im Wasser enthaltenen Nitrifikanten (= stickstoffoxidierende Bakterien) innerhalb von 5 Tagen eintreten kann oder auch nicht. Wenn man daher den Gesamtsauerstoffverbrauch, den ein Abwasser in einem Vorfluter verursachen kann, bestimmen möchte, ist es wesentlich exakter neben den  $BSB_5$  (mit Allylthioharnstoff) die Ammonium-Konzentration zu bestimmen;

diese in Sauerstoffverbrauch (durch Multiplikation mit 4,6) umzurechnen und zum  $BSB_5$  hinzuzuaddieren.

Als letztes Beispiel soll die Lösung eines Problem es aufgezeigt werden und zwar die Bestimmung der gesamten organischen Schmutzfracht eines auch mit Schwebstoffen stark belasteten Vorfluters, wie z.B. der Ager unterhalb der Zellstoffabrik in Lenzing. Das Problem dabei ist, daß die mitgerissenen Schlammteile ein unterschiedliches spezifisches Gewicht besitzen. Dadurch ist die Verteilung der Schwebstoffe über den Querschnitt ungleichmäßig; an der Sohle ist die Konzentration höher als an der Wasseroberfläche. Außerdem hängt sie auch von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Aus einer punktförmigen Entnahme und der Bestimmung des CSB oder TOC kann daher nicht auf die gesamte organische Verschmutzung geschlossen werden. Es wurde daher folgende Vorgangsweise gewählt: In einem Flußabschnitt der gut durchmischt ist (z.B. nach einem Überfall) wird in einer filtierten Probe zunächst der Gehalt an gelösten organischen Verbindungen - z.B. als CSB - bestimmt. Parallel dazu erfolgt eine Probenahme über das gesamte Flußprofil. Dabei werden in verschiedenen Abständen vom Ufer und in unterschiedlichen Wassertiefen mit einer Ruthnerflasche Stichproben gezogen und von jeder Probe der Schwebstoffgehalt und deren organischer Anteil (als Glühverlust) bestimmt und gemittelt. Da 1 kg organische Trockensubstanz 1 kg CSB (dies wird durch eine getrennte Messung überprüft) entspricht, kann der refraktäre Anteil im Fluß in CSB umgerechnet werden und der oben ermittelten Fracht hinzugezählt werden.

## 6. LITERATUR

ANONYM:                   Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke  
e.V. (ARW) Düsseldorf, Jahresbericht 1981

- BORTLISZ, J.: Instrumentelle TOC-Analytik.  
Vom Wasser 46 (1976), S. 35-63
- V.D. EMDE, W. und BLEIER, H.: Der organische Kohlenstoff-  
gehalt - Bedeutung für die Siedlungswasser-  
wirtschaft, ÖAR, 1972, Folge 2
- GOEBGEN, H.G. und BROCKMANN, J.: Analytische Bestimmung  
von Kohlenwasserstoffen - Benzenen und  
Ölen - im Abwasser.  
Wasser - Luft - Betrieb 13, S. 204-208  
(1969)
- HELLMANN, H.: Einfache instrumentelle IR-Messung von  
Kohlenwasserstoffen in Fluß- und Abwässern.  
Vom Wasser, 50. Band 1978. S. 231-246
- OFFHAUS, K.: Zusammenhang zwischen BSB<sub>5</sub> - TOC - TOD.  
Vom Wasser, Band 46, 1976, S. 65-84
- SONTHEIMER, H. und SCHNITZLER, M.: EOX oder AOX?  
Zur Anwendung von Anreicherungsverfahren  
bei der analytischen Bestimmung von chem.  
Gruppenparametern.  
Vom Wasser 59, S. 169-179 (1982)
- SONTHEIMER, H. und GLÖCKLER, A.: Wasserqualität und  
Untersuchungsparameter - Bemerkungen zur  
Aussage von Analysendaten - Hydrochemische  
und hydrogeologische Mitteilungen.  
Band 4, S. 31-42, 1981

WAGNER, R.: Ist die CSB-Frage gelöst? Hydrochemische und hydrogeologische Mitteilungen, Band 4, S. 95, herausgegeben vom Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie und Hydrochemie, Techn. Universität München, München 1981

WAGNER, R. et ali: Die CSB-Methode für das Abwasserabgabengesetz. Arbeitsbericht des CSB-Ausschusses der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh und des Deutschen Institutes für Normung e.V., Berlin, herausgegeben vom Umweltbundesamt, März 1978

BEGERT Axel, Dipl.-Ing. Dr.-techn.  
Zivilingenieur für techn. Chemie  
A-4672 Bachmanning 80

ANHANG

Summen- und Gruppenparameter zur Bestimmung organischer Substanzen im Wasser und Abwasser;

Kurzbezeichnungen und Definition

- BSB Biochemischer Sauerstoffbedarf. Der Index 2 ( $BSB_2$ ), 5 ( $BSB_5$ ) bzw. 20 ( $BSB_{20}$ ) gibt die Zehrdauer in Tagen an. Sauerstoffmenge, die die Mikroorganismen benötigen um die im Wasser enthaltenen organischen Wasserinhaltsstoffe bei  $20^{\circ}C$  im Dunkeln abzubauen.
- BOD Biochemical Oxygen Demand; engl. Bezeichnung für BSB
- CSB Chemischer Sauerstoffbedarf; Sauerstoffmenge, die für die Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe nach der Dichromat-Methode benötigt wird.
- COD Chemical Oxygen Demand; engl. Bezeichnung für CSB
- TSB Totaler Sauerstoffbedarf; Sauerstoffmenge, die zur vollständigen Oxidation aller oxidierbaren organischen Wasserinhaltsstoffe erforderlich ist. Dabei müssen alle in den Verbindungen enthaltenen Elemente in ihrer höchsten stabilen Oxidationsstufe vorliegen.
- TOD Total Oxygen Demand; engl. Bezeichnung für TSB
- TC Total Carbon, der nach der Verbrennung der organischen Wasserinhaltsstoffe als  $CO_2$  zusammen mit dem anorganischen Kohlenstoff ( $CO_2$ ) gemessene Kohlenstoff.
- TIC Total Inorganic Carbon, der im allgemeinen im sauren Milieu vor der Verbrennung der Probe abgetrennte und gemessene anorganische Kohlenstoff, der im Wasser als  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  oder  $CO_3^{--}$  vorliegt.

- TAC Mitunter verwendete Bezeichnung für TIC (totales anorganisches C)
- TOC Total Organic Carbon, die Differenz aus TC-TIC, der eigentliche auf organische Wasserinhaltsstoffe zurückzuführende Anteil, im engeren Sinne auf durchmischte, homogenisierte Proben (also inklusive der ungelösten Schmutzstoffe) bezogen. Summe aus DOC und POC.
- GOK Gesamter Organischer Kohlenstoff; gelegentlich verwendete deutsche Bezeichnung für den TOC.
- DOC Dissolved Organic Carbon; Differenz aus TOC-POC, organischer Kohlenstoff bezogen auf die gelöste organische Verbindung (wird in der membranfiltrierten Probe bestimmt).
- POC Particulate Organic Carbon; Partikulärer Kohlenstoff bezogen auf die ungelösten (suspendierten) organischen Stoffe sowie die an Feststoffen adsorptiv gebundenen organischen Verbindungen, die Differenz aus TOC-DOC.
- VOC Volatile Organic Carbon; Organischer Kohlenstoff bezogen auf die flüchtigen organischen Verbindungen
- ROC Residual Organic Carbon; Organischer Kohlenstoff bezogen auf die nicht flüchtigen organischen Verbindungen.
- TOX Gesamtmenge an organisch gebundenen Halogen (meist wird dabei nur das Chlorid bestimmt; dann heißt dieser Parameter oft auch TOCl; dies gilt für alle folgenden Parameter, die sich auf organische Halogenverbindungen beziehen).
- DOX Gesamtmenge an gelösten organisch gebundenen Halogen
- VOX Volatile Organic Halogen; flüchtiges anorganisch gebundenes Halogen
- POX Purgeable Organic Halogen; ausblasbares organisch gebundenes Halogen (ident dem VOX)

EOX	Extrahierbares organisch gebundenes Halogen
AOX	Adsorbierbares organisch gebundenes Halogen
TOS	Gesamtmenge an organisch gebundenem Schwefel
DOS	Gesamtmenge an gelösten organisch gebundenem Schwefel
AOS	Adsorbierbarer organisch gebundener Schwefel

Grenzwerte, Richtwerte und Normen für  
Wasserinhaltsstoffe  
F. Schöller

Anforderungen an die Wasserqualität sind heute weitverbreitet. Dies ist durch mehrere Faktoren bedingt, allen diesen Faktoren liegen entweder ökologische Gegebenheiten im weitesten Sinn oder technische Notwendigkeiten zu Grunde. Unter das erste Postulat ist die Gesundheit des Menschen genau so zu subsumieren, wie die Bedingungen der Gewässergüte für Fische und Fischnährtiere und vieles andere. Das zweite Postulat umfaßt die Anforderungen an die technische Qualität des Wassers, als Trinkwasser (das zu mindestens 98 % technisch, auch im Haushalt genutzt wird), als Kühlwasser, als Fernheizwasser, als Kesselwasser usw.

Diese verschiedenen Anforderungen an das Wasser ergibt eine Vielzahl von Richtlinien, Normen und Gesetzen in dieser Materie.

### 1. Richt- und Grenzwerte für Trinkwasser

Aus österreichischer Sicht sind für das Gebiet des Trinkwassers in erster Linie die Regelungen für Trinkwasser vom August 1984, die vom BM für Gesundheit und Umweltschutz herausgegeben wurden, maßgebend. Diese Richtlinie hält sich im wesentlichen an die Guidelines for Drinking Water der WHO (1). Vor diesen Richtlinien wurden die qualitativen Anforderungen an das Trinkwasser in der ÖVGW Richtlinie W. 54 "Überprüfung zentraler Trinkwasserversorgungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung der hygienischen Verhältnisse" (2) bzw. in den ÖNORMEN M 6250 und M 6251 (3) festgelegt. Sowohl die ÖVGW-Richtlinie als auch die ÖNORMEN werden derzeit auf den neuesten Stand gebracht und sollen in Übereinstimmung mit den Regelungen für Trinkwasser stehen.

Die Regelungen für Trinkwasser umfassen Richtwerte verschiedener Wasserinhaltsstoffe, die das Wasser geschmacklich bzw. geruchsmäßig beeinflussen können oder zu Verfärbungen Anlaß geben. Die in dieser Richtlinie enthaltenen Grenzwerte sind dagegen vom gesundheitlichen Standpunkt aus zu sehen und umfassen Inhaltsstoffe, die zu gesundheitlichen Bedenken Anlaß geben können.

In die Liste der Substanzen für die solche Grenzwerte festgelegt wurden, sind sehr viele Schwermetalle aufgenommen, unter anderem Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber aber auch andere Spurenstoffe wie Arsen, Barium, Bor, Fluorid usw.

In Tab. 1 sind die anorganischen Parameter angeführt.

#### Tab. 1

Während die anorganischen Parameter bereits weitgehendst in der ÖVGW-Richtlinie bzw. in den ÖNORMEN enthalten sind, erfuhr, besonders das Kapitel organische Parameter in den Regelungen eine beträchtliche Ausweitung. Entsprechend den Vorkommnissen der Grundwasserverunreinigungen in größeren Gebieten Österreichs wurden hier insbesondere die chlorierten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe berücksichtigt, aber auch für Benzol und Toluol sowie für Pestizide wurden Grenzwerte festgesetzt.

Ferner wurden noch die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die anionaktiven Tenside und die polychlorierten Biphenyle in die Liste der Grenzwerte aufgenommen.

In Tab. 2 sind die angeführten Parameter enthalten

#### Tab. 2

In der Regelung für Trinkwasser sind aber nicht nur Grenz- und Richtwerte festgesetzt, sondern es ist ebenso wie in der ÖVGW Richtlinie und den ÖNORMEN auch die Häufigkeit der Untersuchungen und die Untersuchungsparameter angegeben.

Während bei den periodischen Überprüfungen des Trinkwassers die Parameter Chlorid, Eisen, Mangan, Nitrat, Nitrit, Sulfat, pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit, Gesamthärte, Karbonathärte, Oxidierbarkeit und Ammonium erfaßt werden sollen, sind für die Parameter Cadmium, Kalium, Natrium, Quecksilber, Zink, flüchtige halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe und die aliphatischen Kohlenwasserstoffe Zeitabstände der Untersuchungen von 2 - 3 Jahren vorgesehen.

In diesem Zeitabstand soll das Wasser auch zusätzlich auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphat untersucht werden.

In 5-jährigen Abständen dagegen soll das Trinkwasser auf Aluminium, Arsen, Blei, Bor, Fluorid und Kupfer überprüft werden.

Die Inhaltsstoffe Barium, Chrom, Cyanid, Nickel, Selen, Benzol, Toluol, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle, Pestizide und anionaktive Tenside sind dagegen nur bei begründetem Verdacht zu erfassen.

Die beträchtliche Ausweitung der Untersuchungsparameter bei Trinkwasser gegenüber den bisherigen im wesentlichen nur wenige Parameter umfassenden Untersuchungen, wird es mit sich bringen, daß die Untersuchungsanstalten sowohl personell als auch apparativ Ausweitungen erfahren müssen.

## 2. Richt- und Grenzwerte für Abwasser

Für Abwasser bestehen einerseits die Emissionswerte für Abwassereinleitungen herausgegeben vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft (4) und die ÖNORMEN (5). Während in den Emissionswerten für Abwassereinleitungen keine Differenzierung der Abwässer nach den verschiedenen Industriebranchen erfolgt, und somit nur allgemeine Richtwerte angeführt sind ohne auf die einzelnen Industriezweige Rücksicht zu nehmen, sind die Richtwerte der ÖNORMEN branchenspezifisch ausgelegt. Sowohl in den Richtlinien des Bundesministeriums als auch in den ÖNORMEN unterscheidet man dabei zwischen der Einleitung in ein Gewässer und der Einleitung in die öffentliche Kanalisation. Für die Einleitung in die Gewässer sind die Richtwerte meist wesentlich tiefer angesetzt.

Aus der Tab. 3 läßt sich ersehen, daß auch hier im wesentlichen etwa analoge Parameter angeführt sind wie sie auf der anorganischen Seite der Richt- und Grenzwerte für Trinkwasser bestehen. Dagegen ist in organischer Hinsicht die Differenzierung nicht so weit vorgenommen worden.

In Tab. 3 sind die Emissionswerte für Abwassereinleitungen hinsichtlich ihrer allgemeinen und anorganischen Parameter angeführt.

### Tab. 3

In Tab. 4 sind die organischen Parameter angegeben.

### Tab. 4

Tab. 5 zeigt die Richtwerte der ÖNORMEN für die anorganischen Parameter in einer Auswahl.

Tab. 5

Die branchenspezifische Berücksichtigung läßt sich besonders aus den Werten für Chrom und Cadmium ansehen, (z.B. in der ÖNORM M 6206, die für Abwasser aus Lederherstellenden Betrieben gilt), und wo der Stand der Abwassertechnik Berücksichtigung fand.

In den Normen sind außerdem nur diejenigen Parameter angeführt, deren Untersuchung für das Abwasser aus der jeweiligen Branche sinnvoll ist.

Tab. 6 enthält die Richtwerte der ÖNORM im Hinblick auf allgemeine und organische Parameter, sowohl in Tab. 5 als auch in Tab. 6 beziehen sich sämtliche angeführten Parameter nur auf die Einleitung in einen Vorfluter.

Tab. 6

Im Hinblick auf die beträchtliche Möglichkeit der Grundwasserverschmutzung durch chlorierte Kohlenwasserstoffe wurde die Einleitung von Abwässern die halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten, ausgeschlossen.

In der Erkenntnis der niederen Grenzwerte für Benzol und Toluol für Trinkwasser wird man wohl auch für diese aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der zukünftigen Festlegung von Richtwerten ähnliches vorgeben müssen.

### 3. Richt- und Grenzwerte für Badegewässer

Für Badegewässer bestehen ebenfalls Richt- und Grenzwerte, die in der ÖNORM M 6230 festgelegt sind und aus Tab. 7 zu entnehmen sind.

#### Tab. 7

In dieser Norm sind sowohl chemische, mikrobiologische und biologische Faktoren zusammengefaßt. Es fällt auf, daß für die Schwermetalle, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber aber auch für Arsen im wesentlichen die Werte für Trinkwasser verlangt werden. Entsprechend der Wichtigkeit der Rolle des Phosphors für die Eutrophierung der Gewässer sind auch für diesen Parameter hier Werte festgelegt.

### 4. Richt- und Grenzwerte für andere Wässer

Selbstverständlich bestehen nicht nur in Österreich Richtlinien und Normen für Trinkwasser, Abwasser und Badegewässer sondern es gibt auch zahlreiche ausländische Festlegungen von Grenz- und Richtwerten für verschiedenste Wässer. Allein im Rahmen der Europäischen Gemeinschaft bestehen hier folgende Richtlinien (6):

- Richtlinie des Rates vom 16. Juni 1975 über die Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten
- Richtlinie des Rates vom 8. Dezember 1975 über die Qualität der Badegewässer
- Richtlinie des Rates vom 18. Juli 1978 über die Qualität von Süßwasser, das schutz- oder verbesserungsbedürftig ist, um das Leben von Fischen zu erhalten

- Richtlinie des Rates vom 30. Oktober 1979 über die Qualitätsanforderungen an Muschelgewässer
- Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- Richtlinie des Rates vom 4. Mai 1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft
- Richtlinie des Rates vom 22. März 1982 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberablagerungen aus dem Industriezweig Alkalischloridelektrolyse
- Richtlinie des Rates vom 8. März 1984 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberableitungen mit Ausnahme des Industriezweiges Alkalischloridelektrolyse
- Richtlinie des Rates vom 26. September 1983 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmiumableitungen
- Richtlinie des Rates vom 17. Dezember 1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe
- Richtlinie des Rates vom 9. Oktober 1979 über die Meßmethoden sowie über die Häufigkeit der Probenahmen und der Analysen des Oberflächenwassers für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten

Daneben sei auch noch auf die Trinkwasserverordnung der deutschen Bundesrepublik verwiesen (7) oder auf die Schweizer Verordnung über Abwasser-einleitungen (8) bzw. auf die Normalwerte für Abwasserreinigungsverfahren der LAWA der deutschen Bundesrepublik (9).

Da hier in erster Linie jedoch auf österreichische Verhältnisse eingegangen werden soll, sollen diese Regelwerke nur Erwähnung finden.

Als Beispiel sei lediglich die Anforderung an Fischgewässer der EG angeführt, die in Tab. 8 zusammengefaßt sind. Dies umsomehr, da eine derartige Richtlinie für Österreich bisher nicht besteht.

Tab. 8

5. Vergleich der Richt- und Grenzwerte verschiedener Wässer

In Tab. 9 ist nun ein Vergleich der Richt- bzw. Grenzwerte für Trinkwasser, Abwasser, Badegewässer angegeben, wobei in der letzten Spalte auch die Pegelwerte in den Gewässern angeführt sind. Diese Pegelwerte umfassen dabei sowohl anthropogen bedingte Einflüsse als auch solche Einflüsse, die von Natur aus gegeben sind.

Tab. 9

Aus der Tab. ist zu ersehen, daß z.B. bei Quecksilber der Faktor zwischen Trinkwasser und Abwasser von 10 besteht.

Die Gehalte an Quecksilber im Rhein erreichen jedoch bereits etwa 50 % des Grenzwertes für Trinkwasser (10). Für Cadmium sind die Grenzwerte zwischen Abwasser und Trinkwasser dagegen wesentlich höher und weisen den Faktor 200 auf.

Der Abstand des Trinkwassergrenzwertes von den natürlichen Gehalten ist im Grundwässern hier ebenfalls größer und es konnten in zahlreichen das Marchfeld überdeckenden Sonden Gehalte an Cadmium an 0,0002 mg/l ermittelt werden.

Dieser Wert ist höchst wahrscheinlich geogen und nicht anthropogen bedingt.

Eine Unterschreitung solcher Werte ist somit nicht möglich.

Bei Blei ergibt sich zwischen Abwasser und Trinkwasser ein Faktor von 20. Der natürliche Pegel liegt hier wesentlich tiefer. Es wird auf 0,05 µg/l geschätzt. Bei Kupfer sind die Richtwerte für Trinkwasser und Abwasser identisch. Allerdings ist in der ÖNORM M 6250, die auch chemisch-technische Gegebenheiten erfaßt, ein weitaus geringerer Richtwert für Kupfer festgesetzt, dies jedoch aus korrosionschemischen Gründen.

Die natürlichen Gehalte aus Grundwässern für Kupfer sind dagegen weitaus geringer.

Für Niederösterreich konnte ein Gehalt von 1 - 5 µg/l an Kupfer in vielen Wässern ermittelt werden, der wohl als geogen anzusehen ist. Auch für Zink und Arsen liegen die Werte für Trinkwasser und Abwasser in gleicher Größenordnung. Die natürlichen geogen bedingten Gehalte liegen dabei weitaus tiefer, z.B. für Zink in vielen Grund- und Oberflächengewässern von Niederösterreich bei  $0,02 \pm 0,01$  mg/l (11). Bei Arsen wurden in vielen Grundwässern 0,001 bis 0,002 mg/l ermittelt. Bei Nickel, Barium und Fluorid unterscheiden sich die Werte für Trinkwasser und Abwasser wieder um eine Zehnerpotenz. Die natürlichen Gehalte liegen meist weit unter diesen Werten, so konnte bei Bor in Oberflächengewässern in Ostösterreich ein Gehalt von max. 0,3 mg/l beobachtet werden. Eine Ausnahme bilden hier Gewässer, in die Ölfeldwässer eingeleitet werden. Hier sind Borwerte zu finden, die bis in eine Größenordnung von 20 mg/l reichen (12).

Bei Fluorid liegt sowohl in Oberflächengewässern als auch in Grundwässern Ostösterreichs ein Gehalt von 0,1 bis 0,3 mg/l vor.

Es ist weiter zu ersehen, daß die Gehalte dieser Spurenstoffe in Oberflächengewässern und Grundwässern meist noch weit unter den Grenzwerten für Trinkwasser und noch mehr unter den Richtwerten für Abwässer liegen.

Bei der Einleitung verschiedener Spurenstoffe aus Abwässern sind jedoch nicht nur die Werte maßgebend, die in der Flüssigphase gefunden werden können, sondern es muß auch berücksichtigt werden, daß viele dieser Stoffe entweder in das Sediment gelangen oder im biologischen Material angereichert werden.

Die Tab. 10 bringt eine Zusammenstellung einiger Spurenstoffe im Vergleich der Grenzwerte im Trinkwasser, im Vorkommen im Menschen, der Möglichkeiten der Anreicherung im aquatischen System und der Gehalte in verschiedenen Wasserlebewesen.

#### Tab. 10

Dabei zeigt sich, daß z.B. gerade bei Quecksilber aber auch bei Elementen wie Arsen, Blei und Cadmium, als bei den nicht essentiellen Elementen eine beträchtliche Anreicherung resultieren kann. Besonders hervorstechend ist dies bei Quecksilber, wo die Anreicherung den Faktor 100 - 1.000 erreichen kann.

Dagegen wird bei essentiellen Elementen wie z.B. Zink keine Anreicherung wahrgenommen.

Schließlich sind in Tab. 11 für die analogen Elemente neben den Grenz- und Richtwerten für Trinkwasser und Abwasser Toxizitätsdaten zusammengestellt.

#### Tab. 11

Aus dieser Tab. ist deutlich zu ersehen, daß mit einer akuten Toxizität über das System Wasser kaum zu rechnen sein wird, die Dosen liegen hier meistens im Grammbereich. Dagegen weisen viele dieser Spurenstoffe eine chronische Toxizität auf und sind beim dauernden Genuß auch als cancerogen einzustufen.

Somit ergibt sich hinsichtlich dieser Spurenstoffe die Forderung, daß nicht so sehr ein einmaliger Einleitungsstoß in ein Gewässer maßgebend ist, selbstverständlich mit Ausnahme von Stoffen die das Sterben von Fischen und Fischnährtieren bewirken, als der vorhandene dauernde Pegel.

Bei den essentiellen Elementen, z.B. sind in Tab. 11 Kupfer, Selen und Zink angeführt, ist allerdings zu berücksichtigen, das sowohl der Mensch als auch Tiere und Pflanzen hier einen Bedarf aufweisen.

Eine weitere Herabsetzung der Grenzwerte dieser Stoffe ist bei essentiellen Elementen somit nicht mehr vertretbar, da durch die Nichtzufuhr solcher Elemente genauso eine Gesundheitsgefährdung besteht wie durch zu reichliche Zufuhr.

Für organische Verbindungen sind in Tab. 12 ebenfalls entsprechende Toxizitätsdaten angegeben. Auch hier zeigt sich, daß bei diesen Substanzen das Problem ebenfalls nicht so sehr in der akuten Toxizität besteht, sondern durch langfristige Einwirkung gegeben ist.

#### Tab. 12

#### Literatur

- 1) Guidelines for Drinking Water der WHO, Genf 1984
- 2) ÖVGW W 54, Überwachung zentraler Trinkwasserversorgungsanlagen (unter Berücksichtigung der hygienischen Verhältnisse), April 1976
- 3) ÖNORM M 6250, öffentl. Trinkwasserversorgung Anforderungen an die Beschaffenheit des Trinkwassers, Ausgabedatum Juli 1980

- 3) ÖNORM M 6251, öffentl. Trinkwasserversorgung Überwachung der Beschaffenheit des Wassers, Ausgabedatum Juli 1980
- 4) Richtlinien für die Begrenzung von Abwasseremissionen, herausgegeben vom Bundesministerium für Land- u. Forstwirtschaft, Wien September 1981
- 5) ÖNORMEN Teilverzeichnis Umweltschutz, ON V 172, Mai 1984
- 6) G.M. Veh, J. Hulsch u. E. Edom  
Vorschriften für Europäische Gemeinschaft auf dem Gebiet des Wassers, System Darstellung und Textsammlung, herausgegeben von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft, Brüssel - Luxemburg 1984
- 7) Versorgung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 31. Jänner 1975, BGBl. Teil 1, Z 1997 A, Nr. 16, 1975, S 453 - 461. Ausgegeben zu Bonn am 15. Februar 1975
- 8) Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975 des Schweizer Bundesrates
- 9) Normalwerte f. Abwasserreinigungsverfahren, herausgegeben Länderarbeitsgemeinschaft (LAWA), Verlag Wasser und Boden
- 10) Metalle in der Umwelt, herausgegeben von E. Merlan, Verlag Chemie Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel, Seite 516
- 11) F. Schöller, F. Ollram - P.Ch. Labut  
GWW 36, 205, 1981
- 12) F. Schöller, F. Ollram - R. Putré  
Österr. Wasserwirtschaft 33, 9, 1981

Richt- und Grenzwerte nach dem Erlaß des Bundesministeriums für  
Gesundheit und Umweltschutz "Regelung für Trinkwasser", August 1984;  
anorgan. Parameter

Richtwerte  
Parameter

Chlorid	100 mg/l Cl
Sulfat	250 mg/l SO <sub>4</sub>
Kupfer	1,0 mg/l Cu
Eisen 1)	0,1 mg/l Fe
Mangan 1)	0,05 mg/l Mn
Natrium	100 mg/l Na
Kalium	50 mg/l K
Zink	3 mg/l Zn

1) für EWVA 0,3 mg/l Fe  
0,1 mg/l Mn

2) nicht für Säuglinge

3) geogen bedingt Bor 1,0 mg/l B

Grenzwerte

Aluminium	0,2 mg/l Al
Arsen	0,05 mg/l As
Barium	1,0 mg/l Ba
Blei	0,05 mg/l Pb
Bor 3)	0,5 mg/l B
Cadmium	0,005 mg/l Cd
Gesamtchrom	0,05 mg/l Cr
Cyanid	0,05 mg/l CN
Fluorid	1,5 mg/l F
Nickel	0,1 mg/l Ni
Nitrit (geogen bzw. techn. bedingt)	1,0 mg/l NO <sub>2</sub>
als Verschmutz.Indikator	0,01 mg/l NO <sub>2</sub>
Quecksilber	0,001 mg/l Hg
Selen	0,01 mg/l Se
Nitrat 2)	50 mg/l NO <sub>3</sub> Sollw. 100 mg/l NO <sub>3</sub> * 70 mg/l NO <sub>3</sub> } Grenzwert

\*  
(bei Neuerschließung von Wasserspendern)

Grenzwerte nach dem Erlaß des Bundesministeriums für Gesundheit  
und Umweltschutz "Regelungen für Trinkwasser", Aug. 1984; organ. Parameter

Parameter		Parameter	
Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) (insg. 14 CKW, darunter Trichlor- ethen, Tetrachlorethen, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan)	30 µg/l	<u>Pestizide</u>	
1,1-Dichlorethen	0,3 µg/l	Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/l (Dieldrin)
Tetrachlormethan	3,0 µg/l	Chlordan	0,3 µg/l
1,2-Dichlorethan	10 µg/l	DDT	1,0 µg/l
Tetrachlorethen	20 µg/l	2,4-Dichlorphenoxy- essigsäure	50 µg/l
Benzol	10 µg/l	2,4,5-Trichlorphenoxy- essigsäure	10 µg/l
Toluol	20 µg/l	Heptachlor + Heptachlor- epoxid	0,1 µg/l
Summe d. polycyclischen aroma- tischen Kohlenwasserstoffe (PAK)	0,2 µg/l	Hexachlorbenzol	0,01 µg/l
aliphatische Kohlenwasserstoffe (Mineralölsubstanzen)	0,1 mg/l	Lindan	3 µg/l
Anionaktive Tenside	0,1 mg/l	Methoxychlor	30 µg/l
polychlorierte Biphenyle (PCB)	0,1 µg/l	Pentachlorphenol	10 µg/l
		TBS	

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

## 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

Zinn	mg/l Sn	2,0/2,0
Aktivchlor	mg/l Cl <sub>2</sub>	0,2/3,0
Ammonium	im Einzelfall festzulegen	
Chlordioxid	mg/l ClO <sub>2</sub>	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 NO <sub>3</sub>	i. Einzelfall festzulegen
Nitrite	mg/l NO <sub>2</sub>	5,0/30
Phosphate	mg/l P	i. Einzelfall festzulegen
Sulfate	mg/l SO <sub>4</sub>	i. Einzelfall festzulegen
Sulfide	mg/l S	0,1/1,0
Sulfite	mg/l SO <sub>3</sub>	1,0/10

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 <sub>2</sub>	75/-
BSB <sub>5</sub> mg/l O <sub>2</sub>	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/-

Tab. 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	-

## Richtwerte versch. ÖNORMEN allg. u. organ. Parameter (Auswahl) Einleitung i. Vorfluter

ÖNORM	absetzb. Stoffe ml/l	CSB mg/l	BSB <sub>5</sub> mg/l	aliph. KWSt. mg/l	Hal. KWSt. mg/l	extrah. Stoffe mg/l	Formal- dehyd mg/l	Kationen- akt. Tenside mg/l	verseifb. Fette u. Öle mg/l
M 6202	0,3	-	-	10	keine Einl.	-	-	-	-
M 6203	0,3	-	-	10	keine Einl.	20	0,5	-	-
M 6204	0,3	75	30	-	-	-	-	0,1	-
M 6205	0,3	60	25	-	-	-	-	-	20
M 6206	0,3	80 % Reing. max. 60		-	-	-	0,5	-	20
M 6207	0,5	90	30	-	-	-	-	-	-
M 6208	0,3	90	25	-	-	-	-	-	20
M 6210	0,3	90	25	10 (arom. KWSt. 1,0)	keine Einl.	-	-	-	20
M 6211	1,0	90	30	-	-	-	-	-	-
M 6212	0,3	90	25	-	-	-	-	-	-
M 6221	0,3	-	-	10	keine Einl.	20	-	-	-
M 6223	0,3	100	25	-	-	-	-	-	-
M 6224	0,3	-	-	-	-	10	-	-	-
M 6227	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-

## Anforderungen an die Beschaffenheit von Badegewässern (ÖNORM M 6230)

Sichttiefe m	1,5	Koloniezahl aerober sapro-	
pH-Wert	5,5 - 9,0 (5,5 - 9,0)	phytischer Keime in 1 ml, + 22° C	(100) U
Sauerstoff: je nach Gewässer mind.	40 % (mind. 60 %	48 h	max. 1000 (10 <sup>4</sup> ) 0
bzw.	60 % Sättigung)	Escherichia coli	max. 100/100 ml (1000/100 ml) 0
Sättigung		Enterokokken	max. 50/100 ml U
Gesamtphosphor: Seen	0,03 mg/l P (Jahresmittel-	Salmonellen	nicht nachweisbar/1000 ml
Fließgewässer	0,1 mg/l P wert 0,03 mg/l P)	Biologische Faktoren (Algenblüte):	sind zu
Ammonium mg/l NH <sub>4</sub>	0,2 (0,2)	untersuchen.	
Arsen mg/l As	0,05 (0,05)	Biozide: kein Einsatz in Badegewässer	
Blei mg/l Pb	0,05 (0,05)	Gewässergüte bei oberirdischen Zuflüssen:	
Cadmium mg/l Cd	0,01 (0,01)	nicht schlechter als Güteklasse II	H - 19
Chrom-VI mg/l Cr	0,05 (0,05)		
Quecksilber mg/l Hg	0,001 (0,001)	Werte in Klammer für ober- und unterirdische	
Oxidierbarkeit mg/l KMnO <sub>4</sub>	25 (25)	Zuflüsse:	
Mineralölprodukte	sensorisch nicht	oberird. Zuflüsse (0)	
	wahrnehmbar	unterird. Zuflüsse (U)	

## Anforderungen an Fischgewässer (78/659/EWG)

(Richtlinie des Rates vom 18. Juli 1978)

	Salmonidengewässer		Cyprinidengewässer		Laichzeit- werte für best. Arten
	Richtwert	Grenzwert	Richtwert	Grenzwert	
Temperatur °C	-	21,5 (10)	-	28 (10)	
Gelöster Sauerstoff mg/l O <sub>2</sub>	50 % $\geq$ 9 100 % $\geq$ 7	50 % $\geq$ 9	50 % $\geq$ 8 100 % $\geq$ 5	50 % $\geq$ 7	
pH-Wert	-	6 - 9	-	6 - 9	
Schwebstoffe mg/l	< 25	-	< 25	-	H - 20
BSB <sub>5</sub> mg/l O <sub>2</sub>	< 3	-	< 6	-	
Nitrite mg/l NO <sub>2</sub>	< 0,01	-	< 0,03	-	
Ammonium (nicht ionisiert) mg/l NH <sub>3</sub>	< 0,005	< 0,025	< 0,005	< 0,025	
Ammonium gesamt mg/l NH <sub>4</sub>	< 0,04	< 1,0	< 0,2	< 1,0	
Restchlor mg/l HOCl	-	< 0,005	-	< 0,005	
Gesamtzink mg/l Zn	-	< 0,3	-	< 1,0	
gelöstes Kupfer mg/l Cu	< 0,04	-	< 0,04	-	

Tab. 9

## Vergleich einiger Richtwerte für Trinkwasser, Abwasser, Badegewässer, Pegelwerte in Gewässern

	Trinkwasser	Abwasser	Abwasser (ÖNORM)	Badegewässer (ÖNORM M 6230)	Pegel Oberfl. Ge- wässer	Grundwasser
Quecksilber mg/l Hg	0,001	0,01	0,001 (M 6212)	0,001	0,005 (Rhein)	meist < 0,0001
Cadmium mg/l Cd	0,005	0,1	0,1 - 1,0	0,01	0,00018 (Rhein 0,07 - 4,9 µg/l)	0,0002 (NÖ Marchfeld)
Blei mg/l Pb	0,05	1,0	1,0	0,05	1-50 µg/l (BRD) 0,5 µg/l (gesch. Naturpegel)	1 - 6 µg/l
Kupfer mg/l Cu	1,0	1,0	1,0 - 2,0	-	≤ 0,01	0,001 - 0,005 (NÖ)
Zink mg/l Zn	3,0	3,0	3,0	-	0,02 ± 0,01 (NÖ)	0,02 ± 0,01 (NÖ)
Arsen mg/l As	0,05	0,1	0,1 (M 6206)	0,05	0,0005 - 0,002	0,001 - 0,002 (NÖ)
Nickel mg/l Ni	0,10	2,0	2,0 - 3,0	-	0,001 - 0,006 (Meerwasser)	0,004
Barium mg/l Ba	1,0	10	10	-	0,043 Median- wert USA	-
Bor mg/l B	0,5	-	-	-	< 0,1 - 0,30 (Ostösterreich)	< meist 0,1
Fluorid mg/l F	1,5	10	20	-	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3

Trinkwasser: Erlaß BM f. G. u. U.; Abwasser: Richtlinien des BM f. L. u. F. (Vorfluter);  
Abwasser: ÖNORMEN

## Vorkommen und Anreicherung von ausgewählten Spurenelementen

Parameter		GW im Trinkwasser	Vork. im Menschen in g/70 kg	Anreicherung im System Anreicherung in	Wasser Gehalte
Arsen		0,05 mg/l	0,014	Kleinlebewesen kleine Fische, Raubfische	Fischmehl bis 0,4 mg/kg
Blei	nicht essent. Elemente	0,05 mg/l	0,08	aquat. Nahrungskette Einfluß gering	Fische bis 0,6 mg/kg Austern bis 1 mg/kg
Cadmium		0,005 mg/l	0,03	Austern, Krabben	Fische 0,02 mg/kg, Austern 2 mg/kg, Krabben 12 mg/kg, Süßwasser- fische 0,3 mg/kg (Elbe)
Quecksilber		0,001 mg/l	-	aquat. Nahrungskette Einfluß groß	Anreicherung 100 - 1000 (Hechte bis 3000) =
Kupfer		1,0 mg/l	0,11	in Leber (5 - 10 mg/kg) Austern (137 mg/kg)	durchschnittl. 2 - 4 mg/kg =
Selen	essent. Elemente	0,01 mg/l	0,01	-	Fischmehl 0,5 - 2,0 mg/kg
Zink		3,0 mg/l	2,33	wird nicht kumuliert	Leber 100 - 150 mg/kg Nieren 50 - 100 mg/kg  25 mg/l im Wasser ohne Bedeutung

Tab. 11

## Grenz- (Richt) Werte und Toxizität

	Wert für TW	Wert für AW	absolute Toxizität	chron. Toxizität	cancerogen	essent. Bedarf mg/Tag
Arsen mg/l As	0,05	0,1	0,15 - 0,2 g tötlich	vorhanden	ja	vermutlich
Blei mg/l Pb	0,05	1,0	-	vorhanden	keine Hinweise	-
Cadmium mg/l Cd	0,005	0,1	ca. 15 mg/l (Erbrechen 50 mg letal)	vorhanden	ja/jedoch sehr hohe Dosen	-
Quecksilber mg/l Hg	0,001	0,01	5 - 30 mg/kg (je nach Ver- bindung)	vorhanden	-	-
Kupfer mg/l Cu	1,0	1,0	durch Erbrechen manchmal keine Probleme	vorhanden (jedoch, be- schränkt Wilson'sche Krankheit)	-	2 - 3
Selen mg/l Se	0,01	0,1 (ÖNORM M 6210)	0,5 - 1,0 g	vorhanden	(Lebencarc.)	0,05 - 0,2
Zink mg/l Zn	3,0	3,0	rd. 10 g ZnSO <sub>4</sub> letal	-	-	15

## Organische Verbindungen

Parameter	GW im Trinkw.	GW im Abw.	Konzentrierung	Toxizität		Daphnia	Guppy (Porcilia Cancerog. reticulate)	Mutagenität
				LD <sub>100</sub> ± 600 mg/l 40 h	7d LC <sub>50</sub> 55 ppm			
Trichlorethen	20 µg/l	-	in Mollusken. Fischen	-	-	-	-	-
Tetrachlormethan	3 µg/l	-	-	-	-	14d LC <sub>50</sub> 67 ppm	+	keine (bei Salmonellentist)
1,2 Dichlorethan	10 µg/l	-	-	-	-	7d LC <sub>50</sub> 106 ppm	+	bei Bakterien und Fruchtfliegen
Benzol	10 µg/l	-	-	14d, LC <sub>50</sub> 63 ppm	TLm (24, 96 h) 36,6 mg/l	-	-	-
Toluol	20 µg/l	-	-	LD <sub>0</sub> : 60 mg/l	TLm (24 - 36 h) 63 - 59 mg/l	-	-	-
Formaldehyd	-	0,5 mg/l	-	2 mg/l	TLm (?h) 10 mg/l	-	-	-
Pentachlorphenol	10 µg/l	-	in Fischen BCF (Goldfisch (bei 0,2 ppm) 475	-	24 h LC <sub>50</sub> 0,38 ppm bei pH 7,3	-	-	-

BCF = Biokonzentrationsfaktor  
LD Letale Dosis                      LC Letale Konzentration                      TLm median threshold limit

## WASSERGEFÄHRDENDE STOFFE

R. Ott

Der Begriff "wassergefährdende Stoffe" ist in der Wasserversorgung ein leider häufig gebrauchter Ausdruck, jedoch ist - wenigstens in Österreich - bis jetzt eine klare und umfassende Definition nicht vorhanden. Das WRG in seiner derzeit geltenden Fassung bezieht sich im § 31a, Abs.1 auf diesen Begriff:

"Als wassergefährdende Stoffe, deren Lagerung oder Leitung bewilligungspflichtig ist, hat das BMFLF durch Verordnung jene zu bezeichnen und mengenmäßig zu begrenzen, die zufolge ihrer Beschaffenheit bei Einwirkung auf Gewässer eine Wassernutzung, vor allem zur Wasserversorgung ausschließen und zufolge ihrer häufigen Verwendung die Gefahr einer solchen Gewässerverunreinigung erhöhen".

Eine entsprechende Verordnung wurde erlassen ( Verordnung vom 15.7.1969, BGBl.Nr. 275/1969 ) und darin als wassergefährdende Stoffe flüssige Brenn- und Kraftstoffe auf Mineralölbasis einschließlich von Rohölen bezeichnet ( ausgenommen solche mit einem Stockpunkt von + 25<sup>0</sup> C und darüber ) und die Mengengrenzung festgelegt.

Hinsichtlich der Einstufung wassergefährdender Stoffe ist somit vor allem auf die Sicherung der wasserrechtlich besonders geschützten Gebiete und die Reinhaltung der Oberflächengewässer Rücksicht zu nehmen.

Seit diesem Zeitpunkt haben sich die Anzahl der chemischen Produkte und die Produktions- und Anwendungsmengen ständig erhöht. Waren bis 1970 rund 2 Millionen chemische Verbindungen bekannt, so sind dies 1980 rund 5 Millionen gewesen. Glücklicherweise sind nicht alle davon von besonderer Bedeutung, da sie in solchen Mengen hergestellt oder angewendet werden, daß meßbare Verunreinigungen der Umwelt nicht zu erwarten sind.

Es bleiben aber immer noch 50.000 - 60.000 kommerziell wichtige Chemikalien, deren Produktionsmengen noch immer zunehmen ( 1973 etwa 60 Millionen Tonnen - 1980 bereits rund 300 Millionen Tonnen ).

Diese zunehmende Produktion und Anwendung derartiger Stoffe bedingt gleichzeitig eine größere Lagerkapazität und mehr Transport. Durch diese erhöhte Anwendung, mehr noch durch zahlreiche Unfälle bei Transport und Lagerung, die vorwiegend durch menschliches Versagen und mangelhafte Anlagen verursacht werden, können diese Stoffe in das Grund- und Oberflächenwasser gelangen. Dort verändern sie die biologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers so, daß es für eine Verwendung als Trinkwasser ungeeignet wird und daß sogar eine Aufbereitung zu Trinkwasser schwierig werden kann.

Aus diesen Gründen ist es notwendig, den Begriff "wassergefährdende Stoffe" den Gegebenheiten anzupassen. Die Definition, wie sie im Umweltprogramm der BRD gegeben ist, scheint diesen Anforderungen Rechnung zu tragen:

"Wassergefährdend bei Lagerung und Transport sind insbesondere solche Stoffe oder deren Reaktionsprodukte im Wasser, die grundsätzlich oder von einer bestimmten Menge bzw. Konzentration an die Beschaffenheit von Gewässern direkt oder indirekt so zu verändern vermögen, daß

- a) die Gesundheit des Menschen und seine belebte Umwelt bedroht oder nachteilig beeinflusst oder
- b) die örtlich gegenwärtig und zukünftig in Betracht kommenden Nutzungen von Gewässern nachteilig beeinflusst oder über ein im Gesamtinteresse aller Nutzer tolerierbares Maß hinaus beeinträchtigt werden".

Erfahrungen und Untersuchungen bei Unfällen mit chemischen Substanzen haben gezeigt, daß in vielen Fällen bei Stoffen, die nach dieser Definition als potenziell wassergefährdend einzustufen sind, Maßnahmen zum Schutze der Gewässer ( Grund- und

• Oberflächenwasser ) nicht oder nur in unzureichendem Umfang vorgeschrieben wurden. Dies auch in solchen Fällen, wo nachgewiesen ist, daß ein weitaus höheres Gefährdungspotential gegeben ist, als bei Mineralölprodukten.

#### 1. Verordnungsentwurf BMFLF

Es ist daher in Erkenntnis dieser bedeutenden Umstände vom BMFLF im Juli 1983 eine Arbeitsgruppe "wassergefährdende Stoffe" eingesetzt worden, die einen Entwurf über eine Erweiterung der zzt. Verordnung erarbeiten soll.

Diese Arbeitsgruppe hat, aufbauend auf bereits bestehende gesetzliche Regelungen in der europäischen Gemeinschaft, der BRD und Schweiz, einen entsprechenden Vorschlag ausgearbeitet, der sich derzeit in der Vorbegutachtung befindet.

Ohne einer Entscheidung der zuständigen Gremien vorgreifen zu wollen, soll doch in Kürze dieser Entwurf vorgestellt werden.

Im Gegensatz zur Regelung in der BRD, auf die noch eingegangen wird, verzichtet der Vorschlag auf eine umfassende Stoffliste.

Die Arbeitsgruppe kam zur Auffassung, daß einzelne Stoffgruppen und nicht einzelne Stoffe in die Verordnung aufgenommen werden sollen. Dabei ist grundsätzlich zu beachten, daß bei der Beurteilung der Wassergefährdung im Einzelfall nicht nur die Eigenschaften der wassergefährdenden Stoffe, sondern auch die besonderen örtlichen Verhältnisse berücksichtigt werden müssen.

Der Entwurf sieht vor, daß die nachstehend angeführten Stoffe nach WRG § 31a, Abs.1 unter die Bewilligungspflicht fallen:

- Mineralölprodukte
- halogenierte, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
- Aldehyde
- Alkohole
- Ester
- organische Säuren

- Mercaptane und organische Sulfide
- stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe
- aromatische und heterozyklische Verbindungen
- Phenole
- Biozide
- sonstige Halogenverbindungen
- wasserlösliche Verbindungen von Schwermetallen und Metalloiden
- Chromate, Cyanide und Nitrite.

Im Entwurf ist für alle angeführten Stoffgruppen eine Mindestmengenregelung vorgesehen, d.h. unter einer für die einzelnen Stoffgruppen unterschiedlichen Menge ist eine Bewilligungspflicht in wasserrechtlich nicht besonders geschützten Gebieten nicht erforderlich.

Wie bereits erwähnt, waren Grundlage für die Erarbeitung des Verordnungsentwurfes bestehende gesetzliche Regelungen der EG und der BRD, auf die nachstehend zum Teil detailliert eingegangen werden soll. Es kann so ein besseres Verständnis für die vorgesehene Regelung erreicht werden.

## 2. EG-Richtlinie

Der Rat der Europäischen Gemeinschaft hat in seiner Richtlinie vom 17.12.1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzungen durch bestimmte gefährliche Stoffe eindeutige Vorschriften festgelegt.

Auch in dieser Richtlinie sind Stofffamilien und Stoffgruppen festgelegt. Dabei wird einerseits zwischen Stoffgruppen, die in keinem Fall direkt abgeleitet werden dürfen ( Liste I ) und andererseits solchen Stoffen, deren Ableitung möglichst zu begrenzen ist ( Liste II ) unterschieden.

Die Liste I umfaßt:

- organische Halogenverbindungen
- organische Phosphorverbindungen
- organische Zinnverbindungen

- Stoffe, die canzerogene, teratogene oder mutagene Wirkung haben
- Quecksilber und Quecksilberverbindungen
- Cadmium und Cadmiumverbindungen
- Mineralöle und Kohlenwasserstoffe
- Cyanide.

In der Liste II sind enthalten:

- Metalloide oder Schwermetalle bzw. ihre Verbindungen
- Biozide
- Fluoride
- anorganische Phosphorverbindungen
- Ammoniak und Nitrite
- geschmacks- und geruchsbeeinträchtigende Stoffe
- organische Siliziumverbindungen.

### 3. Katalog wassergefährdender Stoffe ( BRD )

Im Gegensatz zur Regelung der EG-Richtlinie und zum Entwurf der Verordnung des BMFLF ist man in der BRD einen anderen Weg gegangen. Es wurde ein "Katalog wassergefährdender Stoffe" erstellt, in welchem einzelne Stoffe taxativ aufgezählt sind und in dem jeder angeführte Stoff einer Wassergefährdungsklasse ( WGK ) zugeordnet wird. Dieser Katalog wird kontinuierlich fortgesetzt und veröffentlicht.

Ausgangspunkt für eine derartige Vorgangsweise waren die Notwendigkeit des Erkennens von Ursachen und Zusammenhängen und die Abschätzung möglicher Risiken auf der Grundlage von individuellen Stoffeigenschaften und Stoffwirkungen.

Randbedingungen, wie örtliche Verhältnisse und Menge des Stoffes, sind zwar von entscheidendem Einfluß auf das Ausmaß einer Gefährdung des Wassers, jedoch nicht normbar. Dabei wurde das Problem, daß für eine Vielzahl umweltrelevanter Chemikalien nur unzureichende, häufig nicht verallgemeinerungsfähige Daten und Informationen vorliegen, bewußt erkannt und diesem Umstand so weit wie möglich Beachtung geschenkt.

Daher sollten auch Stoffe, deren Ungefährlichkeit nicht feststeht, insbesondere Stoffe, die nur mit Handelsnamen bezeich-

net sind, als wassergefährdend angesehen werden, solange ihre Ungefährlichkeit nicht nachgewiesen ist.

Auf Grund einer Bewertung von Stoffeigenschaften wird eine Einteilung in Wassergefährdungsklassen ( WGK ) vorgenommen ( 0 = im allgemeinen nicht wassergefährdend, 1 = schwach wassergefährdend, 2 = wassergefährdend, 3 = stark wassergefährdend ), wobei eine Berücksichtigung der Menge nicht erfolgt. .

Das vorgestellte Schema ermöglicht die Bewertung der Wassergefährdung eines Stoffes an Hand der Daten über

- die akute Säugetiertoxizität
- die akute Bakterientoxizität
- die akute Fischtoxizität
- und das biologische Abbauverhalten.

Dabei werden standardisierte Testverfahren eingesetzt.

Zusätzlich müssen schwerwiegende, durch dieses Bewertungsschema nicht erfaßbare Eigenschaften berücksichtigt werden. Dazu gehören vor allem die chronische Toxizität, die Carzinogenität, die Mutagenität und die Teratogenität.

Wegen der äußerst komplexen Materie und der ständigen Wandlung der wissenschaftlichen Erkenntnisse ist eine derartige Bewertung ungemein schwierig. Aus diesem Grund wurde eine ständige Kommission von Fachleuten unterschiedlicher Disziplinen eingerichtet, die die Bewertung der einzelnen Stoffe vornimmt.

#### 4. Datenbank für wassergefährdende Stoffe ( DABAWAS )

Aus dem vorher Gesagten geht deutlich hervor, daß die Kenntnis umweltrelevanter Eigenschaften von Stoffen immer häufiger und umfassender gebraucht wird. Denken wir nur an die leider zahlreichen Transportunfälle. Bei unerlaubten Deponien von diversen Produkten ist die Substanz meist unbekannt und die Identifizierung notwendig.

Nach Darstellung der WHO sind potentielle Gefahrenbereiche:

a) Fehler und Versagen in folgenden Bereichen:

- Handhabung der Produkte ( Aufladen, Transport, Verarbeitung, Verwendung )
- Material- und Konstruktionsparameter der Ausrüstung für Lagerung, Transport, Verarbeitung und Anwendung
- Schutzmaßnahmen ( Auskleidung von Behältern, Auflageflächen, kathodischer Schutz etc. )
- Einbau und Überwachung von Kontroll- und Alarmvorrichtungen ( Füllstand- und Leckanzeige )

b) menschliche Unzulänglichkeit, fehlerhafte Bedienung, z.B. infolge von Unbefugtheit, Fahrlässigkeit, vorsätzliche Schadensverursachung

c) Umwelteinflüsse ( Korrosion, physikalische Störfaktoren, höhere Gewalt, wie z.B. Erdbeben, Überschwemmungen ).

Die in vielen Fällen nur ungenügenden Kenntnisse der umweltrelevanten Eigenschaften der riesigen Zahl von Gebrauchskemikalien sind oft nur mühsam und meist nicht zeitgerecht zu beschaffen.

Aus diesen Gründen wurde in der BRD schon 1973 begonnen, eine Datenbank für wassergefährdende Stoffe ( DABAWAS ) zu schaffen. In dieser DABAWAS werden alle Daten erfaßt und bereitgehalten, die sich auf die Wassergefährdung eines Stoffes beziehen. Neben einer Entscheidungshilfe im Genehmigungsverfahren kann die Datenbank auch in akuten Fällen einer Wassergefährdung, z.B. bei Unfällen, Hintergrundinformationen liefern.

Um einen Einblick in die Leistungsfähigkeit der DABAWAS zu ermöglichen, seien einige Beispiele zitiert:

a) Ein Tankwagen läuft aus, Fahrer und Fahrzeugpapiere sind nicht greifbar. Von der Flüssigkeit kann etwas sichergestellt werden. Es handelt sich nach dem ersten Augenschein um eine farblose, fruchtig riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser und mit diesem voll mischbar ist; sie ist brennbar. DABAWAS erstellt aus diesen wenigen Angaben eine erste Liste der Stoffe, auf die diese Eigenschaften

zutreffen, mit allen anderen Gesundheitsgefährdungen und Empfehlungen für Schutzmaßnahmen. Möglicherweise kann schon zu diesem Zeitpunkt - z.B. wenn die in der Auswahl stehenden Stoffe ein ähnliches Gefährdungsrisiko aufweisen - eine Entscheidung über die erforderlichen Abwehr- und Schutzmaßnahmen getroffen werden. Im Labor werden zusätzliche Daten wie Dichte, Siedetemperatur, Brechungsindex und ggf. weitere physikalisch-chemische Parameter ( Flammpunkt, Schmelztemperatur usw. ) ermittelt und mit der Liste verglichen. Es läßt sich auf diese Weise schneller entscheiden, um welchen Stoff es sich handelt, als wenn eine chemische Analyse eingeleitet worden wäre. DABAWAS kann nun auch die Vorschriften und Ratschläge für die Schadstoffbeseitigung angeben.

- b) Bei einem Tankwagenunfall ist der ausgelaufene Stoff bekannt - z.B. durch die am Fahrzeug angebracht UN-Nummer. DABAWAS gibt eine Firmenliste mit den Rufnummern der Fachleute, die über genaue Kenntnisse im Umgang mit diesem Stoff verfügen.
- c) Handbücher über gefährliche Stoffe und gesetzliche Vorschriften veralten, Neuauflagen erscheinen oft verzögert und werden nicht immer sofort bezogen. DABAWAS kann entsprechende Informationen durch neueste Forschungsergebnisse ergänzen und auf dem aktuellen Stand halten. Die ergänzenden Angaben werden maschinell laufend an den richtigen Stellen des Datenbestandes eingeordnet, so daß beim Datenabruf ein hohes Maß an Aktualität erreicht wird. DABAWAS bietet ferner die Möglichkeit, regelmäßig Datensammlungen zu bestimmten Schwerpunkten auszudrucken und interessierten Arbeitsgremien vorzulegen. Für spezielle Interessentengruppen könnten Tabellenwerke und Loseblattsammlungen durch DABAWAS maschinell fortgeschrieben werden. Ähnliches gilt z.B. auch für Stoffaufzählungen in Verordnungen o.ä..

- d) Eine unerlaubte Deponie gefährlicher Abfälle hat das Grundwasser verunreinigt und stellt außerdem eine Gefahr für den Entsorgungstrupp dar. DABAWAS gibt die Schutzmaßnahmen für den Entsorgungstrupp an und liefert Hinweise zur umweltneutralen Beseitigung der Abfälle sowie Anhaltspunkte zur Abschätzung des Ausmaßes der Grundwasserverunreinigung.
- e) Für die wichtigsten Chemikalien soll aus toxikologischen und physikalischen ( Wasserlöslichkeit usw. ) Daten und aus dem Umweltverhalten ( Persistenz ) eine Maßzahl zur quantitativen Abschätzung des Wassergefährdungspotentials berechnet werden. DABAWAS liefert die als Berechnungsgrundlage erforderlichen Daten, soweit sie existieren, und bietet darüberhinaus die Möglichkeit, die Maßzahlen direkt zu errechnen.
- f) Im Antrag- und Genehmigungsverfahren für die Errichtung und Erweiterung chemischer oder anderer Produktionsanlagen kann DABAWAS sowohl dem Antragsteller als auch der prüfenden Behörde und den Gutachtern wertvolle Informationen über die umweltrelevanten Eigenschaften der auftretenden Stoffe geben. Sie beantwortet z.B. folgende Fragen: Welche Lagerungs- und Transportvorschriften sind zu beachten ? Welchen sonstigen gesetzlichen und technischen Regelungen unterliegt der Stoff ? Sie kann auch Hinweise auf die notwendige Ausrüstung der Werksfeuerwehr geben.
- g) In einem Fluß wird ein Fischsterben beobachtet, obwohl alle Kleinkrebse am Leben bleiben. DABAWAS sortiert die wassergefährdenden Stoffe nach ihrer Giftigkeit gegenüber Fischen und Kleinkrebsen und gibt an, welche Stoffe für Fische toxischer sind als für Kleinkrebse und ermöglicht so eine gezieltere Analyse und Ursachenermittlung.
- h) Im Hochbehälter eines Wasserwerkes wird nach einem Einbruch ein 5 l-Behälter mit Resten eines weißen, geruchlosen Pulvers entdeckt. DABAWAS gibt an, welche Stoffe mit diesen Eigenschaften in Betracht der im Behälter

gegebenen Verdünnung der Bevölkerung überhaupt gefährlich werden können und gibt Hinweise auf eine gezielte Analytik.

## 5. Entwurf: Chemikaliengesetz

Ein Bericht über das Thema "Wassergefährdende Stoffe" wäre unvollständig und nicht aktuell, wenn nicht kurz auf den bereits vorliegenden Entwurf eines "Bundesgesetzes über den Schutz des Menschen und seiner Umwelt vor gefährlichen Stoffen sowie über den Verkehr und die Gebarung mit Giften" - ("Chemikaliengesetz") eingegangen würde.

Darin wird zwischen alten und neuen Stoffen unterschieden, wobei das Gesetz grundsätzlich für neue Stoffe Anwendung finden soll. Bereits bekannte, im Umlauf befindliche alte Stoffe sollen in einer Altstoffliste festgehalten werden.

Für neue Stoffe gilt vor allem eine Anmeldepflicht, in der u.a.

- die jährlich produzierte oder in Umlauf gebrachte Menge erfaßt wird
- Verfahren zur fachgerechten Beseitigung, Wiederverwendung oder Inaktivierung bekanntgegeben werden müssen
- Vorsichtsmaßnahmen bei Verwenden bekannt sein müssen
- Sofortmaßnahmen bei Unfällen möglich und beschrieben sein müssen.

Der § 14 des zit. Gesetzes sieht darüberhinaus Verbote und Beschränkungen vor.

Das bisher bestehende Giftgesetz soll durch den § 20 des Chemikaliengesetzes, in welchem eine Giftliste erstellt wird, die jährlich ergänzt und veröffentlicht werden muß, ersetzt werden.

## 6. Zusammenfassung

Der Begriff "Wassergefährdende Stoffe" hat im Laufe der raschen Entwicklung der chemischen Industrie und der häufigen

und in wachsendem Ausmaß zunehmende Verwendung von Gebrauch's-  
chemikalien neue Bedeutung gewonnen. Weltweite Bemühungen  
zur Reinhaltung der Gewässer ( Grund- und Oberflächenwasser )  
haben neue Regelungen und moderne Methoden zur Erfassung und  
Beurteilung erforderlich gemacht. Die notwendigen gesetzlichen  
Regelungen wurden und werden parallel dazu festgelegt.

Eine Hilfe bei der Behandlung von umweltrelevanten Problemen  
kann durch die DABAWAS möglich sein.

OTT RICHARD Dr.  
Prokurist der Grazer Stadtwerke AG.-Wasser-  
versorgung  
Andreas Hoferplatz 15, A - 8010 Graz

## 7. Literatur

Wasserrechtsgesetz 1959, i.d.F. vom 22.5.1969 BGBl.Nr.207/1969, § 31a, Besondere Vorsorge gegen allgemeine Wassergefährdung

Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft vom 15.7.1969 BGBl.Nr. 275/1969, Über bewilligungspflichtige wassergefährdende Stoffe

Richtlinie des Rates vom 4.5.1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft, Amtsblatt der E.G. Nr.L 129 vom 18.5.1976

Richtlinie des Rates vom 17.12.1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe, Amtsblatt der E.G. Nr. L 30/43 vom 26.1.1980

Der Bundesminister des Inneren: Katalog wassergefährdender Stoffe, Bekanntgabe des Bundesministeriums des Inneren vom 11.9.1980; Umweltbundesamt Berlin, LTWS-Nr. 12, August 1980

Beirat beim Bundesminister des Inneren: Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe ( LTWS ): Bewertung wassergefährdender Stoffe, herausgegeben vom Umweltbundesamt Berlin, LTWS-Nr.10, September 1979

Roth, L: Wassergefährdende Stoffe; Ecomed Verlagsges., Landsberg a/Lech, 1982

Verordnung über die Klassierung wassergefährdender Flüssigkeiten vom 28.9.1981

Liste der klassierten wassergefährdenden Flüssigkeiten, herausgegeben vom Bundesamt für Umweltschutz, Bern

Beirat beim Bundesminister des Inneren: Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe ( LTWS ): Datenbank für wassergefährdende Stoffe ( DABAWAS ) herausgegeben vom Umweltbundesamt Berlin, LTWS-Nr. 6, Mai 1978

Verschmutzung der Binnengewässer bei Unfällen. WHO-Konferenz Bukarest 27.9.-1.10.1971, BMI UB I 3-8832-2-30/72, auszugsweise Übersetzung des WHO-Dokuments EURO 3105 W

Entwurf: "Bundesgesetz über den Schutz des Menschen und seiner Umwelt vor gefährlichen Stoffen sowie über den Verkehr und die Gebarung mit Giften" ( "Chemikaliengesetz" )

Diesel, E.W., und Lühr, H.P.: Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe, Loseblattsammlung Erich Schmidt Verlag, Berlin 1982

SCHWERMETALLE IM WASSER UND ABWASSER

H.Ertl, F.Plahl-Wabnegg, N.Matsché

1. EINLEITUNG

Als Schwermetalle bezeichnet man metallische Elemente mit einer Dichte über 5 g/cm<sup>3</sup>. Ihre chemischen Eigenschaften sind durch ihre Stellung im Periodensystem bedingt.

Langperiodensystem der Elemente

0	I																II			
1	I H																II He			
	0a	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa bzw. 0b	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIIb	VIIIb				
2	2 He	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2		
3	10 Ne	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3		
4	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
5	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
6	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
7	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Ku	105 Nh	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)	7
	0a	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa bzw. 0b	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIIb	VIIIb				

Abb. 1: Stellung der Schwermetalle im Periodensystem der Elemente (nach HOLLEMAN-WIBERG 1971)

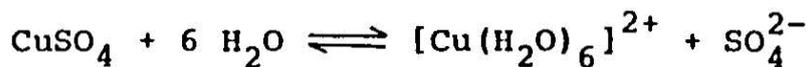
Zinn und Blei gehören der IV. Hauptgruppe an, alle anderen Schwermetalle sind Nebengruppenelemente. Sie werden auch als Übergangsmetalle bezeichnet. Allgemein gilt, daß Elemente, die im Periodensystem untereinander stehen, sehr ähnlich sind. Bei den Nebengruppen zeigen auch nebeneinander stehende Elemente ähnliche Eigenschaften. Einige Eigenschaften sind allen

Schwermetallen gemeinsam:

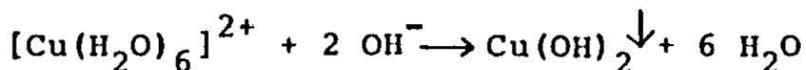
- Sie kommen in der Natur meist als Oxide (Sauerstoffverbindungen) oder Sulfide (Schwefelverbindungen) vor.
- Sie zeigen eine ausgesprochene Tendenz zur Komplexbildung.
- Die meisten Schwermetalle können in mehreren Oxidationsstufen (Wertigkeiten) auftreten. Am häufigsten ist die Oxidationsstufe 2.
- Viele Schwermetalle bilden gefärbte Verbindungen (z.B. Nickelsulfat - grün, Kupfersulfat - blau, Kaliumpermanganat - violett, Kaliumdichromat - orange, Eisenchlorid - rotbraun, Kobaltchlorid - rosa).
- Sie bilden schwerlösliche Hydroxide und Sulfide.

Die Hydroxide der Schwermetalle sind schwache Basen. Daher regieren Schwermetallsalze starker Säuren sauer (z.B.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ).

Das Metallion selbst ist in wässriger Lösung von Wassermolekülen umgeben (hydratisiert).



Erhöht man den pH-Wert einer solchen Metallsalzlösung durch Zugabe von Laugen, so werden die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle gegen  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgetauscht, es entsteht ein Metallhydroxid, z.B.

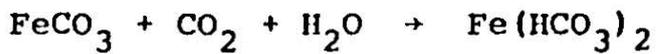


Die Schwermetallhydroxide zeigen nur eine geringe Löslichkeit, diese Eigenschaft wird daher zu ihrer Entfernung benutzt.

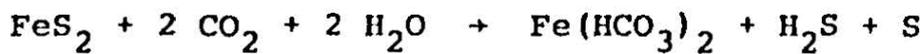
## 2. HERKUNFT DER SCHWERMETALLE

Durch die Aufnahme von  $\text{O}_2$  wird Wasser zu einer Säure. Dadurch wird es befähigt, verschiedene schwermetallhaltige

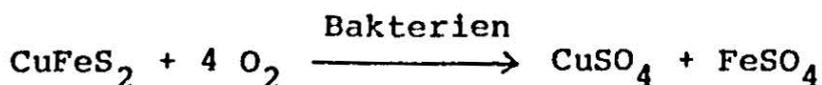
Mineralien und Gesteine in Lösung zu bringen. Als Beispiel sei hier die Auflösung von Eisenspat angeführt



Auf ähnliche Weise gelangt auch Mangan ins Wasser. Auch die Auflösung sulfidischer Mineralien kann durch reine Säureeinwirkung erfolgen, wie am Beispiel von Pyrit



gezeigt wird. Daher ist das Auftreten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Grundwässern häufig mit einem erhöhten Eisengehalt verbunden. Von großer Bedeutung vor allem in Hinblick auf schädliche Schwermetalle sind die in sauren Grubenwässern ("acid mine drainage") auftretenden Schwermetalle. Vor allem durch die Einwirkung von Schwefelbakterien (z.B. *Thiobacillus ferrooxidans*) kommt es zur Oxidation von sulfidischen Erzen z.B.

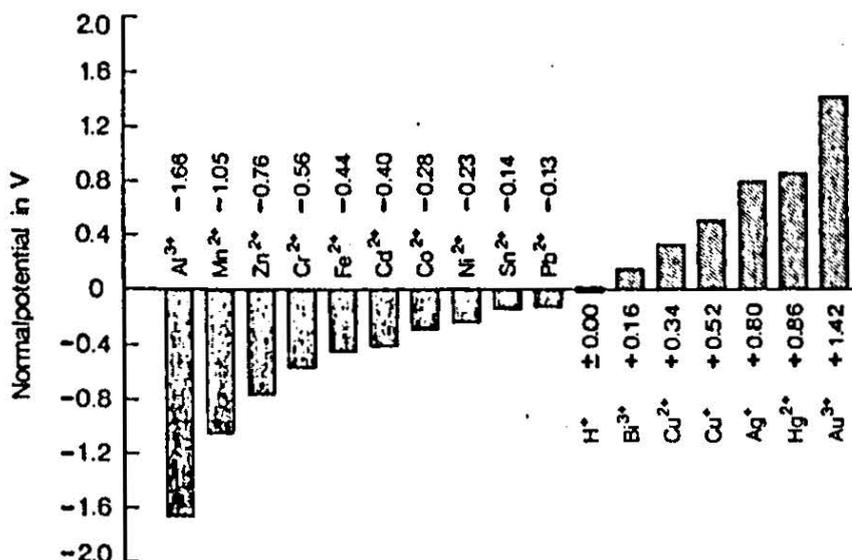


was zu einer starken pH-Absenkung und hohen Schwermetallgehalten in solchen Wässern führen kann. So wurden z.B. folgende Konzentrationen in sauren Grubenwässern gemessen (nach FÖRSTNER, 1979):

Metall	Grubenw. µg/l	unbel. Fließgew. µg/l
Blei	290	0,5
Cadmium	53	0,5
Chrom	4000	1
Kupfer	5600	3
Nickel	15900	1
Zink	26000	10

Eine weitere Quelle für Schwermetalle ist die industrielle Verarbeitung von schwermetallhaltigen Erzen und die Erzeugung von Schwermetallen. Dabei kommt es zu direkten Emissionen über das Abwasser bzw. zu indirekten Emissionen über die Abluft (dampfförmig, Staub). Eine beträchtliche Emissionsquelle stellen auch stationäre Verbrennungsprozesse dar, da der Aschegehalt von Kohle z.T. beträchtliche Konzentrationen an Schwermetallen aufweist (z.B. Pb, Cr, Ni > 500 mg/kg). Auch der Verkehr leistet einen wesentlichen Beitrag zur Schwermetallbelastung. Es sei hier nur das Blei (Treibstoffzusatz) und das Zn (Reifenabtrieb) erwähnt.

Eine direkte Belastung von Wasser durch Schwermetalle ist auf verschiedene Korrosionsprozesse zurückzuführen, bei denen das Wasser durch direkten Kontakt mit verschiedenen Metallen diese in Lösung bringt. Das Korrosionsverhalten von Metallen kann mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe abgeschätzt werden (Abb. 2).



Als grobe Abschätzung kann angegeben werden, daß Metalle mit einem Potential < -0,4 V auch von neutralem Wasser angegriffen werden; Metalle mit einem positiven Potential werden auch von starken Mineralsäuren (ausgenommen bei

oxidierender Wirkung, z.B.  $\text{HNO}_3$ ) nicht angegriffen und werden daher als edle Metalle bezeichnet. Bei den zwischen -0,4 und 0,0 V liegenden Metallen nimmt die Korrosionswirkung mit der Säurestärke zu. Ausnahmen von diesem grundsätzlichen Verhalten werden durch die Ausbildung von Schutzüberzügen (z.B. Oxide, Kalkrostschicht) auf den Metalloberflächen gebildet.

Eine erhöhte Belastung von Abwässern durch Schwermetalle stammt aus unzureichend vorbehandelten Abwässern folgender Industrie- und Gewerbebetriebe:

- Betriebe der Metallverarbeitung und -bearbeitung einschließlich des Fahrzeug- und Maschinenbaues und der Elektroindustrie mit Galvanikanlagen, Beisanlagen, Anodisieranlagen, Feuerverzinkungsanlagen, Leiterplattenherstellungsanlagen, Emaillierungsanlagen und dergleichen (Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, je nach Art des Betriebes)
- Betriebe der chemischen und pharmazeutischen Industrie (verschiedene Schwermetalle je nach Produktion)
- Lederfabriken (im wesentlichen Chrom aus der Chromgerbung)
- Textilbetriebe (verschiedene Schwermetalle aus der Färberei und Druckerei)
- Pigmentfarbenhersteller und Lackierereien (verschiedene Schwermetalle)
- Batteriehersteller (Blei, Quecksilber, Nickel, Cadmium)
- Akkuladestationen (Blei)
- Bleiglasätzereien und -schleifereien (Blei)
- Spiegelhersteller (Kupfer, Nickel)
- Druckereien (Blei, Zink, Kupfer, Chrom, Cadmium)
- Fotoanstalten (Chrom, Cadmium)
- Porzellan- und Keramikbetriebe (Blei, Cadmium)
- Chemische Laboratorien (Chrom, Quecksilber)

Durch Ausfällung bzw. biologische Aufnahme bei den verschiedenen Verfahren der Abwasserreinigung kommt es zu einer Anreicherung der Schwermetalle im Klärschlamm. Die abgeleitete Schwermetallfracht der Betriebe soll daher möglichst gering gehalten werden.

Wichtigste Maßnahme, um den Schwermetallgehalt des Klärschlammes gering zu halten, ist die Entfernung der Schadstoffe an der Anfallsstelle im Industrie- oder Gewerbebetrieb.

Durch eine unvollständige Rückhaltung der im Abwasser enthaltenen Schwermetalle auf den Kläranlagen erfolgt eine entsprechende Belastung der Vorfluter. Nicht zuletzt muß auch die Belastung von Grund- und Oberflächenwässern durch Sickerwasser von Deponien erwähnt werden, die aufgrund ihrer oft extrem hohen Schwermetallgehalte zu einer der gefährlichsten Quellen für Schwermetalle zählen.

### 3. VORKOMMEN VON SCHWERMETALLEN IN WASSER UND ABWASSER

#### 3.1 Grundwasser

In unbelasteten Grundwässern sind Schwermetallgehalte durch die Gesteinsarten, die mit dem Grundwasser in Kontakt sind, gegeben. Diese Grundbelastung schwankt nur unwesentlich. Treten größere Schwankungen in den Konzentrationen auf, so sind diese meist anthropogenen Ursprungs sofern nicht wesentliche Änderungen im übrigen Chemismus (wie z.B. pH-Wert,  $O_2$ - und  $CO_2$ -Gehalt) zu beobachten sind, welche das Lösevermögen des Wassers entscheidend verändern. Bei oberflächennahen Grundwässern können die Schwermetallgehalte allerdings auch durch Niederschläge beeinflusst werden.

Eine Untersuchung im Weizer Bergland (Stmk.) soll als Beispiel für die Schwankungsbreite und die Konzentrationen die

in oberflächennahen (an Hand von Quellen) und in oberflächenfernen Grundwässern (Arteser) auftreten, dienen.

In der Zeit vom 9.6.74 - 15.6.75 wurden vom Amt der Steiermärkischen Landesregierung im Bereich des Weizer Berglandes 7 Quellen, 3 Arteser und 2 unbelastete Bäche auf ihre Schwermetallgehalte in 1 - 3-monatigen Abständen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 1 auszugswise zusammengestellt.

	Quellwässer	Arteser	Bäche
Pb	<0,5 - 12,5	<0,5 - 9,7	<0,5 - 5,2
Cd	<0,01 - 0,8	<0,01 - 0,62	0,01 - 0,3
Cr	<0,5	<0,5	<0,5
Cu	0,8 - 8,8	0,6 - 17,2	0,9 - 10,0
Ni	<3,0	<3,0	<3,0
Hg	<0,2	<0,2	<0,2
Zn	<20	<20	<20 - 30

Tab. 1: Schwermetallkonzentrationen in µg/l  
in Grund- und Oberflächenwässern im  
Weizer Bergland

Die hier genannten Konzentrationen stammen aus einem industriell unbelasteten Gebiet und liegen daher auch weit unter den österreichischen Richt- und Grenzwerten für Trinkwässer. Auch bei den unbelasteten Oberflächenwässern (Quellen und Bäche), die am ehesten einer Verunreinigung durch Niederschläge ausgesetzt sind, ergibt sich gegenüber tieferliegenden Grundwässern (Arteser) keine wesentlich erhöhte Belastung.

Ein anderes Beispiel, ebenfalls aus der Steiermark, soll nun zeigen wie sich anthropogene Ursachen auf die Schwermetallkonzentrationen im Grundwasser auswirken können.

So kam es 1984 im Raum Gössendorf (bei Graz) zur Beobachtung von gelb-gefärbtem Brunnenwasser. Bereits im Jahre 1971 war eine Grundwasserverunreinigung durch Cr, hervorgerufen durch eine Leckstelle im Kanalsystem eines Betriebes aufgetreten, die in der Folge saniert wurde. Bei dem neuerlichen Vorfall konnte keine Undichtigkeit nachgewiesen werden. Zahlreiche Untersuchungen von Brunnen in der gesamten Umgebung zeigten aber eindeutig, daß erhöhte Chromwerte in Brunnen auf der Westseite des Raaba-Baches auftraten. Abbildung 3 zeigt die Situation in Gössendorf. Die Nachforschungen über diese Verunreinigung von Brunnen durch Chrom ergab, daß in der Galvanik desselben Betriebes im Bereich der Absauganlage der Galvanikbäder ein Gebrechen aufgetreten war, das befürchten ließ, daß Chromaerosole über die Entlüftung ausgetreten waren. Die in der unmittelbaren Umgebung des Werkes bzw. am Werksgelände vorgenommenen Bodenuntersuchungen ergaben, daß das Erdreich im Nahbereich der Entlüftungsanlage stark mit Chrom belastet war. Dabei stellte sich auch heraus, daß besonders an den Stellen wo Dachwässer versickern, erhöhte Chromkonzentrationen im Boden festzustellen waren. Bei einem Platzregen wurden z.B. in den Dachwässern bis zu 32 mg/l Cr nachgewiesen. Daraus ergibt sich, daß Beeinträchtigungen des Grundwassers durch Schwermetalle nicht nur durch unerlaubte Abwasserableitungen hervorgerufen werden können, sondern auch auf eine schadhafte Absauganlage zurückzuführen sein können. .

### 3.2 Oberflächenwasser

Schwermetalle in Oberflächenwässern sind meist anthropogenen Ursprungs. Sie gelangen mit Niederschlägen oder durch Abwassereinleitungen in die Flüsse. Die folgende Tabelle 2 zeigt einen Vergleich von 2 österreichischen Flüssen mit der Ruhr.

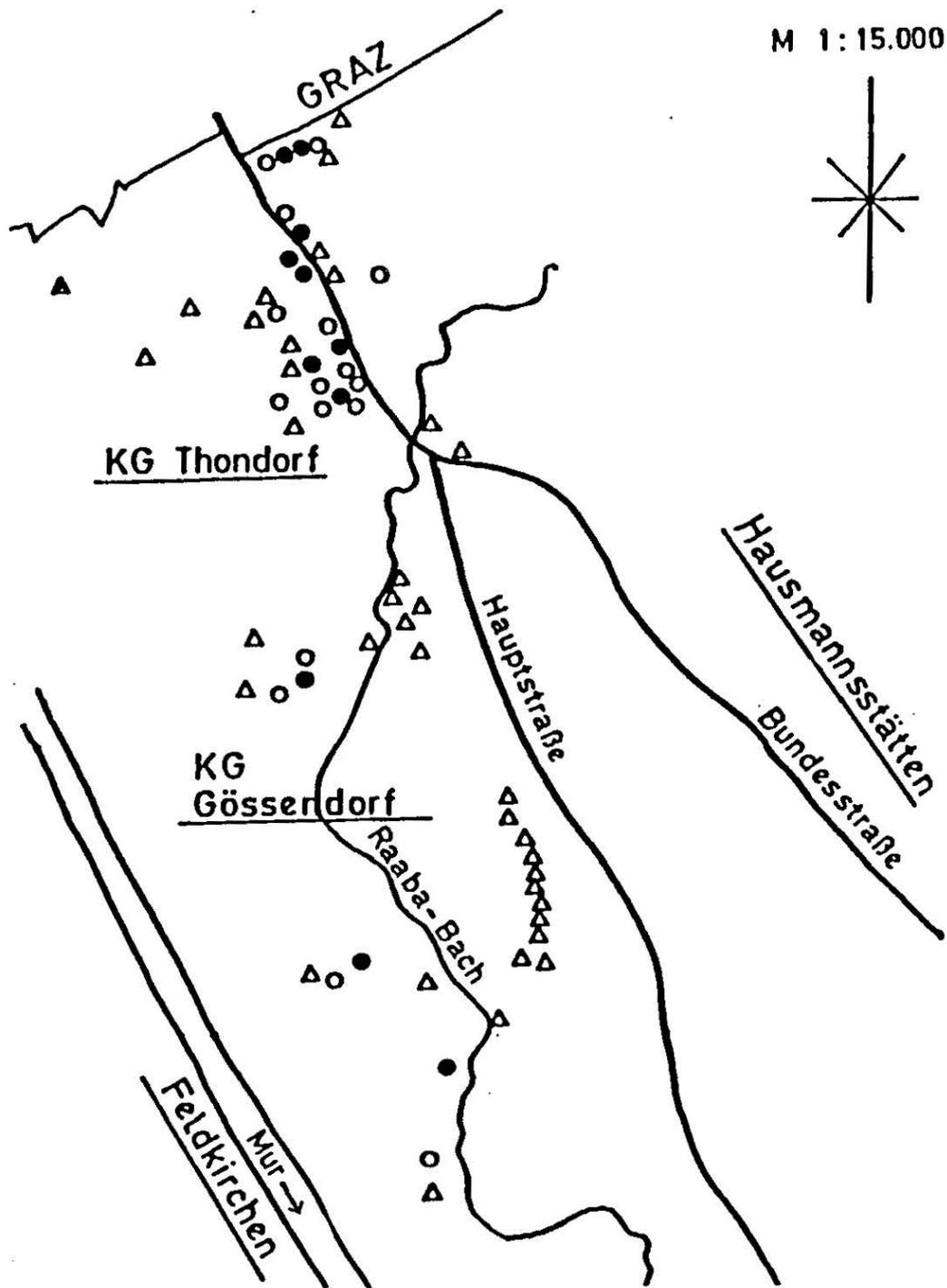


Abb. 3: Chromkonzentrationen in Brunnen im Gemeindegebiet von Gössendorf (bei Graz)

- Chromkonzentrationen über 50 µg/l
- Chromkonzentrationen zwischen 10 und 50 µg/l
- △ Chromkonzentrationen unter 10 µg/l

	Mur	Donau	Ruhr
Blei	6,3	2 - 4	22
Cadmium	0,49	0,07 - 2,6	1,0
Chrom	2,6	0,4 - 1	6
Kupfer	2,8	3 - 7	8
Mangan	122	2 - 9	-
Nickel	8	1 - 7	16
Quecksilber	0,05 - 0,85	0,1 - 1	0,04
Zink	29,6	7 - 28	65

Tab. 2: Schwermetallgehalte in  $\mu\text{g}/\text{l}$  in Fließgewässern

Mur: Mittelwerte aus den Jahren 1973 - 1980 nach OTTENDORFER, 1981

Donau: Untersuchung von SCHRÖLL et al., 1975

Ruhr: Mittelwerte aus den Jahren 1972 - 1974, gemessen in Echthausen, nach DIETZ, 1982

### 3.3 Trinkwasser

Trinkwasser stammt entweder direkt aus Grundwasser oder aus Oberflächenwässern nach entsprechender Aufbereitung.

Die Schwermetallkonzentrationen im Trinkwasser sind durch ihre Herkunft und unter Umständen durch das verwendete Leitungsmaterial bestimmt. Für Österreich gelten die nachfolgenden Richt- und Grenzkonzentrationen (Erlaß des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz, August 1984):

Schwermetallgehalte in  $\mu\text{g}/\text{l}$

Pb	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
50	5	50	1000	50	100	3000

### 3.4 Regenwasser

Die Verschmutzung von Regenwasser resultiert aus atmosphärischen Verunreinigungen. Tabelle 3 vergleicht Literaturangaben über die Schwermetallbelastung des Niederschlages mit

atmosphärischen Verunreinigungen mit Werten weitgehend unbelasteter Alpengebiete.

	München 81, 83	Alpen 81, 83
Pb	12,1	2,3
Cd	1,4	1,3
Cu	35,5	6,6
Mn	9,8	-
Zn	94,5	9,9

Tab. 3: Mittlere Schwermetallkonzentrationen in  $\mu\text{g/l}$  in Niederschlagswasser nach GEIGER, 1984

Bei der Ableitung von Regenwasser kommt es zusätzlich zu einer Belastung durch Abschwemmung von verunreinigten Flächen sowie Bodenerosionen. Als Beispiel seien die Abschwemmungen von Verkehrsflächen genannt. Dabei gelangen insbesondere Blei aus den Kraftstoffen, sowie Zink aus dem Abrieb von Autoreifen ins Regenwasser. Bei Untersuchungen in den USA (WHIPPLE und HUNTER, 1977) wurden etwa 10 Min. nach Beginn eines Starkregens im ersten Spülstoß sogar Konzentrationen über 1,2 mg/l an Blei festgestellt.

### 3.5 Abwasser

Im Abwasser treten naturgemäß die höchsten Konzentrationen an Schwermetallen auf, da sowohl die schon genannten atmosphärischen Verunreinigungen und die Abschwemmung von verunreinigten Flächen als auch die Einleitungen von Industrie und Gewerbe ins Abwasser gelangen. Die Schwermetallgehalte von Abwässern, die in die Kanalisation eingeleitet werden dürfen, sind in Richtlinien, z.B. Richtlinien für die Begrenzung von Abwasseremissionen, BM f. Land- und Forstwirtschaft 1981, festgelegt.

## Schwermetalle in mg/l

Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
1,0	0,1	2,0	1,0	2,0	0,01	3,0

Über tatsächliche Schwermetallgehalte im Abwasser gibt es zahlreiche Untersuchungen. Als Beispiel sei eine Untersuchung an 27 kommunalen Kläranlagen in Bayern (Bayerische Oberste Baubehörde 1980) genannt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt Tabelle 4.

Element	max mg/l	min mg/l
Pb	0,94	0,001
Cd	0,084	0,0001
Cr	0,28	0,001
Cu	1,39	0,04
Ni	0,7	0,001
Hg	0,2	0,0002
Zn	5,4	0,04

Tab. 4: Schwermetallkonzentrationen im Zulauf von Kläranlagen

#### 4. UMSETZUNGEN VON SCHWERMETALLEN IM WASSER UND ABWASSER

##### 4.1 Physikalische Umsetzungen

Aus langjährigen Erfahrungen mit der Landbehandlung von Abwässern bzw. mit der Uferfiltration und mit Bodenpassagen bei der Trinkwasseraufbereitung weiß man, daß Schwermetalle durch Adsorption im Boden zurückgehalten werden. Bei Untersuchungen mit Langsamsandfiltern (SCHMIDT, 1980) konnte gezeigt werden, daß bei mehrmonatiger Dosierung von Schwermetallen zum Rohwasser eine Anreicherung in den oberen Sandschichten erfolgt (Abbildung 4).

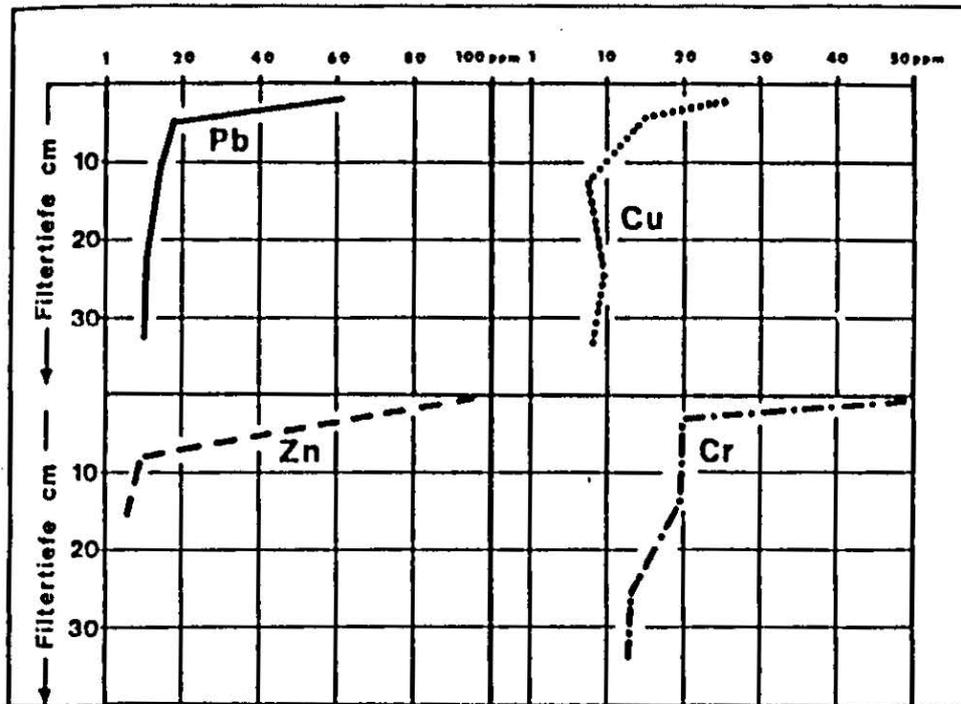


Abb. 4: Schwermetallanreicherung im Filtersand bei Langzeitversuchen (nach SCHMIDT, 1980)

#### 4.2 Technische Verfahren zur Schwermetallentfernung - Entgiftung

Die am häufigsten angewandten technischen Verfahren zur Schwermetallentfernung sind Fällungsverfahren, z.B.:

- Hydroxidfällung
- Sulfidfällung

Dadurch kann in den meisten Fällen eine so weitgehende Entfernung der Schwermetalle aus Abwässern erreicht werden, daß diese in die Kanalisation abgeleitet werden können.

Eine Ausnahme stellt das Chrom dar. Chrom kann nur in seiner 3-wertigen Form als Hydroxid gefällt werden. 6-wertiges Chrom muß entsprechend vor der Fällung reduziert werden (Chromatentgiftung).

In Kreislaufanlagen kommen zur Entfernung von Schwermetallen aus den Kreislaufwässern vielfach auch Ionentausch- und Membranverfahren (umgekehrte Osmose) zur Anwendung. Die Eluate bzw. Konzentrate dieser Verfahren müssen vor der Ableitung ebenfalls durch Fällungsverfahren entgiftet werden.

#### 4.3 Umsetzungen bei der Abwasserbehandlung

Entscheidend für die Entfernung von Schwermetallen bei der Abwasserreinigung ist die Fähigkeit des belebten Schlammes, Schwermetalle sowohl in gelöster als auch in ungelöster Form aus dem Abwasser aufzunehmen. Der Wirkungsgrad für einzelne Metalle ist dabei verschieden; Ni wird z.B. nur zu 20 - 30 % zurückgehalten während für Zn, Cu und Cr der Wirkungsgrad bei 70 % liegt. Die Reaktion läuft dabei in 2 Phasen ab:

- eine schnelle Adsorption innerhalb der ersten 10 Minuten
- eine über längere Zeit ablaufende, langsame biologische Aufnahme.

Der beste Rückhalt von Schwermetallen wurde bei einem Schlammalter von 9 - 12 Tagen erzielt. Entscheidend für den Rückhalt der Schwermetalle sind auch im Abwasser allfällig vorhandene Komplexbildner wie NTA oder EDTA bzw. deren biologischer Abbau. Bei unzureichendem Abbau können sogar bereits im Schlamm festgelegte Schwermetalle wieder in Lösung gebracht (remobilisiert) werden.

Eine ausführliche Darstellung der Entfernung von Schwermetallen bei der Abwasserreinigung findet sich bei MATSCHÉ, 1981.

#### 4.4 Umsetzungen von Schwermetallen in natürlichen Gewässern - Immobilisierung und Remobilisierung

##### 4.4.1 Immobilisierung

Trotz aller technischen Maßnahmen verbleibt auch im gereinigten Abwasser ein Rest an Schwermetallen, der in die

Oberflächengewässer abgegeben wird und dort zu einer Belastung führt. Ein Teil der Schwermetalle wird durch Wechselwirkung zwischen Sediment und Wasser aus dem Wasser entfernt. Dabei lassen sich im wesentlichen 2 Vorgänge unterscheiden:

- Reaktionen (meist Adsorption) mit Gesteinsmaterial - Geoakkumulation. Diese Vorgänge finden vor allem in Fließgewässern statt.
- Reaktion mit Sulfid, das bei anaeroben mikrobiellen Umsetzungen in Sedimenten gebildet werden kann. Diese Reaktionen finden meist in stehenden oder nur langsam fließenden Gewässern statt.

Die beiden Vorgänge lassen sich nicht streng trennen. In welchem Ausmaß Anreicherungen von Schwermetallen im Sediment stattfinden, hängt z.B. stark von der Art des Sediments, seiner Adsorptionskapazität, der Kontaktzeit (Fließgeschwindigkeit) und dem Vorhandensein von Pflanzenmaterial am Grunde des Gewässers ab.

Für quantitative Aussagen über die Anreicherung von Metallen in Sedimenten verwendet man den sogenannten Konzentrierungsfaktor, der angibt, um welchen Faktor die Konzentration im Sediment höher ist als im Wasserkörper.

	Schwermetalle im Wasserkörper	Schwermetalle im Sediment	Grenzwerte im Boden nach KLOKE
	µg/l	mg/kg	mg/kg
Pb	2,6	69	100
Cd	~1,0	4,8	3
Cr	<5	21	100
Cu	3,8	58	100
Ni	5,5	59	50
Hg	<0,03	<0,02	2
Zn	11,7	450	300

Tab. 5: Schwermetallgehalte im Wasser und im Sediment der Ruhr (nach DIETZ, 1982)

Aus den Werten der Tabelle 5 erkennt man, daß im Falle der Ruhr eine Konzentrierung bei einzelnen Schwermetallen um mehrere Größenordnung stattfindet. In den Sedimenten werden damit z.T. Werte erreicht, die über den Grenzwerten für Ackerböden liegen.

#### 4.4.2 Remobilisierung von Schwermetallen ----- aus den Sedimenten -----

Die Konzentrierung von Schwermetallen in den Sedimenten ist für die Beseitigung und damit Entfernung der Metalle aus dem aquatischen Ökosystem wichtig. Ebenso von Bedeutung ist die Frage des Verhaltens dieser festgelegten Schwermetalle gegenüber Substanzen, die deren Remobilisierung bewirken können.

Komplexbildner wie NTA sind potentielle Einflußfaktoren auf die Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Phasen im aquatischen System. NTA wird im Gewässer primär an Schwermetalle gebunden, ein verbleibender Überschuß liegt an Ca gebunden vor. Bereits bei einer Konzentration von 0,1 mg/l NTA wurden z.B. Cu und Ni in meßbarem Umfang aus Hamburger Hafenschlamm remobilisiert. Bei der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung kann NTA im Prinzip eine Remobilisierung der im Boden abgelagerten Schwermetalle verursachen bzw. ihre Mobilität erhöhen. Dem steht jedoch der nach einer Adaptationszeit von wenigen Wochen vollständige Abbau von NTA entgegen.

Zur Vermeidung von nachteiligen Effekten auf die Schwermetallkonzentration im Wasser sollte die Konzentration von NTA in den Oberflächengewässern 0,2 mg/l nicht überschreiten (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE, 1984).

## 5. AUSWIRKUNGEN VON SCHWERMETALLEN

### 5.1 Auswirkungen auf Abwasserreinigung, Schlammbehandlung und -verwertung

Eine Belebungsanlage befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht, d.h. die in dem System vorhandene Population von Bakterien und Protozoen schwankt nur in engen Grenzen. Bei der Einwirkung eines Giftstoffes (Schwermetalls) kann es nun selektiv zur Abtötung einzelner Organismenarten kommen (Verlust der Nitrifikation, Absterben von Protozoen etc.). Damit ist meist auch eine deutliche Verschlechterung der Ablaufqualität verbunden. Nach der Störung strebt das System wieder den ursprünglichen Gleichgewichtszustand an. Bei einer entsprechend hohen Dosis an Schwermetallen kann auch eine völlige Inaktivierung des Schlammes eintreten. Auch eine oftmalige Einleitung von Schwermetallen in subtoxischen Konzentrationen kann zu Störungen des biologischen Abbaues führen. Da Schwermetalle nicht abbaubar sind, kommt es zu einer Speicherung dieser Stoffe im Schlamm, bis nach einer gewissen Zeit die toxische Schwellenkonzentration überschritten wird und Störungen bemerkbar werden.

Eine Verbesserung der Schwermetallentfernung kann durch Zugabe von Fällungschemikalien, wie dies bei der Simultanfällung erfolgt, erreicht werden (SPATZIERER, 1980).

Schwermetalle, die aus dem Abwasser entfernt wurden, liegen in mehr oder weniger fest gebundener Form in den bei der Abwasserreinigung gebildeten Schlämmen vor. Bei erhöhten Metallwerten in diesen Schlämmen können sich Schwierigkeiten für die weitere Behandlung dieser Schlämme (Faulung) sowie für eine allfällige Verwertung in der Landwirtschaft ergeben.

Beim Faulprozeß ergibt sich durch erhöhte Schwermetallwerte bei gleicher Beschickung eine verringerte Gasproduktion sowie ein höherer CO<sub>2</sub>-Anteil im Faulgas. Da durch die Schwermetalle vorwiegend die Methanbakterien geschädigt werden, steigt auch der Gehalt an flüchtigen organischen Säuren im Schlamm. Daraus resultiert eine pH-Absenkung, die zu einer weiteren Mobilisierung von unlöslichen Schwermetallen und in der Folge zu einem völligen "Umkippen" des Faulprozesses führen kann. Eine gute Zusammenstellung der Schadwirkung von Schwermetallen auf die Schlammfäulung findet sich bei SPATZIERER, 1980.

Bei regelmäßiger Anwendung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzten Flächen kann es zu einer Anreicherung im Boden kommen. In den vergangenen Jahrzehnten wurden an verschiedenen Stellen durch Abwasserverrieselungen oder landwirtschaftliche Klärschlammverwertung große Frachten an Schwermetallen, über die entsprechende Untersuchungen vorliegen, aufgebracht. Auf Grund von Erfahrungen wurden in verschiedenen Ländern zulässige Schwermetallkonzentrationen in Böden festgelegt, bei denen mit großer Sicherheit keine nachteiligen Auswirkungen befürchtet werden müssen. Diese zulässigen Schwermetallgehalte in Böden können Tabelle 6 entnommen werden.

Wird der Basisgehalt des unbelasteten Bodens nicht berücksichtigt und davon ausgegangen, daß die gesamte Schwermetallfracht in den obersten 20 cm des Bodens (ca. 2.500 t/ha) festgehalten, daß nichts von den Pflanzen aufgenommen und auch nichts in den Untergrund abgegeben wird, so wird im Regelfall die langjährig aufbringbare zulässige Schwermetallfracht aus dem Gehaltsanstieg im Verlauf von 100 Jahren ermittelt. Den zulässigen Schwermetallgrenzwerten des Klärschlammes wurde eine Klärschlamm aufbringungsmenge von 5 t Trockensubstanz pro ha und Jahr zugrunde gelegt.

Element	Zulässiger Gesamtgehalt im Boden mg/kg Boden	Zulässige Schwermetallfrachten im Klärschlamm g/ha.a	Grenzkonzentrationen im Klärschlamm mg/kg TS
Blei (Pb)	100	1.875	500
Cadmium (Cd)	3	37,5	10
Chrom (Cr)	100	1.875	500
Kupfer (Cu)	100	1.875	500
Nickel (Ni)	50	375	100
Quecksilber (Hg)	2	37,5	10
Zink (Zn)	300	7.500	2.000

Tab.6 : Schwermetallgrenzwerte für Böden und Klärschlämme (ÖWWV-Regelblatt 17, 1984)

5.2 Auswirkungen von Schwermetallen auf den Menschen im Wege der Nahrungskette

Für die lebensnotwendigen Schwermetalle wie z.B. Fe, Cu, Zn, Co, Mn aber auch Cr besteht hinsichtlich der Menge ein Wirkungsoptimum. Zu geringe Mengen dieser essentiellen Schwermetalle in der Nahrung führen ebenso wie zu hohe Mengen durch Mangel- bzw. Vergiftungserscheinungen zu einer Schädigung des Organismus. Schwermetalle, die im Stoffwechsel nicht benötigt werden, verhalten sich in niedrigen Konzentrationen indifferent, bei höheren Konzentrationen wirken sie toxisch.

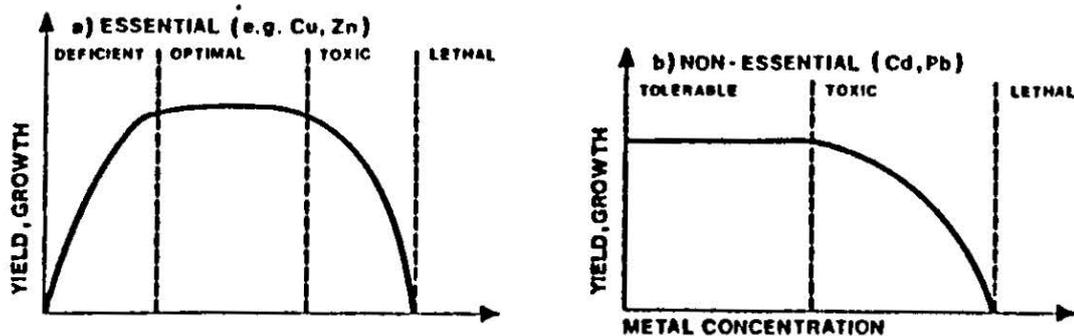


Abb.5 : Wirkung von Schwermetallen auf Organismen (nach FÖRSTNER 1979)

Die Wirkung von Giftstoffen hängt zusätzlich von ihrem Abbau- bzw. Ausscheidungsverhalten im Organismus ab. Abbaubare Giftstoffe in Konzentrationen unter einer kritischen Schwellenkonzentration führen zu keinen negativen Auswirkungen. Ist der Abbau bzw. die Ausscheidung ungenügend, kommt es zu einer Anreicherung und nach einiger Zeit zum Überschreiten einer kritischen Schwellenkonzentration mit entsprechenden negativen Auswirkungen (Abb.6 ).

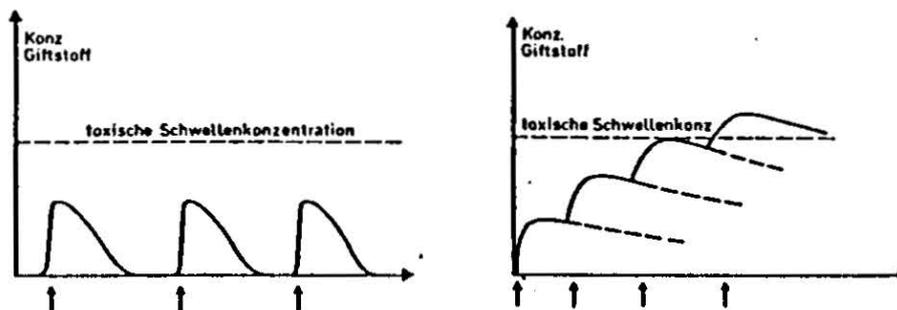


Abb.6 : Eliminierung und Anreicherung von Giftstoffen in Organismen

Nach GUSINDE, 1985 ist eine Gefährdung des Menschen und der Haustiere durch die Schadelemente Hg, Pb und Cd über das Trinkwasser unter normalen Verhältnissen nicht anzunehmen. Es ist nicht bekannt, daß Hg jemals in unzulässiger Konzentration im Trinkwasser aufgetreten wäre. Bei

- Pb und Cd wurden nur gelegentlich leichte Erhöhungen festgestellt, die aufgrund von Korrosion durch weiches Wasser aus dem Rohrmaterial herausgelöst wurden. Im Oberflächenwasser sind Hg, Pb und Cd vorwiegend an Feststoffartikel angelagert, aus denen sich die Sedimente bilden.

Eine bedeutende Anreicherung von Schwermetallen kann jedoch im Wege der Nahrungskette erfolgen, wie dies am Beispiel des Hg gezeigt werden kann:

	$\mu\text{g Hg/kg}$
Süßwasser	0,01 - 0,08
Sediment	43 - 70
Kaulquappen	28
Libellenlarven	31 - 171
Regenbogenforellen (Muskulatur)	307 - 603

Nach HAPKE, 1982 beträgt z.B. die tägliche Belastung des Menschen durch Pb in unbelasteten Gebieten 10  $\mu\text{g}$  aus dem Wasser und 120  $\mu\text{g}$  aus der Nahrung und in belasteten Gebieten 60  $\mu\text{g}$  aus dem Wasser und 12.000  $\mu\text{g}$  aus der Nahrung. Eine tägliche Belastung von 250 - 400  $\mu\text{g}$  kann dabei als unschädlich gelten.

Für das Cd liegen die analogen Werte bei 1  $\mu\text{g}$  im Wasser und 24  $\mu\text{g}$  in der Nahrung bzw. bei 20  $\mu\text{g}$  im Wasser und 600  $\mu\text{g}$  in der Nahrung in belasteten bzw. unbelasteten Gebieten. Für Cd liegt die annehmbare Tagesdosis bei 100 - 160  $\mu\text{g}$ .

Dadurch wird auch erklärlich, daß für die Belastung des Menschen durch Schwermetalle das Trinkwasser eine ganz untergeordnete Rolle spielt und eine Aufnahme zum überwiegenden Teil durch die Nahrung erfolgt.

#### Literaturhinweise

BAYERISCHE OBERSTE BAUBEHÖRDE: Bericht über Schwermetalle in Abwässern. (Zum Beschluß des Bayerischen Landtages vom 29. November 1979) München, August 1980

DIETZ F.: Wechselwirkung der Schwermetalle zwischen Wasser und Sediment am Beispiel der Ruhr. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 34

- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE IN DER G.D.CH.: NTA-Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat. Verlag H. Richarz, Sankt Augustin 1984
- FÖRSTNER U., WITTMANN G.T.W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer Verlag, Berlin 1979
- GEIGER W.F.: Verschmutzung des Regenwasser- und Mischwasserabflusses. Wiener Mitteilungen, Bd. 53, 1984
- GUSINDE R.E.: Schwermetalle in der Nahrung - Gefährdung des Menschen im Wege der Nahrungskette. Wiener Mitteilungen, Bd. 58, 1985
- HAPKE H.J.: Schwermetalle in der Nahrungskette - Belastungsgrenzen für Mensch und Tier. 94. VDLUFA-Kongress, Münster 1982
- HARTINGER L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 1, Carl Hanser Verlag München, Wien 1976
- HOLLEMAN-WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71. - 80. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1971
- MATSCHÉ N.: Entfernung von Schwermetallen bei der Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen Bd. 40, 1981
- OTTENDORFER L.: Belastung von Oberflächengewässern mit Schwermetallen unter Berücksichtigung österreichischer Verhältnisse. Wiener Mitteilungen Bd. 40, 1981
- ÖWWV-Regelblatt 17: Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen, Wien 1984
- SCHMIDT K.: Grundwassererneuerung und Wassergewinnung Zbl.Bakt.Hyg. I. Abt. Orig. B 172, 134-155 (1980)
- SPATZIERER G.: Schwermetalle und biologische Abwasserreinigung. Schriftenreihe der Technischen Universität Wien, Bd. 17, 1980
- SCHROLL E. et al.: Hydrogeochemische Untersuchungen des Donauwassers in Österreich in den Jahren 1971 und 1972. Arch. Hydrobiol. Suppl. 44, 492-514 (1975)
- SONTHEIMER H. et al.: Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe. Vertrieb Zf.GW-Verlag GmbH., Frankfurt/Main 1980

WHIPPLE W. und J.V. HUNTER: Nonpoint Sources and Planing  
for Water Pollution Control, J.W.P.C.F 49, 2243-2248,  
1977

ERTL Hans, w.HR Dipl.Ing.  
Amt der Steiermärkischen Landesregierung  
Fachabteilungsgruppe Landesbaudirektion  
A-8010 Graz, Landhausgasse 7

PLAHL-WABNEGG Franziska, Dipl.Ing.Dr.  
MATSCHÉ Norbert, Univ.Doiz.Dipl.Ing.Dr.  
Technische Universität Wien  
A-1040 Wien, Karlsplatz 13

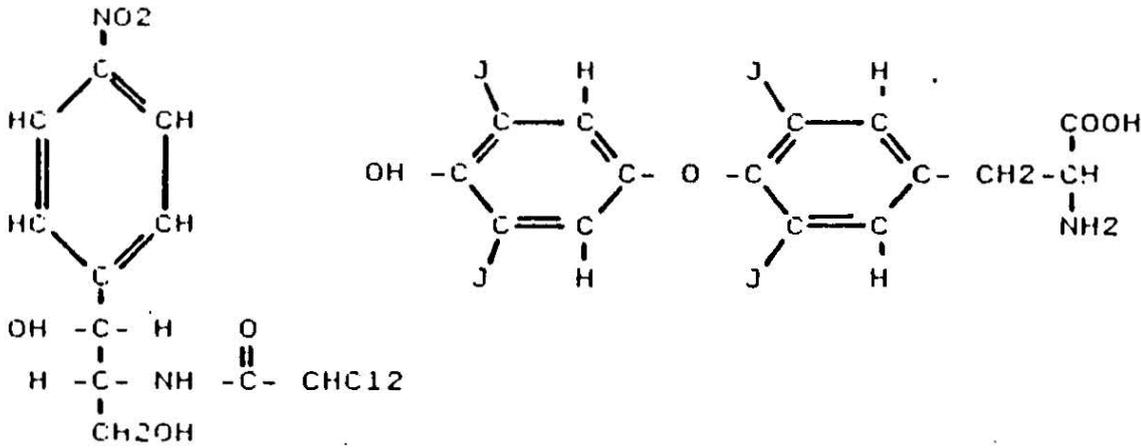
## ORGANISCHE HALOGENVERBINDUNGEN IM WASSER

W. Bolzer

1. EINLEITUNG

Das Thema " Organische Halogenverbindungen im Wasser " betrifft nur einen Teilaspekt des multifaktoriellen Geschehens der Umweltverschmutzung und somit der Bedrohung des Menschen. Die Gefahren, die von vielen Vertretern dieser Verbindungsklasse insbesondere auch im Wege der Belastung des Wassers ausgehen, sind jedoch so bemerkenswert und in der letzten Zeit derart in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses gerückt, daß diese Chemikaliengruppe im Gesamtrahmen der Thematik "Chemie in der Wassergütewirtschaft" gesondert behandelt werden soll.

Zum Vorkommen von Organohalogenverbindungen in der unberührten Natur kann generell festgestellt werden, daß die atomare Bindung von Halogenen an organische Verbindungen im Rahmen der von Schadstoffen unbeeinflussten Lebensvorgänge eine ziemlich seltene Erscheinung ist. Beispiele sind hierfür die Bindung von Jod an die aromatische Aminosäure Thyronin im Rahmen der Biosynthese des Schilddrüsenhormons Thyroxin und die Biosynthese der eigentlich unphysiologisch erscheinenden Dichloressigsäure-Gruppe (KARLSON, 1967) des D-Chloramphenicols (Chloromycetin) eines Antibiotikums das von Mikroorganismen (Schimmelpilzen) aufgebaut wird.



D-Chloramphenicol

Thyroxin

Abbildung 1: Natürliche Organohalogenverbindungen

Bei den organischen Halogenverbindungen handelt es sich also praktisch nur um künstlich synthetisierte Produkte. Sie werden in größtem Maßstab industriell produziert und haben durch ihre Verwendung unser Leben oft bedeutend erleichtert, wobei jedoch die Gefährdung durch Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle lange nicht ernst genug genommen wurde.

Zu der chemischen Klasse der organischen Halogenverbindungen gehören viele bekannte Kunststoffe, Insektizide, Unkrautvertilgungsmittel (Herbizide), Lösungsmittel (chlorierte Aliphaten und Aromaten) aber auch extreme Gifte wie TCDD (2,3,7,8-Tetrachlordibenzoparadioxin), das im Rahmen einer außer Kontrolle geratenen Chlorphenol-Produktion 1976 in Seveso (Italien) zu der bekannten Umweltkatastrophe geführt hat.

## 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 hierzu 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 halogenierter 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.

### 3.1 Halogenkohlenwasserstoffe

In dieser Unterteilung finden sich die meisten relevanten organischen Halogenverbindungen. Grundbausteine sind nur Kohlenstoff (C)- und Wasserstoff (H)-haltige organische Moleküle, an die die Halogenatome gebunden sind.

Die Palette reicht hier von einfachen, leicht flüchtigen Verbindungen wie den halogenierten Lösungsmitteln bis zu den schwerflüchtigen höhermolekularen chlorierten Insektiziden oder polychlorierten Biphenylen (PCB).

Die halogenierten Kohlenwasserstoffe werden in aliphatische acyclische und cyclische Verbindungen unterteilt:

#### 3.1.1 Aliphatische acyclische Halogenkohlenwasserstoffe

Grundskelett dieser Moleküle sind offene, gerade oder verzweigte Kohlenstoffketten in denen Einfachbindungen (Verbindungs-klasse der Alkane), Doppelbindungen (Alkene) und Dreifachbindungen (Alkine) zur Verknüpfung der C-Atome auftreten.

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

Der häufige Einbau von Grundwasser-Wärmepumpen stellt hier einen direkten Bezug von flüchtigen Fluorkohlenwasserstoffen auch zum Wasser dar.

Zu den wichtigsten Kältemitteln zählen:

Difluordichlormethan	$\text{CCl}_2\text{F}_2$ (Freon 12, Siedepunkt $-30$ Grad C)
Difluorchlormethan	$\text{CHClF}_2$ (Freon 22, Siedepunkt $-40$ Grad C)
1,1,2-Trifluor-1,2,2-Trichlorethan	$\text{ClF}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$ (Freon 113, Siedepunkt $+48$ Grad C)
1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-Dichlorethan	$\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ (Freon 114, Siedepunkt $+3,5$ Grad C)

Freon 113 wird auch als Lösungsmittel z. B. zur Extraktion bei der Kohlenwasserstoffanalyse gemäß den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung (DEV) und in schonenden Dampfreinigungsverfahren in der Elektronikindustrie verwendet.

In der Nomenklatur der Freone bezieht sich die erste Ziffer auf die Anzahl der C-Atome, die zweite Ziffer auf die Anzahl der H-Atome + 1 und die dritte Ziffer auf die Anzahl der F-Atome.

Zu den niedermolekularen offenkettigen Chlorkohlenwasserstoffen zählt eine Reihe wichtiger technischer Produkte, insbesondere Lösungsmittel:

#### Alkane:

##### Methanreihe:

Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Methylenchlorid)

Trichlormethan  $\text{CHCl}_3$  (Chloroform)

Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  (Tetrachlorkohlenstoff)

Chloroform und bromhaltige Abkömmlinge sind unter dem Namen Haloforme auch als Nebenprodukte der Trinkwasserchlorung wichtig (siehe 5.1.2.)

Ethanreihe:

1,1,1-Trichlorethan  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$  (Methylchloroform)

1,1,2,2-Tetrachlorethan  $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$  (Neben-  
produkt der PER-Erzeugung)

Alkene:

Ethene:

Chlorethen  $\text{HC}=\text{CHCl}$  (Vinylchlorid, Zwischen-  
produkt zur PVC-Erzeugung)

Trichlorethen  $\text{ClHC}=\text{CCl}_2$  (Trichlorethen, TRI)

Tetrachlorethen  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  (Tetrachloräthylen,  
Perchloräthylen, PER)

Propene:

1,3-Dichlorpropen  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl}$  (Telone, Bodenent-  
seuchungsmittel)

Butene:

Hexachlorbutadien  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (Dolen, in  
Schneidölen)

### 3.1.2 Isocyclische Halogenkohlenwasserstoffe

Sie weisen als Grundbausteine ringförmige Moleküle auf, wobei als Ringglieder nur C-Atome auftreten. Diese Ringe weisen bei den alicyclischen Halogenverbindungen nur C-C Einfachbindungen oder unsymmetrische C=C Doppelbindungen auf.

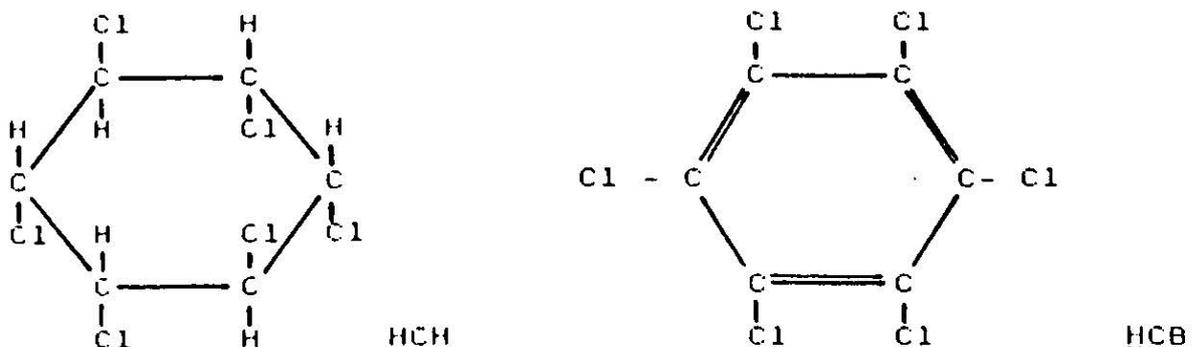


Abbildung 2: alicyclische und aromatische Halogen-KW

Die aromatischen Halogenverbindungen leiten sich von dem mit einer besonders stabilen symmetrischen Elektronenordnung aus sechs C-Atomen gebildeten Benzolring ab.

Cyclische Halogenkohlenwasserstoffe umfassen eine sehr große Palette industrieller Zwischen- und Endprodukte vom Lösungsmittel bis zu den Pestiziden, aus der einige wichtige Beispiele und Anwendungen angeführt seien:

Monochlorbenzol: Lösungsmittel, Ausgangsprodukt für Pestizid-, Pharmazeutika- und Farbstoffherzeugung etc.

p-Dichlorbenzol: Deodorant (in Hygieneartikeln), wichtiges Zwischenprodukt in der Farbenherstellung

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol: Ausgangsprodukt der Erzeugung von 2,4,5-Trichlorphenol

Hexachlorbenzol (HCB): Holzschutzmittel, Fungizid, Nebenprodukt der PER-Erzeugung (siehe Abb.2)

p- und o-Chlortoluol: Erzeugung von Pharmazeutika, Farben, Lösungsmittel und Landwirtschaftschemikalien

Lindan: gamma-Hexachlorcyclohexan (HCH), Insektizid (siehe Abb. 2)

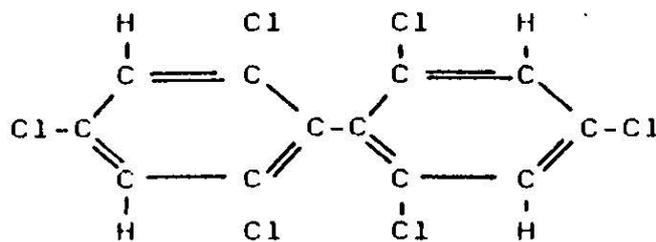
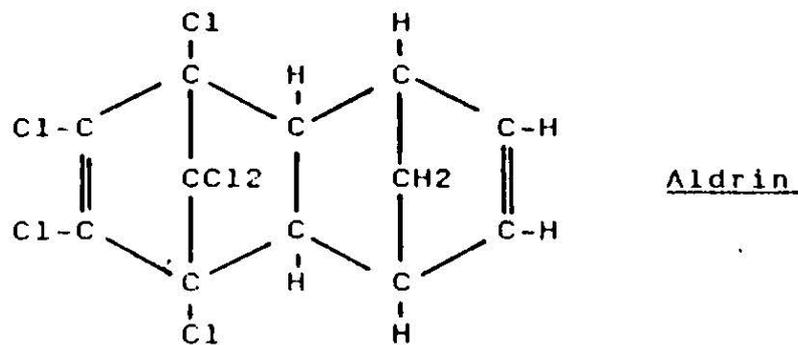
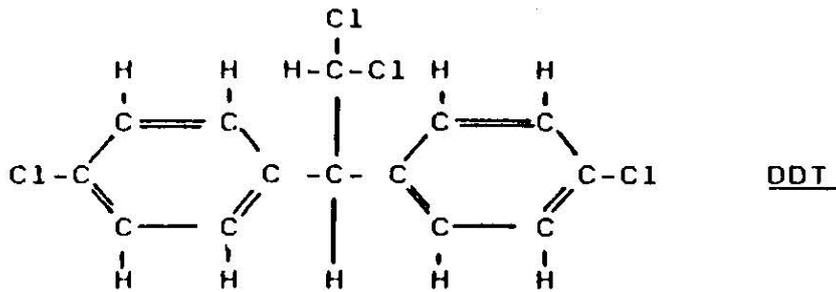
DDT: 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-ethan, Insektizid (siehe Abb. 3)

Aldrin: 1,1,3,4,10,10-hexachlor-1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4-endo-exo-5,8-bis-methan-naphtalin, Insektizid (siehe Abb. 3)

Chlordan: 1,2,3,5,6,7,8,8a-octachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methan-indan

Hexachlorophen: Desinfektionsmittel in Kosmetika

Polychlorierte Biphenyle(PCB's): Gemische verschiedenster PCB's in Weichmachern, Imprägnierungsmitteln, Stabilisierungsmittel für Farben und Pigmente, Hydraulikflüssigkeit, Transformatorenkühlmittel (siehe Abb. 3)



2,4,6,2',4',6'-Hexachlorbiphenyl

Abbildung 3: Chlorierte Insektizide und Biphenyle

### 3.2 Halogenierte Phenole und Dioxine

Die Gruppe der halogenierten Phenole umfaßt jene halogenierten aromatischen Verbindungen, deren Hydroxylgruppen direkt am Kern haften.

Geschmacksintensive Chlorphenole und Bromphenole sind als Chlorungsnebenprodukte relevant (siehe 5.1.1.).

2,4-Dichlorphenol ist ein wichtiges Zwischenprodukt der Pestiziderzeugung, ebenso 2,4,5-Trichlorphenol, aus dem das Herbizid 2,4,5-T hergestellt wird; Pentachlorphenol findet als Fungizid und Insektizid Anwendung.

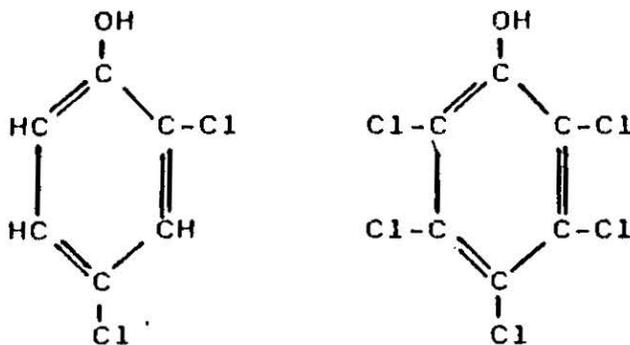


Abbildung 4: 2,4-Dichlorbenzol und Pentachlorphenol

Polychlorierte Phenole, insbesondere solche mit Halogenen in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe, und ortho-Phenyläther, in denen die substituierten Gruppen Gemische von Halogenen und Nichthalogenen darstellen, haben ein hohes Potential zur Nebenproduktbildung an halogenierten Dioxinen bei Erzeugungs- und Verarbeitungsvorgängen (ESPOSITO, 1980).

Dioxine bilden eine große Familie an Verbindungen, chemisch bekannt als Dibenzo-para-Dioxine. Diese Substanzen weisen eine Drei-Ring-Struktur auf, in der zwei Benzolringe durch ein Paar von Sauerstoffatomen verbunden sind.

An jedem der mit 1 - 9 in Abbildung 5 bezeichneten C-Atome können Chlor- oder andere Halogenatome oder organische Radikale das dort gebundene H-Atom ersetzen. Dies ergibt eine sehr hohe Anzahl an verschiedenen substituierten Dioxinen; so gibt es theoretisch allein 75 verschiedene chlorierte Dioxine. Besondere Berücksichtigung hat diese Substanzgruppe durch die Toxizität von 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-para-Dioxin anlässlich des Chemieunfalles in Seveso erfahren (Abbildung 5).

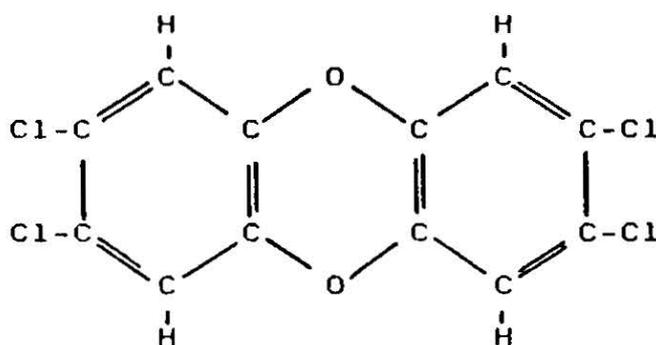


Abbildung 5: 2,3,7,8- TCDD

### 3.3 Halogenierte organische Säuren

Einfache chlorierte organische Säuren wie Trichloressigsäure und 2,2,3-Trichlorpropionsäure finden als Herbizide Verwendung (TCA, TPA).

Besondere Bedeutung als Herbizide haben halogenierte Phenoxisäuren wie

2,4-Dichlorphenoxiessigsäure (2,4-D)  
 2,4,5-Trichlorphenoxiessigsäure (2,4,5-T) oder  
 2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-Propionsäure  
 (2,4,5-TP, Silvex),

wegen ihrer breiten Anwendung und wegen der möglichen Dioxin-Nebenprodukt-Bildung bei ihrer Erzeugung.

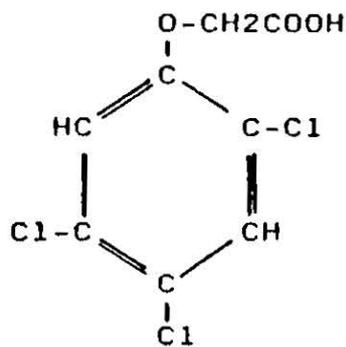


Abbildung 6: 2,4,5-T

Hochmolekulare halogenierte Säuren wie chlorierte Huminsäuren und chlorierte Ligninsulfonsäuren werden bei der Chlorung von natürlichen Wässern gebildet, insbesondere wenn die Wässer anmoorig sind sowie bei der Zellstoffbleiche mittels Chlor.

4. ANALYTIK

Während in Punkt 3. die Unterteilung der halogenierten organischen Verbindungen nach ihren chemischen Grundgerüsten getroffen wurde, ist eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung jene nach Flüchtigkeit, Molekulargewicht und Polarität.

		Flüchtigkeit		
		flüchtig ----- nichtflüchtig		
Polarität	polar ----- unpolar	Trichlor- essigsäure		chlorierte Fulvinsäuren
			Chlorphenole	
		Trihalo- methane chlorierte Lösungsmittel	Chlor- pestizide PCB	chlorierte Humine und Lignine
		niedrig ----- hoch		
		Molekulargewicht		

Abbildung 7: Einteilung der organischen Halogenverbindungen (Plazierung im Verteilungsfeld entsprechend dem Ausmaß der Eigenschaften Flüchtigkeit, Polarität und Molekulargewicht)

Nach diesen Kriterien richtet sich auch die Analyse der halogenierten Organica:

Leicht flüchtige und unpolare Lösungsmittel oder Trihalomethane werden durch

flüssig-flüssig Extraktion oder Ausblasen  
(statisch-headspace, dynamisch mit Anreicherung)

angereichert, gaschromatographisch getrennt und mittels Elektroneneinfangdetektors oder mittels Massenspektrometers detektiert.

Höhermolekulare, unpolare aber schwerflüchtige Verbindungen wie PCB's werden nach flüssig-flüssig Extraktion im Rotationsverdampfer vorsichtig angereichert und ebenfalls gaschromatographisch untersucht.

Polarere Einzelverbindungen wie halogenierte Phenole können mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie angereichert, getrennt und mittels elektrochemischen Detektors nachgewiesen werden; auch die gaschromatographische Analyse nach entsprechender Anreicherung und allfälliger Derivatisierung ist weit verbreitet.

Die chlorierten Phenoxisäuren (Herbizide) müssen neben extraktiven Anreicherungsschritten auch verestert werden, um gaschromatographisch analysiert werden zu können.

Hochmolekulare, polare halogenierte Verbindungen wie chlorierte Humine und Lignine entziehen sich meist der Einzelanalytik und werden derzeit mittels des Verfahrens des Totalen Organischen Chlors (TOCl) als Gruppenparameter analysiert.

## 5. URSACHEN FÜR DAS VORKOMMEN VON HALOGENIERTEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN IM WASSER

Das Auftreten von Organohalogenverbindungen im Trinkwasser kann zwei Ursachen haben, die einzeln, oft jedoch additiv, auftreten:

- a) Nebenproduktbildung bei der Wasserchlorung
- b) Kontamination der Wasservorkommen im Zuge der Erzeugung, Transport und Lagerung, Verwendung und Entsorgung halogener Organica

### 5.1 Nebenproduktbildung bei der Wasserchlorung

Die Trinkwasserchlorung wird seit Anfang dieses Jahrhunderts zur erfolgreichen Bekämpfung der Übertragung von Seuchen durch das Wasser eingesetzt. Die immer größere Nachfrage nach Trinkwasser und der Ausbau der zentralen Versorgung sowie ein gesteigertes Hygienebewußtsein ließen auch die Verwendung von Chlor immer mehr steigen.

Neben der desinfizierenden Wirkung des Chlors und seiner Verbindungen wurden im Laufe der Zeit auch weitere Vorteile dieser Technologie wie Oxidation, Schönung, Ammoniakeliminierung etc. ausgenützt.

Besonders eindrucksvoll war diese Entwicklung in den USA, in denen einer Aufbereitungsstrategie der chemischen Umwandlung gehuldigt wurde und weniger der in Europa gebräuchlichen Methode der Entfernung unerwünschter Wasserinhaltsstoffe. Chlor wurde somit im Laufe der Zeit bis in die frühen siebziger Jahre immer mehr so etwas wie das "Aspirin" der Wassertechnologie: gab es Schwierigkeiten in der Wasseraufbereitung und Qualität wurde vorerst einmal der "Chlorhahn" weiter aufgedreht.

Bereits in den zwanziger Jahren war DONALDSON (1922) davon überzeugt, daß Chlor neben der Reaktion zu Chlorid auch mit organischen Wasserinhaltsstoffen reagiere. Klarheit in diese Frage brachten erstmals die Erfahrungen mit Chlorphenolen im Trinkwasser (STRENGTER, 1929) und letztlich der analytische Nachweis von Haloformen durch ROOK (1974) und BELLAR et al (1974) Anfang der siebziger Jahre.

Im Zuge der Reaktion von Chlor mit natürlichen Wasserinhaltsstoffen entstehen auch signifikante Mengen an polaren, nichtflüchtigen Chlorverbindungen, die mittels der Summenbestimmung des TOCl- Wertes (Totales Organisches Chlor) erfaßt werden können.

Nieder- und hochmolekulare Chlorungsfolgeprodukte entstehen neben der Trinkwasserchlorung auch bei anderen Chlorungsprozessen wie der Abwasserchlorung, Badewasserdesinfektion oder der Chlorbleiche von Zellstoff, von wo sie über die Abwässer in die Oberflächengewässer gelangen und bei der Trinkwassergewinnung ufernaher Brunnen aufscheinen können.

#### 5.1.1 Halogenierte Phenole

Phenol, das im Zuge von Kontaminationen der Wasservorkommen oder durch Auslaugung ungeeigneter Werkstoffe des Wasserverteilssystems (Behälterbeschichtungen, Rohrmaterialien) in das Trinkwasser kommt, reagiert mit dem Chlor der Trinkwasserdesinfektion hauptsächlich zu ortho- und para- Chlorphenol.

Der widerliche Geruch und Geschmack dieser Verbindungen (o- Chlorphenol ist nach DIETZ und TRAUD, 1978 und BOLZER, 1982 noch in Konzentrationen um 0,1 Mikrogramm pro Liter geschmacklich wahrnehmbar) führt sofort zu massivsten

Beschwerden der Wasserabnehmer und somit zu einer Detektion des Störfalles ohne jede Analytik und bevor noch Schäden durch den Genuß des chlorphenolhaltigen Wassers zu befürchten sind.

Bei Anwesenheit von Bromiden neben Phenol im zu behandelnden Trinkwasser kann es zu massiver Bildung von bromierten Phenolen kommen (RIVERA und VENTURA, 1984).

### 5.1.2 Haloforme

Haloforme (Trihalomethane) sind Methanabkömmlinge, in denen drei Wasserstoffatome durch Halogene (insbesondere Chlor und Brom) ersetzt sind. Die prinzipielle Formel kann daher mit



wobei für X und Y die Halogenatome einzusetzen sind und n= 0 bis 3.

Beispiele einiger Haloforme:

Trichlormethan (Chloroform)	CHCl <sub>3</sub>
Dichlorbrommethan	CHCl <sub>2</sub> Br
Chlordibrommethan	CHClBr <sub>2</sub>
Tribrommethan (Bromoform)	CHBr <sub>3</sub>

Die Haloforme entstehen bei der Reaktion des Chlors mit den natürlichen Wasserinhaltsstoffen, den Huminen und Fulvinen (haloform-precursors). Gleichzeitiges Auftreten von Bromiden im Rohwasser oder Bromspuren im verwendeten Chlor oder Chlorpräparat führt zur bevorzugten Bildung von bromhaltigen Haloformen (LANGE und KAWCZYNSKI, 1978).

Folgende Einflußfaktoren ergeben bei Erhöhung eine Mehrbelastung an Haloformen im gechlorten Wasser:

- Gehalt an Precursors
- Chlordosis
- pH- Wert
- Temperatur
- Reaktionszeit und
- Bromidkonzentration

Neben der Bildung der eigentlichen Haloforme in Zuge der Trinkwasserchlorung kann auch die Bildung von Trichlornitromethan (Chlorpikrin) beobachtet werden.

Die weltweite Anwendung der Chlorungstechnologie im Trinkwasserbereich bedingt, daß die Haloforme die am häufigsten anzutreffende Gruppe an identifizierbaren Einzelsubstanzen im Trinkwasser überhaupt ist. Allein ihr Ausmaß ist insbesondere bei huminstoffarmen Wässern sehr klein und wird jedenfalls durch die möglichen Spitzenkonzentrationen bei Kontaminationen mit chlorierten Lösungsmitteln bei weitem übertroffen.

### 5.1.3 Höhermolekulare Organohalogenverbindungen

Nach ROOK (1976) entstehen die hochmolekularen, nicht flüchtigen Organohalogenverbindungen durch Substitution an die aromatischen Ringstrukturen der natürlichen Wasserinhaltsstoffe (wie die Chlorsubstitution bei Phenolen) oder aber auch durch Substitution bei Stickstoffatomen von Peptid- und Aminostrukturen.

Der Gehalt dieser höhermolekularen Organohalogenverbindungen (chlorierte Humine und Fulvine) wird meist mittels des TOCl- Wertes erfaßt und übersteigt jeweils den Gehalt der gleichzeitig gebildeten Haloforme um ein Vielfaches.

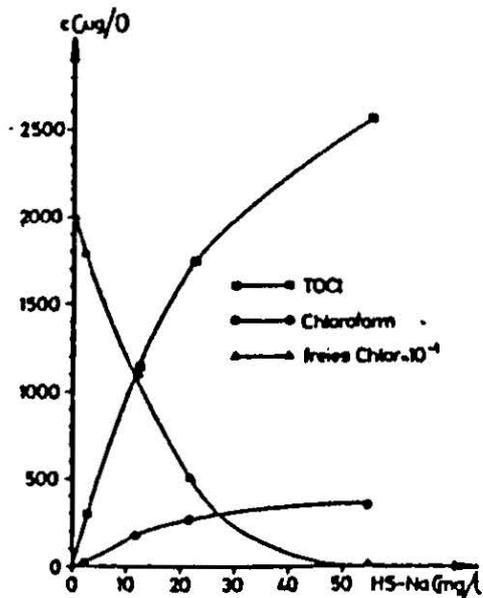


Abbildung 8: Chloroformbildung, TOC1- Verlauf und Chlor- endgehalte als Funktion der Huminsäureeinwaage bei konstanter Reaktionszeit von 23 Stunden, nach KÜHN (1979)

## 5.2 Kontamination der Wasservorkommen

Eine der Eigenschaften, die eine Verbindung besitzen muß, um als ausreichende Bedrohung der Wasserressourcen zu gelten, ist, daß dieser Stoff in großen Mengen erzeugt und/oder weitverbreitet und massiv angewandt wird (hohe Wahrscheinlichkeit der Gewässerverschmutzung).

Weiters muß ein potenter Wasser-Schadstoff eine hohe Mobilität im Wasser, Grundwasserleiter und Boden haben sowie eine entsprechend hohe Persistenz aufweisen, d.h. möglichst geringe Abbauraten durch biologisch-biochemische oder physikalisch-chemische Vorgänge erfahren.

Außerdem müssen solche Stoffe ein entsprechend hohes Gefährdungspotential für diverse Organismen (inclusive Mensch) schon in relativ geringen Konzentrationen aufweisen (Umweltrelevanz, hygienische Relevanz).

Wie bereits in der Einleitung (Punkt 1.) festgehalten wurde erfüllen viele halogenierte Organica diese Eigenschaften in hohem Maße.

Substanz oder Substanzklasse	geschätzte Erzeugung in 1000 t/a	Quelle
Trichloethen	1010	
Tetrachlorethen	1050	
1,1,1-Trichlor- ethan	480	McCONNELL et al(1975)
Dichlormethan	400	
Tetrachlormethan	1000	
Halogenierte Benzole	900	WHO (1980)
davon Monochlorbenzol	600	
Halogenierte Phenole	100	
davon:		WHO (1980)
2,4-Dichlorphenol	50	
Pentachlorphenol	14	

Tabelle 1: Einige Weltproduktionsziffern  
halogenerter Organica

Bezüglich Mobilität im Grundwasserleiter zeichnen sich bei den Wassershadstoffen insbesondere die chlorierten Lösungsmittel aber auch Chlorphenole aus, die praktisch keine Retardation erfahren (SCHWARZENBACH, et al 1983); der Transport von Chlorpestiziden, z.B. DDT im Grundwasser, ist um ca. drei Zehnerpotenzen langsamer (SONTHEIMER und CORNEL, 1981).

Ebenso liegt die Löslichkeit der aliphatischen chlorierten Lösungsmittel und der einfachen aromatischen Chlororganica in Wasser deutlich höher als die der Chlorpestizide oder höherchlorierten Chlororganica.

Substanz	Löslichkeit in		Quelle
	Wasser mg/l		
	20 Grad C	* 25 Grad C	
Dichlormethan	20000		
1,1,1-Trichlor- ethan	1300		FRICKE (1981)
Trichlorethen	1100		
Tetrachlorethen	160		
Monochlorbenzol	500		
Hexachlorbenzol	0,007		
p-Chloranilin	5300		WHO (1980)
2,4-Dichlorphenol	4600		
Pentachlorphenol	14		
Aldrin	0,017*		
Chlordan	1,9*		
DDT	0,006*		WEIL et al (1974)
gamma HCH	7,8*		
PCB's je nach Chlorierungsgrad	4,1 bis 0,000016*		
2,3,7,8 TCDD	0,0002		ESPOSITO et al (1980)

Tabelle 2: Wasserlöslichkeit einiger Organohalogene

In Bezug auf sehr hohe Persistenz zeichnen sich insbesondere Dioxin, PCB's und chlorierte Insektizide wie DDT, Dieldrin und Heptachlor aus. Aus diesem Grunde sind viele chlorierte Pestizide praktisch ubiquitär geworden. Die Gefahren gehen hier aber wegen der geringen Wasserlöslichkeit weniger von den nur sehr geringen Konzentrationen, die im Wasser gefunden wurden, aus, als von der Bioakkumulation, der Anreicherung über einige Zehnerpotenzen in der Nahrungskette.

Der bakterielle Abbau von einfachen Chloraromaten wie Chlorphenolen, -benzolen und -anilinen wurde nicht nur in definierten Bakterien-"Kreuzungsexperimenten" nachgewiesen, sondern auch in Mischkulturen, welche aromatenbelastete Industrieabwässer abbauen (KNACKMUSS, 1979).

Bei den chlorierten Lösungsmitteln findet in Oberflächengewässern infolge der hohen Flüchtigkeit ein rascher Transfer in die Atmosphäre statt. In der Atmosphäre werden die halogenierten Methane, Ethane und Ethene, ausgenommen die perhalogenierten Methane, mit überschaubaren Halbwertszeiten abgebaut (KÜHN, 1981).

Das Abbauverhalten im Wasser zeigt jedoch eine relativ hohe Persistenz an. Nach McCONNELL (1975) ist z.B. die Halbwertszeit des Abbaues von Tetrachlorethen im Wasser ca. sechs Jahre, 1,1,1-Trichlorethan zerfällt mit einer Halbwertszeit von ca. neun Monaten in 1,1-Dichlorethan. Entsprechend hoch sind auch die Werte, die ROSSKAMP (1981) angibt.

Dichlormethan wird nach HALBARTSCHLAGER et al (1984) durch die adaptierten Organismen eines kommunalen Klärschlammes biologisch abgebaut. Von BOUWER et al

(1983) werden in dieser Hinsicht auch positive Aussagen für 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen getroffen.

Hier müßten noch entsprechende Versuche im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden, wobei sich wichtige Aspekte für die biologische Reinigung industrieller Abwässer ergeben werden.

Da chlorierte Lösungsmittel sehr rasch in den Boden und Grundwasserleiter penetrieren, dürfte die Möglichkeit des biologischen Abbaues dieser Stoffe im praktisch keimfreien Grundwasser von untergeordneter Bedeutung sein, was auch das jahrzehntelange Bestehen von Kontaminationsfahnen dieser Stoffe im Untergrund zeigt.

## 6. HYGIENISCHE RELEVANZ DER ORGANOHALOGENVERBINDUNGEN

Betrachtet man die organischen Halogenverbindungen auf ihre gesundheitliche Relevanz hin, so muß man zwischen akuter Toxizität (Giftigkeit nach einmaliger Aufnahme) und pharmakologisch-toxikologischen Effekten, die sich bei chronischer Einnahme geringer Mengen (z.B. in verunreinigtem Trinkwasser) einstellen, unterscheiden.

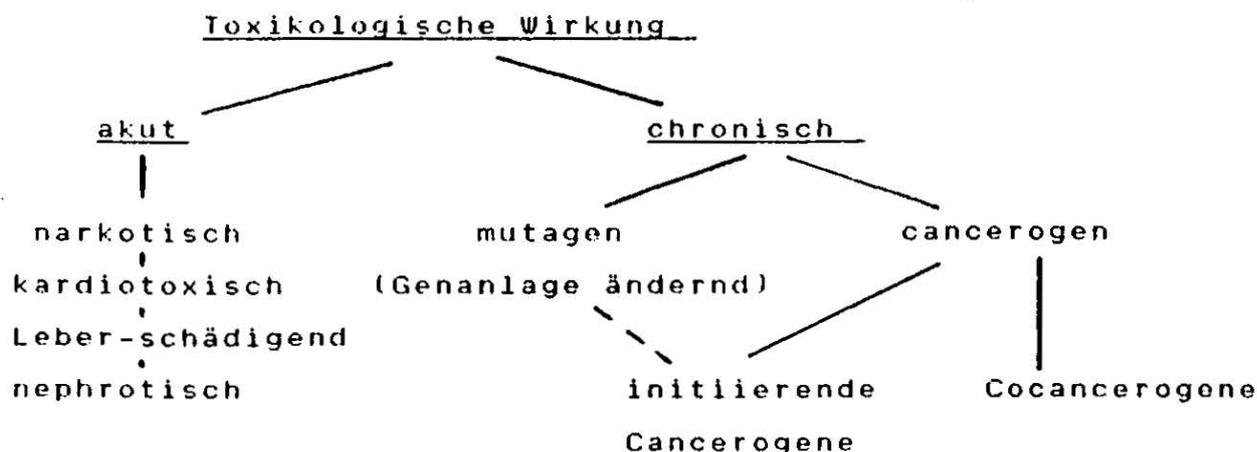


Abbildung 9: Toxikologische Wirkungen

In den folgenden Tabellen soll eine kurze Übersicht über toxikologische Wirkungen von Halogenorganica gegeben werden. Die angegebenen Literaturzitate ( ) waren insbesondere aus den Ergebnissen einer Arbeitstagung der WHO in Ottawa, Kanada (November 1980) zugänglich und sind nach Tabelle 5 zusammengestellt.

Substanz	Maximale Dosis im Tierversuch, die noch <u>keine</u> schädliche Wirkung ergab	mg/kg.Tag
2,3,7,8-TCDD		0,00005
2,4,5-TP (Silvex)		0,75
Hexachlorbenzol		1,
Pentachlorphenol		3,
2,4,5-T		10,

Tabelle 3: Subakutes Potential einiger Chlorpestizide und von TCDD aus ESPOSITO et al, 1980

Substanz	LD 50 mg/kg (1)	cancerogen im Tierversuch	positiv im Mutagenitäts- test
Dichlormethan	2136 oral Ratte	keine Daten	keine Daten
Trichlormethan	800 oral Ratte	Maus u. Ratte (2)	Ames negativ
Tetrachlor- methan	4310 oral Maus	Maus (3)	Ames u. E.coli negativ
1,1,1-Tri- chlorethan	14000 oral Ratte	nein: Maus und Ratte	keine Daten
1,1-Dichlor- ethen	-	Maus u. Ratte	-
Trichlor- ethen	4920 oral Ratte	Maus (techn. Tri)	Ames, E.coli, Sacc.cerevisiae
Tetrachlor- ethen	8800 oral Maus	Maus pos., Ratte neg. (11)	Ames pos., E. coli neg. (9)

Tabelle 4: Toxikol. Werte einiger C1 und C2 Chloraliphaten

Substanz	LD 50 mg/kg	cancerogen im Tierversuch	positiv im Mutagenitäts- test
alpha-Chlor- toluol (13)	1000 oral Ratte	positiv	schwach pos. DNA-repair
o-Dichlor- benzol (13)	500 oral Kaninchen	keine Daten	negativ
2,4,6-Tri- chlorphenol(13)	800 Ratte	Ratte u. Maus	negativ
Pentachlor- phenol (13)	30 Ratte	unklare Ergebnisse	negativ
DDT	250 Ratte	unklar	negativ
Dieldrin	60-90 oral Ratte	nur Maus (14)	negativ
Chlordan	100 oral Kaninchen	Maus pos. Ratte neg.(17)	Ames neg.(8) DNA pos. (15)
Hexachlor- benzol	über 1000	Hamster (17) Maus (18)	-
Heptachlor	90-130 oral Ratte	Maus und Ratte (19,20)	Ames neg. (21) DNA pos. (15)
Lindan Ratte(22)	90	Maus (23)	unklare Ergebnisse
2,3,7,8- TCDD (24)	0,04	Ratte Maus	E.coli, Ames (1 Stamm)

Tabelle 5: Toxikologische Werte einfacher und komplexer cyclischer Chlorverbindungen

Literaturliste zu den Tabellen 4 und 5:

- |                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| (1)ROSSKAMP, 1981      | (9)GREIM et al, 1975 |
| (2)NCI, 1976a          | (10)SHAHIN, 1977     |
| (3)NCI, 1976b          | (11)NCI, 1977a       |
| (4)KRAEMER et al,      | (12)CERNA, 1977      |
| (5)FRICKE, 1981        | (13)WHO, 1980        |
| (6)MALTONI et al, 1977 | (14)WHO, 1978        |
| (7)MALTONI, 1977       | (15)AHMED, 1977      |
| (8)SIMMON et al, 1977  | (16)NCI, 1977b       |

Fortsetzung der Literaturliste zu Tab.4 und 5:

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| (17) CABRAL et al, 1977 | (21) MARSHALL et al, 1976 |
| (18) CABRAL et al, 1978 | (22) BRITISH C.P.C.P.M.   |
| (19) EPSTEIN, 1976      | (23) NCI, 1977c           |
| (20) US-EPA, 1977       | (24) ESPOSITO et al, 1980 |

Das relativ hohe Gefährdungspotential vieler organischer Halogenverbindungen, besonders chronische Wirkungen betreffend, hat zur Aufnahme einer Reihe solcher Stoffe in die Richt- und Grenzwertlisten einschlägiger Trinkwasserstandards geführt.

Als aktuellste Werke sind hier die Guidelines for Drinking-Water Quality der WHO (WHO, 1984) und die von dieser internationalen Empfehlung abgeleiteten "Empfehlungen für Trinkwasser" des Erlasses des Bundesministers für Gesundheit und Umweltschutz der Republik Österreich vom 10. August 1984 zu nennen.

Während die WHO- Trinkwasser-Richtlinien von 1971 (WHO, 1971) nur für eine organische Verbindung (Phenole) einen Grenzwert angegeben hatten, sind in der Richtlinie von 1984 insgesamt 18 Richtkonzentrationen für organische Einzelsubstanzen enthalten, von denen 16 auf chlorierte organische Verbindungen entfallen.

Im diesbezüglichen österreichischen Erlaß gibt es Grenzwert- Konzentrationsangaben für 30' organische Verbindungen oder Verbindungsklassen, davon entfallen 25 auf halogenierte Verbindungen und davon wiederum 14 auf flüchtige aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe. Die hier enthaltenen Chlororganica betreffen Lösungsmittel und Haloforme; Pestizide und polychlorierte Biphenyle, außerdem dürfen Chlorphenole sensorisch nicht wahrnehmbar sein (keine Zahlenangabe). Da im Rahmen dieser Veranstaltung ein eigener Beitrag den Richt- und Grenzwerten im Trinkwasser gewidmet ist (SCHÖLLER, 1985), kann hier auf eine Aufstellung der einzelnen Werte verzichtet werden.

## 7. SCHLUSSBETRACHTUNGEN

Die Auswirkungen organischer Halogenverbindungen auf das Trinkwasser stehen seit den siebziger Jahren im Mittelpunkt der Interessen von Analytikern, Behörden und der Öffentlichkeit. Ausschlaggebend war hier vorerst der Einzug der modernen Analytik in die Wasserchemie. Die Beurteilung der organischen Verbindungen in Wasser war auf breiter Basis bis dahin mit relativ einfachen Summenparametern ausgekommen, während zum Beispiel die Lebensmittelchemie schon seit längerer Zeit moderne Meßmethoden zur Rückstandsanalyse angewandt hatte.

Eine Initialzündung zur Beschäftigung mit halogenierten Organica auf dem Gebiet der Wasserbeurteilung brachte zweifelsfrei die Haloformproblematik, da im Zuge der weltweit einsetzenden Analysen nach Haloforme im zunehmenden Maße erkannt wurde, daß viele Wasserressourcen mit chlorierten Lösungsmitteln kontaminiert waren.

Dies führte dazu, daß man vorerst nicht wußte, wie die im Wasser aufgefundenen Konzentrationen zu beurteilen wären. Wenngleich nunmehr diese Unsicherheit durch die neuen Richt- und Grenzwertlisten behoben scheint, so darf doch nicht übersehen werden, daß die Basis zur Grenzwertfestlegung, besonders die chronischen Wirkungen von Schadstoffen betreffend, oft fraglich erscheint.

Mit Ausnahme Tirols und des Burgenlands sind auch in Österreich zahlreiche Schadensfälle mit chlorierten Lösungsmitteln bekannt, wovon nicht nur Grundwasserressourcen im allgemeinen, sondern, wie eine vor dem Abschluß stehende Studie an österreichischen Wasserwerken zeigt (ÖVGW, 1985), auch Brunnen der öffentlichen Versorgung betroffen oder zumindest gefährdet sind.

Bezüglich der Belastung österreichischer Wässer mit komplexeren organischen Halogenverbindungen als den Lösungsmitteln gibt es derzeit nur wenige Einzelwerte und keine systematischen Erhebungen.

Die Forderungen des Erlasses über "Regelungen für Trinkwasser" werden hier aber zwangsläufig zu einer regen analytischen Tätigkeit in der Zukunft führen, was durch die, insbesondere seit Ende des 2. Weltkrieges eingetretene rasante Entwicklung der Chemie und der damit verbundenen Belastung der Umwelt und somit auch der Wasserressourcen durch Gebrauch, Emission und Deponierung halogener Organica, mehr als gerechtfertigt erscheint.

#### 8. LITERATURHINWEISE:

AHMED, F.E. et al: Pesticide induced DNA damage and its repair in cultured human cells. *Mutat. Res.*, 42: 161-174 (1977).

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.: Problematik der Desinfektion mit Chlor. "Güteprobleme in der Wasserversorgung". Dokumentation über ein Symposium der Fachausschüsse "Gruppenwasserversorgung" und "Wassergüte und Aufbereitung". Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach. ÖVGW, Jänner 1982.

BOUWER, E. and P. McCARTY: Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* (1983), p. 1286-1294.

BRITISH C.P.C.P.M.: British Crop Protection Council Pesticide Manual.

- CABRAL, J.R.P. et al: Carcinogenetic activity of hexachlorobenzene in hamsters. *Nature* 269:510 (1977).
- CABRAL, J.R.P. et al: Carcinogenetic study in mice with hexachlorobenzene. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 45: 323 (1978).
- CERNA, M. and H. KYPENOWVA: Mutagenic Activity of Chloroethylenes analysed by screening system tests. *Mutation Res.* 46: 214-215 (1977).
- DIETZ, F. und J. TRAUD: Geruchs- und Geschmacks- Schwellenkonzentrationen von Phenolkörpern. *gwf-wasser/abwasser* 119 (1978), H. 6, S.318-325.
- DONALDSON, W.: Observation of Chlorination Tastes and Odors. *Engineering and Contracting Water Works Monthly Issue*, May 1922, p.74-78.
- EPSTEIN, S.S.: Carcinogenicity of heptachlor and chlordan. *Sci. Total Environ.*, 6: 103 (1976).
- ESPOSITO, M.P., TIERNAN, T.O. and FORREST E. DRYDEN: Dioxins. *Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development. US-EPA*, 1980.
- FRICKE, H.: Grundwasserverunreinigung durch Herstellung und Anwendung von chlorierten Lösungsmitteln aus der Sicht der Industrie. *DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 29* (1981), S. 119.
- GREIM, H., BONSE, G., RAWAN, Z., REICHERT, D. und D. HENSCHLER: Mutagenicity in vitro and potential carcinogenicity of chlorinated ethylenes as a function of metabolic oxirane formation. *Biochem. Pharmacol.* 24: 2013- 2017 (1975).
- HALBARTSCHLAGER, J., KOHLER, H., SZWERINSKI, H. und D. BARDTKE: Untersuchungen zum Biologischen Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel von Dichlormethan (Methylenchlorid). *gwf wasser/abwasser* 125 (1984) H.8, S.380-386.
- KARLSON, P.: *Kurzes Lehrbuch der Biochemie*. 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

- KNACKMUSS, H.-J.: Halogenierte und sulfonierte Aromaten-  
Eine Herausforderung für Aromaten abbauende Bakte-  
rien. forum mikrobiologie 6 (1979), S. 311-317.
- KRAEMER, M. et al: S. typhimurium and E. coli to detect  
chemical mutagens. Naunyn-Schmied. Arch.Pharmacol.  
284:46R(abstract).
- KÜHN, W.: Bildung und Verhalten von polaren organischen  
Chlorverbindungen. Karlsruhe '78, Oxidationsverfahren  
in der Wasseraufbereitung, Vortragsveranstaltung  
Karlsruhe 1978, S.171-185, Engler-Bunte-Institut der  
Univ. Karlsruhe, 1979.
- KÜHN, W.: Organische Halogenverbindungen in der Umwelt und  
im Grundwasser, DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 29  
(1981), S.7-24.
- LANGE, A.L. and E. KAWCZYNSKI: Controlling Organics: The  
Contra Costa County Water District Experience.  
JAWWA 70 (1978) No.11, p.653
- MALTONI, C. et al: Carcinogenicity bioassays of vinyl-  
dene chloride. Research Plan and Early Results.  
Med. Lav. 68: 241-262 (1977).
- MALTONI, C.: Recent Findings on the Carcinogenicity of  
chlorinated olefins. Environ. Health Perspect. 21  
(1977) p.1-6.
- MARSHALL, T.C. et al: Screening of pesticides for mutage-  
nic potential using Salmonella typhimurium mutants.  
Jour. Agric. Food Chem., 24: 560 (1979).
- McCONNEL, G., FERGUSON, D.M. and C.R. PEARSON: Chlorinated  
Hydrocarbons and the Environment. Endeavour  
Vol.XXXIV, Number 121, Jan. 1975.
- NCI: National Cancer Institute (US): Carcinogenesis  
Bioassay of Chloroform. Carcinogen Bioassay and  
Program. Resources Branch NCI, Bethesda MD, 1976.
- NCI: Carcinogenesis Bioassay of trichloroethylene. CAS  
No.79-01-6, NCI-CG-TR-2. DHEW publication No.(NIH)  
76-802. 1976.

- NCI: Bioassay of tetrachloroethylene for possible carcinogenicity. CAS No. 127-18-4. NCI-CG-TR-13. DHEW Publication No. (NHI) 77-813. 1977.
- NCI: Bioassay of chlordane for possible carcinogenicity. NCI-CG-TR-8. 1977
- NCI: A bioassay for possible carcinogenicity of lindane. Fed.Reg.Vol. 42, No.218. 1977.
- ÖVGW: Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach: Belastung österreichischer Wasserwerke mit chlorierten Lösungsmitteln. 1985. In Vorbereitung.
- RIVERA, J. and F. VENTURA: Occurrence and Origin of brominated Phenols in Barcelona's Water Supply. Analysis of Organic Micropollutants in Water. Commission of the European Communities. Proceedings of the Third European Symposium held in Oslo, Norway, Sept.19.-21. 1983. D. Reidl Publishing Comp. 1984.
- ROOK, J.J.: Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Journ. Water Treatment and Exam. 23 (1974), p.234-243
- ROSSKAMP, E.: Toxikologie und gesundheitliche Bedeutung von Halogenkohlenwasserstoffen in Trinkwässern. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 29 (1981), S.25-40.
- SCHÖLLER, F.: Grenzwerte, Richtwerte und Normen für Wasserinhaltsstoffe. Österreichischer Wasserwirtschaftsverband, ÖWWV, Chemie in der Wassergütewirtschaft, Wiener Mitteilungen, 1985, in Vorbereitung.
- SCHWARZENBACH, R., GIGER, W., HOEHN, E., SCHELLENBERG, K.H. und J. SCHNEIDER: Das Verhalten halogenierter organischer Verbindungen im Grundwasser und bei der Grundwasserbildung. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr.34 (1983), S.197-224
- SHAHIN, M. and R. von BARSTEL: Mutagenesis and Lethal Effects of Benzene-hexachloride, dibutylphthalate and trichloroethylene in *Sacc. cerevisiae*. Mut. Res. 48 (1977) p.173

- SIMMON, V.F. et al: Mutagenic Activity of Chemicals Identified in Drinking Water. Paper Presented at 2nd Int. Environ. Mutagens, Edinburgh, Scotland, July 1977.
- SONTHEIMER, H. und P. CORNEL: Physikalisch-chemische Vorgänge beim Transport von Halogenkohlenwasserstoffen im Grundwasser. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 29 (1981), S.105
- STRENGTER, H.W.: Chlorophenol Tastes and Odors in Water Supplies of Ohio River Cities. Public Health Reports 44 (1929), 2149-2156.
- US-EPA: Risk assesment of chlordan and heptachlor. Carcinogen Assesment Group. Wash. DC. Unpubl. rep., 1977.
- WEIL, L., DURE, G. und K.-E. QUENTIN: Wasserlöslichkeit von insektiziden Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen. Wasser-Abwasserforschung. 7. Jahrgang (1974) Nr.6, S.169-175
- WHO: International Standards for Drinking Water. Third Edition, Geneva 1971.
- WHO: Pesticide residues in food: 1977 evaluations FAO/WHO Rome 1978 (FAO Plant Production and Protection Paper 10 Sup.)
- WHO: Toxicological appraisal of halogenated aromatic compounds following groundwater pollution. Report on a WHO Working Group, 1980. Regional Office for Europe. WHO. Copenhagen.
- WHO: Guidelines for Drinking-Water Quality. Vol.1, Recommendations. WHO, Geneva 1984.

Dipl.Ing. Dr. Wolfgang BOLZER  
Hygienisch-bakteriologische Untersuchungsanstalt  
des Gesundheitsamtes der Stadt Wien  
Feldgasse 9  
A-1080 Wien

## TENSIDE, PHOSPHATE UND ERSATZSTOFFE

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. Hierbei stellen wir dann erstaunt fest, daß eine einseitige Optimierung auf Produktsicherheit den Produkt-Nutzen wesentlich reduziert oder die Produkt-Kosten stark erhöht. (Siehe Abb. 1).

Bevor ich beginne über Tenside, Phosphate und Ersatzstoffe zu sprechen, werde ich Ihnen deshalb eine kurze Einführung in Funktion und Zusammensetzung der Reinigungsmittel im allgemeinen und Textilwaschmittel im besonderen geben.

2. REINIGUNGSMITTEL UND TEXTILWASCHMITTEL

Wie Abbildung 2 zeigt, kann die große Zahl der Reinigungsmittel je nach dem Verwenderkreis und den zu reinigenden Gegenständen in verschiedene Marktsektoren unterteilt werden, deren Produkttypen wieder in diversen physikalischen Formen erhältlich sind. (Abb. 3)

Da ich mich - um im zeitlichen Rahmen dieses Vortrages zu bleiben - im folgenden auf die Textilwaschmittel beschränke, gebe ich Ihnen in den Abbildungen 4 und 5 eine weitere Aufgliederung dieses Sektors.

Die Art der angewandten Waschmittel und Waschverfahren hängt, wie Abb. 6 zeigt, von sehr vielen Faktoren ab. Wechselwirkungen zwischen diesen Faktoren haben zu synergistischen Effekten geführt, die die enorme Entwicklung auf diesem Gebiete erst ermöglichten. (Abb. 7).

Allen Waschmitteln aber ist gemeinsam, daß sie neben der geforderten Reinigungswirkung gleichzeitig auch viele andere Bedingungen zu erfüllen haben (siehe Abb. 8) und allen Waschverfahren, daß sie aus Kombinationen chemischer, thermischer und mechanischer Einflußfaktoren aufgebaut sind. (Abb. 9 & 10). Da der Waschprozeß aus Gründen der Zeitersparnis rasch ablaufen und gleichzeitig wenig thermische und mechanische Energie benötigen soll, wird der Faktor Chemie - also das verwendete Waschmittel - immer wichtiger. (Abb. 11 & 12).

Weitgehend unbemerkt von der Öffentlichkeit ist in den letzten 20 Jahren durch gründliche Untersuchungen und konsequente Berücksichtigung der hierbei erhaltenen Ergebnisse sehr viel für die dermatologische, toxikologische und ökologische Sicherheit der Waschmittel geschehen. (Abb. 13, 14 & 15).

### 3. ZUSAMMENSETZUNG UND FUNKTION DER TEXTILWASCHMITTEL

Nach dieser - hoffentlich nicht zu ausführlich geratenen - Einführung wende ich mich nun der engeren Thematik zu.

Sollten Sie einmal die Verpackung eines Waschmittels näher betrachtet haben, so konnten Sie dieser - gemäß Kennzeichnungsverordnung - die qualitative Zusammensetzung des Produktes, aufgelistet nach Funktionsgruppen, entnehmen. (Abb. 16). In Abbildung 17 sind dann für den an Details Interessierten den wichtigsten Funktionsgruppen deren wesentlichste chemische Komponenten zugeordnet.

Bevor ich Ihnen aber die wichtigsten waschaktiven Substanzen (Tenside) und Waschlösungsmittel (Alkalien, Phosphate und Ersatzstoffe) und deren Eigenschaften vorstellen kann, muß ich Sie noch kurz über Wäscheanschmutzungen, sowie deren Haftung an und Lösung von der Wäsche informieren. Den Abbildungen 18 & 19 können Sie Art und Zusammensetzung der Wäscheanschmutzungen entnehmen. Die Haftung des Schmutzes an der Wäsche ist auf elektrostatische Aufladung, physikalische Adsorption und Chemisorption zurückzuführen.

Für die Entfernung des nicht wasserlöslichen Schmutzes sind somit drei verschiedene Wege zu beschreiten:

- \* Da sich Textilien in Wasser negativ aufladen, die Schmutzteilchen aber häufig positiv geladen sind, werden letztere durch Waschkalkalien (Abb. 20) und anionische Tenside "umgeladen" (Abb. 21).
- \* Fettiger Schmutz, der überwiegend physikalisch adsorbiert ist, wird durch nonionische Tenside abgelöst, die sich zwischen ihn und die Wäschefasern drängen.
- \* Die Chemisorption erfolgt häufig durch Kalzium- und Magnesium-Brücken, die durch Phosphate und andere Komplexbildner aufgebrochen und entfernt werden.

Schließlich ist es nötig, den abgelösten Schmutz in Schwebelage zu halten, damit er sich nicht wieder auf den Wäschefasern festsetzt. Dies geschieht einerseits durch die gleichsinnige Aufladung von Wäschefasern und Schmutzpartikeln, andererseits durch den Einsatz von Dispergatoren (Tenside, Phosphate, Carboxymethylcellulose). (Abb. 22).

Wie die Reinigungswirkung von Textil-Waschmittel in der Reihenfolge Labortest, Versuchswäsche, Konsumententest überprüft wird, zeigt Abb. 23.

#### 4. ZUSAMMENSETZUNG UND BEURTEILUNG VON TENSIDEN

Wie schon erwähnt, sind dies die eigentlichen waschaktiven Stoffe, die die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und den zu reinigenden Wäschefasern herabsetzen und hierdurch die Ablösung und Dispergierung der wasserunlöslichen, lipophilen Schmutzbestandteile ermöglichen. Abbildung 24 ist zu entnehmen, daß alle drei Haupttypen der Tenside - die Anionics, Cationics und Nonionics - einen lipophilen Molekülteil haben, der am Fettanteil des Schmutzes "andockt" und einen hydrophilen Molekülteil, der - vereinfacht ausgedrückt - den Fettschmutz in die Waschflotte zieht.

Den Abbildungen 25 & 26 ist zu entnehmen, welche Tensidtypen diesen drei Hauptgruppen zuzuzählen sind und wofür sie primär dienen. Wie stark selbst innerhalb der einzelnen Tensidtypen die waschtechnisch entscheidenden Eigenschaften noch vom Feinbau der Moleküle abhängen, zeigt Abb. 27 am Beispiel von Alkylbenzolsulfonaten und Abb. 28 am Beispiel von Fettalkoholäthoxylaten unterschiedlicher Kettenlängen.

Diese Vielzahl der zur Verfügung stehenden Tensidtypen ist auch nötig, um die diversen waschtechnischen Aufgabenstellungen erfüllen zu können. Abbildung 29 zeigt hierzu die unterschiedliche Waschwirkung diverser Tenside in Bezug auf diverse Textiltypen. Da die Waschwirkung der diversen Tensidtypen in unterschiedlichem Ausmaß von der Wasserhärte abhängig ist (Abb. 30) müssen diese auch in unterschiedlicher Weise durch Phosphate oder andere Waschhilfsstoffe unterstützt werden.

Steigender Bedeutung bei der Auswahl der geeignetsten Tenside kommt auch deren biologischer Abbaubarkeit zu, wobei sowohl der Primär- wie der Endabbau zu berücksichtigen ist. (Abb. 31). Den Verlauf des Abbaues zeigt Abbildung 32 am Beispiel des Dolezylbenzolsulfonates und des Fettalkoholsulfates.

Abbildung 33 gibt schließlich noch einen Überblick über den Tensidbedarf von Europa, Japan und den USA für Haushaltswaschmittel, dem zu entnehmen ist, welches derzeit die wichtigsten Tenside sind.

## 5. ZUSAMMENSETZUNG UND BEURTEILUNG VON WASCHHILFSSTOFFEN

Neben der Strukturgebung der Waschpulver ist es die Hauptaufgabe der Waschhilfsstoffe, die Waschwirkung der Tenside zu verstärken. (Abb. 22 & 34). Am Beispiel des Natriumtriphosphat - des noch immer bei weitem wichtigsten Waschhilfsmittels der Welt - wird dies näher illustriert. (Abb. 35 - 39). Hierbei zeigt es sich deutlich, wie durch einen geeigneten Waschhilfsstoff die Waschwirkung erhöht und die Inkrustierung von Wäsche und Heizfläche vermindert wird.

Wie Abbildung 40 zeigt, gehören die Waschhilfsstoffe verschiedenen Typen an und wirken auf verschiedene Art.

Wie viele Kriterien für die Auswahl eines überlegenen Ersatzstoffes für ein bewährtes Waschhilfsmittel wie Natriumtriphosphat erfüllt werden müssen, zeigt Abbildung 41.

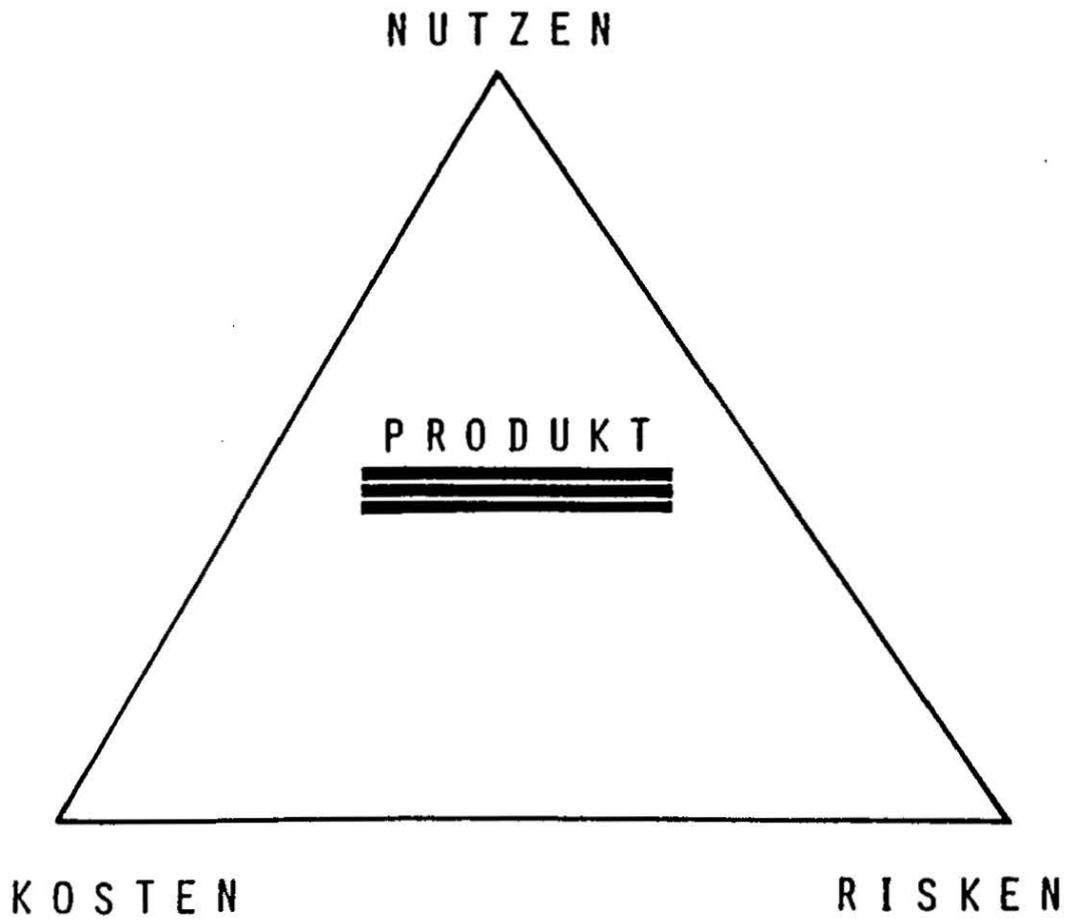
In den letzten Jahren wurden auf dieser Basis mehrere hundert chemische Verbindungen durchgetestet, von denen in Abbildung 42 die wichtigsten angeführt sind. Wie Abbildung 43 zeigt, haben bisher nur wenige einer strengen Bewertung standgehalten und können als teilweiser Ersatz für Natriumtriphosphat herangezogen werden.

Ich hoffe, Ihnen hiermit in gedrängter Form einen ausreichenden Überblick über dieses interessante, aber komplexe Gebiet geboten zu haben und bin gerne bereit, Ihnen in der Diskussion noch weitere Information zu geben.

Dipl.Ing. Dr.techn. P. Czedik-Eysenberg  
Österreichische Unilever Ges.m.b.H.  
Wissenschaftliche Abteilung  
Schenkenstraße 8  
A-1010 Wien

---

OPTIMIERUNGSSCHEMA



---

**MARKT - SEKTOREN**

---

**HAUSHALTS-  
REINIGUNGSMITTEL**



**TEXTIL-REINIGUNG  
GESCHIRR-REINIGUNG  
ALLGEMEINE REINIGUNG  
AUTO-REINIGUNG**

**GEWERBLICHE  
REINIGUNGSMITTEL**



**TEXTIL-REINIGUNG  
GESCHIRR-REINIGUNG  
KRANKENHAUS-REINIGUNG  
BETRIEBSSTATTEN-REINIGUNG  
TRANSPORTMITTEL-REINIGUNG**

**INDUSTRIE-  
REINIGUNG**



**METALL-INDUSTRIE  
NAHRUNGS- & GENUSSMITTEL  
TEXTIL-INDUSTRIE**

★ REINIGUNGSMITTEL

★ TABLETTEN

★ PULVER

★ PASTEN

★ FLOSSIGKEITEN

★ SPRAYS

★ IMPRÄGNIERTE  
HILFSMITTEL

---

ARTEN DER TEXTIL-REINIGUNG

---

HAUSHALT



HANDWASCHE

HAUSHALTS-WASCHMASCHINE

GEMEINSCHAFTS-WASCHMASCHINE

GEWERBE



MONZ-WASCHEREI

KLEIN-WASCHEREI

GROSS-WASCHEREI

CHEMISCH-PUTZEREI

SPEZIAL-  
WASCHEREI



KRANKENHAUS-WASCHE

TECHNISCHE GEWEBE

## PRODUKT - TYPEN

---

### EINWEICHMITTEL

### VORWASCHMITTEL

### HAUPTWASCHMITTEL

### SPEZIALWASCHMITTEL

- \* WOLLE
- \* SYNTHETICS
- \* SPEZIELLE PFLEGELEICHTE WASCHE
- \* SPEZIELLE BUNTWASCHE

### NACHWASCHMITTEL

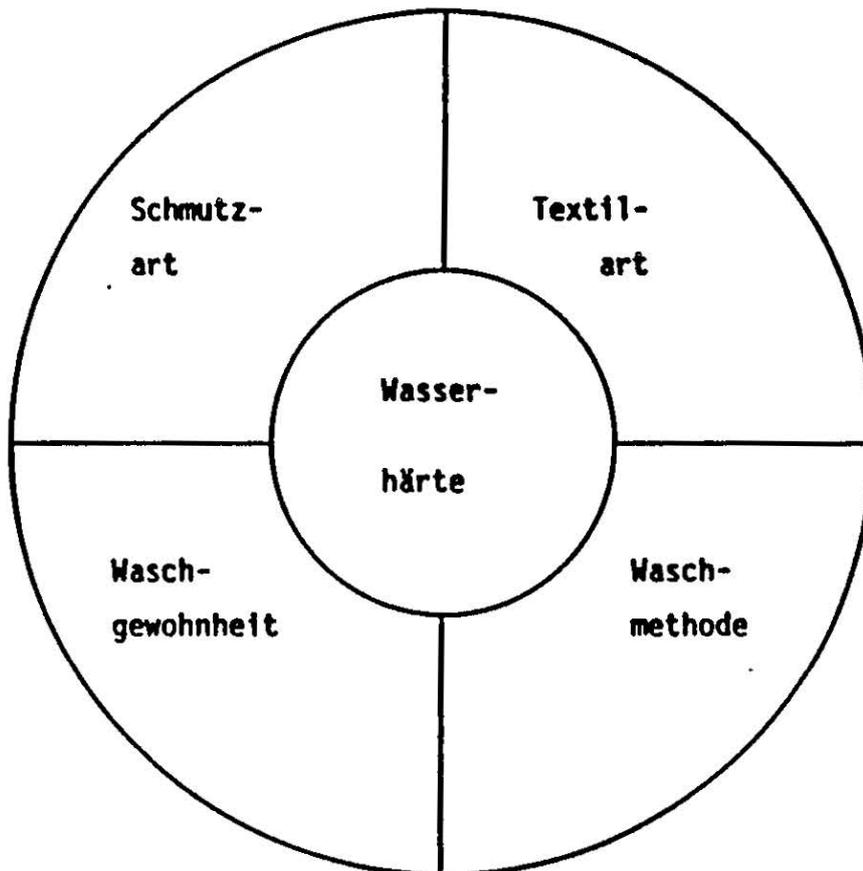
- \* WEICHSPOLMITTEL
- \* LAUGEN-NEUTRALISATION
- \* CHLOR-NEUTRALISATION

 Faktoren, welche den Waschprozess beeinflussen

6

- Wohnort
- Familiengrösse
- Alter
- Beruf

- Faserarten
- Fasergemische
- Apprettierung
- Farbstoffe
- Farbarten



- Vorbehandlung
- Washtemperatur
- Beladung (weiss/bunt)
- Waschhäufigkeit
- Dosierung

- Handwäsche
- Maschinenwäsche (Type, Marke)
- Verhältnis Wasser/Beladung
- Waschzeit
- Mechanik



Jahr	Waschrohstoffe	Produkttyp	Textilfasern	Waschgeräte
1876	Natriumsilicat Seife u. Stärke (Amylum)	Universal-Wasch- mittel	Baumwolle Leinen Wolle	Kesselwäsche
1878	Natriumcarbonat Natriumsilicat	Einweich- und Wasserenthär- tungsmittel		
1890			Cupro	
1907	Seife Natriumcarbonat Natriumsilicat Natriumperborat	Vollwaschmittel	Reyon Acetat	Holzbottich- waschmaschine
1920			Zellwolle	
1933	Synthetische wasch- aktive Substanzen (Tenside) Natriumdiphosphat Magnesiumsilikat	neutral reagieren- des Feinwaschmittel		
1950	optische Aufheller		Polyamide	Wellenrad- und Waschflü- gelwasch- maschine
1955	Parfümöle			
1957	Schauminhibitoren	Vollwaschmittel für Trommelwasch- maschinen	Polyacryle	
1960	Natriumtriphosphat		Polyester	
1963	kationaktive Tenside	Avivagemittel und Antistatikum	hochveredelte Baumwolle	Trommelwasch- maschine
1965			Polyurethane	Trommelwasch- automat
1966	Spezialaufheller	Spezialwaschmittel für pflegeleichte Textilien	Polyester/Baum- wolle	
1970	Enzyme Bleichaktivatoren	60°C-Waschmittel	hochveredeltes Leinen filzarme Wolle	
1973	Spezielle nicht- ionogene Tenside Enzymprills	Vollwaschmittel mit wasserhärte- abhängiger Dosie- rung	Vliesstoffe	Trommelwasch- automat in Kombination mit Trommel- trockner

1976 Zeolithe



ANFORDERUNGEN AN WASCHMITTEL

REINIGUNGSWIRKUNG

ARBEITSSPARENDE HANDHABUNG

ENERGIESPARENDE HANDHABUNG

SUBSTRAT-SCHONUNG

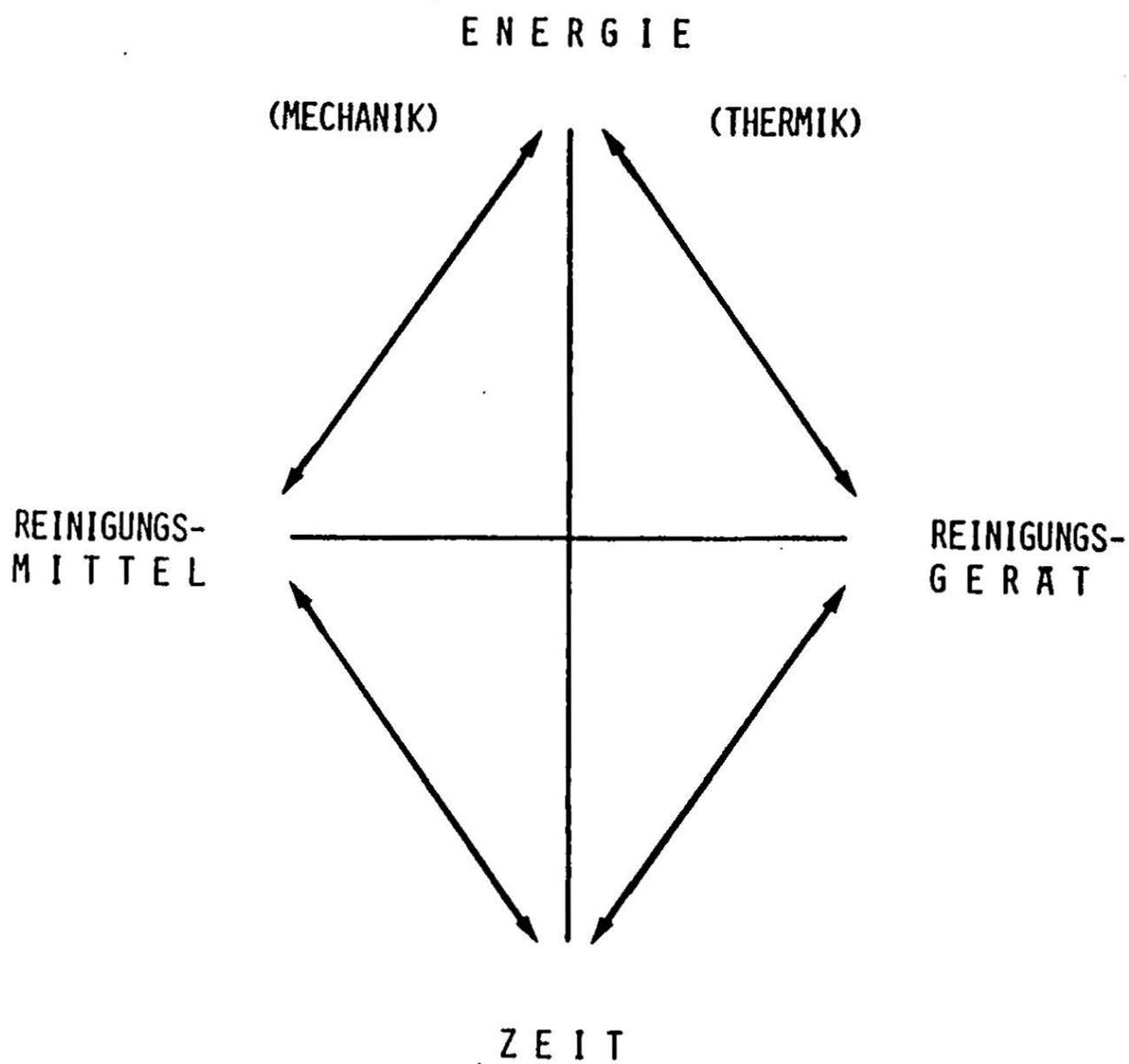
MASCHINEN-VERTRÄGLICHKEIT

MEDIZINISCHE UNBEDENKLICHKEIT

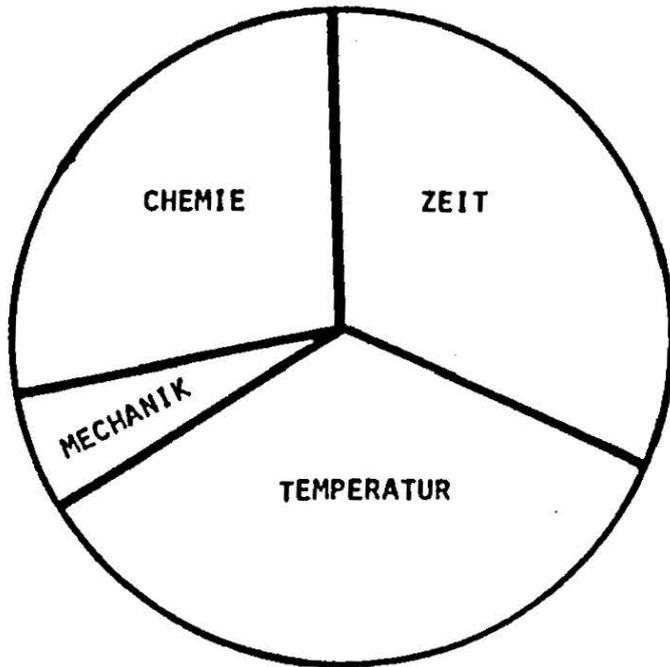
ÖKOLOGISCHE UNBEDENKLICHKEIT

REINIGUNGS - VERFAHREN

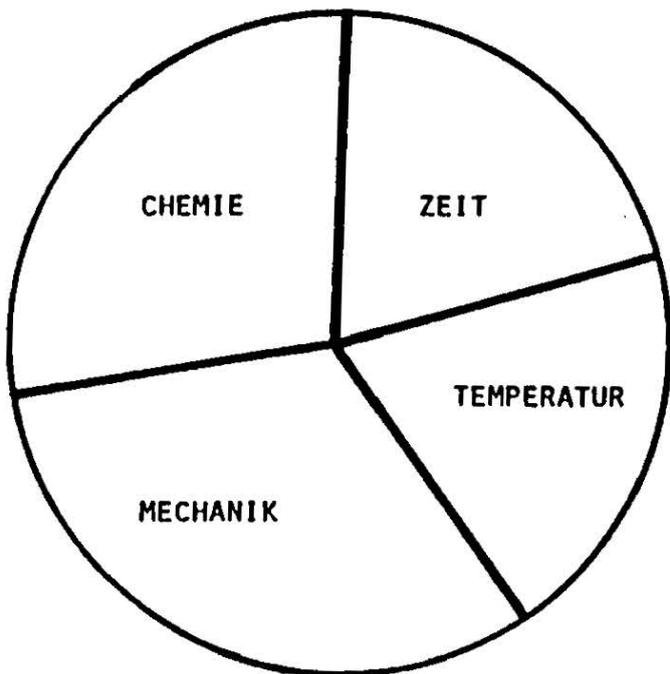
---



WASCH-VERFAHREN NACH H. SINNER



IM KESSEL



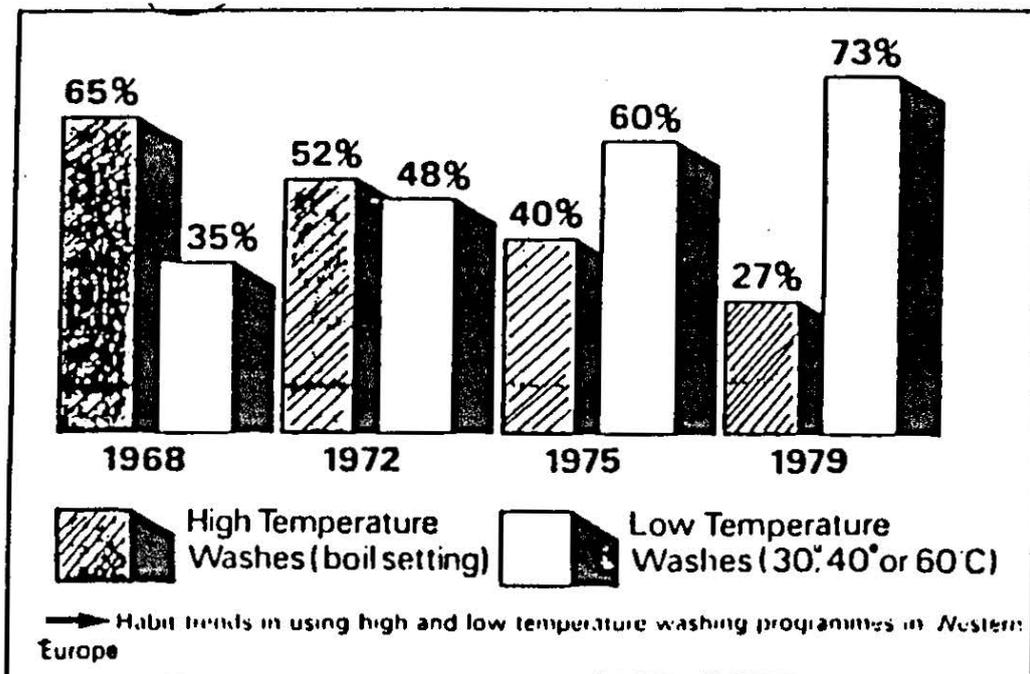
IN HAUSHALTS-  
WASCH-MASCHINE



Energieverbrauch für unterschiedliche Programme der Textilwäsche bzw. des maschinellen Geschirrspülens. Nach ÖRTH

Reinigungs- prozeß	Zahl der Vorspülgänge	Maximale Temperatur bei			Energie- verbrauch kWh
		Hauptwäsche °C	Vorspülen °C	Klarspülen °C	
Textilwäsche	-	30 <sup>1</sup>	-	-	1,3
	-	60 <sup>2</sup>	-	-	1,8
	-	60 <sup>3</sup>	-	-	2,7
	-	95 <sup>4</sup>	-	-	3,2
Geschirrspülen	-	-	40	50	1,25
	-	-	60	70	2,05
	1	-	40	40	1,10
	-	-	50	50	1,95
	2	-	40	50	1,45
	-	-	60	70	2,35

<sup>1</sup>Synthetikwäsche, <sup>2</sup>Buntwäsche, <sup>3</sup>Synthetikwäsche, <sup>4</sup>Kochwäsche mit Vorwäsche, <sup>1-3</sup>ohne Vorwäsche



MEDIZINISCHE UNBEDENKLICHKEIT

DERMATOLOGIE ●

---

13

IRRITATION

ALLERGIE

SCHLEIMHAUT-VERTRÄGLICHKEIT

TOXIKOLOGIE ●

---

14

INGESTION

INHALATION

PENETRATION

ÖKOLOGIE

BIOLOGISCHE  
ABBAUBARKEIT

GERMICIDE WIRKUNG

DAPHNIEN - TOXIZITÄT

FISCH - TOXIZITÄT

EUTROPHIERUNG

WASSERPFLANZEN - TOXIZITÄT

KENNZEICHNUNGS - VERORDNUNG

WASCHAKTIVE SUBSTANZEN



TENSIDE  
SCHAUM-STABILISATOREN

WASCHMITTEL-AUFBAUSTOFFE



ALKALIEN  
ENTHÄRTER  
DISPERGATOREN

SONDERZUSATZE



BLEICHMITTEL  
STABILISATOREN  
AKTIVATOREN  
AUFHELLER  
ENZYME

HILFSSTOFFE



LÖSUNGSVERMITTLER  
WASSER  
FOLLSALZE  
FARBSTOFFE  
TREIBGASE

## ZUSAMMENSETZUNG EINES WASCHMITTELS

### WASCHAKTIVE SUBSTANZEN

ALKYLARYLSULFONAT (ABS)

SEIFE

NICHT-IONOGENE WAS

LATHER BOOSTER (F. SPEZIALWASCHMITTEL)

### WASCHHILFSMITTEL ODER BUILDER WASCHALKALIEN

NATRIUMSILIKATE

TRIPOLY-PYROPHOSPHAT

SODA

### BLEICHMITTEL & STABILISATOREN

NATRIUM-PERBORAT

NATRIUM-EDTA (KOMPLEX-BILDNER)

MAGNESIUMSILIKAT

### SPEZIAL-KOMPONENTEN

OPTISCHE AUFHELLER (MEIST 2 TYPEN)

CARBOXYMETHYLCELLULOSE

ENZYME

PARFÜM

EVT. FARBSTOFFE

ETC.

### FOLL-STRECKMITTEL

NATRIUMSULFAT

VERSCHMUTZUNGEN

ANORGANISCHE SUBSTANZEN

ORGANISCHE SUBSTANZEN

MIKRO-ORGANISMEN

LÖSLICH : HYDROPHIL  
LIPOPHIL

UNLÖSLICH : EMULGIERBAR  
DISPERGIERBAR

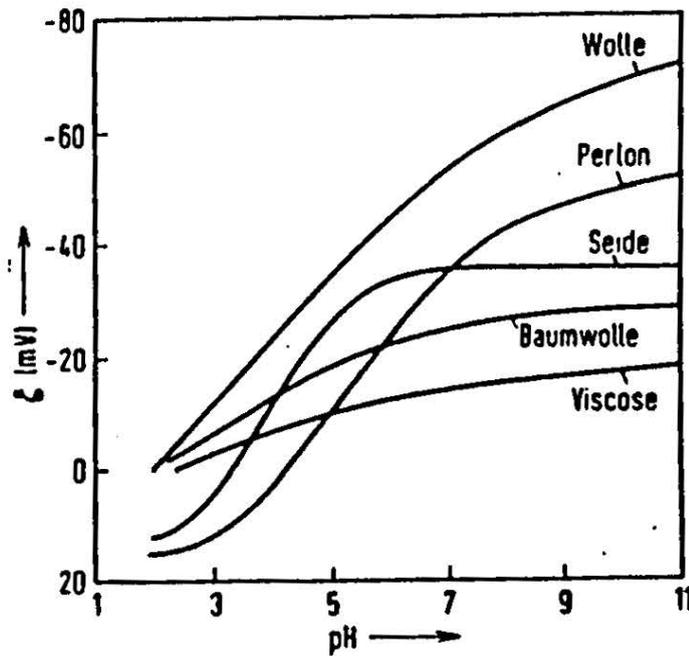
\*\*\*\*\*

"SCHMUTZ = MATERIE AM FALSCHEN ORT"

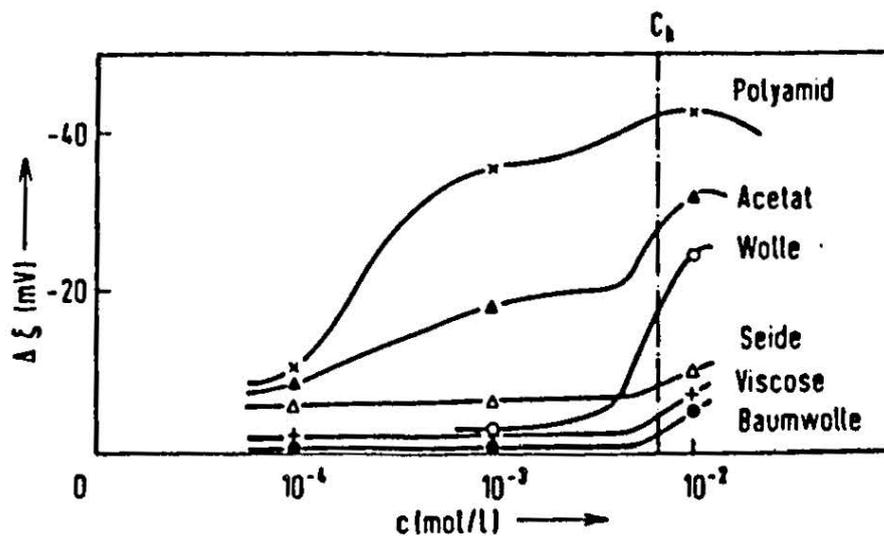
**CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG  
EINER DURCHSCHNITTLICHEN WASCHE-ANSCHMUTZUNG**

19

M E N G E	ART DER BESTANDTEILE	ENTFERNBARKEIT
15-20%	K O C H S A L Z	WASSERLÖSLICH LEICHT ENTFERNBAR
5- 7%	H A R N S T O F F	
20-25%	E I W E I S S HAUTSCHUPPEN	WASSERUNLÖSLICH GROBTEILIG LEICHT ENTFERNBAR
CA. 20%	K O H L E H Y D R A T E STÄRKE FASERRESTE	
5-10%	F E T T FETTSÄURE GLYCERIDE WACHSE KOHLENWASSERSTOFFE	WASSERUNLÖSLICH FEINTEILIG SCHWER ENTFERNBAR
25-30%	P I G M E N T E RUSS ANORGANISCHE OXYDE CARBONATE SILIKATE	

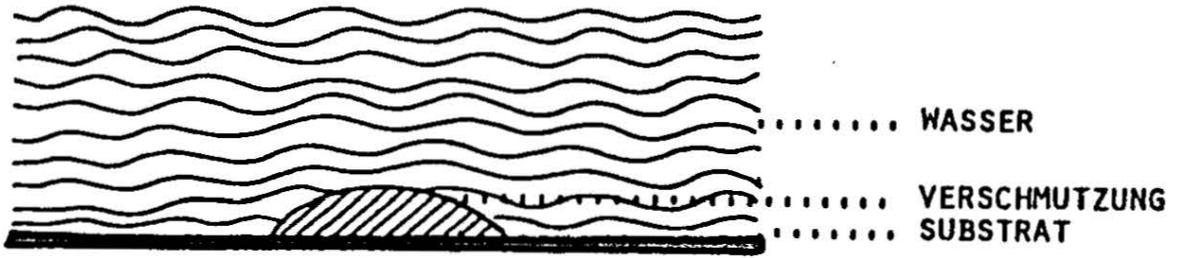


Negative elektrische Aufladung ( $\zeta$ ) verschiedener Fasern in Abhängigkeit vom pH-Wert.

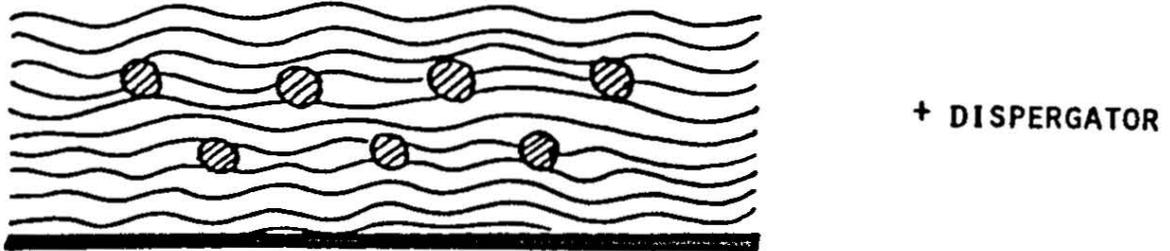
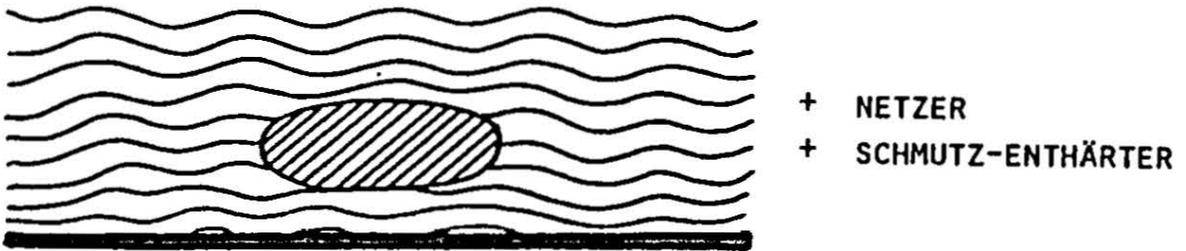


Zunahme der negativen elektrischen Aufladung  $\Delta \zeta$  verschiedener Fasern in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  an Tensid.  
 $c_k$  = kritische Micellbildungskonzentration.

REINIGUNGS - VORGANG



+ WASSERENTHÄRTER



ERPROBUNGS - SCHEMA

REINIGUNG VON TEST-STREIFEN

- \* REINIGUNGSGRAD  
FASER-SCHONUNG

PROBE-BETRIEB IN DER  
VERSUCHS-WASCHEREI

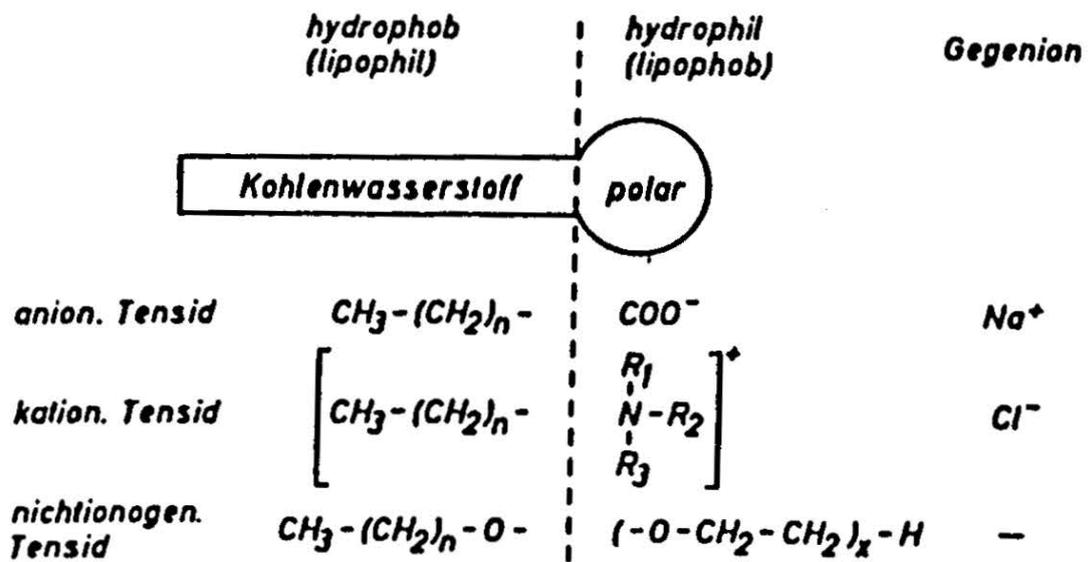
- \* BEURTEILUNG VON  
WÄSCHE UND  
TEST-STREIFEN

KONSUMENTEN-TEST

- \* FRAGEBOGEN MIT  
OBJEKTIVEN  
& KRITERIEN  
SUBJEKTIVEN

FALLWEISE ÜBERPRÜFUNG  
IN DER VERSUCHS-WÄSCHEREI

## DIE HAUPTTYPEN DER TENSIDE



## EINTEILUNG DER TENSIDE

Bezeichnung	Aufbau	Beispiele
anionische Tenside (Anionics)	hydrophile, negativ geladene Gruppe	Seife, Alkylbenzolsulfonat, Olefinsulfonat, Fettalkoholsulfat, u. a.
kationische Tenside (Kationics)	hydrophile, positiv geladene Gruppe	Quartäre Ammonium- verbindungen, z. B. Ditalg-dimethyl-ammo- niumchlorid Octadecyl-dimethyl- benzylammoniumchlorid, u. a.
nichtionische Tenside (Nonionics)	mehrere hydratisierende, nicht geladene Gruppen	Fettalkoholpolyglykol- äther, Nonylphenolpolyglykol- äther, Alkandiolpolyglykol- äther, u. a.

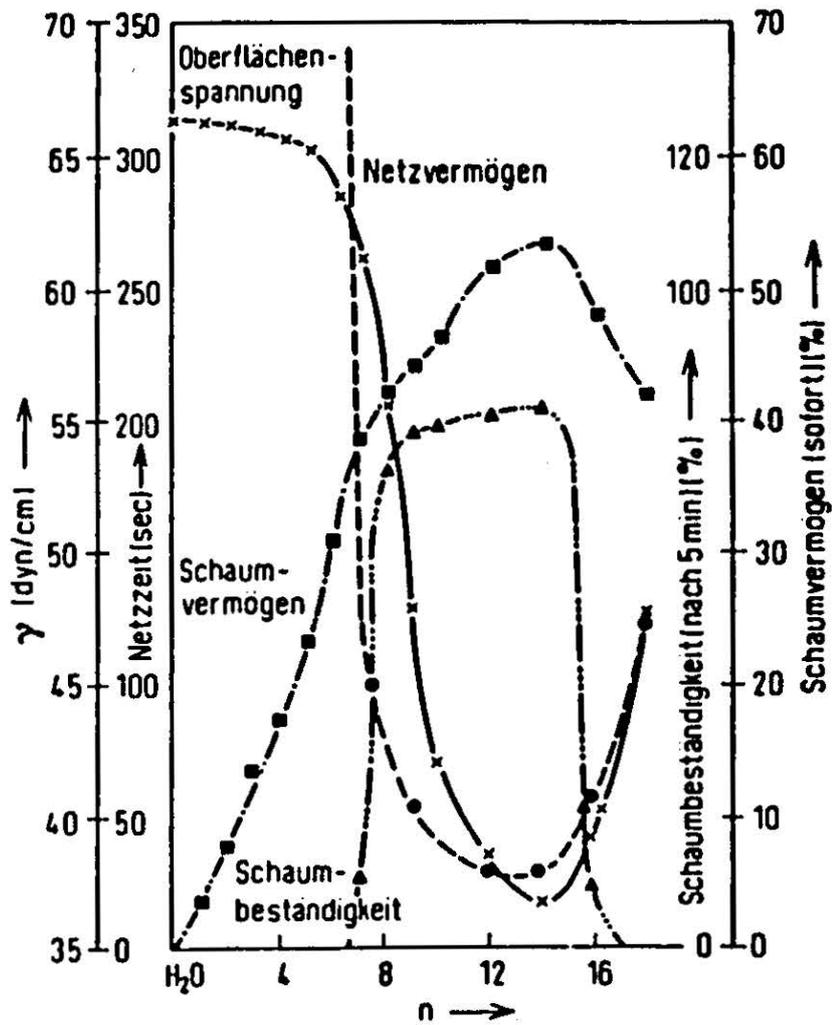


## Chemischer Aufbau und Einsatzbereiche einiger wichtiger Tensidtypen

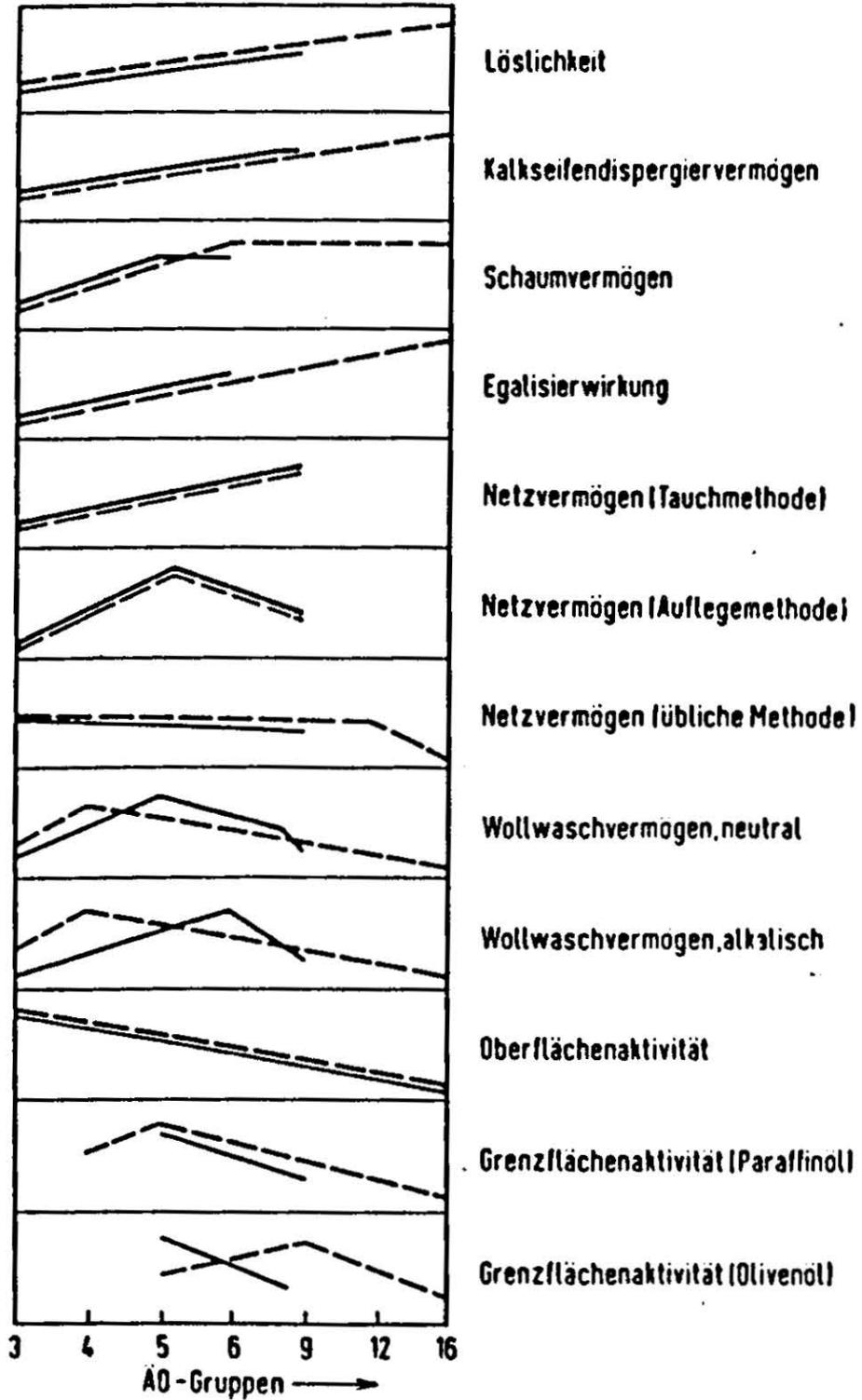
Klasse	Unterklasse	Vertreter	Struktur	Hauptanwendungsgebiete in der Reinigung
Ionogene Tenside	Anionisch	Alkyl-carboxylate	$R-CH_2-COO^- Me^+$ $R : CH_3-(CH_2)_{9-11}$	Körperreinigung Schaumbremsen ( $R > C_{16}$ )
		Alkylsulfate	$R-CH_2-O-SO_3^- Me^+$ $R : CH_3-(CH_2)_{10-16}$	Wasch- und Reinigungsmittel
		Alkylbenzol-sulfonate	$R-C_6H_4-SO_3^- Me^+$ $R : CH_3-(CH_2)_{10-12}$	Wasch- und Reinigungsmittel einschl. Mittel für chem. Textilreinigung
		Alkyloxethyl-sulfate	$R-O-(C_2H_4O)_n-SO_3^- Me^+$ $R : CH_3-(CH_2)_{11-13}$ $n : 1-3$	Schaumbäder Spezialwaschmittel
	Kationisch	Quaternäre Ammonium-Verbindungen	$\left[ \begin{array}{cc} R_1 & R_3 \\ & N \\ R_2 & R_4 \end{array} \right]^+ X^-$ $R_1, R_2, R_3 : CH_3 \text{ bis } CH_3-(CH_2)_2$ $R_4 : CH_3-(CH_2)_{11-15}$ $X : Cl, Br$	Desinfektionsmittel

TENSIDTYPEN

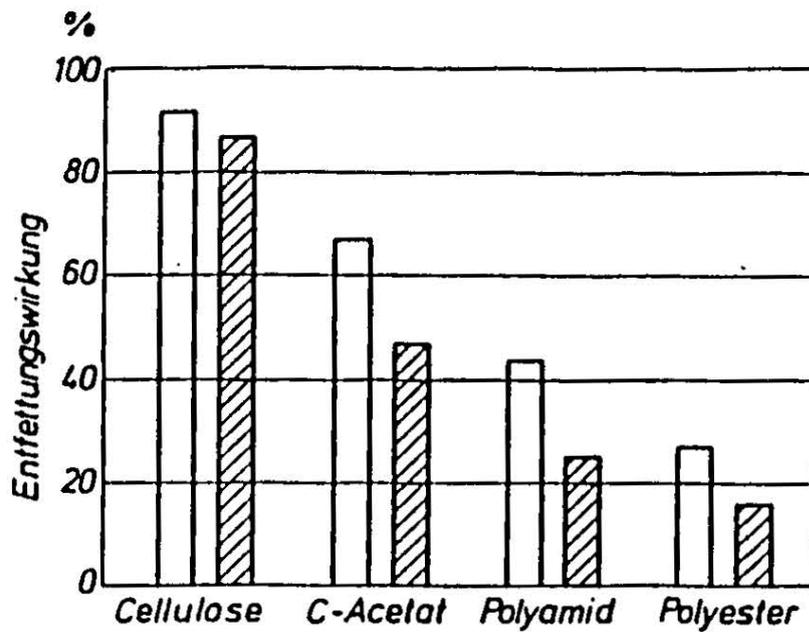
Klasse	Unterklasse	Vertreter	Struktur	Hauptanwendungsgebiete in der Reinigung
	Amphoter	Betaine	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{N}^+ \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$	Körperreinigung
		Aminoalkyl-aminosäuren	$\text{R-NH-CH}_2\text{-COO}^- \text{H}^+$ $\text{R} : \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10-34}\text{-CONH-(CH}_2\text{)}_3$ $\text{R} : \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{9-28}\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{2-3}$	Desinfektion
Nicht-ionogene Tenside	Alkylphenol-ethoxylate		$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H}$ $\text{R} : \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5$ $n : 7-10$	Stückseifen, Spül- und Waschmittel
	Alkanol-ethoxylate		$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{COH-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H}$ $\text{R}_1 : \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{7-17}$ $\text{R}_2 : \text{H}$ $n : 3-15$ <p>oder</p> $\text{R}_1, \text{R}_2 : \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{9-13}$ $n : 3-12$	Spül- und Waschmittel
	Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisate		$\text{HO-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_x \cdot (\text{C}_3\text{H}_6\text{O)}_y \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O)}_z$ $x, z : 30-40$ $y : 26-30$	Spülmittel, Entschäumer



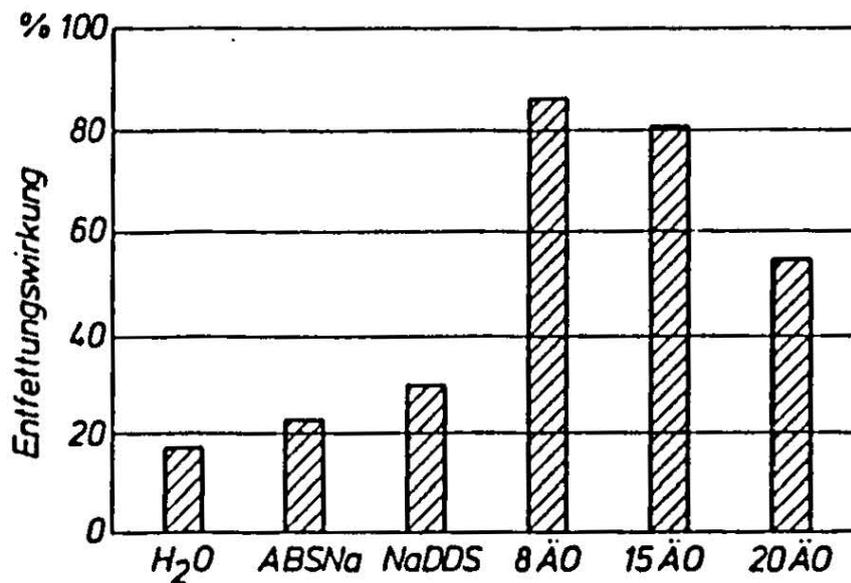
—> Oberflächenspannung, Netzvermögen, Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit als Funktion der Länge der Alkylkette von n-Alkylbenzolsulfonaten  $p\text{-H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ ,  $n = 3, 7, 11, 14$  ( $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $c = 0,005$  mol/Liter) nach Kühn [18].



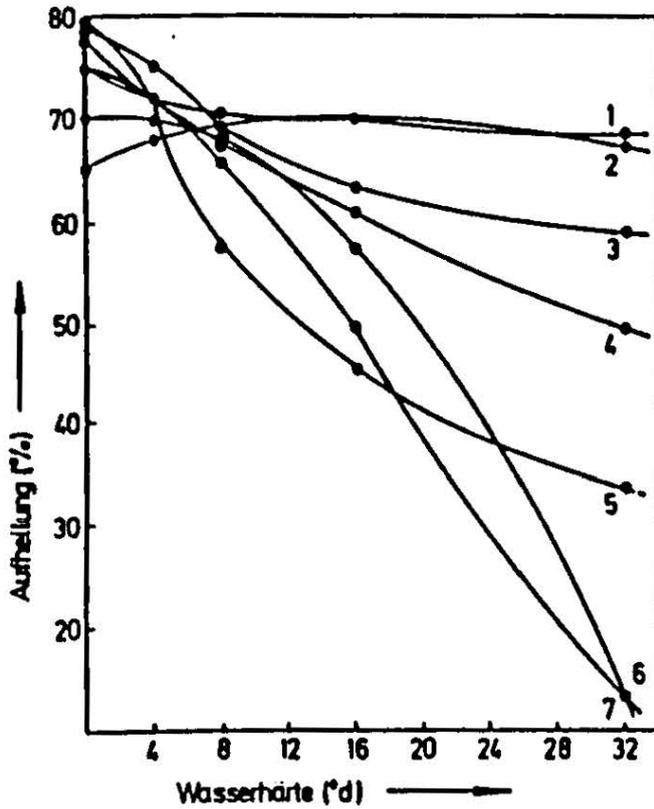
➔ Einfluß der Anzahl Äthylenoxid-Gruppen (3-16) auf die Eigenschaften reiner Polyglykoläther (—) und technischer Fettalkohol-Äthylenoxid-Addukte (---)



→ Entfettende Wirksamkeit von Na-Dodecylsulfonat (2 g/l) gegenüber verschiedenen Werkstoffen bei 20 °C (□) und 60 °C (▨); lipide Substanz: Octadecanol; C-Acetat = Cellulose-Acetat. Nach Czichocki und Mitarb. (24).



→ Entfettende Wirksamkeit von Wasser und Lösungen unterschiedlicher Tenside gegenüber Polyester bei 60 °C (lipide Substanz: Octadecanol, ABS Na = Alkylbenzolsulfonat-Na; Na DDS = Na-Dodecylsulfat; 8 ÄO, 15 ÄO, 20 ÄO = Zahl der Ethoxygruppen in Nonylphenol-polyglykoläther). Nach Czichocki u. a. (24).



**Wollwaschvermögen verschiedener Tenside in Abhängigkeit von der Wasserhärte**

Washzeit: 15 Min.

Temperatur: 30°C

Flotte: 1:50

Konzentration: 0,5 g/l Tensid + 1,5 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

1 Nonylphenol + 9 ÄO                      5 Fettalkoholsulfat

2 C<sub>12-14</sub>-Alkohol + 2 ÄO-sulfat        6 Alkansulfonat

3 C<sub>13-18</sub>-α-Olefinsulfonat                7 Alkylbenzolsulfonat

4 C<sub>18</sub>-α-Sulfo-fettsäureester

## BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT VON TENSIDEN

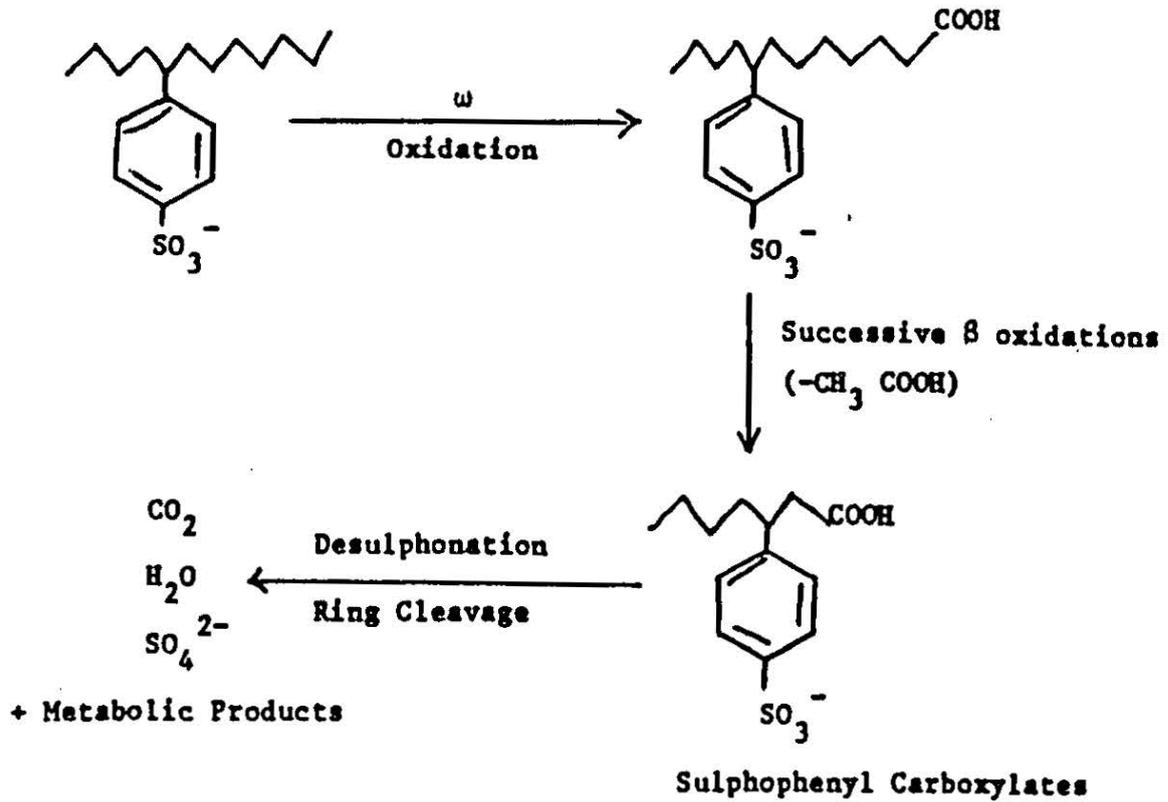
TENSID	SCREENING TEST		CONFIRMATORY TEST	
	PRIMÄR- ABBAU	END- ABBAU	PRIMÄR- ABBAU	END- ABBAU
<b>* ANIONISCHE TENSIDE</b>				
TETRAPROPYLBENZOLSULFONAT	III	III	III	III
LIN. ALKYL BENZOLSULFONATE	II	II	II	II
ALKANSULFONATE	I	I	I	I
FETTALKOHOLSULFATE	I	I	I	I
FETTALKOHOLETHERSULFATE	I	I		
FETTSÄUREESTERSULFONATE	I	I		I
<b>* NICHTIONISCHE TENSIDE</b>				
FETTALKOHOLPOLY- GLYKOLETHER	I	I	I	I
OXOALKOHOLPOLY- GLYKOLETHER	I	II	I	II
I-ALKYLPHENOLPOLY- GLYKOLETHER	II	III	I	II

I = SEHR GUT

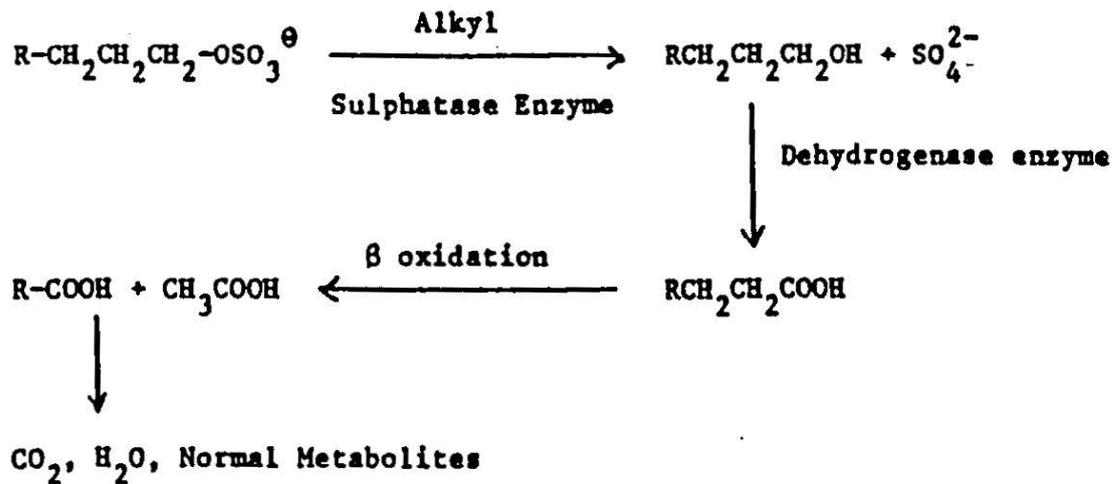
II = GUT

III = UNVOLLSTÄNDIG

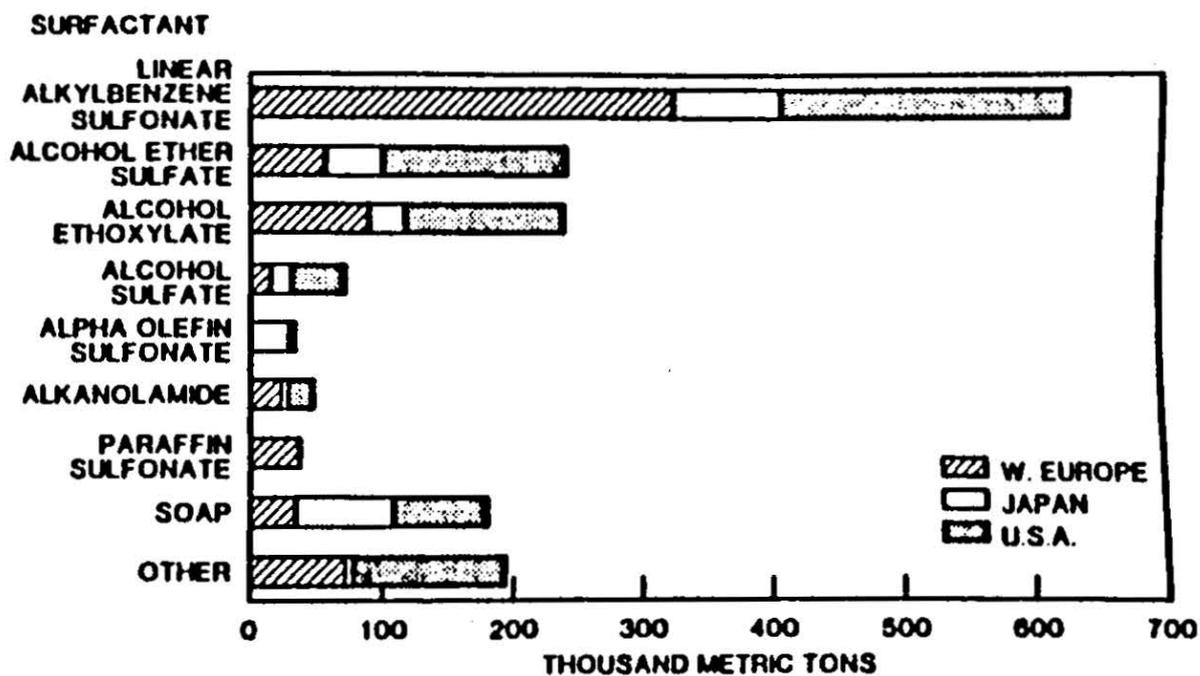
### The Mechanism of Biogradation of LAS



### The Mechanism of Biogradation of PAS



## HOUSEHOLD SURFACTANTS - 1982



WASCHHILFSSTOFF-FUNKTIONEN

( B U I L D E R )

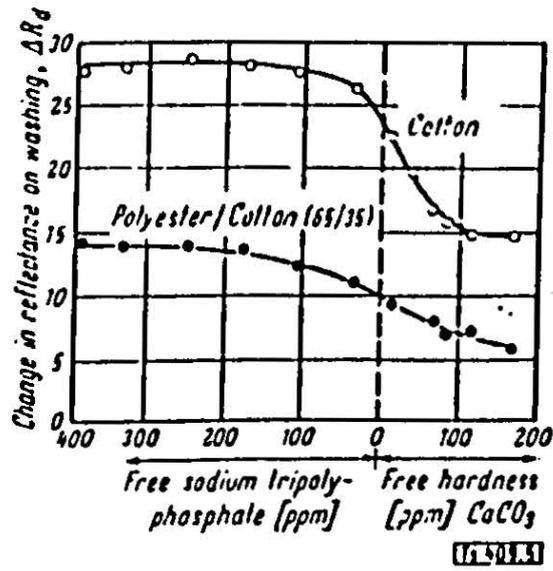
STRUKTURGEBUNG

WASSERENTHÄRTUNG

SCHMUTZENTHÄRTUNG

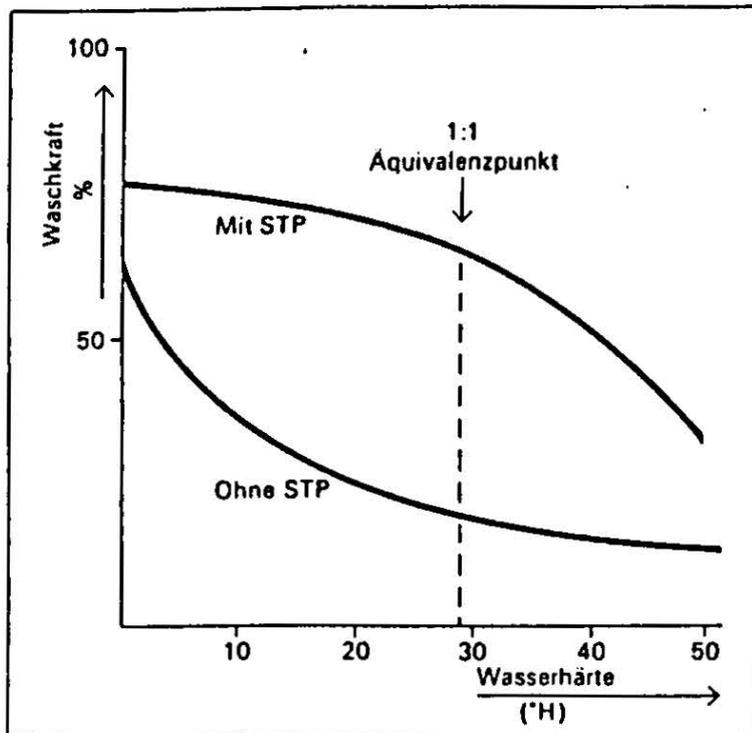
TENSIDSYNERGISMUS

SCHMUTZDISPERGIERUNG

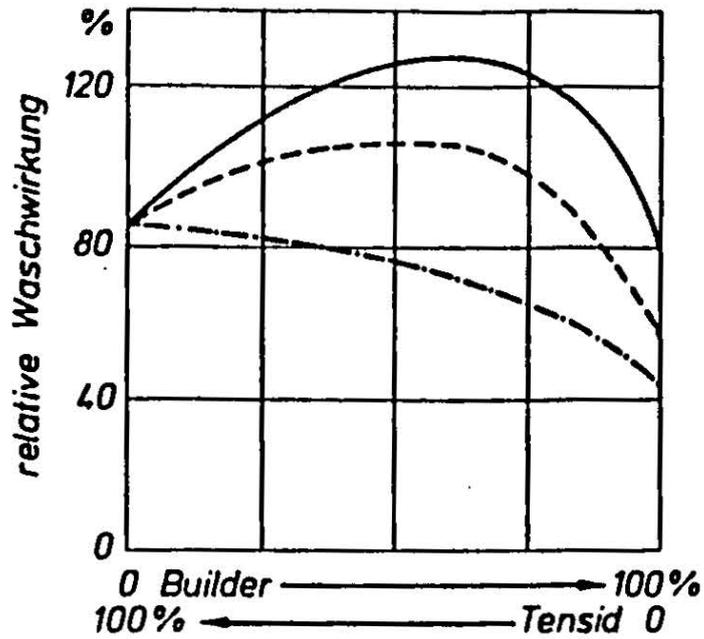


➔ Effect of Free Builder or Free Hardness on Cotton and Polyester/Cotton Detergency (High Suds Detergent with 33% STP)

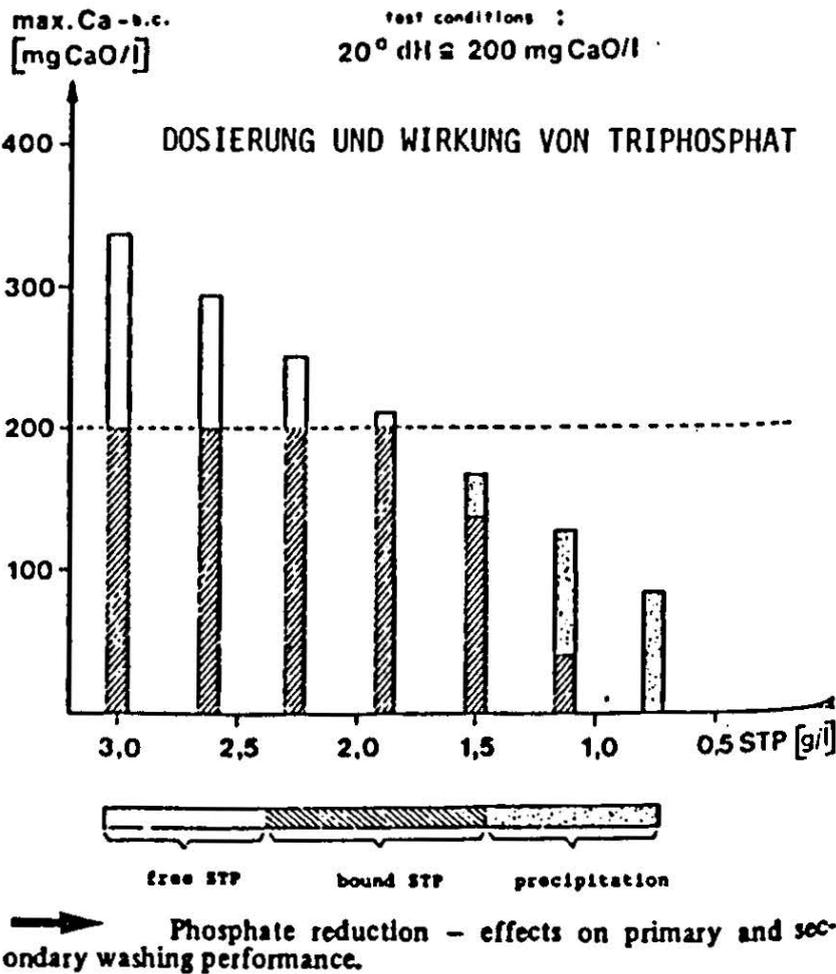
Einfluss der Wasserhärte auf die Waschkraft eines C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonats bei Anwesenheit bzw. Abwesenheit von 1 g/Liter STP, bei einem pH von 10 und einer Temperatur von 90° C.



● Erfolgsbestimmende Gegebenheiten und Faktoren im Reinigungsprozeß



— Relative Waschwirkung  
 von ethoxyliertem Alkylphenol  
 allein (— · —) und im Gemisch  
 mit Builders (---  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 —  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ). Nach KLING (1).



Belagsbildung und Weißminderung nach 25 Wäschen in Abhängigkeit vom Gehalt an Pentanatriumtriphosphat

	Vollwaschmittel mit	
Pentanatriumtriphosphat (%)	40	20
Gewebeinkrustation (%)	2,7 <sup>1)</sup> 3,0 <sup>2)</sup>	12,3 <sup>1)</sup> 25,2 <sup>2)</sup>
Gewebeasche (%)	0,5 <sup>1)</sup> 0,3 <sup>2)</sup>	7,3 <sup>1)</sup> 18,7 <sup>2)</sup>
Belagsbildung auf Heizstäben - Gewichtszunahme (g)	1,3	3,5
Weißgrad nach Berger (%)	141 <sup>1)</sup> 133 <sup>2)</sup>	124 <sup>1)</sup> 113 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> = Baumwollkontrollstreifen der Wäschereiforschung Krefeld (WFK)

<sup>2)</sup> = Baumwollfrottiergewebe.

Waschbedingungen: 4 kg Trommelwaschmaschine, Zweilaugenwaschverfahren, 95°C, Wasserhärte 16°d, Flotte 1:6, Beladung mit normal verschmutzter Wäsche, 7 g/l Vollwaschmittel im Klarwaschbad.

## WASCHHILFSSTOFF-TYPEN

WASCHHILFSSTOFF-TYPEN		
TYP	ANORGANISCH	ORGANISCH
FÄLLUNG	SODA	SEIFE
KOMPLEXIERUNG	TRIPHOSPHAT	N T A (NITRILOTRI- ESSIGSÄURE)
IONENTAUSSCH	ZEOLITH	POLYACRYLSÄURE

---

**Wichtige Eignungskriterien für Komplexbildner bzw. Ionenaustauscher in Waschmitteln**

---

**1. Eliminierung von Erdalkalitionen aus**

- a) Wasser
- b) Textilien
- c) Wäscheschmutz

**2. Primärwaschwirkung**

- a) hohe spezifische Waschwirkung gegenüber Pigmenten und Fetten
- b) ausgeprägte Waschwirkung gegenüber bestimmten Textilfasern
- c) Verbesserung der Tensideigenschaften
- d) Dispergierung von Schmutz in Waschlotten
- e) günstige Beeinflussung des Schaumverhaltens

**3. Sekundäreigenschaften**

- a) gutes Schmutztragevermögen
- b) Verhinderung von Inkrustationen auf Textilien
- c) Verhinderung von Ablagerungen in Waschmaschinen
- d) günstiges Korrosionsverhalten

**4. Technische Eigenschaften**

- a) chemische Beständigkeit
- b) technische Verarbeitbarkeit
- c) keine Hygrokopizität
- d) einwandfreie Farb- und Geruchsqualitäten
- e) Verträglichkeit mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen
- f) Lagerstabilität
- g) gesicherte Rohstoffbasis

**5. Humantoxikologische Unbedenklichkeit****6. Umweltverhalten**

- a) Eliminierbarkeit durch Adsorption, biologischen Abbau oder andere Mechanismen
- b) keine negative Einwirkung auf biologische Systeme in Kläranlagen und Oberflächengewässern
- c) keine unkontrollierte Akkumulierung
- d) keine Schwermetallremobilisierung
- e) keine Eutrophierung
- f) keine Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität

**7. Wirtschaftlichkeit**

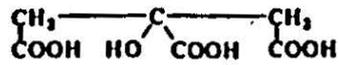


Ausgewählte Komplexbildner bzw. Ionenaustauscher mit waschaktiven Eigenschaften

Formel	Chemische Bezeichnung	übliche Kurzbezeichnung
<i>Komplexbildner</i>		
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\   \quad   \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$	Na-Diphosphat	SDP
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\   \quad   \quad   \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$	Na-Triphosphat	STP
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{CH}_2, \text{OH} \end{array}$	1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure	HEDP
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	Amino-tri(methylenphosphonsäure)	ATP
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Nitrilotriessigsäure	NTA
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	N-(2-Hydroxyäthyl)iminodiacessigsäure	HEIDA
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Äthylendiamintetraessigsäure	EDTA
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$	1,2,3,4-Cyclopentan-tetra-carbonsäure	—

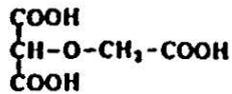
↙ →

→

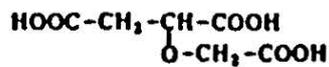


Citronensäure

—

o-(Carboxymethyl)-  
tartronsäure

—

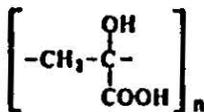
o-(Carboxymethyl)-  
äpfelsäure

CMOS

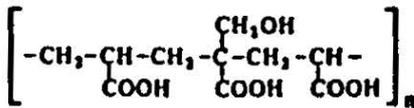
*Ionenaustauscher*

Polyacrylsäure

PAS

Poly-( $\alpha$ -hydroxy-acrylsäure)

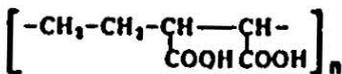
PHAS

Poly-[(3-hydroxymethyl)-  
hexamethylen-1,3,5-tri-  
carbonsäure]

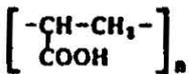
POC

Poly-[(4-methoxy)-tetra-  
methylen-1,2-dicarbonsäure]

—

Poly-(tetramethylen-  
1,2-dicarbonsäure)

EMA

partiell vernetzte Poly-  
acrylsäure

HOB

partiell vernetzt



Na-Aluminiumsilicat

HAB



Vergleich von Beurteilungskriterien einiger Komplexbildner bzw. Ionenaustauscher

Substanzen	Ca-Binder- ver- mögen	Primär- wasch- ver- mögen	Inkru- statio- nen auf Texti- lien / Wasch- maschi- nen	Hygro- skopi- zität	Biologi- scher Abbau <sup>b)</sup>
Na-Diphosphat	gering	sehr gut	sehr stark	kaum hygro- skopisch	irrele- vant
Na-Triphosphat	zufrie- den- stellend	sehr gut	wenig	kaum hygro- skopisch	irrele- vant
1-Hydroxyäthan-1,1- diphosphonsäure	sehr hoch	sehr gut	sehr wenig	hygro- skopisch	gering
Amino-tri(methylen- phosphonsäure)	hoch	gut	wenig	sehr hygro- skopisch	gering
Nitrilo-triessigsäure	hoch	sehr gut	sehr wenig	hygro- skopisch	proble- matisch
N-(2-Hydroxyäthyl)- iminodiessigsäure	weniger zufrie- den- stellend	gut	—	sehr hygro- skopisch	wahr- scheinl. aus- reichend
Äthylendiamin-tetra- essigsäure	hoch	gut	sehr wenig	sehr hygro- skopisch	gering
1,2,3,4-Cyclopentan- tetracarbonsäure	hoch	mäßig	wenig	hygro- skopisch	gering
Citronensäure	gering	mäßig- gering	wenig	kaum hygro- skopisch	sehr gut
O-(Carboxymethyl)- tartronsäure	hoch	gut	wenig	hygro- skopisch	proble- matisch
O-(Carboxymethyl)- äpfelsäure	weniger zufrie- den- stellend	mäßig	—	hygro- skopisch	wahr- scheinl. aus- reichend

→ Vergleich von Beurteilungskriterien einiger Komplexbildner bzw. Ionenaustauscher (Fortsetzung)

Substanzen	Ca-Bindervermögen	Primärwaschvermögen	Inkrostationen auf Textilien / Waschmaschinen	Hygroskopizität	Biologischer Abbau <sup>*)</sup>
Polyacrylsäure	sehr hoch	gut	wenig	sehr hygroskopisch	gering
Poly-( $\alpha$ -hydroxyacrylsäure)	hoch	sehr gut	wenig	hygroskopisch	gering
Poly-[(3-hydroxymethyl)-hexamethylen-1,3,5-tricarbonsäure]	hoch	mäßig-gut	wenig	sehr hygroskopisch	gering
Poly-[(4-methoxy)-tetramethylen-1,2-dicarbonsäure]	hoch	gut	wenig	sehr hygroskopisch	gering
Poly-(tetramethylen-1,2-dicarbonsäure)	hoch	gut	wenig	sehr hygroskopisch	gering
partiell vernetzte Polyacrylsäure	hoch	gut <sup>*)</sup>	wenig	etwas hygroskopisch	Bedeutung noch nicht geklärt
Na-Aluminiumsilicat	hoch	gut <sup>*)</sup>	wenig	kaum hygroskopisch	irrelevant

<sup>\*)</sup> In Kombination mit geeigneten löslichen Komplexbildnern.

<sup>\*\*)</sup> Unter den Bedingungen des Geschlossenen Flaschentests (GF)

## BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT, TOXISCHE UND REFRAKTÄRE STOFFE

N. Matsché

### 1. EINLEITUNG

Die Grundlagen des aeroben und anaeroben biologischen Abbaues beruhen darauf, daß Mikroorganismen und hier vor allem Bakterien imstande sind, organische Stoffe in ihren Stoffwechsel einzubeziehen und enzymatisch um- oder abzubauen. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und der großen Anzahl verschiedener Bakterien können die Bakterien eine Vielzahl von organischen Stoffen natürlicher oder synthetischer Herkunft als Substrat verwerten. Die Stoffe werden dabei z.T. in den Betriebsstoffwechsel (Katabolismus, Veratmung, oxidativer Abbau, Mineralisierung) und in den Baustoffwechsel (Anabolismus, Zellvermehrung, Überschußschlammproduktion) einbezogen. Die Verwertbarkeit von organischen Substanzen im Stoffwechsel von Bakterien ist unterschiedlich und bedingt deren unterschiedliche biologische Abbaubarkeit. Biochemisch schlecht oder nicht abbaubare Stoffe werden als abbauhart, resistent, persistent oder refraktär bezeichnet (HUBER, 1977). Wird von den betrachteten Stoffen selbst oder von deren Umsetzungsprodukten eine hemmende Wirkung auf den Stoffwechsel ausgeübt, so spricht man von toxischer Wirkung.

### 2. ERFASSUNG DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT

#### 2.1 Testverfahren im Standversuch

Aus dem Verhältnis von  $BSB_5$  zum COD bzw. zum TOC können Aussagen hinsichtlich des biologischen Abbauverhaltens gemacht werden worauf schon im Beitrag von BEGERT (1985) in diesem Berichtsband hingewiesen wurde. Für gut abbaubares

Abwasser liegt das Verhältnis COD : BSB<sub>5</sub> bei 1,5 - 2,0. Ein Problem bei der Bestimmung des BSB von schwer abbaubaren Industrieabwässern bzw. von schwer abbaubaren Verbindungen stellt das für die Untersuchung zur Verfügung stehende Inokulum dar. Häufig kommt es am Anfang zu einer Verzögerung des Abbauvorganges (lag-Phase), wie in Abb. 1 schematisch dargestellt ist.

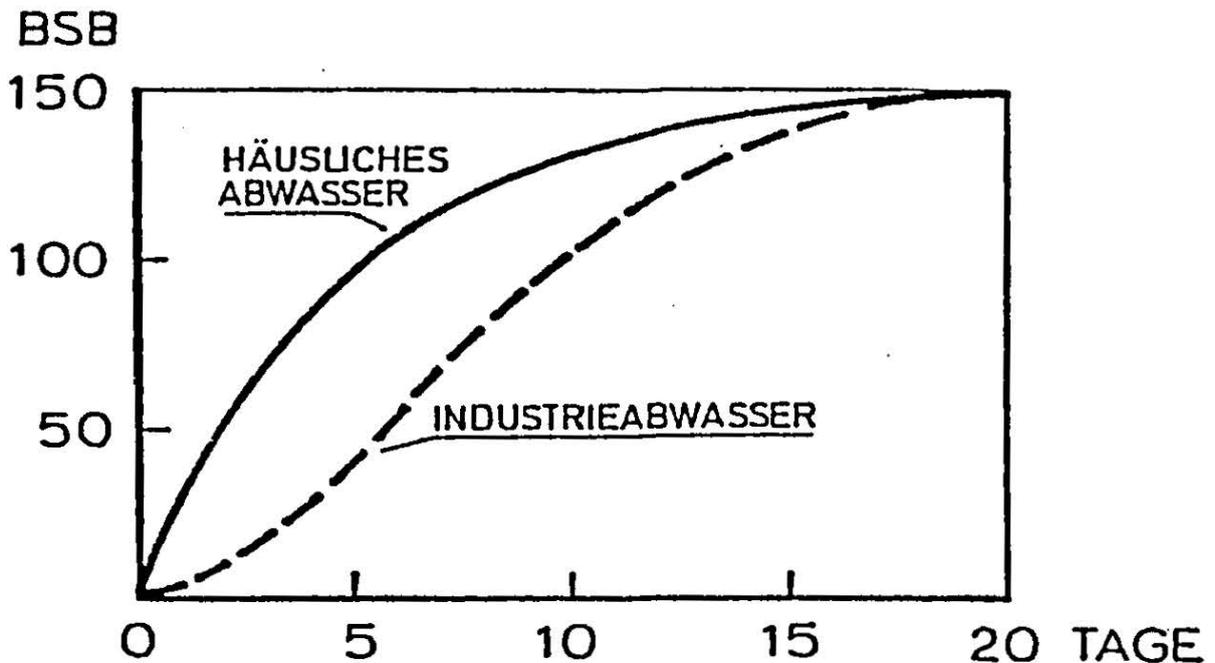


Abb. 1: Verlauf der BSB-Kurve von häuslichem Abwasser und Industrieabwasser mit nicht adaptierten Bakterien

Ganz analog zur klassischen BSB<sub>5</sub>-Bestimmung nach dem Verdünnungsverfahren wird beim sogenannten "Geschlossenen Flaschentest" (GF-Test) nach FISCHER (1973) vorgegangen. In der mineralischen Grundnährlösung (Verdünnungswasser) wird die zu untersuchende Testsubstanz in niedriger Konzentration (z.B. 2 - 4 mg/l) hinzugefügt. Die Impfung erfolgt mit einer Erdsuspension oder mit Kläranlagenablauf. Abb. 2 zeigt das Schema der Versuchsdurchführung.

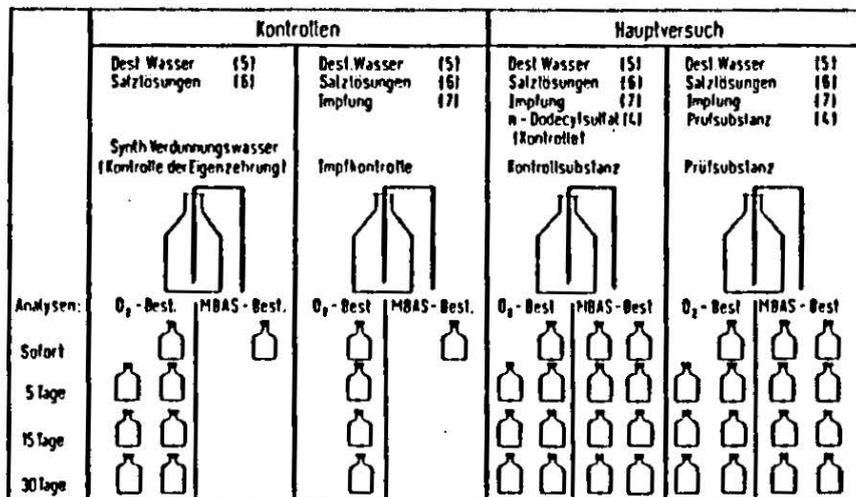


Abb. 2: Schema für den GF-Test nach FISCHER

Der für den Abbau von Tensiden (MBAS) entwickelte Test ermöglicht den Vergleich zwischen theoretischem O<sub>2</sub>-Bedarf (berechnet aus Summenformel oder gemessen als COD) und tatsächlichem BSB. Als Grenzwert für eine genügende Abbaubarkeit müssen nach 30 Tagen mindestens 35 - 40 % erreicht sein.

Bei der Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit mit Hilfe des SaproMat (OFFHAUS, 1973) ergeben sich hinsichtlich des Flaschentests gewisse Vorteile:

- konstanter O<sub>2</sub>-Gehalt bei gleichzeitiger chem. CO<sub>2</sub>-Entfernung
- automatische Messung des O<sub>2</sub>-Verbrauches
- kontinuierliche Umwälzung
- Anwendung höherer Substratkonzentrationen (10 - 100 mg/l).

Der Warburg-Test arbeitet ebenfalls nach dem respirometrischen Prinzip, der Sauerstoffverbrauch wird manometrisch ermittelt. Auch bei diesem Meßverfahren kann auf Grund der höheren O<sub>2</sub>-Zufuhr und der chem. Entfernung des gebildeten CO<sub>2</sub> mit erhöhten Substrat- und Bakterienkonzentrationen

gearbeitet werden.

Eine weite Verbreitung hat der OECD-Auswahltest (OECD Screening-Test) gefunden. Dabei werden offene Kolben, die eine mineralische Nährsalzlösung und die Testsubstanz in einer Konzentration von 5 - 20 mg/l DOC enthalten mit einer polyvalenten Bakterienpopulation beimpft und über einen Zeitraum von 19 Tagen bebrütet (durch mechanische Bewegung umgewälzt und belüftet).

Der Abbau der Substanz wird auf Grund der DOC-Abnahme verfolgt. Als Ergebnis wird die prozentuelle DOC-Abnahme nach 19 Tagen angegeben.

Der Nachteil der oben angeführten Verfahren ist der große Zeitbedarf, da mit einer niedrigen Biomasse an Bakterien gearbeitet wird, die eher den Verhältnissen in einem Oberflächengewässer entsprechen. Um die Verhältnisse bei der Reinigung von Abwasser auf einer Kläranlage zu simulieren ist es wesentlich günstiger, mit belebtem Schlamm zu arbeiten. Der Sauerstoffverbrauch kann hierbei unmittelbar mit einer Meßeinrichtung (Abb. 3) registriert werden.

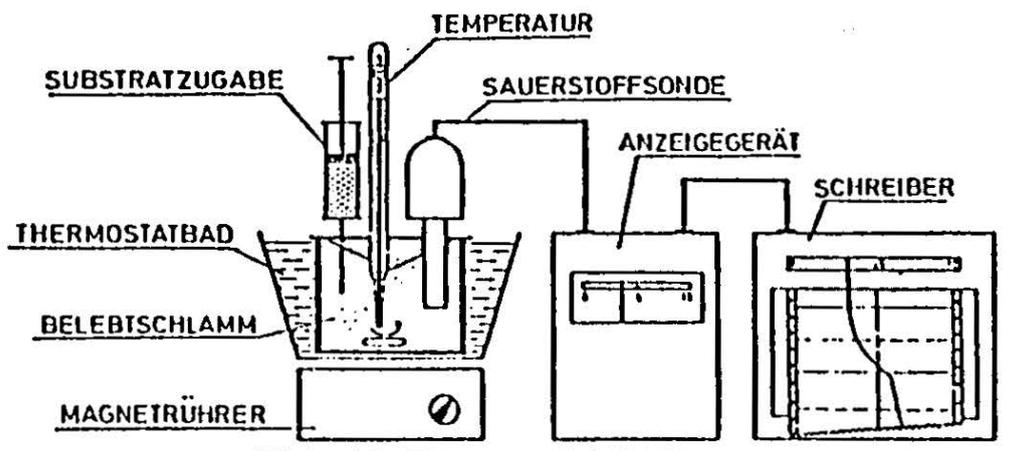


Abb. 3: Meßeinrichtung zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches von belebtem Schlamm

Das Ergebnis einer Messung mit gut abbaubarem Abwasser ist in Abb. 4 dargestellt. Zu Beginn des Versuches ist der Sauerstoffverbrauch des unbelasteten Schlammes (ohne Nährstoffzugabe, endogener Abbau) ersichtlich, der als

- Grundatmung  $OV_G$

bezeichnet wird. Bei Zugabe von Abwasser in das Reaktionsgefäß in einer dem Zulauf zur Kläranlage entsprechenden Menge spricht man von der

- Substratatmung  $OV_S$

Wird ein Überschuß von Substrat zugegeben, so steigt der Sauerstoffverbrauch auf einen Höchstwert an. Man bezeichnet diesen als

- Maximalatmung  $OV_{Max}$

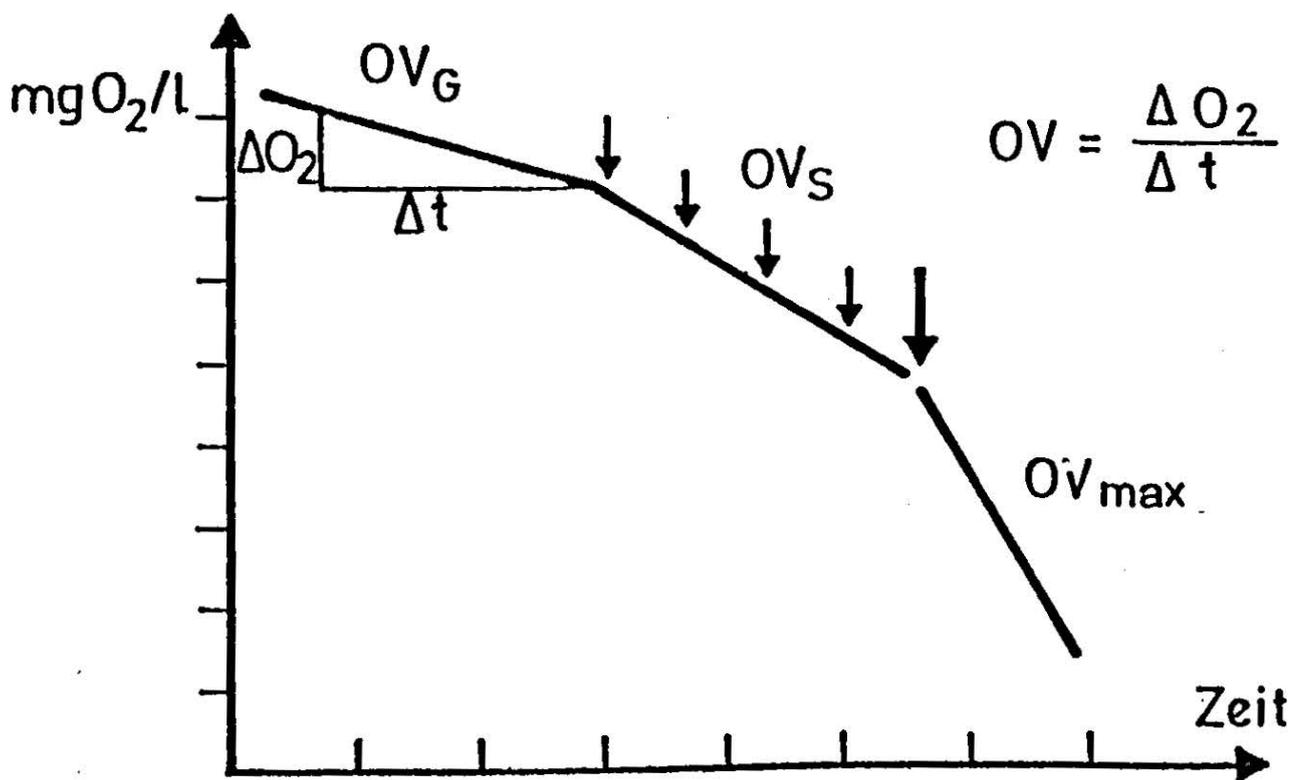


Abb. 4: Sauerstoffverbrauch von Belebtschlamm

Bei der Untersuchung der Abbaubarkeit von Abwasser bzw. von Testsubstanzen mit Hilfe der Schlamm-atmung können drei Grenzfälle unterschieden werden (Abb. 5). Eine Zunahme des Sauerstoffverbrauches gegenüber der Grundatmung bei der Zugabe von Abwasser weist auf eine biologische Abbaubarkeit hin; tritt keine Änderung des Sauerstoffverbrauches auf, ist das Abwasser von der vorhandenen Bakterienpopulation nicht abbaubar - über eine Adaptation können keine Aussagen gemacht werden. Eine Verminderung des Sauerstoffverbrauches ist schließlich ein Hinweis auf toxische Inhaltsstoffe im zugegebenen Abwasser.

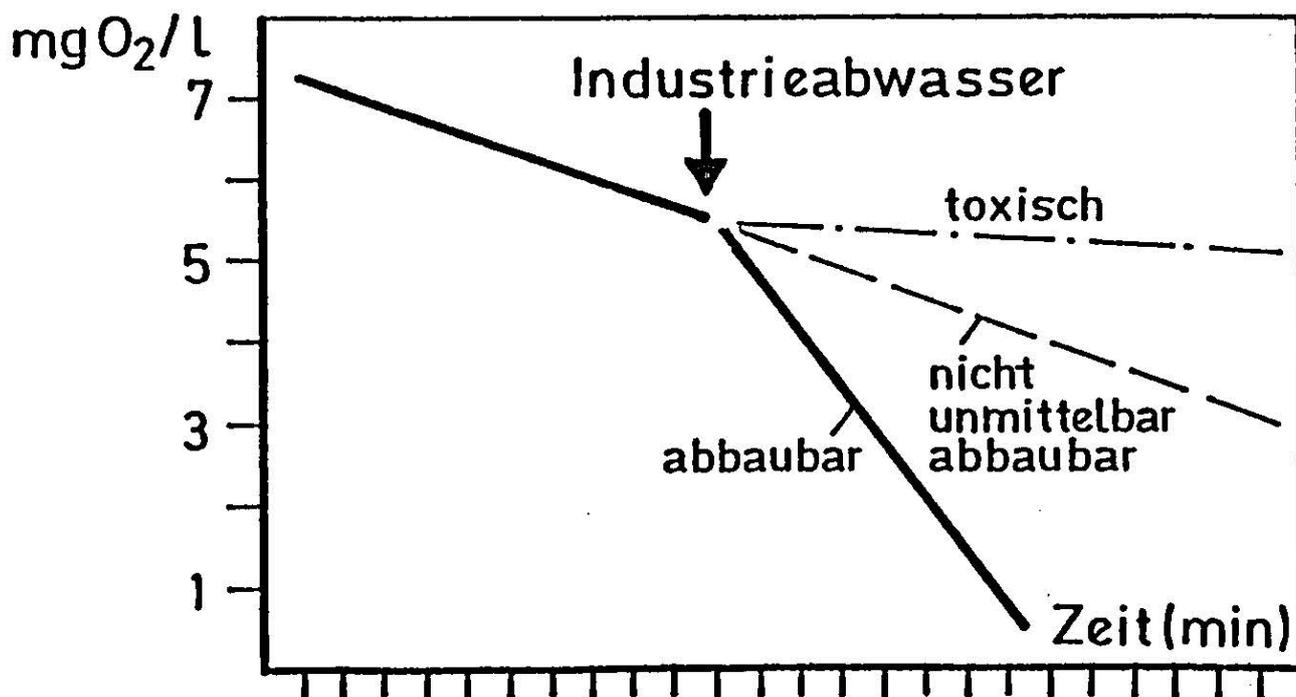


Abb. 5: Schlamm-atmung bei Industrieabwasser

Beim Standversuch nach ZAHN-WELLENS (1974) wird ebenfalls mit Belebtschlamm aus einer Kläranlage gearbeitet. Einem definierten Mineralsalzmedium wird die Testsubstanz in einer Konzentration von 200 - 1000 mg COD/l zugegeben. Der Gehalt an Belebtschlamm im Testgemisch soll ca. 1000 mg/l betragen. Über einen Untersuchungszeitraum von 14 - 28 Tagen

wird gerührt und belüftet und in regelmäßigen Abständen die Konzentration des gelösten Substrates als COD oder DOC bestimmt. Der erste Meßwert wird nach 3 Stunden ermittelt. Dieser Wert, wie auch der weitere Verlauf der Eliminationskurve, gibt Auskunft, welche Eliminationsmechanismen vorherrschen. Man kann daraus schließen, ob es sich um Adsorptions- oder biologische Abbauprozesse handelt. Als Beispiel eines Versuches sind in Abb. 6 die Versuchsergebnisse mit zwei unterschiedlichen Substanzen aufgetragen.

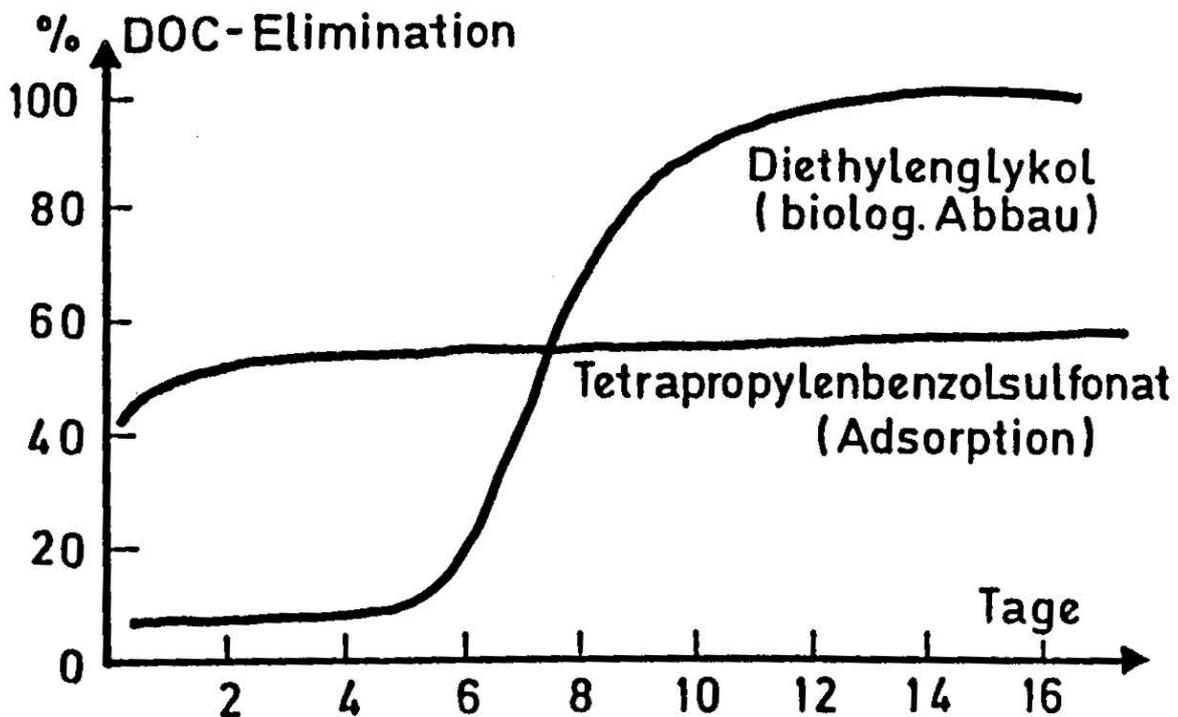


Abb. 6: Eliminationskurven im Standversuch  
(nach PAGGA, 1983)

Zeigt sich am Ende der Testzeit kein befriedigender Eliminationsgrad, kann der Versuch mit demselben, nur besser adaptierten Belebtschlamm wiederholt werden.

## 2.2 Testverfahren im Durchlaufversuch

Im Standversuch unterliegen die Milieubedingungen einem laufenden Wechsel, während im Durchlaufverfahren eine stän-

dige Zufuhr von Nährlösung (Testsubstanz, Abwasser) und eine Entfernung der Stoffwechselprodukte erfolgen. Dadurch kommt es nach einer gewissen Einlaufzeit zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes (steady state). Das Durchlaufverfahren entspricht daher weitgehend den Verhältnissen, die bei der biologischen Abwasserreinigung auf Kläranlagen vorherrschen.

Die ursprünglich für die Abbauprüfung von Tensiden entwickelten Testverfahren (OECD-Confirmatory Test) beruhen auf dem Schlammbelebungsverfahren. Das Verfahren ist weitgehend standardisiert (DIN 38412, DEV L 24) und wird in genormten Labor-Belebungsanlagen (Abb. 7) durchgeführt.

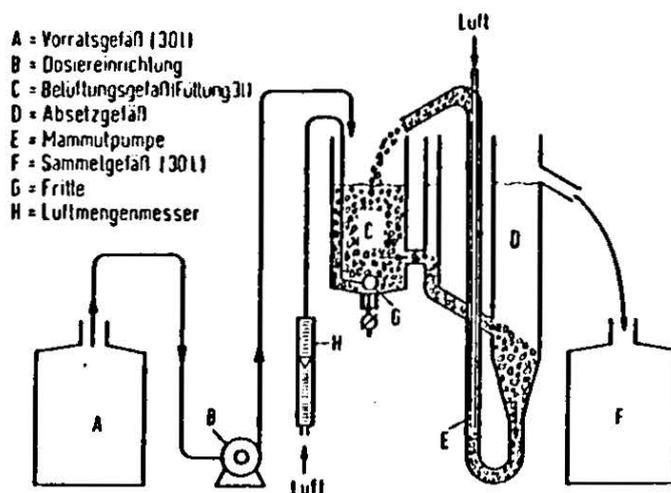


Abb. 7: Laborbelebungsanlage zur Durchführung von biolog. Abbauversuchen (nach DEV L 24)

Als Basisnährlösung wird ein synthetisches Abwasser (Pepton, Fleischextrakt, Harnstoff) verwendet, dem die zu untersuchende Substanz in einer Konzentration, die unter praktischen Gesichtspunkten realistisch ist und weder toxisch noch inhibierend auf den belebten Schlamm wirkt, zugesetzt wird. Die Verweilzeit des Abwassers im Belebungsbecken soll drei Stunden betragen. Die Anlage wird mit dem Ablauf einer

biolog. Kläranlage beimpft. Nach einer Einarbeitungszeit (nicht länger als 6 Wochen) soll sich gut absetzbarer Belebtschlamm (2-3 g oTS/l) und eine gute Reinigungsleistung (gemessen als COD-Abnahme) einstellen. Die eigentliche Abbauprüfung muß innerhalb einer Testzeit von 21 Tagen, innerhalb der mindestens 14 substanzspezifische Einzelmessungen über den biolog. Abbaugrad (z.B. als MBAS) vorgenommen werden, durchgeführt werden. Das Ergebnis von Versuchen mit leicht und schwer abbaubaren Tensiden ist in Abb. 8 dargestellt.

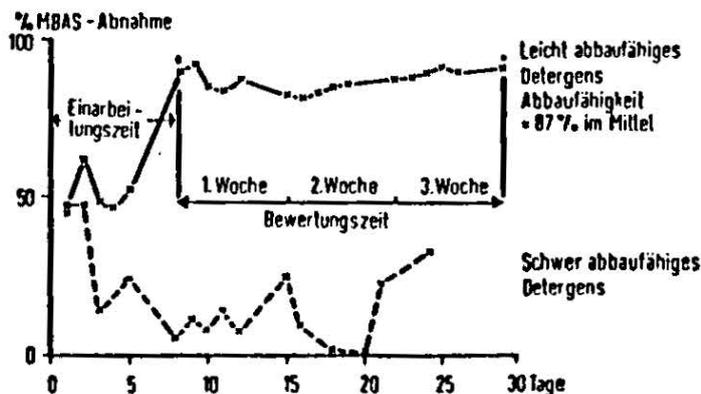


Abb. 8: Abbaukurven von leicht und schwer abbaubaren Verbindungen

In Abweichung von den genannten Standardbedingungen kann die biolog. Abbaubarkeit in unterschiedlich ausgebildeten Laboranlagen bzw. technischen Versuchsanlagen durchgeführt werden (z.B. BEGERT, 1978). Wird die zu untersuchende Substanz als alleinige Nährstoffquelle zugesetzt, kann an Stelle von substanzspezifischen Analysenverfahren auf org. Summenparameter (z.B. COD) zurückgegriffen werden.

Nicht zuletzt soll auch die biologische Abbaubarkeit im Großversuch unter aktuellen Bedingungen auf bestehenden Kläranlagen erwähnt werden. Solche Versuche wurden in letzter Zeit mit NTA (Nitrilotriacetat) durchgeführt, wobei Untersuchungen in der Schweiz in einer Züricher Kläranlage (Zulaufwerte von 0,04 - 0,4 mg/l NTA) Abbauwerte von > 90 % erzielt wurden (GIGER, 1984). Nach Angaben aus der BRD erfordert der biologische Abbau von NTA in konventionellen Kläranlagen eine Adaptationszeit von 10 - 100 Tagen wobei der Abbau von der NTA-Konzentration im Rohwasser, den Belastungsänderungen der biologischen Stufe und der Temperatur abhängt. In Abwesenheit abbauhemmender Stoffe kann davon ausgegangen werden, daß bei 15° C NTA im Mittel zu 80 % und bei 5° C zu etwa 50 % abgebaut wird (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE, 1984).

### 3. BETRACHTUNGEN AUS MIKROBIOLOGISCHER SICHT

Biologische Abbauversuche werden in der Regel mit Mischkulturen durchgeführt, wobei die Animpfung mit möglichst polyvalenten Bakterien (FISCHER, 1973; HUBER, 1977) erfolgen soll. Ein weites Spektrum von zum aeroben Abbau befähigten Bakterien ist üblicherweise im Ablauf von biologischen Kläranlagen bzw. in Erdsuspensionen enthalten, doch sind hier die Keimzahlen relativ gering und es muß mit entsprechend langen (mehrere Tage bis Wochen) Versuchszeiten gearbeitet werden. Ein nahezu ideales Impfmedium stellt der belebte Schlamm aus einer Kläranlage dar, da in diesem, auf Grund der großen Anzahl von im kommunalen Abwasser vorkommenden chemischen Verbindungen, mit größerer Wahrscheinlichkeit bereits an spezielle zu untersuchende Verbindungen adaptierte Bakterien in ausreichender Anzahl vorhanden sein können.

Die Art der Beimpfung stellt daher ein zentrales Problem von Versuchen zur biologischen Abbaubarkeit dar. Es wird häufig beobachtet, daß ein biologischer Abbau verzögert, nach einer gewissen Einfahrphase bzw. nach Adaptation der vorhandenen Mikroorganismen einsetzt. Diese Adaptation kann prinzipiell durch zwei unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Bakterien sind mit zwei unterschiedlichen Enzymsystemen ausgerüstet. Ein Teil der Enzyme ist zur Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge unbedingt erforderlich und muß immer vorhanden sein (konstitutive Enzyme). Ein anderer Teil der Enzyme wird nur bei Bedarf, z.B. Vorliegen bestimmter chemischer Verbindungen durch Enzyminduktion gebildet (induktive Enzyme). Die Ausbildung dieser induktiven Enzyme ist jedoch mit einem Zeitfaktor verbunden; d.h. ein entsprechender Abbau der neuen chem. Verbindung tritt erst nach einer Adaptationszeit ein. Häufig kann es auch vorkommen, daß die Anwesenheit biologisch leicht abbaubarer Verbindungen die Ausbildung der induktiven Enzyme verhindert. In Reinkulturen ergibt sich dadurch der als "Diauxie" bezeichnete sequentielle Abbau von Substraten (Abb. 9), wobei zunächst das leicht abbaubare Substrat I und erst nach einer Adaptationszeit das schwerer abbaubare Substrat II eliminiert wird. Für kontinuierliche Versuche bzw. für den Kläranlagenbetrieb kann man daraus folgern, daß der Abbau von schwer abbaubaren Verbindungen nur bei niedriger Belastung und hohem Schlammalter nach vollständiger Entfernung der biologisch leicht abbaubaren Verbindungen erfolgen kann.

Als zweiter Mechanismus für die Adaptation kommt die Veränderung der Zusammensetzung der Bakterienpopulation in Frage. Sind bei der Beimpfung zunächst nur ganz wenige Bakterien vorhanden, die das zu untersuchende Substrat abbauen können, so benötigen sie für ihre Vermehrung eine entsprechende Zeit, bis ihre Anzahl groß genug ist, um

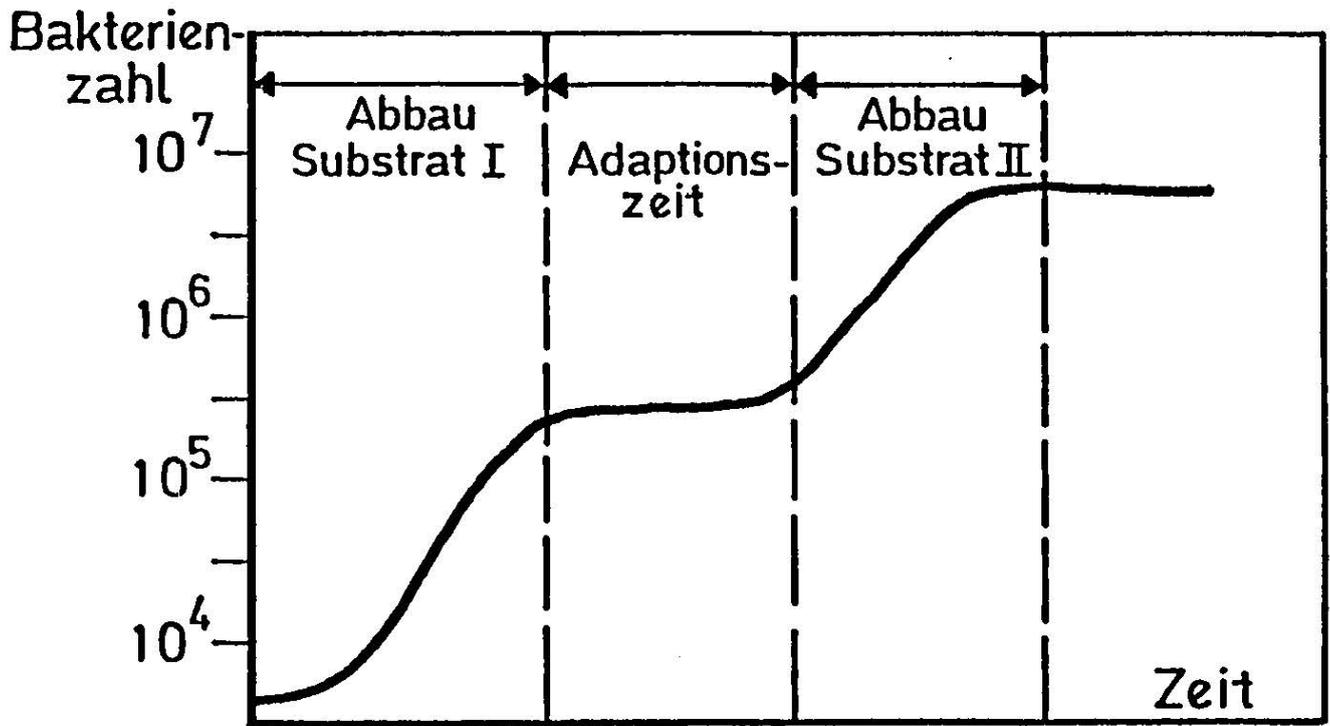


Abb. 9: Diauxie, sequentieller Abbau von Substraten

einen meßbaren Abbau durchzuführen. Sehr deutlich kann dies bei der Beimpfung von Abbauversuchen in sog. Passagen (WACHS, 1983) gezeigt werden (Abb. 10).

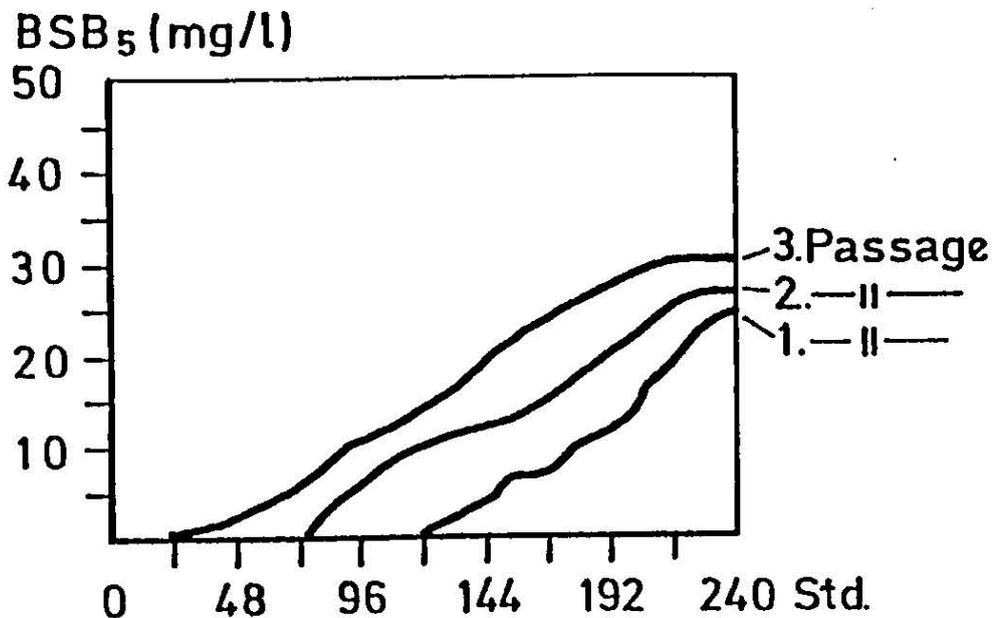


Abb. 10: Ermittlung der biolog. Abbaubarkeit eines Schmierstoffes in Passagenversuchen (WACHS, 1983)

Dabei werden zeitlich aufeinander folgende Versuchsansätze (z.B. im Saproamat) jeweils mit einer geringen Menge des vorherigen Ansatzes beimpft. Im allgemeinen ist nach der dritten Passage keine Steigerung mehr zu erwarten.

Generell für alle Abbauversuche gilt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Substratkonzentration ist. Bei zunehmender Konzentration zeigt sich beim Atmungstest z.B. eine Zunahme des Sauerstoffverbrauches (Abb. 11).

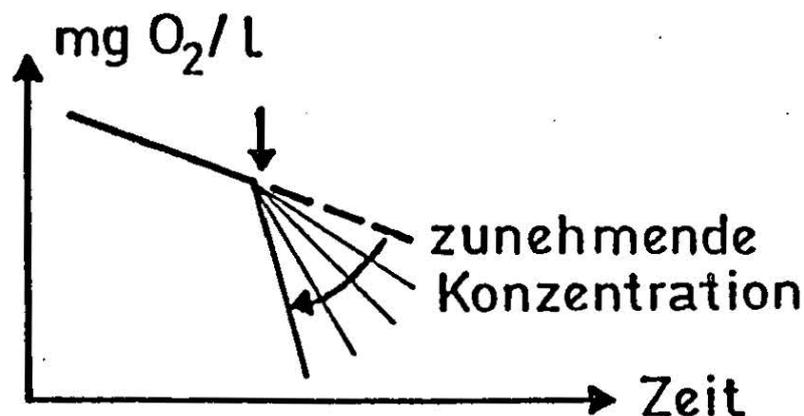


Abb. 11: Zunahme des Sauerstoffverbrauches mit zunehmender Substratkonzentration

Auch für das Wachstum von Bakterien gilt die Gesetzmäßigkeit, daß die Wachstumsrate von der Substratkonzentration abhängig ist (Abb. 12).

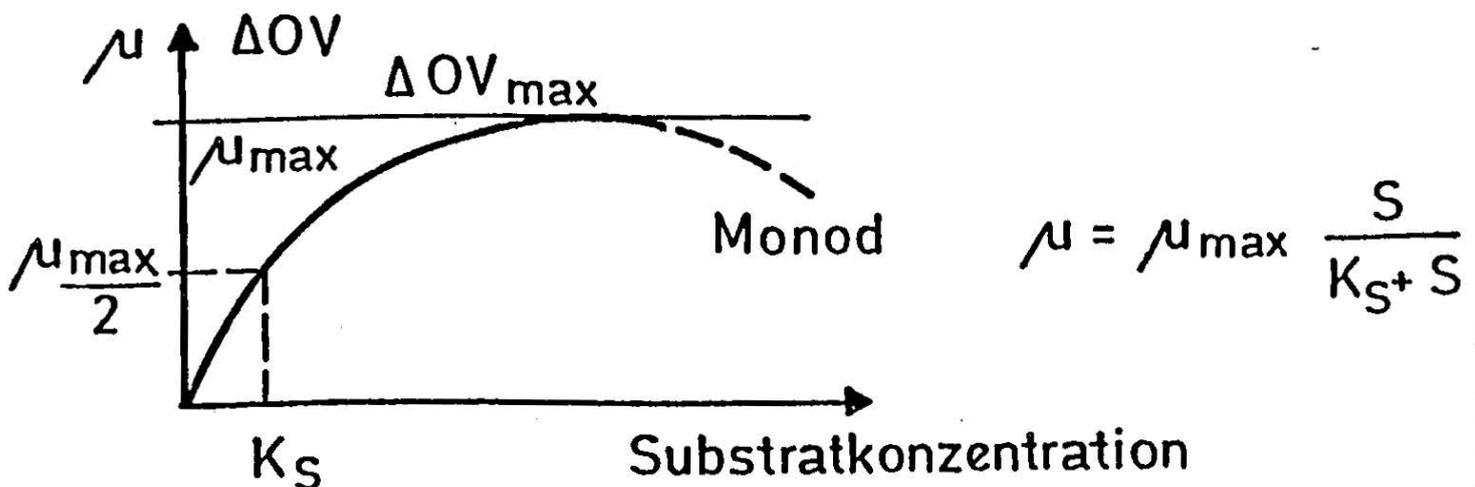


Abb. 12: Abhängigkeit der Wachstums- und Abbaurate von der Substratkonzentration

Man erkennt, daß bei niedrigen Konzentrationen eine Limitierung des Wachstums und des Abbaues auftritt. Mit der Zunahme der Substratkonzentration tritt auch eine Zunahme der Wachstumsrate bis zu einem maximalen Wert auf, der von der Bakterienart, der Substratqualität und der Temperatur abhängt. In diesem Konzentrationsbereich verarbeiten die Bakterien das Substrat mit maximaler Geschwindigkeit. Bei vielen chemischen Verbindungen führt eine weitere Steigerung der Konzentration zu einer Verminderung der Wachstumsrate, also zu einer toxischen Wirkung. Der Konzentrationsbereich für diese unterschiedlichen Auswirkungen von chemischen Verbindungen auf Wachstums- und Abbauvorgänge schwankt, abhängig von der Art der Verbindung und dem Grad der Adaptierung der Bakterien, in weiten Grenzen.

#### 4. ERFASSUNG DER TOXIZITÄT

Neben der Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit kommt der Erfassung der Toxizität von chemischen Verbindungen und Abwässern die größte Bedeutung zu. Wegen der großen Vielfalt des Themas soll sich dieser Beitrag auf Bakterientoxizität beschränken.

Schon bei den Atmungsversuchen mit belebtem Schlamm (siehe Abschnitt 2.1) wurde festgestellt, daß durch Zugabe von toxischen Substanzen der Sauerstoffverbrauch vermindert wird oder gänzlich unterbleibt.

Eine quantitative Aussage hinsichtlich der wirksamen Konzentrationen kann mit einer Versuchsanordnung nach PAGGA, 1981 erfolgen. Dabei werden Belebtschlamm und synthetisches Abwasser mit unterschiedlichen Mengen der zu untersuchenden Substanz versetzt und 30 Minuten belüftet. Danach wird der Sauerstoffverbrauch der, verschiedene Konzentrationen

enthaltenden Testlösungen bestimmt. Trägt man die prozentuelle Abnahme des Sauerstoffverbrauches gegen den Logarithmus der Konzentration der Testsubstanz auf, erhält man eine Gerade, die zur Ermittlung der effektiven Konzentrationen (EC) dienen kann (Abb. 13).

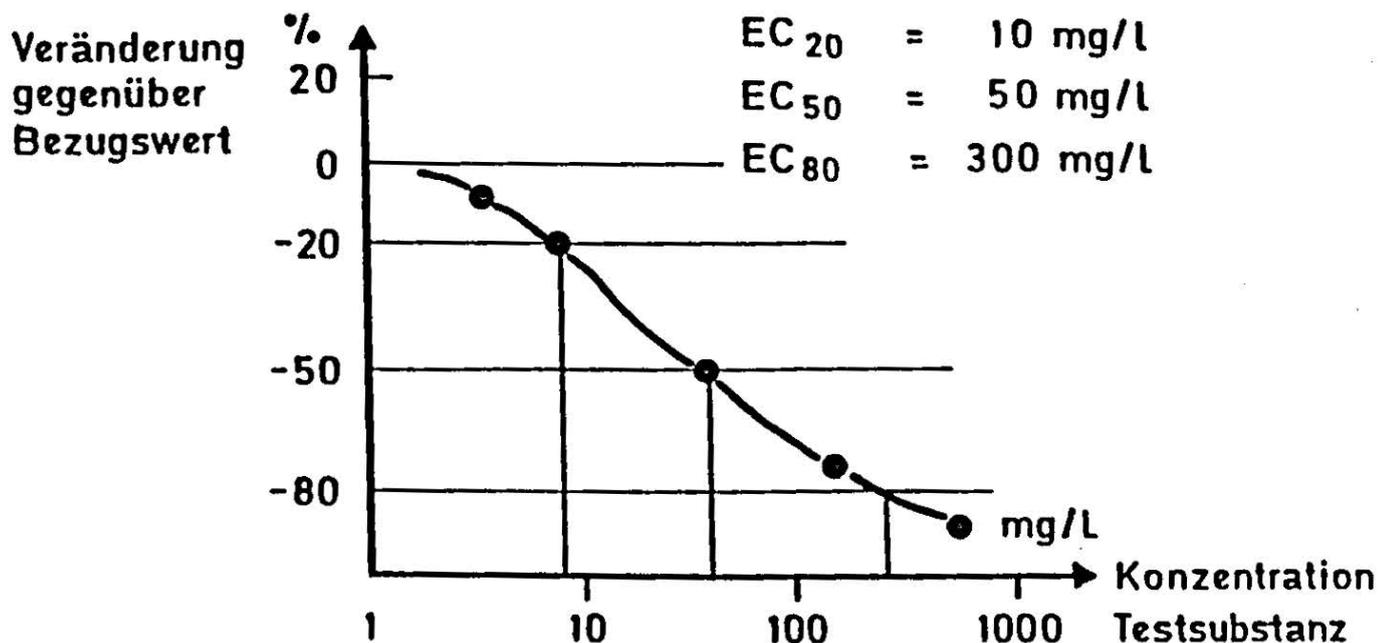


Abb. 13: Kurzzeitatmungstest zur Ermittlung der effektiven Konzentrationen (nach PAGGA, 1981)

Wenn genügend Meßwerte vorliegen, können die EC 20, die EC 50 und die EC 80 graphisch ermittelt werden. Dabei gilt die EC 20 als Grenzwert für den Beginn einer deutlichen Atmungshemmung. Die EC 50, ein Wert der in zahlreichen Toxizitätstests ermittelt wird, wird zum Vergleich der toxischen Wirkung verschiedener Substanzen untereinander herangezogen. Als Grenzwert für eine vollständige Atmungshemmung wurde die EC 80 gewählt, da eine 100 % Verminderung der Atmung oft auch durch sehr hohe Konzentrationen nicht erreicht werden kann.

Neben diesem Schnelltest mit Belebtschlamm werden häufig Toxizitätsuntersuchungen mit dem Sapromat nach dem sog. Peptontest nach OFFHAUS, 1973 durchgeführt. Auch dabei

dient die Verminderung des  $O_2$ -Verbrauches durch toxische Substanzen als Meßprinzip.

Bei dem Bakterienwert nach ROBRA, 1976 wird der Sauerstoffverbrauch einer Reinkultur von Pseudomonas-Bakterien gemessen, der die zu untersuchende Substanz in einer Verdünnungsreihe mit dem Faktor 2 enthält. Als toxische Grenzkonzentration gilt dabei diejenige Konzentration, bei der im Vergleich mit einem Kontrollansatz ohne Testsubstanz keine Verminderung des Sauerstoffverbrauches mehr auftritt.

Neben der Verminderung des  $O_2$ -Verbrauches als relativ einfache Methode zur Erfassung von toxischen Einflüssen sollen auch noch alternative Methoden zur Erfassung der Toxizität genannt werden

- Dehydrogenaseaktivität (TTC-Test)
- Ureaseaktivität (Spaltung von Harnstoff)
- Hemmung der Nitratreduktion
- ATP-Konzentration
- Bakterienkonzentration (Trübungstest)

Die Ergebnisse von Untersuchungen der Bakterientoxizität dienen gemeinsam mit den Werten von Säugetier- und Fischtoxizität sowie des biologischen Abbauverhaltens zur Beurteilung von Stoffen im Hinblick auf ihre Wassergefährdung (UMWELTBUNDESAMT, 1979).

#### LITERATUR

BEGERT A.: Ein Beitrag zur Reinigung der Abwässer eines Chemiefaserwerkes, eines chemischen Betriebes und einer Kokerei.  
Wiener Mitteilungen, Band 24 (1978)

DEV - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit, Methode L 24

- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE IN DER G.D.CH.: NTA-Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat. Verlag H. Richarz, Sankt Augustin 1984.
- FISCHER W.K.: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von synthetischen Verbindungen.  
Vom Wasser, Band 40, 305 (1973)
- GIGER W.: Das Verhalten organischer Waschmittelchemikalien in der Abwasserreinigung und in den Gewässern.  
Mitteilungen der EAWAG, August 1984
- HUBER L.: Biologischer Abbau - Versuch einer Begriffsbestimmung.  
Münchener Beiträge, Band 27, 259 (1977)
- OFFHAUS K.: Beurteilung der Abwasserreinigung durch analytische Verfahren.  
Münchener Beiträge, Band 24, 169 (1973)
- PAGGA U.: Der Kurzzeitatmungstest - eine einfache Methode zur Bestimmung der Atmungsaktivität von Belebtschlamm.  
Vom Wasser, Band 57, 263 (1981)
- PAGGA U.: Untersuchungen zum Verhalten von Stoffen in einem Belebtschlammesystem.  
Vortragsveranstaltung Biologische Überwachung von Kläranlagen und Gewässern, Karlsruhe, Nov. 1983
- ROBRA K.H.: Bewertung toxischer Inhaltsstoffe ...  
GWF 117, 80 (1976)
- UMWELTBUNDESAMT: Richtlinie zur Bewertung wassergefährdender Stoffe, Sept. 1979
- WACHS B.: Prüfung wassergefährdender Stoffe auf Bioabbaubarkeit und Toxizität.  
Münchener Beiträge, Band 37, 11, 1983
- ZAHN R., WELLENS H.: Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen.  
Chem.Ztg. 98, 228 (1974)

W I E N E R   M I T T E I L U N G E N  
W A S S E R   -   A B W A S S E R   -   G E W Ä S S E R

Eine von den Wasserbauinstituten an der Technischen Universität Wien,  
dem Institut für Wasserwirtschaft der Universität für Bodenkultur u.  
dem Österreichischen Wasserwirtschaftsverband  
herausgegebene Schriftenreihe

Band Nr.		Preis öS
1	Kresser, W.: Das Wasser (1968)	100,--
2	Breiner, H.: Die Gesetzmäßigkeiten der stationären Flüssigkeits- strömung 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 Trinkwasserversorgung (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 Grundwasserbeobachtung) (1972)	250,--
9	Doleisch, M.: Über die Auswertung von Abflußmessungen auf elektronischen Rechenanlagen Pruzsinsky, W.: Über die Anwendung von radioaktiven Tracern in der Hydrologie (1972)	250,--
10	1.Hydrologie-Fortbildungskurs Hochschule für Bodenkultur (1972)	vergriffen
11	Gutknecht D.: Vergleichende Untersuchungen zur Berechnung von HW-Abflüssen aus kleinen Einzugsgebieten (1972)	vergriffen
12	8.Seminar ÖWWV, Raach 1973 Uferfiltrat und Grundwasseranreicherung (1973)	270,--
13	von der Emde W., Fleckseder H., Huber L., Viehl K.: Zellstoffabwässer - Anfall und Reinigung (1973)	vergriffen

Band Nr.:		Preis öS
14	2.Hydrologie-Fortbildungskurs 1973 Hochschule für Bodenkultur (1973)	vergriffen
15	9.Seminar ÖWWV, Raach 1974 Neue Entwicklungen in der Abwassertechnik (1973)	300,--
16	von der Emde, W.: Praktikum der Kläranlagentechnik (1974)	vergriffen
17	Behr, O.: Stabilitätsuntersuchung von Abflußprofilen mittels hydraulischer Methoden u. 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 wasser- wirtschaftlicher Sicht (1976)	320,--
21	2.Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1977 Institut für Hydraulik, Technische Univ.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,--
24	Begert, A.: Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemie- faserwerkes eines chemischen Betriebes und einer Kokerei (1978)	vergriffen
25	Krois, H.: Ein Beitrag zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser (1978)	vergriffen
26	Gutknecht, D.: Methoden der hydrologischen Kurzfristvorhersage	300,--
27	13.Seminar ÖWWV, Raach 1978 Wasserversorgung-Gewässerschutz	350,--
28	14.Seminar ÖWWV, Raach 1979 Industrieabwasserbehandlung-Neue Entwicklungen	400,--
29	Frischherz, H.: Probleme der Uferfiltration und Grundwasseranreicherung mit besonderer Berücksichtigung des Wiener Raumes	350,--
30	Beiträge zu Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft: o.Univ.-Prof. DDR. Werner Kresser zum 60. Geburtstag	350,--
31	Schügerl, W.: Grundwasserzuströmungsverhältnisse zu Horizontalfilterrohrbrunnen	200,--

Band Nr.:		Preis öS
32	3.Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1980 Institut für Wasserwirtschaft, Univ.f.Bodenkultur (1980)	350,--
33	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (1) (1980)	vergriffen
34	15.Seminar ÖWWV, Raach 1980 Behandlung und Beseitigung kommunaler und industrieller Schlämme	350,--
35	Usrael, G.: Faktoren, die die Inaktivierung von Viren beim Belebungsverfahren beeinflussen (1980)	250,--
36	Flögl, W.: Vergleichende Kostenuntersuchungen über das Belebungsverfahren (1980)	350,--
37	Ruider, E.: Ein Beitrag zur Reinigung und Geruchsfreimachung von Abwasser aus TK-Verwertungsanstalten	350,--
38	Schiller, G.: Wasserwirtschaftliche Probleme der Elektrizitätserzeugung (1981)	Restbestände
39	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (2)	400,--
40	16.Seminar ÖWWV, Raach 1981 Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung als zusammengehörige Techniken	350,--
41	Kurs 1: Filterbrunnen zur Erschließung von Grundwasser	400,--
42	Kirnbauer, R.: Zur Ermittlung von Bemessungshochwässern im Wasserbau	300,--
43	Institut für Wasserwirtschaft: Wissenschaftliche Arbeiten	350,--
44	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (3)	350,--
45	Kurs 2: Verbundwirtschaft in der Wasserversorgung	400,--
46	Stalzer, W.: Gewässerschutzplanung, deren Umsetzung und Ziel- kontrolle im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees	350,--
47	17.Seminar ÖWWV, Ottenstein 1982 Wechselwirkung zwischen Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen. Erfahrungen und Probleme	400,--
48	Kleinwasserkraftwerke, Notwendigkeit u. Bedeutung Flußstudien: Schwarza, Kleine Ybbs, Saalach	440,--
49	Beiträge zu Wasserversorgung, Abwasserreinigung, Gewässerschutz und Abfallwirtschaft o.Univ.-Prof. Dr.-Ing. W.v.d.Emde zum 60. Geburtstag	440,--
50	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (4)	300,--

Band Nr.:		Preis ÖS
51	18.Seminar ÖWWV Ottenstein, 1983 Sicherung der Wasserversorgung in der Zukunft	400,-
52	ÖWWV-Kurs 3, 1983 Thermische Beeinflussung des Grundwassers	350,-
53	Fortbildungskurs des ÖWWV 1984 "Planung und Betrieb von Regenentlastungen"	300,-
54	19. Seminar ÖWWV, Gmunden 1984 Sonderabfall und Gewässerschutz	500,-
55	Naturnahes Regulierungskonzept "Pram"	360,-
56	Fortbildungskurs des ÖWWV 1985 "Blähschlammprobleme beim Belebungsverfahren"	300,-
57	ÖWWV-Kurs 4, 1985 Chemie in der Wassergütewirtschaft	

Diese Bände sind zu beziehen von:

Institut für Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft  
Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, A-1040 Wien

Band 1, 2, 8, 9, 17, 21, 23, 26, 30, 31, 41, 42, 52

Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau  
Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, A-1040 Wien

Band 12, 15, 16, 20, 28, 34, 35, 36, 47, 49, 53, 54, 56, 57

Institut für Wasserwirtschaft, Universität Bodenkultur,  
Gregor Mendel-Straße 33, A-1180 Wien

Band 18, 19, 22, 27, 29, 32, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 46, 48, 50, 51, 55