

ABHANDLUNGEN
aus dem Arbeitsgebiet des
Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
Forschungsstätte für allgemeine Hygiene und
Gesundheitstechnik,
des Bundesgesundheitsamtes
zu Berlin-Dahlem

WA 10
0150

Herausgegeben
anlässlich des 60 jährigen Bestehens des Instituts

SCHRIFTENREIHE

DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902

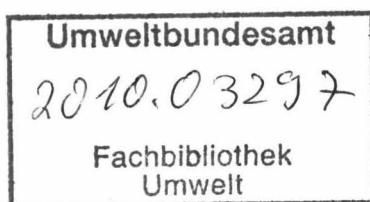
HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. E. TIEGS

Nr. 19

Abhandlungen

aus dem Arbeitsgebiet des
Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
Forschungsstätte für allgemeine Hygiene
und Gesundheitstechnik,
des Bundesgesundheitsamtes
zu Berlin-Dahlem

Herausgegeben
anlässlich des 60jährigen Bestehens des Instituts



GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1961

DS2028689

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten.

Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem

Printed in Germany

Druck: A. W. Hayn's Erben, Berlin West

Zum Geleit

Die vorliegende Sammlung von Arbeiten aus dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene wurde anlässlich des 60jährigen Bestehens des Instituts herausgegeben. Es wurde davon abgesehen, aus diesem Anlaß besondere Arbeiten anzufertigen. Vielmehr handelt es sich um Ergebnisse, die um diese Zeit im Zuge der laufenden Arbeit erzielt wurden und die ohnehin in dieser oder jener Form veröffentlicht worden wären.

Mit dieser Zusammenstellung soll der Fachwelt ein Einblick in den vielfältigen Aufgabenkreis des Instituts gegeben werden. Ein vollständiger Überblick über alle Arbeitsgebiete und gegenwärtigen Forschungsaufgaben war jedoch nicht beabsichtigt; er hätte auch den zur Verfügung stehenden Umfang des Heftes überschritten.

Zusammen mit der zum gleichen Zeitpunkt herausgegebenen Jubiläumschrift „60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene“, die den Weg des Instituts durch sechs Jahrzehnte und die Entwicklung seiner wissenschaftlichen Arbeit schildert, soll auch diese wissenschaftliche Festschrift ein Bild von der Stellung des Instituts in der Fachwissenschaft vermitteln.

Die Herausgabe dieser Festschrift wurde dadurch ermöglicht, daß der Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene die erforderlichen Mittel zur Verfügung stellte. Wieder einmal erwies sich der Verein als uneigennütziger, hilfsbereiter Förderer der wissenschaftlichen Arbeit des Instituts. Ihm gebührt dafür wärmster Dank.

Möge dieses Heft dazu beitragen, die traditionellen wissenschaftlichen und freundschaftlichen Verbindungen des Instituts mit der Fachwelt in Wissenschaft und Praxis zum Nutzen der gemeinsamen Aufgabe zu festigen!

Berlin-Dahlem, den 1. April 1961

E. NAUMANN

Inhaltsverzeichnis

NAUMANN, E., und TH. KEMPF: Kritische Betrachtung über die papierchromatographische Trennung und über die Bestimmungsmethoden der in der Wasser- aufbereitung gebräuchlichen kondensierten Phosphate. (Mit 3 Abbildungen)	1
GIEBLER, G.: Über die Aktivierung von Kieselsäure im Hinblick auf ihre Anwendung zur Wasserreinigung. (Mit 4 Abbildungen)	9
NAUMANN, E., und U. HÄSSELBARTH: Die Ermittlung der Aggressivität von Wässern. (Mit 3 Abbildungen)	19
NAUMANN, E., und L. SCHOLZ: Die Problematik der Analyse der Phenole im Vorfluter, Trink- und Abwasser	25
HÖSEL, G., W. LANGER und K. STELTER: Studien an einer modernen Freibadeanlage über Fragen der Wasserführung nach hygienischen Gesichtspunkten. (Mit 8 Abbildungen)	30
AURAND, K., K.-H. FRANKE und H. SCHMIER: Überwachung von Krankenhausabwässern auf ihren Gehalt an radioaktiven Stoffen. (Mit 7 Abbildungen) ..	53
MEINCK, F., und G. BRINGMANN: Über das Verhalten des Tetrapropylbenzolsulfonats bei der Abwasserreinigung. (Mit 4 Abbildungen)	68
ANTZE, H. H.: Erfahrungen bei der gesundheitlichen Überwachung eines Rieselfeldes. (Mit 5 Abbildungen)	82
MEINCK, F.: Abwässer der erdölchemischen Industrie. (Mit 6 Abbildungen)	94
LANGER, W.: Sicherungsmaßnahmen bei Müllstapelplätzen gegen eine Verunreinigung des Grundwassers. (Mit 5 Abbildungen)	113
LÜDEMANN, D., und H. NEUMANN: Über die Wirkung der neuzeitlichen Kontaktinsektizide auf die Tiere des Süßwassers. (Mit 2 Abbildungen)	131
BECKER, K.: Erfahrungen mit zehnjähriger Nagetierbekämpfung auf einem veterinär-medizinischen Institutsgelände. (Mit 5 Abbildungen)	139
HUNOLD, G. A.: Über die gesundheitliche Bedeutung einiger halogenierter Kohlenwasserstoffe und ihre Bestimmung in der Raumluft	151
ZINKERNAGEL, H.: Fluorgehalte in Apfelblättern als lufthygienischer Test in Anwohnerschutzfragen	160
LAHMANN, E.: Schwefeldioxydimmisionsmessungen in der Umgebung einer Erzsinteranlage. (Mit einer Abbildung)	166
KETTNER, H.: Staubrichtungszeiger zur Ortung von Staubquellen. (Mit 3 Abbildungen)	171

Kritische Betrachtung über die papierchromatographische Trennung und über die Bestimmungsmethoden der in der Wasseraufbereitung gebräuchlichen kondensierten Phosphate

Von

E. NAUMANN und TH. KEMPF

(Mit 3 Abbildungen im Text)

Die kondensierten Phosphate, auch kurz Polyphosphate genannt, finden auf dem Gebiet der Wassertechnologie und -chemie eine vielseitige Anwendung, die von Jahr zu Jahr zunimmt. Die Salze der kondensierten Phosphate, deren Entstehung man sich durch intermolekularen Wasseraustritt aus einer mehr oder weniger großen Zahl von Molekülen der Monophosphorsäure (Orthophosphorsäure) vorstellen kann, gehören zur Gruppe der polymeren anorganischen Verbindungen. Sie kommen in folgender Form vor:

1. als Metaphosphate mit ringförmigem Anion,
2. als Polyphosphate mit kettenförmigem Anion.

Zu den Polyphosphaten zählen auch die Verbindungen GRAHAMSches („Natriumhexametaphosphat“), MADRELLSches und KURROLLSches Salz mit sehr langen Anionenketten. Die kondensierten Phosphate gehören demnach zu einer Gruppe von Verbindungen, die untereinander chemisch sehr ähnlich sind und unter bestimmten Bedingungen wieder in Orthophosphat übergehen (hydrolyzieren).

Hieraus ergeben sich Folgerungen, die bei der analytischen Bearbeitung dieses weiten Gebietes zu berücksichtigen sind und daher auch gewisse Vorarbeiten erfordern, um das Verhalten der kondensierten Phosphate im Wasser einwandfrei untersuchen zu können.

In der Trinkwasseraufbereitung werden wegen der Genussfähigkeit und Bekömmlichkeit der Polyphosphate für den menschlichen Bedarf max. 10 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ (1) angewendet, meist aber weniger. Nach der Trinkwasseraufbereitungsverordnung vom 19. Dezember 1959 sind 5 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{l}$ (7,7 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$) als Höchstmenge zugelassen. Dies sind, analytisch gesehen, sehr geringe Konzentrationen, zumal oft Phosphatgemische vorliegen, die noch aufzutrennen sind.

Nach Prüfung der klassischen Analysenmethoden, wie Fällungs- und Titrationsverfahren, schien uns die Papierchromatographie als Trennungsmethode besonders geeignet, und zwar die aufsteigende Methode, wie sie von EBEL (2), THILO (3) u. a. (4) vor einigen Jahren entwickelt wurde. Die

Endgruppentitration nach SAMUELSON gestattet nur die Bestimmung der mittleren Kettenlängen. Es waren zunächst durch systematische Untersuchungen aus einer ganzen Reihe von Lauf- und Hydrolysemitteln die besten herauszufinden. Das erste Reagenz soll die Aufgabe erfüllen, reproduzierbare R_f -Werte zu liefern, wobei die einzelnen Zonen genügend Abstand voneinander haben müssen. Das zweite Reagenz soll eine möglichst vollständige Hydrolyse auf dem Papier und damit eine einwandfreie Anfärbbarkeit der einzelnen Zonen ergeben.

Außerdem war eine brauchbare Papiersorte zu finden, die eine mittlere Laufzeit besitzt. Hierzu eignete sich nach unseren Erfahrungen das Papier 2043 b gewaschen (Schleicher & Schüll). Ungewaschene Papiere zeigen nach dem Anfärben einen blauen Untergrund. Das keilförmige Zuschneiden der Chromatogrammstreifen am unteren Ende zur Verbesserung des Trenneffektes erwies sich für das Blindausschneiden nicht ohne weiteres als günstig, da hierdurch ringförmige Zonen entstanden, die das Ausschneiden erschweren.

Für die Versuche wurden folgende in der Praxis gebräuchliche Salze ausgewählt:

Name	Formel	% P_2O_5	pH	Löslichkeit bei 20 °C (g/100 g H_2O)
Dinatriumphosphat	$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	19,8	8,9	7,7
Di- oder Pyrophosphat	$Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$	31,9	10,3	5,5
Triphosphat	$Na_5P_3O_{10}$	57,6	9,7	15
GRAHAMSches Salz	$(NaPO_3)_x \cdot H_2O$	69,0	6,2	in jedem Verhältnis

Die pH-Werte wurden in 0,1%igen wässrigen Lösungen gemessen.

Von den kühlen aufbewahrten Stammlösungen, die 1 g PO_4^{3-} /l enthielten, wurden jeweils entsprechende Verdünnungen hergestellt. Mit Ausnahme des GRAHAMSchen Salzes gehören die Verbindungen zu den niedrigsten Gliedern der Polyphosphatreihe.

Die Substanzen werden mit einer Mikropipette von 0,02 ml (constrict pipet) in möglichst gleichmäßigen Strichen auf das Papier aufgetragen. Als Gefäße bewährten sich die Chromatoboxen aus Kunststoff (Fa. Hartnack), in denen die Streifen (etwa 400×40 mm) in aufgerollter Form mit einer Kunststoffeinlage als Trennschicht und das Laufmittel sich befanden. Am geeignetsten lässt man die Chromatogramme über Nacht etwa 15 Stunden bei möglichst geringer Temperatur laufen, um eine Hydrolyse weitgehend zu vermeiden. Die kleinen Gefäße sind auch im Kühlschrank (etwa 8 °C) bequem unterzubringen. Nach Wegtrocknen des Laufmittels werden die Chromatogramme mit einem salpetersauren Ammonmolybdatreagenz besprüht (Entwicklung) und warm nachbehandelt, wodurch die Hydrolyse der kondensierten Phosphate zu Orthophosphat bewirkt wird. Durch anschließendes Behandeln mit einem Reduktionsmittel, z. B. Metol (p-Methyl-aminophenol) oder Schwefelwasserstoff, werden die getrennten Verbindungen durch Bildung von Molybdänblau sichtbar. Wir benutzten mit gutem Erfolg die Methode nach WAHLER (private Mitteilung), die zur Reduktion eine $SnCl_2$ -Lösung verwendet, durch die das Chromatogramm kurz durchgezogen wird. Die ermittelten R_f -Werte stimmten mit den in der Literatur gefundenen gut überein.

Abbildung 1 zeigt drei mit verschiedenen Laufmitteln erzielte Chromatogramme. Bei Chromatogramm Nr. 1, das nur 4 Stunden lief, liegen die Zonen noch verhältnismäßig dicht beieinander. Es wurden $10 \mu\text{g}/20 \mu\text{l}$ (500 mg/l) je Phosphat aufgetragen. Die Chromatogramme Nr. 2 und 3 zeigen nach einer Laufzeit von etwa 15 Stunden eine bessere Trennwirkung. Die aufgetragene Menge betrug $5 \mu\text{g}/20 \mu\text{l}$ (250 mg/l) je Phosphat. Während in allen

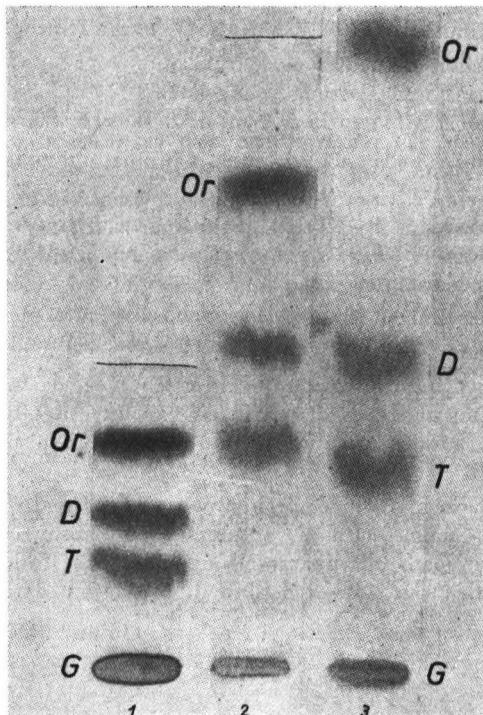


Abb. 1. Chromatogramme von Phosphatgemischen mit verschiedenen Laufmitteln.

Fällen das GRAHAMSche Salz als langketiges Polyphosphat am Startpunkt bleibt, wandern die anderen Substanzen entsprechend ihrer Kettenlänge, d. h. in der Reihenfolge Tri-, Di- und Orthophosphat, das die längste Laufstrecke aufweist. In der Abbildung 2 sind die entsprechenden Extinktions- und Integrationskurven aufgezeichnet. Sie wurden mit dem „Analytrol“ (Spalt 1,5 mm, Filter $650 \mu\text{m}$ und Cum B 2) aufgenommen. Aus ihnen ist ersichtlich, daß die Hydrolyse der Polyphosphate — im Vergleich zum Orthophosphat — unvollständig und auch ein störender Untergrund vorhanden ist. Es folgen die näheren Angaben über die Herstellung der Chromatogramme.

Papier 2043 b gewaschen.

Laufmittel:

1. i-Propanol-Trichloressigsäure (20%ig)- H_2O -Ammoniak (70 : 20 : 10 : 0,3),
2. i-Propanol- H_2O -Trichloressigsäure (20%ig)-Ammoniak (70 : 10 : 20 : 0,3),
3. Dioxan-i-Propanol- H_2O -Trichloressigsäure (20 g + 5,5 ml Ammoniak d = 0,918 mit dest. Wasser zu 100 ml)-Essigsäure (2 ml 96%ig + 8 ml H_2O) (30 : 26,25 : 13,75 : 15,6 : 3).

Hydrolyse: Nach dem Sprühen mit Reagenz nach PFRENGLE:

- 20 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 160 ml H_2O + 60 ml konz. HNO_3 ,
- 60 g Molybdat in 160 ml H_2O lösen, in a) eingießen, 4 Stunden im Trockenschrank bei 85 bis 90 °C trocknen.

Anfärbung (Privatmitteilung Dr. WAHLER):

1. Stufe: 10 Minuten in 300 ml 6 n H_2SO_4 waschen;
2. Stufe: 2 Minuten in 300 ml 6 n H_2SO_4 nachwaschen;
3. Stufe: 3 Minuten in 300 ml 6 n H_2SO_4 + 1 ml SnCl_2 -Lösung anfärbeln (SnCl_2 -Lösung = 3 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + 5 ml konz. HCl);
4. Stufe: genau 5 Minuten in 300 ml dest. Wasser wässern.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, Chromatogramme quantitativ auszuwerten.

1. Nach den ermittelten R_f -Werten die einzelnen Zonen blind ausschneiden, die Papierstücke im Tiegel veraschen und nach Lösen des Rückstandes photometrisch bestimmen.
2. Entwickeln der Zonen auf dem Papier und direkte photometrische Auswertung mit dem Extinktions- und Integralschreiber.

Wir entschieden uns zunächst für den ersten Weg, da wegen der mangelhaften Farbstabilität und auch der geringen Farbintensität bei den vorliegenden kleinen Phosphatkonzentrationen sich größere Schwierigkeiten erwarten ließen.

Bei den Versuchen, nach dem ersten Weg zum Ziel zu kommen, stellten wir fest, daß der Summe nach die aufgetragenen Phosphate wiedergefunden wurden, jedoch der Orthophosphatanteil auf Kosten der anderen Verbindungen größer geworden war. Dieser Befund ist ein Beweis dafür, daß durch die

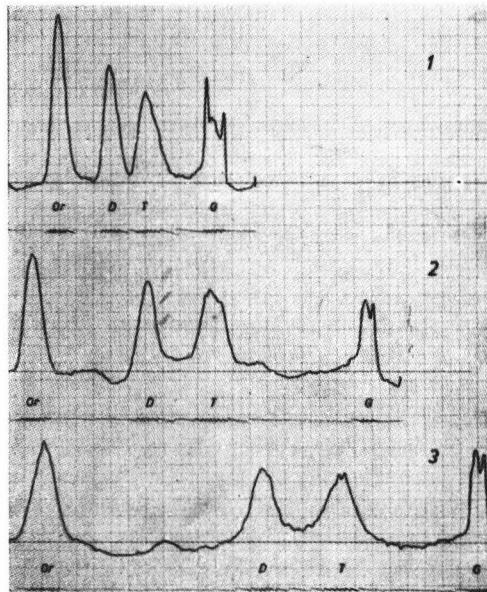


Abb. 2. Extinktions- und Integrationskurven der Chromatogramme in Abbildung 1.

sauren Laufmittel bereits eine Teilhydrolyse während des Chromatographierens stattgefunden hat, so daß eine exakte Bestimmung, besonders auch in diesen Konzentrationsbereichen, sehr erschwert, wenn nicht unmöglich wird. Eine Veraschung nach der eleganten Methode von SCHÖNIGER bewährte sich wegen der beobachteten Phosphatverluste, die am glühenden Platindraht eintraten, nicht. Neuerdings wird statt dessen ein Halter aus Pyrexglas empfohlen (5). Außerdem ist zu bedenken, daß grundsätzlich der Umrechnungsfaktor (rund 1000) bei der papierchromatographischen Trennung verhältnismäßig groß ist, so daß sich geringe Fehler der Auftrennung bei der kolorimetrischen Bestimmung sehr bemerkbar machen.

Der zweite, wesentlich kürzere Weg der quantitativen Direktauswertung der Chromatogrammstreifen, bei dem die Intensität der Molybdänblauanfärbung photometrisch gemessen wird, war nicht gangbar. Trotz längerer Behandlung der Streifen mit salpetersauren Dämpfen war höchstens eine 70- bis 80%ige Hydrolyse, wie schon Tüpfelversuche zeigten, zu erreichen, wobei noch die Hydrolyse durch Nachbehandlung der besprühten Papiere in wasserdampfgesättigter Atmosphäre im Trockenschrank bei etwa 90 °C verbessert werden konnte. Von den Mineralsäuren eignete sich die Salpetersäure am besten, da hierbei das Papier noch verhältnismäßig schonend behandelt und nicht so stark brüchig wurde wie bei der Verwendung von Überchlorsäure. Auch die Untergrundfärbung sei in diesem Zusammenhang genannt, die sich bei der exakten quantitativen Auswertung auf dem Papier sehr störend bemerkbar macht. PFRENGLE (6) bewertet die Möglichkeit der Direktauswertung ebenfalls sehr zurückhaltend.

Es stellte sich weiter heraus, daß eine Anreicherung der Polyphosphate nicht zu umgehen war, um in einen brauchbaren Konzentrationsbereich zu kommen. Das übliche Verfahren des Eindampfens schied von vornherein aus, da eine hydrolytische Spaltung eintreten konnte. Dagegen erwies sich das Einengen mit einem Vakuumrotationsverdampfer als sehr geeignet, weil unter diesen Bedingungen (einstufige Gasballastpumpe und rotierender Kolben) ein schonendes Eindampfen der Probe bei Raumtemperatur möglich war. Vorher läßt man noch die Probe über einen Kationenaustauscher (Permutit RS, Lewatit S 100 u. a.) laufen, um die beim Einengen ausfallenden Eisen- und Kalksalze, die zu Phosphatverlusten führen und bei der photometrischen Bestimmung stören, zu entfernen. Eine noch schonendere Anreicherung ist durch die Gefriervakuumtrocknung möglich, wobei die wässrige Lösung eingefroren wird und unter Vakuum in mehreren Stunden wegsublimiert (7). Danach wird mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Jedoch war es nicht möglich, durch Ausschütteln mit verschiedenen praktisch wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln eine weitgehende Anreicherung in der organischen Phase zu erreichen (8).

Nach bisher vorliegenden Untersuchungen ließ sich mindestens eine zehnfache Anreicherung mit dem Vakuumrotationsverdampfer in etwa 2 Stunden erreichen. Rechnet man noch mit einem dreimaligen Auftragen der Probe auf das Papier, so ergibt sich der Anreicherungsfaktor 30, wodurch man einen Konzentrationsbereich erzielt, in dem noch eine deutliche Anfärbung möglich ist (etwa 200 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$).

Die Trennung der Polyphosphate im Chromatogramm in solchen Konzentrationen ist jedoch nach unseren Feststellungen nicht sehr scharf, d. h. die Zonen sind leicht verwaschen. Daher ist die quantitative Auswertung — ab-

gesehen von den vorher beschriebenen Schwierigkeiten — mit einem größeren Fehler behaftet. Nach Literaturangaben aber beginnt der günstige Arbeitsbereich bei etwa 1 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ je Phosphat. KARL-KROUPA (9) spricht von einer halbquantitativen Bestimmungsmethode. Dieser Ausdruck scheint uns nicht sehr glücklich gewählt. An Hand von Leitchromatogrammen mit bestimmten Phosphatgehalten lässt sich nur die Konzentration der Probe abschätzen.

Es wurden noch orientierende Versuche durchgeführt, die Phosphatgemische mittels Papierelektrophorese (10, 11) in kürzerer Zeit und noch günstiger aufzutrennen. Hierbei war einmal die Trennwirkung in Abhängigkeit vom Puffer und pH-Wert, aber auch von der angelegten Spannung und der Laufzeit zu untersuchen. Für die Versuche wurde eine Elektrophoresekammer nach GRASSMAN benutzt. Bei Verwendung eines Boratpuffers (pH 10) und einer Spannung von 450 V war der Trenneffekt bei weitem nicht so gut wie bei der Papierchromatographie; auch ein Glykokollpuffer (pH 10) zeigte nur eine ähnliche Trennwirkung. Die Erwärmung war in beiden Fällen nicht so erheblich. Die einzelnen Verbindungen lagen nach einer Laufzeit von etwa 4 Stunden noch sehr dicht beieinander, wenn auch in abgezeichneten schmalen Zonen. Die Reihenfolge der Phosphate, an Hand der Laufstrecke gemessen, war je nach pH-Wert des Puffers verschieden. Eine Verbesserung der Trennwirkung durch Zugabe von 1,2 Propylenglykol wurde nicht beobachtet.

Nachdem nun die Problematik der Auf trennung der Polyphosphate behandelt worden ist, soll nun auf die Phosphat-Bestimmungsmethoden eingegangen werden.

Obwohl die Literatur (12) über die Phosphatnachweise sehr umfangreich ist und ständig um neue Analysenvorschriften vermehrt wird, eignen sich längst nicht alle Methoden in gleicher Weise für die Bestimmung geringer Phosphatgehalte in Wässern und Abwässern. Es waren daher die älteren und neueren Phosphatbestimmungen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, u. a. auf die Störanfälligkeit gegen Fremdionen, die bei Abwässern eine Rolle spielen können. Es wurden fünf kolorimetrische Verfahren, die im Vergleich zu anderen Methoden am empfindlichsten sind (13), untersucht.

Mit Ausnahme des Vanadat-Molybdat-Verfahrens beruhen die Methoden auf der Molybdänblaubildung, deren Reaktionsmechanismus gut erforscht ist. Bei der analytischen Anwendung dieser sehr empfindlichen Nachweisreaktion treten aber mancherlei Störungen auf, die von der Art der Reduktion, dem pH-Wert und anderen Faktoren abhängen, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann.

Die Methode nach SPLITTERGERBER (14), Reduktion mit Zinnober, stellt die empfindlichste Nachweismethode dar, ist jedoch auch sehr störanfällig. Die Reaktion lässt sich verhältnismäßig schnell und einfach durchführen, doch geht die Farbintensität sehr schnell zurück (720 μm Elko II), so daß bei langen Versuchsreihen eine schnelle Messung erforderlich ist, sofern nicht ein Photometer mit Schnellmeßeinrichtung zur Verfügung steht. Der Anwendungsbereich geht von 0,05 bis 3 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$.

Die Methode nach ZIMMERMANN (15), Reduktion mit Metol, ist in der Handhabung weniger vorteilhaft, da mehrere Reagenzlösungen, die zum Teil nach kurzer Zeit (etwa 10 Tagen) verderben, benötigt werden. Vor Zugabe der Reagenzien in bestimmter Reihenfolge muß möglichst genau gegen Phenolphthalein neutralisiert und mindestens 30 Minuten bis zur vollen Farbausbil-

dung gewartet werden. Hält man diese Bedingungen ein, so sind die Werte mit ausreichender Nachweisempfindlichkeit gut zu reproduzieren. Anwendungsbereich 0,1 bis 30 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$.

Die Benutzung der **A s c o r b i n s ä u r e** nach FOGG und WILKINSON (17) als Reduktionsmittel für die Molybdänblaubildung bringt keine wesentlichen Vorteile gegenüber den bisherigen Verfahren. Lediglich braucht man das Reduktionsmittel nicht anzusetzen, da es gleich in fester Form verwendet werden kann. Anwendungsbereich 0,5 bis 16 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$.

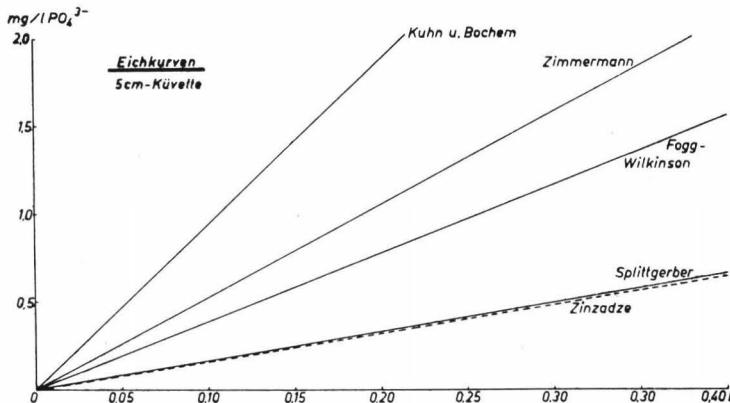


Abb. 3. Empfindlichkeit verschiedener Phosphatnachweise.

Interessant dagegen ist der Gedanke von ZINZADZE (18), der zur Reduktion **M o l y b d ä n p u l v e r** verwendet, um frei von Störeffekten durch andere Reagenzienbeimengungen zu sein, und dessen Methode in der Nachweisempfindlichkeit etwa gleich der von **SPLITTERGERBER** (vgl. Abb. 3, bezogen auf gleiche Schichtdicke von 5 cm) ist. Der Anwendungsbereich ist etwa von der gleichen Größenordnung wie bei der Methode nach FOGG und WILKINSON. Die beiden letzten Bestimmungsverfahren erfordern allerdings zur vollen Farbentwicklung ein Erhitzen der Proben und scheiden daher für das Differenzverfahren aus, da sich eine teilweise Hydrolyse der kondensierten Phosphate hierbei nicht vermeiden läßt.

Das **V a n a d a t - M o l y b d a t - V e r f a h r e n** nach KUHN und BOCHEM (16) besitzt zwar nicht die Nachweisempfindlichkeit wie die vorstehenden Methoden, man kann es aber durch Ausschütteln des gebildeten gelben Vanado-Phospho-Ammoniummolybdates verfeinern, wie eigene Versuche zeigten. Das Reagenz ist sehr stabil, und die Farbe, die sich schon nach kurzer Zeit entwickelt, ist etwa 45 Minuten beständig, so daß sich auch längere Versuchsreihen bequem ausmessen lassen (Hg-Lampe mit Hg-Filter 405 m μ). Anwendungsbereich 0,15 bis 4,5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$.

Wir entschieden uns daher nach Berücksichtigung aller Gesichtspunkte für die Methode nach ZIMMERMANN, die in ähnlicher Form auch in der 10. Auflage der amerikanischen Standard Methods vorgeschlagen wird.

Nach Klärung dieser Frage war die **D i f f e r e n t i a l a n a l y s e** der einzelnen Phosphate zu untersuchen; denn oft werden in der Praxis Polyphosphatgemische angewendet. Das Differenzverfahren, das auf seine Brauchbarkeit geprüft wurde, gestattet es, Orthophosphat und hydrolysierbares Polyphosphat

getrennt zu erfassen. Die Methode beruht darauf, daß einerseit die Hydrolyse der Polyphosphate bei Zimmertemperatur langsam genug vor sich geht, andererseits in saurem Medium und in der Hitze quantitativ durchführbar ist. Aus eigenen Versuchen geht hervor, daß erst nach einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Hydrolyse der verwendeten Polyphosphate vollständig ist. Diese Methode ergibt die Summe der Polyphosphate, sagt allerdings nichts darüber aus, um welche Verbindungen es sich im einzelnen handelt; jedoch ist ein Anhalt für die anschließenden Anreicherungs- und Trennungsverfahren der Polyphosphatgemische gegeben.

Obwohl hauptsächlich die Papierchromatographie erst das weite Gebiet der Polyphosphate erschlossen hat, ist die Auf trennung und quantitative Bestimmung der Polyphosphate noch diffizil, insbesondere in den Konzentrationsbereichen, wie sie in der Wassertechnologie eine Rolle spielen. Eine sichere analytische Handhabung dieser Verbindungen ist aber unbedingte Voraussetzung zur näheren Erforschung dieses interessanten Gebietes; denn über die genaue Wirkungsweise der kondensierten Phosphate in der Trink- und Brauchwasseraufbereitung, bei der Stabilisierung von Eisen-, Manganverbindungen und Härtebildnern, bestehen noch mancherlei widersprechende Meinungen (19), die der Aufklärung bedürfen.

Schrifttum

1. HÖFER, P., Symposion 1957 in Mainz, Springer-Verlag 1958.
2. EBEL, J. P., Bull.-soc. chim. France 10 (1953), 991.
3. GRUNZE, H., und E. THILO, Akademie-Verlag Berlin 1954.
4. HETTLER, H., Journal of Chromatography 1 (1958), 389.
5. EDER, K., Mikrochimica Acta 1960, 471.
6. PFRENGLE, O., Fette — Seifen — Anstrichmittel 62 (1960), 5, 433.
7. WATZKE, E., Die Naturwissenschaften 43 (1956), 4, 83.
8. SANSONI, B., Z. für angew. Chemie 66 (1954), 595.
9. KARL-KROUPA, E., Anal. Chem. 28 (1956), 1091.
10. SANSONI, B., und R. KLEMENT, Angew. Chemie 65 (1953), 422.
11. WUNDERLY, CH., Die Papierelektrophorese. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau u. Frankfurt (Main) 1959.
12. FRESENIUS, W., und G. JANDER, Handbuch der analyt. Chemie, Band Phosphor. Springer-Verlag 1953.
13. SCHLEICHER, A., und J. BOCHEM, Z. f. anal. Chemie 136 (1952), 4.
14. SPLITTERGERBER, H., Mitt. Ver.-Großkesselbes. 22 (1929), 36.
15. ZIMMERMANN, M., Wissenschaftl. Verlagsges. mbH, Stuttgart 1954.
16. KUHN, W., und J. BOCHEM, VGB 1959, H. 60, 238.
17. FOGG, D. N., und N. T. WILKINSON, Analyst 83 (1958), 406.
18. ZINZADZE, SCH., Z. Pflanzenernährg. — Düng. — u. Bodenkunde, A 16, 129 (1930).
19. HOLLUTA, J., „Vom Wasser“ XIX (1952), 265.

Über die Aktivierung von Kieselsäure im Hinblick auf ihre Anwendung zur Wasserreinigung

Von

G. GIEBLER

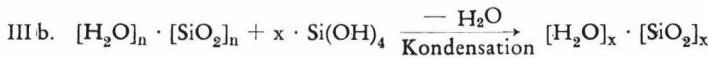
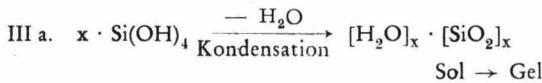
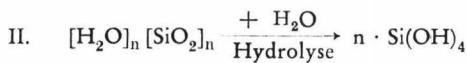
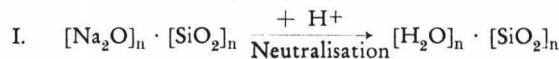
(Mit 4 Abbildungen im Text)

Aktivierte Kieselsäure ist eine höhermolekulare Verbindung der Summenformel $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$, in der analog der Chemie des Kohlenstoffs eine mehr oder minder große Zahl von Siliciumatomen zu verschiedenen großen Molekülketten miteinander verbunden ist. Sie ist ihrer chemischen Zusammensetzung nach ein Polymeres der Metakieselsäure, H_2SiO_3 oder $(\text{SiO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ und besitzt wegen der Umwandelbarkeit des löslichen über den kolloidallöslichen in den kolloidalfesten Zustand — und umgekehrt — in der belebten und unbelebten Natur wie auch in der Technik große Bedeutung. Wasserlösliche Kieselsäure findet sich überall auf der Erde; sie stellt die Transportform dieser Verbindung dar. Als Kolloid und festes Gel dient sie zum Aufbau von Zellgerüstsubstanzen, z. B. der Gräser, der Diatomeen, wie auch zur Bildung von Gesteinen. In der Technik hat sie vielfältige Anwendung, z. B. zur Herstellung von Wasserzementen, mineralischen Kitten, als Farbträger und Adsorbens, gefunden. Die Wasserreinigungspraxis nutzt sie seit langem wegen der ihr eigenen kolloidchemischen und kolloidelektrischen Eigenschaften zur Unterstützung der Flockung gelöster und kolloidaler Wasserinhaltsstoffe. Nachdem GRAHAM bereits im Jahre 1884 aktivierte Kieselsäure herstellte und ihre Sol- und Gelform kannte, nahmen im gleichen Jahr und in den folgenden Jahren verschiedene Amerikaner Patente auf Anwendung aktivierter Kieselsäure zur Wasserreinigung. Die erste größere erfolgreiche Anwendung erfuhr sie jedoch erst 1936 durch BAYLIS (1) in Chicago und unabhängig von ihm durch GRAF und SCHWORM (2) in St. Louis.

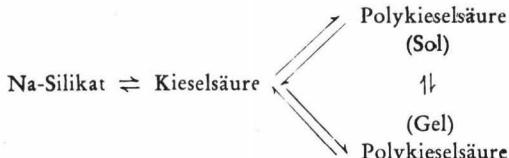
Obwohl Herstellung und Anwendung aktivierter Kieselsäure als Flockungsmittel im großen und ganzen bekannt sind, ist ihr Verhalten in den einzelnen Stadien ihrer Herstellung und bei ihrer Verwendung nicht in allen Einzelheiten geklärt. Die folgenden Ausführungen und Untersuchungsergebnisse sollen deshalb dazu dienen, den Einblick in die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge der Aktivierung zu vertiefen, die in der Wasserreinigungspraxis störende Unsicherheit ihrer Handhabung zu beseitigen und die Bedingungen ihrer zweckmäßigen und wirtschaftlichen Anwendung zur Flockung genauer bestimmen zu können.

Die zur Wasserreinigung verwendete aktivierte Kieselsäure stellt eine der vorher gegebenen Summenformel ähnliche Verbindung dar; sie besteht jedoch nicht aus vollkommen reiner Kieselsäure, sondern enthält noch teilweise Alkali gebunden. Für ihre Aktivierung wird nach theoretischen Ausführungen

u. a. von WEYL und HAUSER (3), ILER (4), SCHWARZ (5) und GREENBERG (6) folgender Mechanismus angenommen:



Die als Ausgangslösung dienende Alkali-Meta- oder Di-silikat-Lösung (Wasserglaslösung) wird teilweise oder ganz neutralisiert (I). Die entstandenen niederen Polykieselsäuren sollen sich durch Hydrolyse intermediär zu Orthokieselsäure dissoziieren (II) und diese dann allein (III a) oder in Reaktion mit niederen Polykieselsäuren (III b) unter Wasseraustritt zu höherpolymeren Kieselsäuren, den kolloidalen Solen, bis schließlich zum festen Gel kondensieren. Sämtliche Reaktionen sind unter geeigneten Bedingungen mehr oder minder umkehrbar:



In dieser Reversibilität liegt die große Bedeutung der Kieselsäure für Natur und Technik begründet.

Mit dem Übergang wasserlöslicher Kieselsäure oder ihrer Salze in polymere Verbindungen ändern sich charakteristische chemische und physikalische Eigenschaften. Augenscheinlich wahrnehmbar sind die anfänglich zu beobachtende Opaleszenz, die sich zur vollkommenen Trübung der Lösung verstärkt, und ihre zunehmende Viskosität, die schließlich zur Gallerte führt. Parallel hierzu, aber grob sinnlich nicht wahrnehmbar, lagern sich die Moleküle zu Ketten oder vernetzten Ketten, sogenannten Mizellen, zusammen und nehmen in den Gelen schließlich sogar kristalline Struktur an. Diese während des Aktivierungsvorganges fortlaufenden Veränderungen der Kieselsäure, insbesondere die Zunahme ihrer Molekülgroße, sind bei der Herstellung aktivierter Kieselsäure und bei ihrer Verwendung als Flockungshilfsmittel sehr zu beachten. Denn nur in einem begrenzten Reifestadium befindliche, noch kolloidal gelöste Polykieselsäuren, also Sole bestimmter Molekülgroßen, sind für die Flockung wirksam. Zu niedrig wie zu hoch aktivierte Kieselsäuren zeigen keinen Effekt. Aus diesem Grunde sind bei der Aktivierung außer der sie einleitenden Neutralisation die dritte Reaktionsstufe, die Reifung oder Alterung der Kieselsäure und — zur Unterbrechung der weiteren Reifung — die Stabilisierung des die Flockung begünstigenden Reifezustandes von entscheidender Bedeutung.

Aktivierung und Reifung im engeren, die Wasserreinigung betreffenden Sinn bedeutet hier die Überführung wasserlöslicher Kieselsäure oder ihrer Salze in einen Polymerisationsbereich, in dem die gebildeten Kieselsäuresole die Flockung löslicher und kolloidalen Wasserinhaltsstoffe unterstützen.

Zur Herstellung aktivierter Kieselsäure wird in der Wasserreinigungspraxis vielfach nach der von BAYLIS (1) gegebenen Anweisung käuflische alkalische Wasserglaslösung, die rund 26 % SiO_2 enthält, auf 1,5 % SiO_2 verdünnt, allgemein mit Protonen abgebenden Chemikalien, z. B. verdünnten Säuren bis nahe gegen pH 7, neutralisiert. Dieses Reaktionsgemisch bleibt bis zur Reifung eine gewisse Zeit lang stehen und wird dann zur Unterbrechung der Reifung auf einen SiO_2 -Gehalt von 0,2 bis 1 % weiter verdünnt.

Diese Lösung darf bis zu ihrer Verwendung als Flockungshilfsmittel nicht gelieren.

Die Aktivierungslösung wird, da sich ihre Eigenschaften laufend ändern, zu ihrer sichereren Handhabung und zur besseren Steuerung der Reaktion im allgemeinen diskontinuierlich hergestellt; d. h., man bemisst die Menge des Ansatzes derart, daß er in seiner Gesamtheit für die Flockung noch wirksam bleibt. Während seines portionsweisen Verbrauchs wird eine zweite Aktivierungslösung angesetzt.

Die kontinuierliche Herstellung aktivierter Kieselsäure beschreiben u. a. ANDREWS (7), GRIFFIN (8), WHITLOCK (9), LANGWORTHY (10). Diese Arbeitsweise sieht ebenfalls die Mischung verdünnter Silikat- mit verdünnten Säurelösungen vor, sie erfolgt hier aber nicht ansatzweise, sondern laufend. Die für die Reifung der Aktivierungslösung erforderliche Zeit wird beim Durchfluß durch entsprechend berechnetes Behälter- oder Rohrleitungsvolumina zur Verfügung gestellt. Nach Erreichen des für die Flockung jeweils erprobten Reifegrades soll die Lösung wie bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise vor ihrer laufenden Einspeisung in den Flockungsbehälter fast durchweg verdünnt werden. Die kontinuierlichen Herstellungsverfahren benötigen zwar gegenüber den diskontinuierlichen geringeren Behälterraum, enthalten aber wegen der fortschreitenden Veränderung der Aktivierungslösung, insbesondere da hierbei kürzere Reifezeiten gewählt werden, eine größere Unsicherheit in der ohnehin etwas diffizilen Herstellung und Handhabung aktivierter Kieselsäure.

Allgemein müssen die im Wasserwerksbetrieb sehr störenden Verstopfungen der Rohrleitungen, die infolge Gelieren der Aktivierungslösung auftreten können, vermieden werden. Ebenso müssen Nachreaktionen auf nachgeschalteten Filtern, die infolg nicht genügend gereifter Kieselsäure ablaufen und zu zusätzlicher Filterbelastung führen können, ausgeschaltet werden.

Bemerkenswerterweise kann man aktivierte Kieselsäure auch aus saurem Milieu bei Annäherung an den Neutralpunkt erhalten.

Wird aus bestimmten Gründen die Anwendung einer schwach sauren statt, wie bisher beschrieben, einer schwach alkalischen Aktivierungslösung gefordert, so läßt man zu ihrer Herstellung eine Wasserglaslösung schnell in einen großen Säureüberschuß einfließen und stumpft nun das noch stark saure Milieu allmählich ab.

Darüber hinaus kann aktivierte Kieselsäure durch Dialyse oder durch Basenaustausch wässriger Alkalisilikatlösungen, also im Prinzip durch Entfernung der Alkaliionen und ihren Ersatz durch Protonen, erzeugt werden. Die nach dem letztgenannten Verfahren gewonnenen Lösungen sollen nach BLACK (11) jedoch nur geringe oder keine die Flockung begünstigenden Eigenschaften besitzen.

Grundsätzlich können zur Aktivierung von Alkalisilikatlösungen sämtliche die Alkalität der Ausgangssubstanz bindenden, frei bewegliche Protonen

enthaltenden Agenzien, wie Säuren, oder andere, wie Salze, Kohlensäure- oder Chlorgas, die durch Hydrolyse Protonen abspalten, genutzt werden.

Diese Substanzen müssen stärker dissoziiert sein als die Meta- oder Dikieselsäuren der ersten Reaktionsstufe (siehe Seite 10). Ihre Wirkung auf die Aktivierung dieser Silikate ist auf Grund ihrer unterschiedlichen Dissoziation oder „Säurestärke“ ebenfalls sehr unterschiedlich. Nach Zusatz einer bestimmten Menge Alkalität bindender Protonen, die für den Anlauf der Aktivierung oder der Polymerisation erforderlich ist, besitzt die Lösung bei Verwendung stark dissoziierender Säuren naturgemäß eine höhere Wasserstoffionenkonzentration, also ein niederes pH, als bei Anwendung schwächer dissoziierender Substanzen.

Diese Feststellungen traf HAY (12), der mit Ammoniumsulfatlösungen aktivierte und Salze wie Natriumbikarbonat-, Aluminiumsulfat- und andere Metallsalzlösungen sowie auch Kohlensäure und Chlor zur Herstellung aktivierter Kieselsäure vorschlug.

Andererseits beobachteten HOLZAPFEL und SCHRIEVER (13) jeweils eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung

1. homologer Säuren in der Reihenfolge Salzsäure, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure und
2. der Sauerstoffsäuren in der Reihenfolge Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure.

Auch diese Erscheinung kann mit der in jeder Reihe zunehmenden Dissoziation der angewendeten Substanz erklärt werden.

Man kann also aktivierte Kieselsäure außer, wie bisher erwähnt, aus schwach alkalischen und schwach sauren Lösungen auch aus stärker alkalischen Silikatlösungen herstellen. Die von HAY vorgeschlagenen Aktivierungsmittel sind inzwischen namentlich in USA mehr oder minder in Gebrauch; von diesen sollen insbesondere die Kohlensäure (7) wegen ihrer billigen Gewinnung aus Verbrennungsgasen und das Chlor (14) wegen seiner gleichzeitigen Verwendung als Desinfizienz wirtschaftliche Vorteile bieten. In Deutschland wird überwiegend Schwefelsäure verwendet.

Die Methoden zur Beobachtung des Aktivierungsvorgangs dürfen den Ablauf der Reaktion nicht beeinflussen. Deshalb darf nach Vorstehendem die Aktivierungslösung bei ihrer Untersuchung weder eine Verdünnung noch eine pH-Wert-Änderung erfahren. Daher wird der chemisch-analytische Nachweis z. B. sich vermindernder wasserlöslicher Kieselsäure zunächst ausgeschlossen. Außerdem muß in Anbetracht der ständigen Veränderung der Aktivierungslösung die zu wählende Methode eine schnelle Anzeige gewähren. Demnach stehen zur Beobachtung der sich ändernden Eigenschaften vorderhand einige physikalische Methoden zur Verfügung. So dienen Messungen der Lichtextinktion und -streuung (Tyndall-Effekt) zur Erfassung der während der Reifung zunehmenden Trübung.

Bei Verwertung der Lichtextinktion wird vorausgesetzt, daß die Lichtschwächung im wesentlichen infolge der durch die Teilchen erfolgten Absorption hervorgerufen wird und daß der Anteil der Lichtstreuung klein und zu vernachlässigen ist. Wegen dieser Einschränkung ist an sich die direkte Messung des Streulichts die gegebene, jedoch gelten beide Messungen als Kriterium für die Reifung und wurden auch bei unseren Untersuchungen gelegentlich nebeneinander verwendet.

Auf Abbildung 1 sind Extinktion und Trübung zum Vergleich nebeneinander eingezeichnet. Beide geben den Aktivierungsvorgang in annähernd gleicher Weise wieder. Die Trübung ist empfindlicher und für die Beobachtung des Anfangsstadiums der Reifung von Vorteil. Beide Messungen gestatten eine schnelle Ablesung.

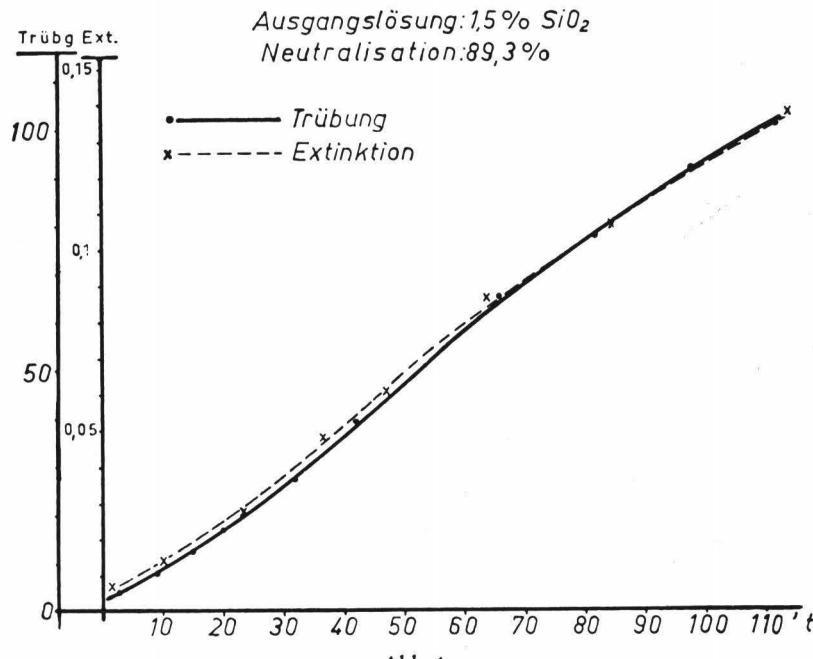


Abb. 1.

Die insbesondere gegen Ende der Reifung grob wahrnehmbare Zunahme der Viskosität sowie die Messung des spezifischen Gewichts ergeben namentlich in dem die Wasserreinigung interessierenden Reifebereich nach bisherigen Ermittlungen zu geringfügige Veränderungen der Meßwerte.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts könnte nur mit langsam reifender Kieselsäurelösung, die des osmotischen Drucks gegebenenfalls nach der schnell messenden Kompensationsmethode nach DUMANSKI (18) durchgeführt werden. Es ist jedoch zweifelhaft, ob neben den in der Aktivierungslösung anwesenden Ionen (Alkali und Säurerest), die die Meßwerte im wesentlichen bestimmen, ein Einfluß des wachsenden Kieselsäuremoleküls auf die Messungen erkennbar sein wird.

Neben den erwähnten physikalischen Methoden entwickelte sich in der Wasserreinigungspraxis die Beobachtung der Flockungswirkung selbst zu einem Kriterium für die Aktivierung der Kieselsäure. Diese Untersuchungen werden in USA in sogenannten Jar-Tests (Gläser-Tests) durchgeführt, wie sie LANGELIER und LUDWIG (15), BLACK (16) und in verbesserter Weise COHEN (17) beschreiben. Die Flockung wird in Glasgefäßen bei gleichzeitigem Rühren vorgenommen, und die Beobachtung des ersten Auftretens von Flocken, ihre Größe, die Resttrübung und das Absetzen der Flocken werden zur Beurteilung herangezogen. Bei unseren Untersuchungen, die wir in 1-Liter-Bechergläsern mit eingesetzten Rührern durchführten, be-

urteilten wir die Größe und das Absetzen der Flocken einer Untersuchungslösung durch Vergleich der Flocken von Testlösungen, die steigende Mengen (Intervall: 1 mg/l oder 0,5 mg/l SiO_2) einer bekannten (1,5 % SiO_2 enthaltenden, auf 0,2 % SiO_2 verdünnten) und jeweils frisch gereiften Kieselsäurelösung enthielten. Das Flockungsergebnis der zu untersuchenden Lösung drückten wir in der zugegebenen Menge der Kieselsäurevergleichslösung (mg/l SiO_2) aus, die die gleiche Flockung zeigte. Zum Beispiel besaß die in Abbildung 2 im fünften Glas von rechts befindliche Untersuchungslösung die gleiche Flockung wie die Testlösung des zweiten Glases.

Die Ergebnisse sind reproduzierbar und wurden jeweils durch Beobachtung des Absetzens bestätigt. Allerdings müssen die Versuchsbedingungen genau gleich gehalten werden, z. B. die Art und Weise der Chemikalienzugabe, die Rührgeschwindigkeit, die Rührhöhe über dem Boden; selbst die Drehrichtung der Rührer hatte einen Einfluß, da Flüssigkeit und Flocken jeweils in unterschiedlicher Weise bewegt wurden.

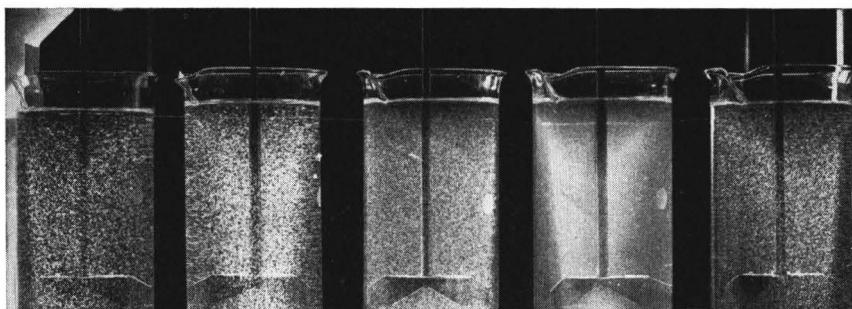


Abb. 2. Vergleichsreihe nach 20 Minuten Rühren aufgenommen.

Die Flockung wurde bis zu ihrer abgeschlossenen Entwicklung geführt, die bei Verwendung des Koblenzer Leitungswassers und bei einem Zusatz von rund 74 mg/l Aluminiumsulfat $\times 18 \text{ H}_2\text{O}$ 15 bis 20 Minuten dauerte.

Das Auftreten der ersten Flocken ist nach unseren Erfahrungen nicht sicher zu beobachten und gibt deshalb keine reproduzierbaren Werte.

Unsere Untersuchungen des Reifevorgangs aktivierter Kieselsäure und der ihn beeinflussenden Faktoren führten wir in Anlehnung an die von BAYLIS (1) gegebene Vorschrift durch und stellten unsere Grundlösungen folgendermaßen her:

Ausgehend von einer käuflichen Wasserglaslösung, die rund 26,3 % SiO_2 und 5,9 % Na enthält und deren Molverhältnis sich zu 3,5 Mol SiO_2 : 1 Mol Na_2O ergibt, verdünnten wir mit dest. Wasser auf rund 1,5 % SiO_2 (genau = 15,000 g/l SiO_2), fügten 10%ige Schwefelsäure ($d = 1,0665$) in genau abgewogener Menge hinzu, ließen diese Aktivierungslösung zur Reifung jeweils eine bestimmte Zeit lang bei gleicher Temperatur (20 °C) stehen und unterbrachen, falls wir außer der Beobachtung des Reifevorgangs zu seiner Charakterisierung auch den Flockungseffekt heranzogen, die Reifung durch Verdünnung auf 0,2 % SiO_2 .

Zur Erzielung reproduzierbarer Werte müssen die einmal gewählten Substanzmengen und die Bedingungen genauestens eingehalten werden. Aus diesem Grunde stellt der vielfach verwendete m-Wert, die Titration der Restalkalität

der mit Säure teilneutralisierten Aktivierungslösung, so einfach die Bestimmung ist, für genaue Ansätze ein völlig unzureichendes Kriterium dar, da die Titration keinen scharfen Umschlagpunkt ergibt und die mittels der Titration bestimmten Säuremengen derart differieren, daß die Reifung allein auf Grund der hieraus resultierenden unterschiedlichen Zugabemengen einen ganz anderen Verlauf nimmt. Für die Titration an Stelle eines Indikators ein Elektrometer zu verwenden, ist wegen der Empfindlichkeit der Glaselektroden gegen Alkali und gegen Kieselsäure wenig erfolgversprechend und würde die Wägung an Genauigkeit nicht erreichen.

Mit genau eingewogenen Aktivierungslösungen führten wir die folgenden Untersuchungen durch. Hierbei müssen wir noch auf die Veränderungen der konzentrierten und der verdünnten Natriumsilikatlösungen hinweisen, die wir bisher nicht berücksichtigten, da wir erst später auf sie aufmerksam wurden. Schon die konzentrierte Wasserglaslösung weist beim Stehen Veränderungen ihres Trübungsgrades auf; diese müssen hingenommen werden, da sie außerhalb unserer Beeinflussung liegen. Andererseits machen HOLZAPFEL und SCHRIEVER (13) auf die Veränderung der mit dest. Wasser verdünnten Silikatlösungen, die zur Aktivierung bereit werden, aufmerksam und lassen deshalb diese Lösungen vor ihrer Weiterverwendung längere Zeit bei 50 °C (bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichts) stehen.

Allgemein verändern sich sämtliche Kieselsäurelösungen bei der Lagerung, in besonderem Maße natürlich die zur Herstellung aktivierter Kieselsäure angesetzten; also ist die Zeit ein bestimmender Faktor für ihre Reifung. Die Reifung aktivierter Kieselsäuresole wird hier an Hand der zunehmenden Lichtextinktion beobachtet.

Nach der in Abbildung 1 gezeigten Kurve verläuft die Extinktion innerhalb der Untersuchungszeit — mindestens in dem die Wasserreinigung interessierenden Gebiet der Flockungsbegünstigung — annähernd in Form einer Geraden, also annähernd proportional der Zeit; d. h., da hier die Extinktion als Charakteristikum der Reifung gilt, erfolgt diese — innerhalb eines bestimmten Aktivierungsansatzes — mit gleichbleibender Geschwindigkeit.

Den Einfluß der prozentualen Neutralisation einerseits und der Kieselsäurekonzentration der Aktivierungslösungen andererseits untersuchten wir an Silikatlösungen, die 1,5; 2,0; 3,0 und 5,0 % SiO_2 enthielten und die verschieden stark neutralisiert waren. Die Steigung der aus diesen Versuchen ermittelten und in Abbildung 3 wiedergegebenen Extinktionskurven und damit die Reifungsgeschwindigkeit nehmen

1. innerhalb eines Ansatzes gleicher Kieselsäurekonzentration mit zunehmender Neutralisation,
 2. mit steigender Kieselsäurekonzentration
- zu. Infolge der verschiedenen starken Anfangstrübung der verschiedenen konzentrierten Aktivierungslösungen besitzen die Extinktionskurven unterschiedliche Anfangspunkte.

Aus diesen Kurvenscharen wurde jeweils die hauptsächliche Reifungsgeschwindigkeit als Extinktion/min (im Gebiet guter Flockung) abgelesen und in Abbildung 4 als Ordinate in Abhängigkeit zur prozentualen Neutralisation gesetzt.

Die Neutralisation muß bei niedrigerer Kieselsäurekonzentration höher gehalten werden, damit die Reifung eine praktikable Geschwindigkeit erfährt.

Andererseits zeigt der asymptotische Anstieg der Kurven die für jede untersuchte Kieselsäurekonzentration sich ergebende Grenze des Neutralisationsgrades an, über die hinaus die Reifungsgeschwindigkeit der Aktivierungslösung zu ihrer sofortigen Gelierung führt.

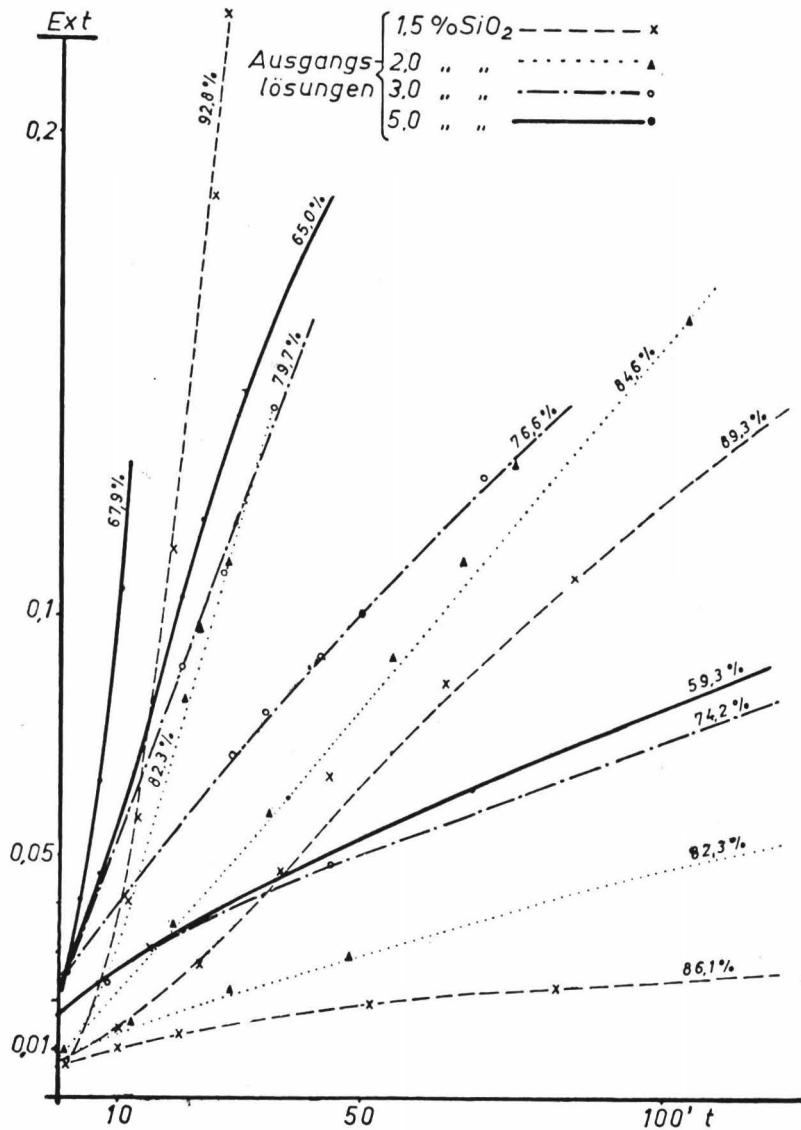


Abb. 3.

Das pH der Aktivierungslösung nähert sich um so mehr dem Neutralpunkt, je niedriger ihre Kieselsäurekonzentration gewählt wird und je stärker demgemäß ihre Neutralisation betrieben werden kann.

Die Temperatur beschleunigt, wie jeden chemischen Prozeß, auch den Reifevorgang.

Die Bewegung der Aktivierungslösung, z. B. durch Rühren, erhöht die Reifegeschwindigkeit nur in untergeordnetem Maße.

Natürlich muß die Reifung der Kieselsäure auch von der Beschaffenheit des Verdünnungswassers, der Ladungsmenge der in ihm enthaltenen Ionen, abhängig sein. Der Einfluß dieses Faktors, der in der Praxis zweifellos spürbar ist, wurde von uns jedoch bisher noch nicht in den Kreis der Betrachtungen einbezogen.

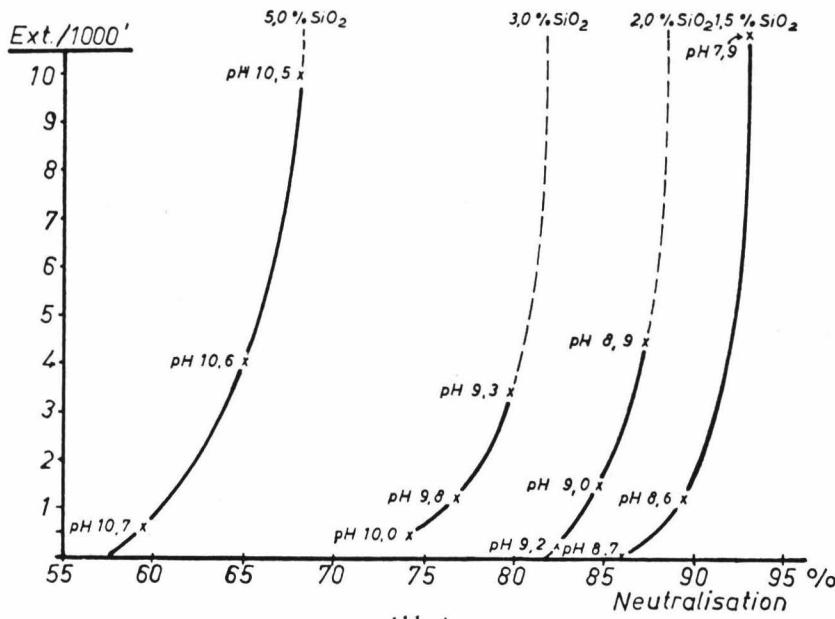


Abb. 4.

Zusammenfassend kann über die Beeinflussung des Reifevorgangs aktiverter Kieselsäure — unter Hinweis auf die angegebenen Herstellungsbedingungen (z. B. Neutralisation mit Schwefelsäure) — im wesentlichen gesagt werden:

Zur Aktivierung der Kieselsäure mit einer für die Praxis brauchbaren Reifungsgeschwindigkeit ist die Bildung einer bestimmten Konzentration an Meta- oder Dikieselsäure (Neutralisationsreaktion I, Seite 10) erforderlich. Die Geschwindigkeit der Kondensation wird von der Höhe des Neutralisationsgrades der Aktivierungslösung und wahrscheinlich von dem hiermit im Zusammenhang stehenden Grad der Dissoziation der Meta- oder Dikieselsäure bzw., wenn die Kondensation über die Reaktionsstufe II, die Bildung von Orthokieselsäure verläuft, von deren Dissoziationsgrad bestimmt.

Mit Vorstehendem sind die Erörterungen über den Reifungsvorgang der aktivierte Kieselsäure abgeschlossen. Vor Anwendung der Kieselsäure zur Flockung muß ihre Reifung in einem bestimmten Reifungsbereich unterbrochen werden. Somit steht die Unterbrechung der Reifung oder die „Stabilisierung“

des für die Flockung günstigen Reifezustandes als Bindeglied zwischen der Aktivierung und der Flockung.

Die Unterbrechung des Reifungsvorgangs wird in der Wasserreinigungspraxis im allgemeinen durch Verdünnen der 1,5 % SiO_2 enthaltenen Aktivierungslösung auf 1,0 % SiO_2 bewirkt. Auf Grund der ständigen Änderung ihrer Eigenschaften, die während der Handhabung der aktivierten Kieselsäure zu beachten ist, vermuteten wir, daß eine solche auch bei Verdünnung der gereiften Lösung auftritt. An Hand von Extinktions- und Flockungsmessungen fanden wir unsere Annahme bestätigt. Wir maßen die Extinktion einer 1,5 % SiO_2 enthaltenden, bei 89,7%iger Neutralisation bis zu einer Extinktion von 0,0706 gereiften Aktivierungslösung (Reifezeit: 37 Minuten) nach ihrer Verdünnung auf 1,0; 0,8; 0,5 und 0,2 % SiO_2 . Infolge der Verdünnung sank zunächst die Extinktion, stieg dann bei einem Teil der Lösungen wieder an, während sie bei anderen weiter zurückging.

Die Flockungsergebnisse der auf die angegebene Weise verdünnten Aktivierungslösungen zeigten in umgekehrter Folge, von der stärkeren zur schwächeren Verdünnung, sich verschlechternde Werte. Die in der Praxis allgemein verwendete Verdünnung mit 1 % SiO_2 besaß den geringsten Flockungserfolg, rund 60 % der als Norm angesehenen, auf 0,2 % SiO_2 verdünnten Lösung. Unverdünnte Lösung (1,5 %) hatte den besten Flockungseffekt, rund 120 % der Normlösung.

Diese Feststellungen sind sowohl für die mit der Reifung aktivierter Kieselsäure und ihrer Anwendung zur Flockung zusammenhängenden theoretischen Erörterungen wie für ihre Nutzanwendung in der Praxis von Interesse.

Schrifttum

1. BAYLIS, JOHN R., W. W. and Sew. 83 (1936), 469.
2. GRAF, A. V., und W. B. SCHWORM, W. W. Eng. 90 (1937), 1514.
3. WEYL, W. A., und E. A. HAUSER, Kolloid-Ztschr. 124 (1951), 72.
4. ILER, R. K., J. physic. Chem. 57 (1953), 604.
5. SCHWARZ, ROBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 276 (1954), 33.
6. GREENBERG, SINCLAIR, J. physic. Chem. 59 (1955), 435.
7. ANDREWS, R. V., J. Am. W. W. Ass. 46 (1954), 82.
8. GRIFFIN, A. E., J. Am. W. W. Ass. 46 (1954), 571.
9. WHITLOCK, E. A., Paper presented to The Soc. for Water Treatment and Examination, March 1954.
10. LANGWORTHY, V. W., Water and Sewage Works 104 (1957), 20.
11. BLACK, CH., A. J. Am. W. W. Ass. 45 (1953), 1101.
12. HAY, H. R., J. Am. W. W. Ass. 36 (1944), 676.
13. HOLZAPFEL, L., und H. SCHRIEVERT, Ztschr. f. Elektrochemie 61 (1957), 394.
14. KLINGER, L. L., Paper Trade J. 122 (1946), 15, 44.
15. LANGELIER, W. F., und H. F. LUDWIG, J. Am. W. W. Ass. 41 (1949), 163.
16. BLACK, A. P., A. BUSCHWELL, F. EIDSNESS und A. L. BLACK, J. Am. W. W. Ass. 49 (1957), 1414.
17. COHEN, J. M., J. Am. W. W. Ass. 49 (1957), 1425.
18. DUMANSKI, A. J., Kolloid Journ. (russ.) 7 (1941), 556.

Die Ermittlung der Aggressivität von Wässern

Von

E. NAUMANN und U. HÄSSELBARTH

(Mit 3 Abbildungen im Text)

Die Aggressivität natürlicher Wässer und aufbereiteter Trink- und Brauchwässer ist auf die eisen- und kalkangreifende Wirkung der im Wasser gelösten Kohlensäure zurückzuführen. In Gegenwart von Kalzium- und Hydrogenkarbonationen tritt der Eisen- und Kalkangriff jedoch nur dann auf, wenn der Gehalt an Kohlensäure größer ist als die durch das TILLMANSsche Gesetz gebene jeweilige Gleichgewichtskonzentration. Da aber durch die Reaktionsendprodukte des Eisen- und des Kalkangriffes das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht jeweils verschieden, wenn auch stets im Sinne einer Erhöhung der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration der Kohlensäure verändert wird, ist es nicht möglich, als Maß für die Aggressivität eines Wassers den analytisch bestimmbarer Gehalt eines Wassers an CO_2 , vermindert um den Betrag der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration an Kohlensäure, anzugeben.

In der Literatur wird dieser Differenzbetrag als überschüssige Kohlensäure bezeichnet:

1. $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ überschüssig}} = \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ ges.}} - \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gleichgew.}}$
 C in [mg/l] bzw. [mval].

TILLMANS führte deshalb den Begriff der „kalkaggressiven Kohlensäure“ als Maß der Aggressivität eines Wassers ein, indem er das Lösungsvermögen des Wassers gegenüber Marmor als Aggressivitätsparameter benutzte. Hier gilt:

2. $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}} = \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ ges.}} - \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew. vor}} - \Delta \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew.}}$
 $\Delta \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew.}} = \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew. nach}} - \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew. vor}}$
 $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}}$ ist stets kleiner als $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ überschüssig}}$, da
 $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}} = \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ überschüssig}} - \Delta \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew.}}$

Die Größe $\Delta \text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Gl. gew.}}$ ist [nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht] abhängig von der Konzentration der Kalzium und Hydrogenkarbonationen.

Als praktisches Maß der Aggressivität eines Wassers scheint diese Definition vorerst unzureichend, da der Eisenangriff nicht berücksichtigt wird. Durch einfache stöchiometrische Rechnung kann man aus $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}}$ zwar das Lösungsvermögen des Wassers gegenüber Marmor, nicht aber das für Eisen ermitteln. In der Praxis der Wasserchemie wird dieser Mangel nicht als störend empfunden, da bei allen kalkhaltigen Wässern wegen der Ausbildung der Kalkrostschutzschicht bei $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}} = 0$ ein Eisenangriff nur auftritt, wenn $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}} > 0$ ist.

Für reine Kalziumhydrogenkarbonatlösungen ergeben sich nach TILLMANS die Werte für $\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ kalkaggr.}}$ aus den Konzentrationen an Kohlensäure und

Hydrogenkarbonationen unter Anwendung der Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtskurve.

Auf Kalziumsulfat und -chlorid enthaltende Kalziumhydrogenkarbonatlösungen lässt sich dieses Verfahren ausdehnen, wenn man an Stelle der TILLMANNSchen Gleichgewichtskurve die entsprechenden Kalzium-Nichtkarbonathärte-Kurven anwendet. Die Ergebnisse des erweiterten Verfahrens sind jedoch unbefriedigend, da interionische Wechselwirkungen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe sowie Fremdelektrolyteinflüsse bei der Aufstellung der Gleichgewichtskurven unberücksichtigt bleiben.

Zur direkten Bestimmung schlug TILLMANS den Marmorlösungsversuch nach HEYER vor. Diese Methode erfreut sich auch heute noch recht häufiger Anwendung, obwohl die Versuchsdurchführung viel Zeit in Anspruch nimmt und die Ergebnisse nur wenig zuverlässig sind.

Als Kriterium für die Aggressivität eines Wassers wurde sowohl von STROHECKER (1) als auch von LANGELIER (2) an Hand der von ihnen entwickelten Gleichungen für das pH von Wässern im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht der Sättigungsindex eingeführt:

$$3. I = \Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{Glgew.}}$$

$$4. \text{pH}_{\text{Glgew.}} = \text{pK}^{\times} - \log C_{\text{CO}_2 \text{ geb.}} - \log C_{\text{CaO}} + \log \left[1 + \frac{2 K_2'}{C_{\text{H}_s^+}} \right]$$

K^{\times} = Langelier-Konstante.

K_2' = Gleichgewichtskonstante der zweiten Stufe der Dissoziation der Kohlensäure.

$C_{\text{H}_s^+}$ = Konzentration der Wasserstoffionen im Gleichgewicht.

Negative Werte von I zeigen einen Überschuss von freier Kohlensäure an und damit die Neigung des Wassers, Beton und Eisen anzugreifen. Positive Werte dagegen lassen auf eine Kalziumhydrogenkarbonatübersättigung und die Gefahr von Kalkabscheidung schließen.

Für die Ermittlung des Sättigungsindex muß die Größe $\text{pH}_{\text{Glgew.}}$ hinreichend genau bekannt sein. Die notwendigen Korrekturen an der Gleichung 4 zur Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkung und der Fremdelektrolyteinflüsse wurden von LARSON und BUSWELL (3) als $-\log f$ angebracht. Für Wässer, deren $\text{pH}_{\text{Glgew.}}$ nicht über 9,5 liegt, kann der Ausdruck

$$+ \log \left[1 + \frac{2 K_2'}{C_{\text{H}_s^+}} \right] \text{als klein vernachlässigt werden. Gleichung 4 lautet dann:}$$

$$\text{pH}_{\text{Glgew.}} = \text{pK}^{\times} - \log C_{\text{CO}_2 \text{ geb.}} - \log C_{\text{CaO}} - \log f.$$

$$-\log f = \frac{2,5 \sqrt[4]{\mu}}{1 + 5,3 \sqrt[4]{\mu} + 5,5 \mu}$$

μ = Ionenstärke nach LEWIS und RANDALL.

Der Wert der Konstanten K^{\times} und ihre Temperaturabhängigkeit wurden von LARSON und BUSWELL (3) mitgeteilt. Die Berechnung der $-\log f$ -Werte kalzium- und magnesiumharter Wässer wurde von ZEHENDER, STUMM und FISCHER (4) durchgeführt.

Obwohl die Langelier-Gleichung in ihrer Form 4 a sehr leistungsfähig ist, wie weiter unten gezeigt werden soll, und mit Hilfe der Glaselektrode unter

Verwendung hochempfindlicher Gleichspannungsmeßverstärker das pH mit einer Genauigkeit von $\pm 0,03$ pH gemessen werden kann, ist bei der Beurteilung der Indexwerte stets Vorsicht geboten, da der Sättigungsindex kein echtes Aggressivitätsmaß ist. Dieses wird deutlich, wenn man den Sättigungsindex mit der Konzentration der kalkaggressiven Kohlensäure vergleicht.

Definiert man pH' ; C'_{CO_2} (freie Kohlensäure); Alk' (Alkalität) als die Werte des aggressiven Wassers und pH'' ; C''_{CO_2} (freie Kohlensäure = zugehörige); Alk'' als die des nach Marmorlösung aus dem aggressiven entstandenen Gleichgewichtswassers, so kann man aus dem Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ansetzen:

$$5. \text{ pH}' = -\log C'_{\text{CO}_2} + \log \text{Alk}' + \text{pK}_1$$

und

$$6. \text{ pH}'' = -\log C''_{\text{CO}_2} + \log \text{Alk}'' + \text{pK}_1,$$

wobei K_1 die Gleichgewichtskonstante der ersten Stufe der Dissoziation der Kohlensäure ist.

Daraus ergibt sich $I = \Delta \text{pH}$ zu

$$7. \Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH}'' = \log C''_{\text{CO}_2} - \log C'_{\text{CO}_2} - \log \text{Alk}'' + \log \text{Alk}'$$

bzw.

$$7a. \Delta \text{pH} = \log \frac{C''_{\text{CO}_2}}{C'_{\text{CO}_2}} + \log \frac{\text{Alk}'}{\text{Alk}''}$$

Die während der Marmorlösung aufgenommene Menge CaO bzw. die Zunahme der Hydrogenkarbonat- („halbgebundenen“) Kohlensäure oder die Abnahme der freien Kohlensäure ist durch ΔAlk gegeben, so daß, wenn alle Angaben in Mol/l gemacht werden, für die Kalkaggressivität geschrieben werden kann:

$$8. C'_{\text{CO}_2} - \Delta \text{Alk} = C''_{\text{CO}_2}$$

und

$$9. \text{Alk}'' - 2 \Delta \text{Alk} = \text{Alk}'.$$

Setzt man nun 8. und 9. in 7 a, so erhält man

$$10. \Delta \text{pH} = \log \frac{C''_{\text{CO}_2}}{C''_{\text{CO}_2} + \Delta \text{Alk}} + \log \frac{\text{Alk}'' - 2 \Delta \text{Alk}}{\text{Alk}''}$$

$$10a. \Delta \text{pH} = -\log \left[1 + \frac{\Delta \text{Alk}}{C''_{\text{CO}_2}} \right] + \log \left[1 - \frac{2 \Delta \text{Alk}}{\text{Alk}''} \right]$$

Gleichung 10 a gilt für alle Fälle von Gleichgewichtseinstellungen kalkaggressiver Wässer durch Marmorlösung. Für $\Delta \text{Alk} = 0$, d. h. C'_{CO_2} kalkaggr. = 0, ist also auch $I = \Delta \text{pH} = 0$. Positive Werte von ΔAlk ergeben stets negative Sättigungsindizes, doch zeigt die Gleichung, daß die pH-Wert-Differenzen nicht der Konzentration der kalkaggressiven Kohlensäure proportional sind. Bei gleichen Mengen kalkaggressiver Kohlensäure werden mit steigender Kalziumhärté und steigenden Konzentrationen an Hydrogenkarbonat kleinere Sättigungsindizes gefunden, während sich andererseits beliebig viele Fälle errechnen lassen, in denen bei verschiedenen Mengen kalkaggressiver Kohlen-

säure und verschiedenen Karbonathärtungen und Gleichgewichtskonzentrationen an freier zugehöriger Kohlensäure gleiche pH-Wert-Differenzen auftreten.

Sowohl bei der mechanischen und chemischen Wasserentsäuerung als auch bei der Beurteilung von Grundwässern auf betonangreifende Eigenschaften gilt es aber nicht nur zu wissen, ob ein Wasser aggressiv ist oder nicht, sondern die Konzentration an kalkaggressiver Kohlensäure zu ermitteln. Bei Kenntnis dieser Größe allein ist es möglich, mechanische und chemische Wasserentsäuerungsanlagen zu bemessen und zu steuern und für Betonfundamente den geeigneten Zement auszuwählen.

Als experimentelle Bestimmungsmethode zur Ermittlung der Konzentration der kalkaggressiven Kohlensäure eines Wassers gibt es nur den schon oben erwähnten, von TILLMANS vorgeschlagenen Marmorlösungsversuch nach HEYER. Seine Leistungsfähigkeit hängt in erster Linie davon ab, daß durch die Marmorlösung eine Gleichgewichtseinstellung erreicht wird, und in zweiter Linie von der Genauigkeit der Bestimmungsverfahren des Säureverbrauchs (Alkalität, Alk) bzw. des Gehaltes an CaO.

Reihenversuche von verschiedenen aggressiven Wässern nach den Vorschriften der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung (5) lieferten sehr stark streuende, oft zu niedrige Ergebnisse. Dies zeigt deutlich, daß die dort angegebenen Bedingungen nicht ausreichen, eine Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in der Probe reproduzierbar herbeizuführen. Die Marmorlösung durch Kohlensäure ist als eine vornehmlich diffusionsgesteuerte Reaktion anzunehmen, die bei drei- bis viertägigem Stehen der Probe über einem Kalziumkarbonatbodenkörper mit Sicherheit nicht ihr Ende erreichen wird. Ein drei- bis vierstündiges Schütteln auf der Schüttelmaschine ist wegen besserer Durchmischung wohl geeignet, die Umsetzung wesentlich zu beschleunigen, doch darf hier nicht vergessen werden, daß sich die Probe beim Schütteln erwärmt und das erzielte Gleichgewicht dann dem jener höheren Temperatur entspricht.

Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bei der Versuchstemperatur zu erreichen, bedienten wir uns deshalb der magnetischen Rührung im Thermo- statenbad. Wir verwendeten Thiedig-Rührmaschinen, die mit Synchronmotoren laufen und eine Drehzahl von 1000 U/min haben. Die zu rührende Probe (500 ml Glasstopfenflasche mit ebenem Boden) befindet sich in einer Thermo- statenhochbordwanne, die an einen Höpler-Thermostaten angeschlossen ist. Die in dieser Anlage durchgeführten Versuchsreihen mit verschiedenen aggressiven Wässern zeigten nur noch Streuungen innerhalb der durch die Bestimmungsmethoden des Säureverbrauchs (Alkalität) und der Härte bedingten Fehlergrenzen.

Zur Ermittlung der Einstellzeit des Gleichgewichts wurden Wässer mit verschiedenen Konzentrationen an kalkaggressiver Kohlensäure bei verschiedenen Gehalten an Hydrogenkarbonat und Kalzium bis zu 72 Stunden gerührt. In allen Fällen wurden in den ersten 15 Minuten ungefähr 90 % der jeweils vorhandenen aggressiven Kohlensäure umgesetzt. Danach vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark, so daß das Reaktionsende bei weichen bis mittelharten Wässern nach einer Stunde, bei harten im ungünstigen Falle nach 4 Stunden eintritt. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel aus dieser Versuchsreihe. Lediglich bei Wässern großer Magnesiahärte (20 DG Mg-H) und kleiner Kalziumhärte wurden manchmal bei längeren Zeiten höhere Endkarbonathärtungen

gefunden. Hier konnte jedoch gezeigt werden, daß Übersättigungen eingetreten waren.

Zum Beweis, daß sich das zu untersuchende Wasser nach dem unter unse- ren Bedingungen durchgeführten Marmorlösungsversuch im Kalk-Kohlensäure- Gleichgewicht befindet, wurden an den einzelnen Proben Präzisions-pH-Mes- sungen vorgenommen und deren Ergebnisse mit den nach LARSON und BUSWELL (3) wie auch nach ZEHENDER, STUMM und FISCHER (4) berechneten Gleichge- wichts-pH-Werten verglichen.

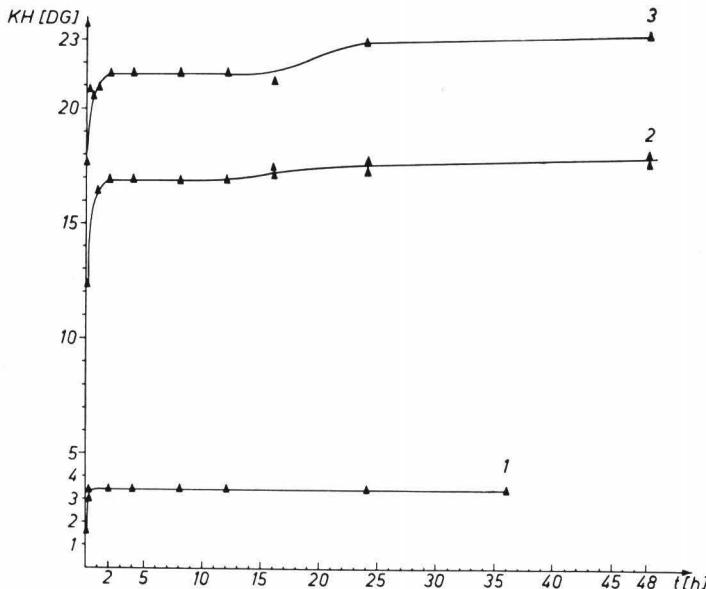


Abb. 1. Kurve 1: 10 DG CaCl_2 ; Kurve 2: 10 DG CaSO_4 und 5 DG MgSO_4 ; Kurve 3: 0 DG CaNKH und 20 DG MgCl_2 .

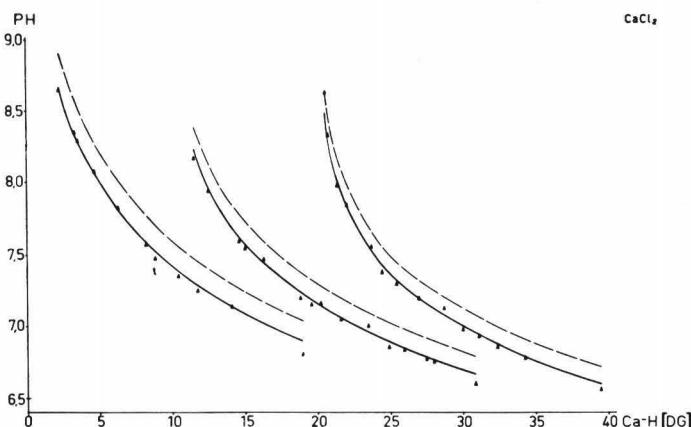


Abb. 2. Kurve 1: 0 DG Ca-Nichtkarbonathärte; Kurve 2: 10 DG CaCl_2 ; Kurve 3: 20 DG CaCl_2 .

Um die für die Anwendung des Marmorlösungsversuches wichtigen Kon- zentrationsbereiche möglichst weitgehend zu erfassen, wurden die Untersuchun-

gen sowohl an reinen Kalziumhydrogenkarbonatlösungen als auch an kalziumchlorid- und kalziumsulfathaltigen Wässern durchgeführt. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse im pH-Ca-H-Diagramm. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den theoretischen Werten nach LARSON und BUSWELL (3), während die gestrichelten nach STROHECKER (1) und STEINRATH (6) berechnet sind.

Die Meßpunkte der ersten Kurve (0 DG CaCl_2) sowie der zweiten (10 DG CaCl_2) und der dritten (20 DG CaCl_2) bei jeweils von ungefähr 2 bis 20 DG steigenden Karbonathärte liegen fast ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,03$ pH.

Die Abbildung 3 zeigt in der gleichen Weise die Ergebnisse an kalziumsulfathaltigen Wässern.

In weiteren Versuchen wurden mit magnesiahaften Wässern gleichfalls mit der Theorie von LARSON und BUSWELL übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Diese Versuche zeigen nicht nur, daß unter unseren Bedingungen die Marmorlösung bis zur Gleichgewichtseinstellung abläuft, sondern auch gleichzeitig die Leistungsfähigkeit der LARSON-BUSWELLSchen Theorie.

Bei der Bestimmung des Säureverbrauchs wurde mit n/10 HCl aus Halbmikrobüretten unter Verwendung von Ingold-Glaselektroden 401 SNS und Knick-pH-Meter Modell pH 26 auf $\pm 0,02$ ml genau titriert. Die Härtebestimmungen wurden nach SCHWARZENBACH durchgeführt.

Über den Einfluß der Chloride und Sulfate, besonders der des Magnesiums, auf das Gleichgewichts-pH und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht soll in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

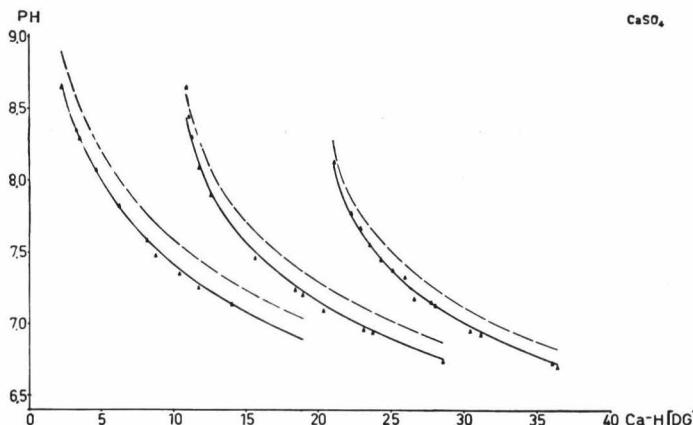


Abb. 3. Kurve 1: 0 DG Ca-Nichtkarbonathärte; Kurve 2: 10 DG CaSO_4 ;
Kurve 3: 20 DG CaSO_4 .

Schrifttum

1. STROHECKER, SCHILLING und BUDENBENDER, Z. Unters. Lebensm. 72 (1936), 299; Z. analyt. Chem. 107 (1936), 321.
2. LANGELIER, J. Am. W. W. Ass. 28 (1936), 1500.
3. LARSON und BUSWELL, J. Am. W. W. Ass. 34 (1942), 1667.
4. ZEHENDER, STUMM und FISCHER, SVGW 36 (1956), 269.
5. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung. Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1954.
6. STEINRATH, GWF 97 (1956), 140.

Die Problematik der Analyse der Phenole in Vorfluter, Trink- und Abwasser

Von

E. NAUMANN und L. SCHOLZ

Die analytische Erfassung der Phenole im Wasser ist eine bis heute noch nicht zufriedenstellend gelöste Aufgabe, wie überaus zahlreiche Veröffentlichungen und Arbeiten, die sich mit diesem Gebiet befassen, am besten beweisen. Es gibt kaum eine Methode der klassischen und auch der modernen Analytik, die nicht schon zu ihrer Bestimmung herangezogen worden wäre.

Die analytischen Schwierigkeiten zur Bestimmung der Phenole beruhen auf folgenden Ursachen:

1. Es muß unter den verschiedenen Bedingungen der Wasseranalyse ein sehr großer Konzentrationsbereich erfaßt werden, der sich von Bruchteilen eines Mikrogramms bis zu einigen Gramm Phenol im Liter Wasser erstreckt. Besonders schwierig ist die Erfassung der kleinsten Konzentrationen, da auch die bekannten empfindlichen Methoden in diesem Bereich nicht mehr ansprechen.
2. Man unterscheidet bei der Bestimmung der Phenole zwei Grundtypen: **S u m m e n b e s t i m m u n g e n**, die Angaben über die Gesamtmenge der vorhandenen Phenole geben, und **E i n z e l b e s t i m m u n g e n**, die qualitative und quantitative Aussagen über jeden einzelnen phenolischen Körper machen. Die Schwierigkeit ist nun, daß die Familie der Phenole, die die aromatischen Körper mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen umfaßt und somit zahlenmäßig fast unbegrenzt ist, einander wohl so ähnlich ist, daß Einzelbestimmungen Schwierigkeiten machen, andererseits untereinander doch nicht so ähnlich ist, daß eine Summenbestimmung ohne weiteres möglich wäre.
3. Die Beständigkeit der Phenole ist nicht sehr groß und außerdem untereinander sehr stark verschieden. Das bedeutet, daß viele Operationen gar nicht oder nur mit Einschränkungen durchgeführt werden können. Außerdem tritt von der Probeentnahme bis zur Erfassung eine häufig nicht unbedeutende Verschiebung des Ergebnisses ein.
4. Unter den in der Wasserchemie üblichen Verhältnissen befinden sich in der Untersuchungslösung auch andere Begleitstoffe, die gewisse Ähnlichkeiten mit Phenolen haben, aber nicht zu dieser Stoffklasse gehören. Da die bisher benutzten Verfahren aus unter 2. angeführten Gründen nicht sehr spezifisch sein können, werden diese Begleitstoffe zu einem Teil miterfaßt. Um das zu vermeiden, muß ein Trennungsprozeß vorgeschaltet werden, der dann den Schwierigkeiten, wie in Punkt 3 gezeigt, unterliegt.

Das ideale Verfahren, das alle oben genannten Schwierigkeiten umgeht, das außerdem mit einfacher Laborausrüstung, mit angelernten Kräften und in

kurzer Zeit ein genaues qualitatives und quantitatives Ergebnis liefert, gibt es bis heute, wie schon angeführt, noch nicht. Es gibt aber unter den zahlreichen Methoden, die in der Phenolanalyse entwickelt worden sind, manches Verfahren, das auf einem Teilgebiet brauchbare Ergebnisse liefert. Damit entsteht die Notwendigkeit, einen Kompromiß zwischen praktischer Notwendigkeit und möglichem Aufwand zu schließen. Aus diesem Grund soll erörtert werden, welche Anforderungen an die Phenolbestimmung unter den verschiedenen gegebenen Verhältnissen gestellt werden müssen, wobei die praktischen Gegebenheiten im Auge behalten werden müssen.

Der größte Teil der Phenole beginnt seinen Lauf in den Abwässern der Industrie. Hier besteht für den Wasserchemiker zuerst die Aufgabe einer analytischen Erfassung, wenn man von betriebsinternen Untersuchungen absieht. Die Konzentration an Phenolen wird in den meisten Fällen über 10 mg/l liegen. Da in vielen Fällen die qualitative Zusammensetzung bekannt ist, dürfte eine Summenbestimmung, die unter Umständen an Ort und Stelle oder auch im nächsten Wasseruntersuchungsamt durchgeführt wird, genügen. Die Methode sollte schnell und einfach sein, aber möglichst alle Phenole summarisch erfassen (Fall 1).

Bei vielen Entscheidungsfragen oder genaueren Untersuchungen muß aber auch ein Verfahren zur Hand sein, das natürlich bei erheblich größerem Aufwand eine Einzelbestimmung der vorhandenen Phenole erlaubt. Diese Untersuchungen könnten dann nicht in kleineren Laboratorien durchgeführt werden, sondern an zentraler Stelle (Fall 2).

Der Weg der Phenole führt dann in die Vorfluter. Hier sind sie schon erheblich verdünnt, üben nun aber ihre schädliche Wirkung an tierischen und pflanzlichen Organismen aus. Zugleich gelangen auch in die Vorfluter die mehr oder weniger gereinigten Abwässer der Städte und Gemeinden, die ebenfalls gewisse Phenolmengen enthalten. Der Mensch scheidet je Tag etwa 100 mg Phenole aus. Eine mittlere Großstadt mit 100 000 Einwohnern produziert also täglich etwa 10 kg Phenol. Hinzu kommen die Phenolmengen, die durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen und von Algen, durch Zersetzung organischer Substanzen, wie Holz, Nadeln und Blättern, entstehen. Zahlenmäßig ist hier nichts bekannt, ebensowenig wie die Art der entstehenden Phenole. Man erkennt aber, daß ein phenolhaltiger Vorfluter ein recht komplexes Problem ist. Um für diese Situationen Klarheit zu schaffen, kann nur ein Verfahren helfen, daß auch für kleine Konzentrationen, vielleicht 10 µg/l, Einzelbestimmungen erlaubt. Auch für diese Untersuchungen dürfte nur ein zentrales Institut in Frage kommen (Fall 3).

Daneben sind aber die laufenden Gewässeruntersuchungen durchzuführen, die Aufschluß über den allgemeinen Verschmutzungsgrad liefern sollen. Dafür genügt eine Summenbestimmung mit hoher Empfindlichkeit, vielleicht 1 µg/l. Da es sich bei diesem Verfahren im Hinblick auf die hohe Empfindlichkeit um ein kolorimetrisches Verfahren handeln wird, das zugunsten großer Empfindlichkeit auf Spezifität und vollständige Erfassung verzichten muß, müssen die besonders unangenehmen Phenole besonders berücksichtigt werden. Das Verfahren soll schnell und einfach zu handhaben sein und in kleineren Wasseruntersuchungsmitteln durchgeführt werden können (Fall 4).

Da in vielen Gebieten Deutschlands auf das Oberflächenwasser für die Trinkwasserversorgung zurückgegriffen werden muß bzw. ein ungenügend uferfiltriertes Flußwasser verwendet wird, besteht immer die Gefahr,

daß Phenole in das Trinkwasser gelangen. Durch die meist notwendige Chlorung bilden sich im Wasser Chlorphenole, die entsprechend den Reaktionsbedingungen ein bis drei Chloratome im Molekül aufnehmen und von denen besonders die Mono- und Dichlorphenole dem Wasser schon in kleinsten Konzentrationen einen unangenehmen Geruch und Geschmack verleihen. Am stärksten machen sich das Phenol selbst und das o-Kresol bemerkbar, die schon in einer Konzentration von $0,5 \mu\text{g/l}$ zu erkennen sind, während das 1,2,5-Xylenol und das 1,4,5-Xylenol erst in zehnfach so großer Konzentration stören. Es ist aber durchaus möglich, daß unter anderen Chlorungsbedingungen noch eine stärkere Wirkung auftreten kann. Es ist auch möglich, daß durch chlorhaltige Abwässer die Phenole schon im Vorfluter in die Chlorphenole übergeführt worden sind, die dann in das Trinkwasser gelangen. Für die Untersuchungsmethode des Trinkwassers auf Phenole gelten deshalb folgende Forderungen. Das Verfahren sollte eine Empfindlichkeit von $0,1 \mu\text{g/l}$ für Phenol und o-Kresol besitzen, für die anderen Phenole entsprechend ihrer Schädlichkeit. Das Verfahren sollte aber möglichst auch die Chlorphenole in den notwendigen Konzentrationen erfassen. Es muß recht schnell und einfach sein und in einem kleinen Labor durchgeführt werden können (Fall 5).

Fall 1 wird in fast allen Laboratorien, wie es auch von den deutschen und den amerikanischen Einheitsvorschriften vorgeschlagen wird, durch ein bromometrisches Verfahren gelöst. Bei ungefährer Kenntnis der qualitativen Zusammensetzung kann man durch Wahl eines entsprechenden Faktors den Gesamtgehalt noch am genauesten unter fast allen bekannten Verfahren ermitteln, obwohl ein Fehler von 20 bis 30 % ohne weiteres möglich ist. Sehr nachteilig ist die sehr geringe Spezifität des Verfahrens, die eine vorherige Trennungsoperation notwendig macht. Ein einfaches und besseres Verfahren ist nicht bekannt.

Fall 2 und 3 können bei der Ähnlichkeit der Aufgabenstellung durch ein Verfahren gelöst werden, nur daß im Fall 3 ein Anreicherungsverfahren vorgeschaltet werden müßte, um die für eine Trennung sicherlich notwendigen Substanzmengen zu erhalten. Dieser Anreicherungsvorgang wird die größere Schwierigkeit bereiten als die dann folgende Trennung. Ein einheitliches Verfahren wird bis heute für diese Aufgabenstellung nicht benutzt. Es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, moderne Analysenverfahren, wie Infrarotspektroskopie oder Gaschromatographie, hierfür einzusetzen.

Für Fall 4 und 5 kommt wahrscheinlich auch nur ein Verfahren in Betracht, das im Fall 5 wieder durch ein Anreicherungsverfahren bereichert wird. In diesen kleinen Konzentrationen muß man sicherlich auf ein spektroskopisches Verfahren im sichtbaren oder im ultravioletten Gebiet zurückgreifen. Die deutschen Einheitsverfahren schlagen die Methode nach HINDEN-SPLITTERGERBER-NOLTE mit p-Nitranilin vor, während die amerikanischen Standard Methods das Verfahren nach GIBBS mit 2,4-Dibromchinonchlorimid und nach GOTTLIEB und MARTIN mit Aminoantipyrin in Auswahl stellen. Welches von diesen Verfahren oder ob vielleicht auch ein anderes Verfahren für die genannten Aufgaben die besten Ergebnisse liefert, wird zur Zeit untersucht.

Im folgenden soll eine Übersicht über die bekannten Methoden der Phenolanalyse gegeben werden. Wenn auch einige Verfahren keine Direktmethoden für die Wasseruntersuchung sind, besteht keine grundsätzliche Schwierigkeit, durch Adsorption oder Extraktion eine Überführung in ein anderes

Lösungsmittel zu erreichen, womit auch zugleich eine Anreicherung erzielt werden kann. Die Einteilung in Summen- und Einzelbestimmungen ist in vielen Fällen ungenau, da manche Summenbestimmung unter gewissen Bedingungen auch eine Einzelbestimmung erlaubt und umgekehrt.

I. Methoden, die den Gesamtgehalt der Phenole bestimmen

1. Gravimetrie
 - a) 2,4-Dinitrofluorbenzol (1)
2. Halogenometrie
 - a) Bromometrie (2, 3, 4)
 - b) Jodometrie (5, 6, 7)
3. Spektrometrische Methoden im sichtbaren Bereich
 - a) Indophenolfarbstoffe

Aminoantipyrin (GOTTLIEB-MARTIN) (8, 9, 10)
 p-Nitrosodimethylanilin (HOUGHTON-PELLY) (11, 12, 13)
 2,4-Dibromchinonchlorimid (GIBBS) (14, 15, 16)
 Salpetrige Säure (LIEBERMANN) (17)
 - b) Azofarbstoffe

p-Nitranilin (HINDEN-SPLITTERGERBER-NOLTE) (18, 19, 20)
 Sulfanilsäure (Fox-GAUGE) (21, 22)
 - c) Metallkomplexe

Millon-Reagenz (23)
 Eisen(III)chlorid (24)
 - d) Phenol als Reduktionsmittel

Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure (FOLIN-DENIS) (25, 26)
4. Spektrometrische Methoden im UV-Bereich (27, 28)
5. Elektrische Methoden
 - a) Konduktometrie (29, 30)
 - b) Potentiometrie (31, 32)
 - c) Amperometrie (33)
 - d) Coulometrie (34)

II. Methoden, die die einzelnen Phenole ohne Trennung bestimmen

1. IR-Spektroskopie (35, 36)
2. Polarographie (37, 38)

III. Methoden, die die Phenole trennen und einzeln bestimmen

1. Chromatographie
 - a) Papierchromatographie (39, 40, 41)
 - b) Gaschromatographie (42, 43, 44)
2. Elektrophorese (45, 46)

Schrifttum

1. ZAHN, H., Z. Anal. Ch. 141 (1954), 183.
2. GORBACH, G., Mikroch. 39 (1952), 299.
3. MEISSNER, B., Chem. Techn. 5 (1953), 381.
4. ERICHSON, L., Erdöl — Kohle 8 (1955), 16.
5. SCOTT, R., Ind. Eng. Ch. 3 (1931), 67.
6. PIETERS, G., Ch. Z. 106 II (1935), 3141.
7. SCHULEK, E., Z. Anal. Ch. 161 (1958), 184.
8. GOTTLIEB, F., Ind. Eng. Ch. A. E. 18 (1946), 16.
9. MARTIN, W., Anal. Ch. 21 (1949), 1419.
10. SHAW, I., Anal. Ch. 23 (1951), 1788.
11. HOUGHTON, G., Analyst 62 (1937), 117.
12. HILL, R., Sew. Ind. Wastes 24 (1952), 1389.
13. NUSSBAUM, I., Sew. Ind. Wastes 25 (1953), 311.
14. GIBBS, H., J. Biol. Ch. 72 (1927), 649.
15. THERIAULT, E., Ind. Eng. Ch. 21 (1929), 243.
16. BESHGETOOR, A., Ind. Eng. Ch., An. E. 16 (1944), 694.
17. MOHLER, E., Anal. Ch. 29 (1957), 1369.
18. THEIS, R., J. Biol. Ch. 61 (1924), 67.
19. BACH, H., Gas — Wasserfach 72 (1929), 375.
20. PIETERS, H., Chem. Weekblad 1938, 686.
21. FOX, J., J. Soc. Chem. Ind. London 39 (1920), 260 T.
22. FOX, J., J. Soc. Chem. Ind. London 41 (1922), 173 T.
23. GIBBS, H., J. Biol. Ch. 71 (1927), 445.
24. JANAK, J., Ch. Listy 48 (1958), 1336.
25. FOLIN, O., J. Biol. Ch. 22 (1915), 305.
26. BACH, H., Gas — Wasserfach 72 (1929), 375.
27. MURRAY, M., Anal. Ch. 21 (1949), 941.
28. SMAUCH, L., Anal. Ch. 26 (1954), 308.
29. KOLTHOFF, J., Z. Anorg. u. Allg. Ch. 112 (1920), 187.
30. PARIS, R., Chim. analytique 34 (1952), 3.
31. MOSS, M., Anal. Ch. 20 (1948), 784.
32. KATZ, M., Anal. Ch. 24 (1952), 1157.
33. DUYCKAERTS, G., Coll. Czech. Ch. Comm. 15 (1950), 152.
34. ČUTA, F., Coll. Czech. Ch. Comm. 24 (1959), 1467.
35. SIMARD, R., Anal. Ch. 23 (1951), 1384.
36. KARR, C., Anal. Ch. 30 (1958), 1413.
37. DOSKOCIL, J., Coll. of Czech. Chem. Comm. 15 (1950), 599.
38. EXNER, J., Coll. of Czech. Chem. Comm. 20 (1955), 1246.
39. EVANS, R., Nature 164 (1949), 674.
40. DURKANT, J., Nature 169 (1952), 1062.
41. SCHLEEDE, D., Brennstoffchemie 36 (1955), 78.
42. KARR, C., Anal. Ch. 30 (1958), 1413.
43. JANAK, J., Anal. Ch. 164 (1958), 69.
44. BERGMANN, G., Anal. Ch. 164 (1958), 10.
45. BERBALK, H., Chem. Monatsh. 90 (1959), 24, 5. Mitt.

Studien an einer modernen Freibadeanlage über Fragen der Wasserführung nach hygienischen Gesichtspunkten

Von

G. HÖSEL, W. LANGER mit K. STELTER¹⁾

(Mit 8 Abbildungen im Text)

1. Allgemeines

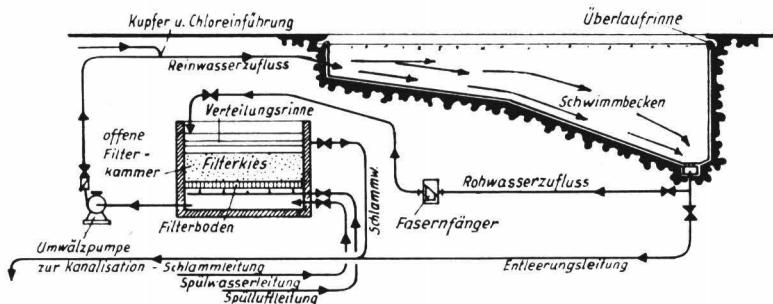
Die der Badewasserpfliege dienende Wasseraufbereitung, d. h. die Umwälzung des Beckenwassers über Filteranlagen mit Entnahme des Rohwassers an der tiefsten Stelle des Beckens und Zuleitung des gereinigten Wassers an der flachen Beckenseite, hat seit Einführung des Verfahrens vor etwa 50 Jahren im Grundprinzip kaum eine Änderung erfahren. Diese Arbeitsweise wurde vermutlich gewählt, weil die Badebecken im ersten Versuchsstadium noch normalerweise an der flachen Seite die Frischwasserzuführung und an der tiefsten Stelle den Entleerungsanschluß besaßen. Aus praktischen Gründen wurde an diesen Punkten dann die Umwälzleitung angeschlossen.

Über die Wasserführung im Becken selbst wurden bis in die jüngste Zeit kaum Untersuchungen angestellt. Aus dem Quotienten Beckeninhalt : Umwälzwassermenge errechnete man die theoretische Aufenthaltszeit des Wassers im Becken bzw. die Wassererneuerung im Becken innerhalb 24 Stunden. Weitergehende Forderungen der Hygieniker in bezug auf Keimfreiheit bzw. Chlorüberschuß führten zwangsläufig zu einer Heraufsetzung der Umwälzperioden in der Erwartung, jedem Badbenutzer eine bestimmte Menge aufbereitetes Wasser zur Verfügung stellen zu können. Exakte Feststellungen, inwieweit hierbei Theorie und Praxis übereinstimmen, sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Jedem Hydrauliker dürfte es klar sein, daß die Fließgeschwindigkeit im Becken von praktisch Null bis zu Höchstwerten variiert, die von der theoretisch errechneten erheblich abweicht, d. h. die Verweilzeit des Wassers im Becken ist sehr unterschiedlich und kann bei ungünstiger Durchströmung unerwünscht hohe Werte annehmen. Es kann deshalb nicht überraschen, daß es Becken gibt, bei denen an bestimmten Stellen nie wirksames freies Chlor nachgewiesen werden kann.

Die Abbildung 1 zeigt im Schema die übliche Wasseraufbereitung beispielweise an einer offenen Anlage mit der dabei angenommenen Durchströmung des Badebeckens.

1) Vom Senator für Bau- und Wohnungswesen in Berlin.



**Schema einer offenen Badewasser - Aufbereitungs - Anlage
ohne Oberflächen - Reinigung**

Abb. 1. Schema einer offenen Badewasser-Aufbereitungsanlage ohne Oberflächenreinigung

Es ist anzunehmen, daß sich bei dieser Art der Durchströmung tote Räume, insbesondere in den oberen Wasserschichten, ergeben und daß sich morgens vor Betriebsbeginn auf dem Wasserspiegel eine Schmutzschicht aus Hautschuppen, Hautöl, in Freibädern zusätzlich aus Staub, Ruß oder dergleichen gebildet hat.

Die tatsächliche Verweilzeit des umgewälzten Wassers dürfte also bei der allgemein üblichen Umwälzung ganz andere Größen aufweisen, als bisher angenommen wurde, und zwischen einem Bruchteil der theoretischen Verweilzeit und einem Vielfachen davon schwanken.

Diese Überlegungen gelten nicht nur für die üblichen rechteckigen Becken, sondern in erhöhtem Maße auch für die von den Architekten in neuerer Zeit für Freibäder entwickelten, oft sehr eigenwilligen Formgebungen.

2. Die Badewasseraufbereitung im Freibad Wilmersdorf am Lochowdamm in Berlin

Die vorerwähnten Beobachtungen und Überlegungen gaben Veranlassung, bei der 1952 in Berlin durchgeführten Planung von zunächst drei Freibädern mit jeweils mehreren Becken neue Wege zu beschreiten, um eine bessere Durchströmung der Becken zu erreichen.

Es lag nahe, hierfür Erfahrungen aus der Abwassertechnik zu übertragen, d. h. die Durchströmung von der Einlaufseite her zu beeinflussen, wie dies dort z. B. durch die doppelte Umkehrung der Strömungsrichtung unter Verwendung sogenannter Stengeleinläufe oder ähnlicher Einrichtungen mit Erfolg erreicht wird. Dem stand jedoch die berechtigte Forderung entgegen, die Beckenwände glatt auszuführen, um Verletzungen Badender an hervorstehenden Teilen auszuschließen.

Diese Überlegungen dürften sich jedoch auch nicht allein auf eine entsprechende Ausgestaltung der Bodenabläufe beschränken, weil damit zu rechnen war, daß sich in der Bodenschicht eine zusammengefaßte Strömung ausbildet.

Als neuer Weg bot sich die Überlaufrinne an, die rundum an den Beckenwänden zwar seit Jahren angebracht wird, ihrer eigentlichen Aufgabe aber bei der bisher bekannten Betriebsweise nicht voll gerecht werden konnte. Diese ungenügende Funktion wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß schon

wenige Schwimmer durch die von ihnen verursachte Wellenbildung so viel Wasser in die Überlaufrinne verdrängen, daß der Wasserspiegel im Becken absinkt und sehr bald ein Überlauf unmöglich wird.

Aus diesem Grunde und um ständig einen bestimmten Teil der Umwälzwassermenge über die Überlaufrinne zu leiten, wurden bei den erwähnten Neubauten die Überlaufrinnen der Umwälzanlage angeschlossen. Die Becken wurden allgemein im Querschnitt so gebaut, daß die tiefste Stelle der Becken in deren Mitte zu liegen kam. Die Einläufe wurden an den Stirnseiten in verschiedenen Höhen bzw. beim Nichtschwimmerbecken in gleicher Weise runderum angebracht.

Zur besseren Reinwasserverteilung wurden die Eintrittsstutzen NW 100 in der Beckenwand konisch erweitert und zum Becken hin durch ein gelochtes Blech abgeschlossen. Eine zweite verstellbare Blechplatte sollte an den einzelnen Einläufen eine Feineinstellung der einzelnen Zulaufwassermengen ermöglichen.

Zur Erzielung eines gleichmäßigen Überlaufes, der naturgemäß durch Windanfall in großen Freibadebecken einseitig etwas beeinflußt werden kann, sollten die Überlaufrinnen genau in Waage verlegt werden. Die bauliche Ausführung befriedigte in dieser Hinsicht jedoch nicht völlig. Bei den größeren Becken wurden auf die Beckenbreite mehrere Bodenablaufrinnen verteilt, die zur Regelung über Einstellschieber mit der Ablaufsammelleitung verbunden wurden. In den Abbildungen 2 und 3 sind die danach entwickelten Beckentypen im Schema dargestellt.

Das Freibad Wilmersdorf am Lochowdamm ist das größte in dieser Serie errichtete Freibad. Es besitzt fünf Becken, die, durch die Geländeverhältnisse bedingt, auf drei verschiedenen Höhen liegen. Gegen die Liegewiese sind die Beckenumgänge durch elf Durchschreitebecken (je 6×3 m) abgegrenzt, die ebenfalls an die Umwälzanlage über je einen vorgeschalteten Sandfang angegeschlossen sind.

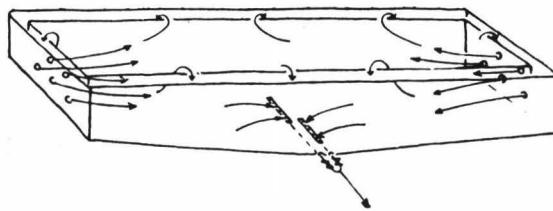


Abb. 2. Sportbecken.

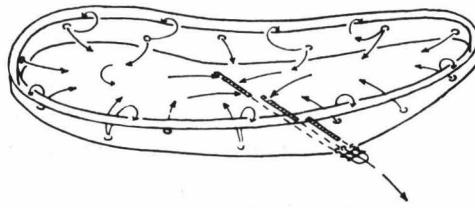


Abb. 3. Nichtschwimmerbecken.

Beckenablauf in Beckenmitte. Zuläufe in mehreren Höhen angeordnet, im Sportbecken an beiden Stirnseiten, im Nichtschwimmerbecken um den gesamten Beckenumfang verteilt. Theoretisch angenommene Wasserführung unter Einbeziehung der Überlaufrinne.

Um den einzelnen Becken je nach Belastung mehr oder weniger Frischwasser zuführen zu können, wurde für die Gesamtwassermenge eine gemeinsame, aus acht Kieschneifiltern bestehende Anlage mit zusammen etwa 130 m² Filterfläche erstellt. Alle Rücklaufleitungen von den Becken einschließlich der getrennt geführten Überlaufleitungen, von denen letztere aus technisch-wirtschaftlichen Gründen abschnittsweise mit den Rücklaufleitungen der Durchschreitebecken zusammengefaßt sind, münden im Filtergebäude in einem Rohwassersammelkanal. Als Vorfilter zur Zurückhaltung größerer Schmutzstoffe (Haare, Wollfusseln usw.) wurde eine sich bei eingetretener Verschmutzung automatisch ohne Betriebsunterbrechung reinigende Trommelsiebmaschine gewählt. Hinter der Siebmaschine wird dem Rohwasser Aluminiumsulfat als Fällmittel zugesetzt. Die Kiesfilter sind für eine kombinierte Luft-Wasser-Spülung mit Polsterrohrdüsen ausgerüstet. Die offene Filteranlage ist mit Quarzkies und einer Deckschicht aus dolomitischen Material gefüllt. Vor dem Eintritt in die Reinwasserkammer wird dem Wasser unterchlorige Säure und Kupfersulfat zugesetzt. Zur Erhaltung eines gleichbleibenden Wasserspiegels in den verschiedenen Becken ist eine pneumatisch arbeitende Regelanlage vorhanden.

Mit den baulichen und konstruktiven Abweichungen von den bisher üblichen Ausführungsformen wurde hinsichtlich der Wasserführung in den Becken, insbesondere durch Abzug von Überlaufwasser in einer Menge von 15, maximal 30 % des umgewälzten Beckenwassers ein Fortschritt angestrebt. Wenn in der Weiterentwicklung eine Abführung noch größerer Wassermengen über die Überlaufkanten notwendig werden sollte, dürften mit der zur Zeit noch ausgeführten Zulaufgestaltung von der Beckenstirnseite her keine entscheidenden Fortschritte zu erzielen sein. Man wird dann möglicherweise völlig neue Wege gehen müssen. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß man trotz Zugaben die Querschnitte noch nicht so bemessen hat, daß jede gewünschte Wassermenge über die Überlaufleitungen abgeführt werden kann.

Von den im Freibad Wilmersdorf am Lochowdamm in Berlin vorhandenen fünf Becken wurden nur Sportbecken, Sprungbecken, Lehrbecken und Nichtschwimmerbecken in die nachstehend beschriebenen Untersuchungen einbezogen. Auf das Planschbecken wurde wegen seiner geringen Größe verzichtet.

3. Bakteriologische Untersuchungen

Durch Messungen des Keimgehaltes an geeigneten Entnahmestellen sollte genauer geklärt werden, ob während des Badebetriebes bestimmte örtliche Schwerpunkte in den Keimzahlen der einzelnen Beckenwässer nachzuweisen sind. Weiterhin war zu prüfen, welche Belastung an Keimen sich für das Badewasser ergibt, wenn das aus den Durchschreitebecken und Überlaufrinnen abfließende Wasser der Umwälzung angeschlossen ist. Diese Untersuchungsergebnisse sollten mit als Grundlage für eine möglichst zweckmäßige Wasserführung dienen.

Untersuchungsmethode

Hinsichtlich des Keimgehaltes von Schwimmbeckenwasser werden seuchenhygienisch fast die gleichen Forderungen erhoben wie für Trinkwasser: Die Gesamtkeimzahl soll möglichst unter 100 Keimen/ml bleiben, und in je 100 ml

sollen E. coli und coliforme Keime nicht nachweisbar sein. In Wasserproben von hygienisch einwandfrei geführten Beckenbädern mit Umwälzung und ordnungsgemäßer Chlorung liegen die Keimzahlen bei normaler Besucherzahl auch tatsächlich sehr niedrig, häufig unter 10 Keimen/ml und nicht selten bei 0 Keimen/ml; auch E. coli und coliforme Keime werden unter diesen Voraussetzungen in je 100 ml nicht nachgewiesen. Wir haben in den Beckenwässern des hier zur Untersuchung anstehenden modernen und gut geführten Freibades in einer Reihe von Untersuchungen entsprechend günstige Werte gefunden. Unter diesen Umständen haben wir von vornherein darauf verzichtet, die Bestimmung des Coliters als Maßstab der Verunreinigung zu nehmen, die Ausbeute wäre auch bei Auswertung größerer Wassermengen als 100 ml, wie Voruntersuchungen zeigten, zu gering gewesen, als daß man die Werte von verschiedenen Probeentnahmestellen sinnvoll hätte vergleichen können. Ebenso hätte die übliche Methode der Bestimmung der Gesamtkeimzahl von je 1 ml Wasser in Gelatinegußplatten bei der geringen Keimzahl keine brauchbaren Vergleichswerte ergeben. Wir haben nach einer Reihe von Vorversuchen das Membranfilterverfahren zur Bestimmung der Gesamtkeimzahl gewählt, das es gestattet, größere Wassermengen mit entsprechend höheren Keimzahlen auszuwerten. Im einzelnen erwies sich folgende Untersuchungstechnik als brauchbar:

An den einzelnen Probeentnahmepunkten wurden für jede Untersuchung 1000 ml Wasser unter sterilen Bedingungen entnommen. Davon wurden folgende Mengen im Membranfilterverfahren unter Verwendung von Membranfilter „Co 5“ filtriert: 500 ml, 250 ml, 100 ml. Von Proben, die nach den Voruntersuchungen eine höhere Keimzahl erwarten ließen, wurden zusätzlich noch 10 ml und 1 ml bzw. geringere Mengen filtriert. Wassermengen von 1 ml und weniger wurden vor der Filtration mit einer entsprechend größeren Menge sterilen Wassers verdünnt. Nach der Filtration wurden die Membranfilter in Handhabung der üblichen Technik bei der Wasseruntersuchung auf Gelatineplatten gelegt und 48 Stunden bei 22 °C bebrütet. Es wurden nur die Membranfilter mit Stereomikroskop ausgezählt, auf denen die Kolonien nicht zu dicht standen. Dieses Membranfilterverfahren hat sich im Laufe dieser Untersuchungen gut bewährt.

Die Punkte für die Entnahme bakteriologischer Proben wurden, soweit sie direkt aus den Becken entnommen werden sollten, nach Vorversuchen festgelegt, in denen wir uns durch Farbstoffe über den Strömungsverlauf annähernd orientiert hatten. Die Entnahmepunkte mit ihren Achsen sind in den Abbildungen 5 bis 8 mit römischen Zahlen (I bis III) bezeichnet und die Höhenlagen durch (X) gekennzeichnet. Aus der Überlaufrinne wurden bakteriologische Proben mit großen Pipetten entnommen. Proben des durch den Grundablaß weggeföhrten Wassers konnten, getrennt für jedes Becken, an Zapfhähnen im Maschinenraum entnommen werden. Dort waren auch Zapfhähne zur Probeentnahme an den Rohren angebracht, die von jedem einzelnen Becken das aus Überlaufrinne und zugehörigen Durchschreitebecken stammende Mischwasser zurückführten.

Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich bei der Technik der Probeentnahme aus verschiedenen Beckentiefen. Bei den üblichen Geräten für diese Zwecke wird gewöhnlich eine sterile verschlossene Flasche in die gewünschte Wassertiefe versenkt, nach Öffnen des Verschlusses gefüllt und unverschlossen an die Oberfläche gezogen. Auf dem Wege zur

Oberfläche kann verständlicherweise Wasser aus höheren Schichten in die offene Flasche eindringen oder beigemischt werden und auf diese Weise kein genaues Bild über die Keimzahl in einer bestimmten Wassertiefe gewonnen werden. Bei den Untersuchungen kam es uns jedoch u. a. darauf an, die Keimzahl in verschiedenen Beckentiefen genau zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das in der Abbildung 4 gezeigte Gerät entwickelt, bei dem das bekannte Grundprinzip erhalten blieb. Die Änderungen ermöglichen es jetzt, je nach Bedarf Flaschen zu 250 und 500 ml Fassungsvermögen zu verwenden: Nach Befestigung der Flasche wird das Gerät in die gewünschte Tiefe versenkt, die Flasche durch Heben des Glasstopfens über Seil- oder Kettenzug geöffnet und nach Füllen durch Druck einer kräftigen Feder auf den Glasstopfen wieder verschlossen. Die aufsteigenden Luftblasen lassen Beginn und Ende der Füllung deutlich erkennen. Mit Verlängerungsstangen konnten bequem Proben bis zu etwa 5 m Tiefe entnommen werden. Das Gerät hat sich in der Praxis bewährt.

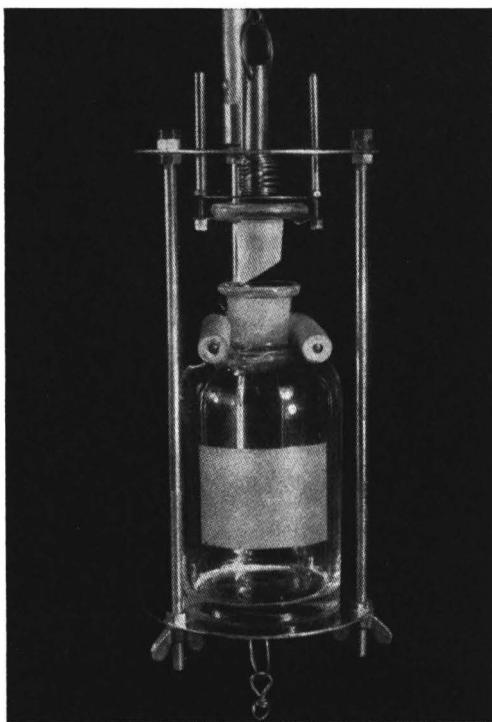


Abb. 4. Entnahmegerät mit eingesetzter Flasche (500 ml) und zur Füllung gezogenem Glasstopfen.

Proben von der Oberfläche des Beckenwassers wurden vorsichtig in dünner Schicht mit einem sterilen Entnahmbecher abgezogen und in sterile Flaschen gefüllt.

Die Entnahmepunkte „20 cm über Grund“, wie sie in den nachstehenden Tabellen über die Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchungen bezeichnet sind, ergaben sich, wenn das Entnahmegerät auf den Beckenboden aufgesetzt wurde; dabei erfolgte der Einlauf des Wassers in Höhe der Flaschenöffnung, d. h. etwa 20 cm über dem Beckenboden.

Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchungen

Die nachstehenden vier Tabellen bringen die nachgewiesenen Keimzahlen, berechnet auf je 1 Liter Wasser.

Tabelle A

Sportbecken

Entnahmepunkt	Entnahmetag									Mittlere Keimzahl je Liter
	20. 7.	28. 7.	10. 8.	17. 8.	30. 8.	5. 9.	12. 9.	14. 9.	15. 9.	
I { 1 = Oberfläche	54	70	26	15	65	46	13	15	6	34
	10	14	10	37	1 034	131	34	7	7	143
	14	9	8	10	456	27	184	7	27	82 } (259)
II { 4 = Oberfläche	26	48	30	7	8	14	14	18	0	18
	6	0	25	88	3 464	34	21	2	3	405 } (517)
	20	6	10	276	448	51	29	3	5	94
III { 7 = Oberfläche	46	24	14	93	111	32	7	14	10	39
	16	2	2	22	1 344	35	104	13	2	171 } (252)
	26	10	14	10	197	7	114	7	4	42
10 = Überlaufrinne (mit Pipette)	180	850	108	67	n. z.	6 350	300	34	11	988
11 = Grundablaß	7 000	7 400	9 200	730	n. z.	9 260	2 250	275	255	4 546
12 = Überlaufrinne + Durchschreitebecken (Mischwasser)	1 800	2 300	900	380	n. z.	10 750	3 750	3 200	2 900	3 248
13 = Durchschreitebecken	1 620	1 450	792	313	n. z.	4 400	3 450	3 166	2 889	2 260

Tabelle B
Sprungbecken

Entnahmepunkt	Entnahmetag									Mittlere Keimzahl je Liter
	18. 7.	25. 7.	9. 8.	24. 8.	31. 8.	6. 9.	12. 9.	14. 9.	15. 9.	
I 1 = Oberfläche	46	28	11	13	123	121	34	104	36	57
	0	9	20	20	n. z.	184	7	12	8	33
	2	5	9	24	1 087	190	24	12	24	153
	2	32	79	34	574	117	1 700	16	4	286
} (529)										
II 5 = Oberfläche	19	11	102	118	857	2	7	14	14	127
	1	3	72	40	504	425	34	182	400	185
	255	7	49	19	1 059	70	55	7	4	169
	400	6	13	34	160	58	31	4	59	85
} (566)										
9 = Überlaufrinne (mit Pipette)	55	90	1 135	0	250	913	170	175	7	286
10 = Grundablaß	9	2 300	50	20	173	310	20	4	51	326
11 = Überlaufrinne + Durchschreite- becken (Mischwasser)	325	587	1 655	350	509	32 000	0	266	248	3 993
12 = Durchschreitebecken	270	497	520	350	259	31 087	170	91	241	3 721

T a b e l l e C

Lehrbecken

Entnahmepunkt	Entnahmetag					Mittlere Keimzahl je Liter
	1. 8.	15. 8.	24. 8.	31. 8.	7. 9.	
I 1 = Oberfläche	72	4	14	7	103	40
II { 2 = Oberfläche	23	14	3	3	0	9
{ 3 = 20 cm über Grund	22	0	35	370	52	96
III { 4 = Oberfläche	24	91	5	9	2	26
{ 5 = Mittelschicht (0,70 m tief)	15	16	16	175	3	45
6 = Überlaufrinne (mit Pipette)	170	50	90 000	270	113	18 121
7 = Grundablaß	1 600	1 410	5 000	25 000	510	6 704
8 = Überlaufrinne + Durchschreite- becken (Mischwasser)	20 Mill.	186 000	180 000	19 000	4 750	4 077 950
9 = Durchschreitebecken	~ 20 Mill.	186 000	90 000	18 730	4 637	4 059 873

T a b e l l e D
Nichtschwimmerbecken

Entnahmepunkt	Entnahmetag										Mittlere Keimzahl je Liter
	13. 7.	19. 7.	27. 7.	8. 8.	17. 8.	30. 8.	5. 9.	7. 9.	14. 9.	15. 9.	
I { 1 = Oberfläche	17	76	106	78	770	155	137	1 080	64	166	263 } (309)
2 = 20 cm über Grund	30	95	14	84	71	44	74	30	8	11	46 } (309)
II { 3 = Oberfläche	39	44	36	96	59	4 000	42	59	380	240	500 } (1014)
4 = 20 cm über Grund	15	46	81	60	28	4 080	730	60	5	39	514 } (1014)
III { 5 = Oberfläche	83	450	2	104	45	3 560	10	8	192	55	451 } (511)
6 = 20 cm über Grund	30	68	20	50	45	69	276	33	10	2	60 } (511)
7 = Überlaufrinne (mit Pipette)	56	240	60	190	238	715	337	47	102	168	215
8 = Grundablaß	106	46	10	260	41	2 900	6 200	800	10 000	605	2 097
9 = Überlaufrinne + Durch- schreitebecken (Misch- wasser)	1 900	780	300	1 250	880	6 700	7 850	1 260	3 650	560	2 513
10 = Durchschreitebecken ..	1 844	540	240	1 060	642	5 985	7 513	1 213	3 548	392	2 297

Die Proben wurden in den Monaten Juli bis September 1960 und während des Badebetriebes entnommen. Zur Entnahme wurden nur Flaschen verwendet, die vor der Sterilisation mit einer ausreichenden Menge Natriumthiosulfat beschickt worden waren, um die keimtötende Wirkung des freien Chlors sofort zu unterbrechen.

Zur Erklärung der für die Durchschreitebecken in den Tabellen A bis D angegebenen Werte ist festzustellen, daß diese nicht durch direkte Untersuchungen des Wassers ermittelt wurden, sondern nur rechnerisch. Die Entnahme von Wasserproben aus den einzelnen Durchschreitebecken nachgeschalteten Sammelschächten bzw. aus deren Abläufen erschien nicht angezeigt, vielmehr wurden die Proben im Maschinenraum den Rücklaufleitungen entnommen, die jedoch Mischwasser aus den Überlauftrinnen der Badebecken und aus den Durchschreitebecken führten. Die angegebenen Keimzahlen ergaben sich aus der Differenz zwischen der Keimzahl des Mischwassers und der Keimzahl, die bei direkter Entnahme aus der Überlaufrinne mittels Pipette ermittelt wurde. Diese Zahlen haben demnach nur einen relativen Wert.

Ganz allgemein ist zunächst festzustellen, daß die Keimzahlen, die man bei einer einzigen Probeentnahme von verschiedenen Punkten im Becken findet, bei weitem noch keinen genaueren Rückschluß auf bestimmte örtliche Schwerpunkte der bakteriellen Verunreinigung zulassen. Darauf weisen die teilweise erheblichen Keimzahldifferenzen an verschiedenen Untersuchungstagen bei dem gleichen Entnahmepunkt hin. In der Überlaufrinne des Sportbeckens schwankte z. B. die Keimzahl zwischen 11 und 6350, an Entnahmepunkt 5 zwischen 0 und 3464 usw. (siehe Tab. A). Eine Beurteilung der örtlichen Keimzahl erhöhung als Maßstab für Verunreinigungsschwerpunkte ist demnach nur aus einer ausreichenden Zahl von Einzeluntersuchungen abzuleiten. Unsere in den Tabellen A bis D angegebenen Mittelwerte stützen sich für Sport- und Sprungbecken auf je neun, für Nichtschwimmerbecken auf zehn und für Lehrbecken auf fünf Untersuchungstage. In Anbetracht der in diesem Jahr witterungsmäßig sehr ungünstigen Badesaison haben wir uns auf eine Auswertung von 337 Proben an 33 Entnahmetagen beschränken müssen. Soweit sich danach eine Beurteilung vornehmen läßt, ist folgendes festzustellen:

Bei einem Vergleich der Höhenlagen im Sportbecken (Tab. A) läßt sich erkennen, daß in allen drei Entnahmearmachsen (I, II und III) an der Oberfläche die geringste, „20 cm über Grund“ eine höhere und in der Mittelschicht die höchste Keimzahl nachzuweisen ist. Nach der Summe der mittleren Keimzahlen in Achse I, II und III liegen Achse I und III etwa gleich, Achse II dagegen etwa doppelt so hoch. Um ein Vielfaches höher ist die Keimzahl des Wassers vom Grundablaß. Selbst das Mischwasser aus Überlaufrinne und Durchschreitebecken enthielt nur etwa drei Viertel der Keimzahl vom Grundablaß, und im Wasser der Überlaufrinne allein ließ sich weniger als der vierte Teil des Keimgehaltes vom Grundablaß nachweisen.

Im Sprungbecken (Tab. B) ist die Summe der mittleren Keimzahlen von Entnahmearmese I und II annähernd gleich. Erhebliche Differenzen lassen aber die jeweiligen Höhenlagen von I und II erkennen. Bei I liegt die Keimzahl an der Oberfläche nur geringfügig höher als in 1 m Tiefe, deutlicher Anstieg in 3 m Tiefe und noch stärker 20 cm über Grund. In Achse II liegen die Werte an der Oberfläche niedriger als in 1 m Tiefe, weniger Keime in 3 m Tiefe und niedrigste Keimzahlen 20 cm über Grund. Die Werte vom Grundablaß sind nur wenig höher als die Einzelwerte von I und II. Das Mischwasser

von Überlaufinne und Durchschreitebecken hat dagegen den etwa zwölfachen Keimgehalt des Grundablasses. Nach den mit der Pipette direkt aus der Überlaufinne entnommenen Proben ist jedoch anzunehmen, daß diese Verunreinigung ganz überwiegend dem Durchschreitebecken zuzuschreiben ist.

Das Wasser des Lehrbeckens (Tab. C) enthält an der Oberfläche sehr wenig Keime, nach der Tiefe gering zunehmend Keime in der Mittelschicht und 20 cm über Grund. Die starke Verunreinigung des Mischwassers aus Überlaufinne und Durchschreitebecken ist zweifellos auf die Durchschreitebecken zurückzuführen. Wenn man bei den Proben der Überlaufinne den Wert vom 24. August ausnimmt, bei dem es sich vermutlich um eine zufällige örtliche Keimverunreinigung an der Entnahmestelle handelte, liegen die Werte auch hier günstig, jedenfalls erheblich besser als beim Grundablaß, dessen Wasser ein Vielfaches der im Becken gemessenen Keimzahlen enthält.

Im Nichtschwimmerecken (Tab. D) liegen bei Vergleich der Summen der mittleren Keimzahlen die Werte von Achse I am niedrigsten, von III bedeutend höher und erreichen bei II etwa das Doppelte von III. An der Oberfläche finden sich bei I und III bedeutend mehr Keime als 20 cm über Grund. In Achse II lassen sich diese Differenzen jedoch nicht nachweisen; das Verhältnis liegt dort eher umgekehrt. Die Keimzahlen des Wassers vom Grundablaß entsprechen etwa denen des Mischwassers, wobei im letzteren Falle die Verunreinigung auch nicht im Wasser der Überlaufinne, sondern in dem der Durchschreitebecken zu suchen ist.

Die bakteriologischen Befunde ergeben insgesamt keine Anhaltspunkte dafür, daß je nach Höhenlage der Entnahmepunkte in allen Becken eine bestimmte Keimkonzentration vorherrscht. Soweit bestimmte örtliche Schwerpunkte an Keimverunreinigungen nachzuweisen sind, liegen diese vielmehr in den einzelnen Becken ganz unterschiedlich. Die Gründe dafür werden nach Besprechung der Strömungsverhältnisse näher erörtert. Übereinstimmend erheblich höher ist der Keimgehalt lediglich in den Beckenwässern, die über die Grundablässe abgeführt werden. Die Keimbelaßung durch das Wasser der Überlaufinnen erweist sich dagegen als relativ gering. Den höchsten Keimgehalt zeigte das Wasser der Durchschreitebecken. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der hohe Keimgehalt praktisch bedeutungslos wird, wenn durch die Gesamtmenge des umgewälzten Wassers eine sehr große Verdünnung eintritt.

4. Die hydraulische Durchströmung der Becken

Die Durchströmung der einzelnen Becken wurde in doppelter Weise geprüft:

A. Punktweise Aufgabe einer Farbwolke

- a) vor den einzelnen Einläufen,
- b) an bestimmten Punkten der Sohle, der Oberfläche und der Mittelschicht.

Da die Vorversuche zur Färbung der einzelnen Strombahnen innerhalb der Badesaison während des Betriebes durchgeführt wurden, mußte bei der Farbstoffauswahl darauf geachtet werden, daß eine kontrastreiche Lösung verwendet wurde, die schon nach etwa 7 bis 10 Minuten ohne Nachwirkungen durch das Chlor aufgezehrt werden

konnte. Zusätzlich war zu fordern, daß der Farbstoff keinerlei nennenswerte Belästigung oder Beeinträchtigung für Badegäste, für das ästethische Aussehen des Badewassers und der Becken verursachte. Nach eingehenden Laboratoriumsversuchen wurde der Azofarbstoff „Eriochrom Schwarz T“ als geeignet befunden.

- B. Im Hauptversuch wurden große Mengen konzentrierter Kaliumpermanganatlösung in die Hauptzuleitung zu den einzelnen Becken injiziert, um den Weg des Frischwassers bzw. des Farbstoffes von den Zuläufen bis zur Mischung mit dem Beckenwasser und schließlich bis zum Ablauf genau zu verfolgen. Diese Versuche konnten nur nach Beendigung der Badesaison durchgeführt werden, d. h. zu einem Zeitpunkt, der auf jeden Fall Entleerung und Reinigung der Badebecken notwendig machte. Die Hauptversuche sollten die Ergebnisse der Vorversuche sichern, dabei offen gebliebene zeitliche Zusammenhänge ergänzen und ein geschlossenes räumliches Bild des ganzen Durchströmungsvorganges bringen.

Bei den Untersuchungen wurde generell für alle Becken folgendes festgestellt:

1. Bei den Einleitungen in die Becken konnte die nach der Planung angestrebte gleichmäßige Verteilung nicht ganz erzielt werden. Die Gründe hierfür sind mannigfaltig; sie können sich überlagernd folgende Ursachen haben:
 - a) Die aus Kostengründen gewählte einstrangige Einleitung in die Ringleitung mit Druckabfall bis zum Scheitelpunkt. Daneben zum Teil zu sparsam bemessene Querschnitte in der Scheitelstrecke der Verteilungsleitung.
 - b) Gegabelte Zuleitungen mit Endsträngen bedingen ebenfalls eine mengenmäßige und impulsähnliche Abnahme bis zu den letzten Eintrittsöffnungen und erschweren dadurch die gleichmäßige Verteilung.
 - c) Nicht ausreichende Berichtigung der Einströmungen an den einstellbaren Eintrittsöffnungen, da diese nur gefühlsmäßig erfolgen konnte.
 - d) Praktisch unvermeidliche, strömungsbehindernde Differenzen bei der Montage von Rohrleitungen und deren Abzweigungen sowie eventuell stellenweise Verengung der Querschnitte durch Korrosion.
2. Die Sohlenabflüsse wirken nur in einer sehr dünnen Schicht über dem Boden, und ihr Einzugsbereich beschränkt sich auf einen schmalen Streifen. Bei der rinnenförmigen Ausbildung, zur Erzielung einer gleichmäßigeren Wasserabführung zum Teil vorsorglich in Abschnitte aufgegliedert und entsprechend der vorgesehenen Ablaufwassermenge mit einer Anzahl Schlitzplatten abgedeckt, strömt trotzdem am Beginn des Kanals bzw. des Abschnittes weniger ein als am Ende beim Übergang zur Rücklaufleitung. Diese unterschiedliche Wirkung entspricht den hydraulischen Überlegungen, da an den Strangenden das Geschwindigkeitspotential der abströmenden Wassermenge zum größten Teil bereits vorhanden ist und dadurch weniger Energie von der vorhandenen Druckhöhe für die Beschleunigung benötigt wird.
3. Die Überlaufrinnen liegen mit den Überlaufkanten nicht in der Horizontalen. Sie führen deshalb das Wasser nicht gleichmäßig ab.

4. Der Windstau ist praktisch ohne Einfluß auf die Gesamtdurchströmung.
5. Der Einfluß der Badenden wirkt sich nur in lokalen Störzonen geringen Umfangs aus und ist für die Gesamtdurchströmung von untergeordneter Bedeutung.

Die untersuchten Schwimm- und Badebecken weisen folgende Abmessungen und betriebstechnischen Daten auf:

	Sport-	Sprung-	Lehr-	Nicht-
	A	B	C	D
Form	Rechteck	Quadrat	Rechteck	Niere
Abmessungen, m	50 × 20	20 × 20	~ 22 × 8	~ 75 × 22
Fläche, m ²	1000	400	175	1600
Inhalt, m ³	2000	1850	160	1520
Mittlere Tiefe, m	2,0	4,6	1,1	0,95
Umwälzung, m ³ /h	285	250	56	280
Inhaltswechsel/24 h ¹⁾	3,4	3,2	8,4	4,4
Std./Inhaltswechsel, h ¹⁾ ..	7,0	7,4	2,9	5,4
Überlauf, m ³ /h	40	35	14	35
Grundablauf, m ³ /h	245	215	42	245
Grundablauf zu Überlauf..	6 : 1	6 : 1	3 : 1	7 : 1
Anzahl der Zuläufe	10	10	6	21
Menge/Zulauf, m ³ /h ¹⁾	28,5	25	9,3	13,5
Lage der Zuläufe	Stirnseiten	8 Stirnseiten 2 Längsseiten	Stirnseiten	rundum
Anordnung der Zuleitung	Endstrang	Ringleitung	Endstrang	Ringleitung
Überlauf-Kantenlänge, m..	132	74,5	35	160
Überlauf m ³ /h/lfdm ¹⁾	0,3	0,47	0,4	0,25
Grundabläufe, m	14	13	6	21
Anzahl der angeschlossenen Durchschreitebecken ²⁾	4	1	1	5

¹⁾ Theoretische (rechnerische) Größen, die mit den wirklichen Werten nicht übereinstimmen!

²⁾ Die Durchschreitebecken mit je 4 m³/h sind in der Wasserbilanz der Becken nicht enthalten.

Bei den nachstehenden schematischen Darstellungen der Becken sind die Querschnitte vierfach überhöht wiedergegeben, um die Lage der Einläufe (0) und die Entnahmestellen der bakteriologischen Proben (X) übersichtlicher anordnen zu können.

A. Sportbecken

Das Sportbecken erhält seine Frischwassererneuerung durch eine auf die Beckenlängsseite etwa in der Mitte auftreffende Leitung. Diese verzweigt sich auf die beiden Stirnseiten und speist, abschnittsweise sich verjüngend, durch jeweils fünf Eintrittsöffnungen mit wechselweiser hoher und tiefer Lage in das Becken ein. Auf Grund der nahezu gleich langen Leitungsstränge mit

ähnlichen Reibungsverlusten von der Vergabelung bis zu den Einläufen wird jede der beiden Beckenhälften mengen- und impulsmäßig in ihrer Gesamtbelastung etwa gleichartig versorgt.

Eine Staffelung der Eintrittsmengen innerhalb der fünf Eintrittsöffnungen auf jeder Seite konnte trotz Drosselung nicht verhindert werden, da sich durch die abnehmenden Rohrleitungsquerschnitte weitere Reibungsverluste ergeben. Bei Berücksichtigung der zeitlich nacheinander auftretenden Farbwolken fließen an den einzelnen Einläufen in der Reihenfolge jedes ankommenden Strangs von der Gesamtmenge schätzungsweise folgende Anteile aus:

am ersten Einlauf	20 %
am nächstfolgenden	10 %
am mittleren	8 %
an den beiden letzten je	6 %

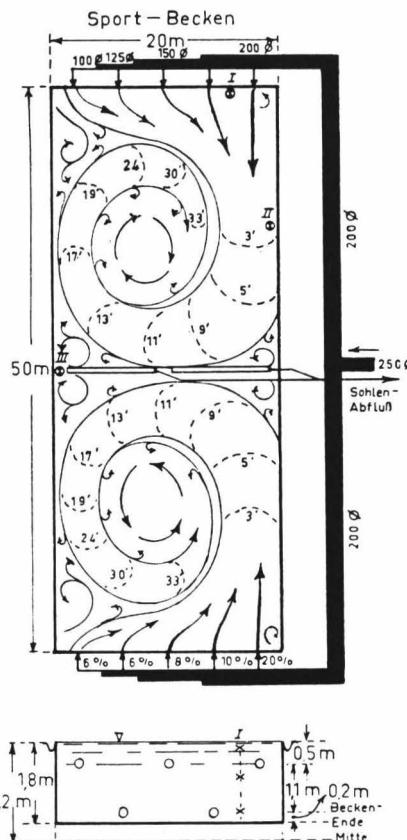


Abb. 5. Strömungsverlauf im Sportbecken.

Gegenüber den in der Planung beabsichtigten 10 % je Einlauf bewirkt diese Staffelung der Zuflussmengen eine starke Impulssteigerung für die Beckenlängsseite, an der die Zuleitung ankommt. Hierdurch entstehen in den beiden Beckenhälften gleichartig angetriebene Großwalzen, die sich über den in der Längsmitte nur schwach wirkenden Sohlenabflussrinnen treffen und

gegenseitig anfachen. Durch die beiden starken Walzen werden die Strombahnen der schwächeren Einläufe abgedrängt und in die Drehbewegung gerichtet. Sie beteiligen sich am Frischwasseraustausch im wesentlichen nur an der inneren Wandung der Walzenzone. Die unterschiedliche Höhenanordnung der Einläufe bewirkt nur eine Schichtungsströmung, jedoch keine wesentliche Vermischung der einzelnen Strombahnen. Für eine volle Kreisbewegung benötigen die Walzen etwa 30 bis 35 Minuten. Die in der Skizze dargestellte untere Beckenhälfte bewegt sich dabei etwas langsamer und läßt demzufolge auf eine etwas geringere Beaufschlagung schließen. Das scheint besonders bei den am schwächsten wirkenden Einläufen der Fall zu sein.

Die Folge dieser Strömungsverhältnisse ist, daß sich Totraumgebiete einstellen, die nur sehr wenig mit Frischwasser erneuert werden. In diesem Zusammenhang ist besonders auf die im Zentrum der Walzen liegenden Räume hinzuweisen. Diese pendeln etwas in ihrer Lage, je nach den periodischen oder aperiodischen Impulsumlenkungen von den Beckenwandungen oder anderen Staupunkten. Daneben stellen sich kleinere Walzen in den vier Ecken ein, von denen die bei den stark einströmenden Einläufen weniger umfangreich sind als die an den Strangenden gelegenen. Ein weiteres, stärker ausgeprägtes Walzen- bzw. Wirbelgebiet liegt in der Beckenlängsmitte über dem Beginn des Sohlenablaufes. Dort gabeln sich die beiden Großwalzen, und die Absaugung durch die Sohlenentwässerung ist hier am geringsten. Die Sohlenentwässerung an der anderen Seite mit der Hauptzuströmung und größten Absaugung unterstützt anscheinend die vorgenannte Walzenbildung besonders in der untersten Zone. Die Überlauftrinnen ziehen nur in allernächster Nähe vom jeweiligen Wirkungsbereich die obersten Stromfäden ab und lassen überwiegend frisch zugeführtes Wasser zum Abfluß gelangen. Bei einem Versuch mit abgeschalteten Überlauftrinnen änderte sich die Durchströmung praktisch nicht. Es ist daher anzunehmen, daß die Überlauftrinnen unter den hier vorliegenden Bedingungen für den Gesamtablauf der Durchströmung keine wesentliche Rolle spielen.

Für die Frischwassererneuerung in diesem Becken können aus den Strömungsverhältnissen folgende Schlüsse gezogen werden: Die je Beckenhälfte zuströmende Frischwassermenge von $150 \text{ m}^3/\text{h}$ benötigt für eine Kreisbewegung etwa 30 Minuten, die sich dann spiralförmig um das im Zentrum gelegene Totraumgebiet absinkend fortsetzt. Aus der Weglänge von etwa 80 m für die erste Kreisbewegung kann man auf eine mittlere Geschwindigkeit einer annähernd geschlossenen Strombahn von nur 1 m^2 Fläche mit $v = 160 \text{ m/h}$ schließen. Sie beträgt beim Eintritt etwa 180 m/h und verzögert sich durch Ausbreitung und Diffusion am Ende des ersten Umfanges auf etwa 125 m/h . Da diese Verzögerung fast gleichförmig ist und entlang der Mittelachse über den Sohlenabläufen keine sprunghaften Änderungen (Abnahme) erfährt, kann geschlossen werden, daß keine wesentlichen Mengen des frisch zugeführten Wassers im „Kurzschluß“ das Becken nach etwa 10 Minuten wieder verlassen. Ein so „kurzgeschlossener Ablauf“ müßte auf jeden Fall zu einer starken Impulsabnahme führen, die sich in deutlicher Verzögerung auf dieser Strecke ausdrücken würde. Aus den Vorversuchen wird diese Schlußfolgerung bestätigt, da die Zuströmung zu den Sohlenabläufen nur innerhalb einer sehr dünnen Schicht von maximal 10 cm Höhe über dem Boden erfolgt. Der aus der mittleren Durchströmungsgeschwindigkeit theoretisch errechnete Durchströmungsquerschnitt von nur 1 m^2 läßt sich auch damit erklären, daß ein gewisser, allerdings

nur geringer Prozentsatz des Frischwassers aus tief gelegenen Einläufen direkt zum Abfluß gelangt.

Aus den Beobachtungen und den überschlägigen Berechnungen kann geschlossen werden, daß die Hauptmenge des Wassers nach einer etwa achtfachen spiralförmigen Bewegung, im Mittel etwa 1,3fachen theoretischen Aufenthaltszeit, zum Abfluß gelangt. Damit würde sich der größte Teil des Beckeninhaltes nach etwa 8,5 Stunden erneuern, während das Zentrum der Großwalze (Totraumgebiet) mit etwa 25 bis 35 m³ Volumen nur durch Diffusion und Grenzschichtablösungen austauscht und schätzungsweise zwei bis zweieinhalb Tage bis zu seiner qualitativen Erneuerung benötigt. Trotz des unerwarteten Strömungsverlaufes ist die Frischwassererneuerung, mit Ausnahme des relativ kleinen Totraumgebietes, günstiger, als auf den ersten Blick angenommen werden könnte.

B. Sprungbecken

Dieses quadratische und tiefe Becken erhält seinen Zufluß an der Ecke, an der sich die Ringleitung vergabelt und schrittweise vom ersten Einlauf an verjüngt. Dementsprechend nehmen die aus den zehn Einläufen eintretenden Wassermengen bis zum letzten Einlauf an der gegenüberliegenden Seite ab. Aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Farbwolken konnte die Abnahme der Eintrittswassermenge von 15 % bis zu 6 % festgestellt werden. Je nach Lage, Leitungslänge bzw. -querschnitt am Ringstrang nimmt die Menge von etwa 43 m³/h auf 17 m³/h ab. Die durch diese ungleichmäßige Einströmung ausgelöste Walzenbildung ist in diesem Falle nicht so schwerwiegend wie bei den flachen Becken. Die Ursache liegt einerseits in der quadratischen Form des Beckens mit der zentraleren Lage der Sohlenabläufe und andererseits an der relativ hohen Lage der Einläufe von 2,2 bzw. 2,9 m über Sohle. Hinzu kommt,

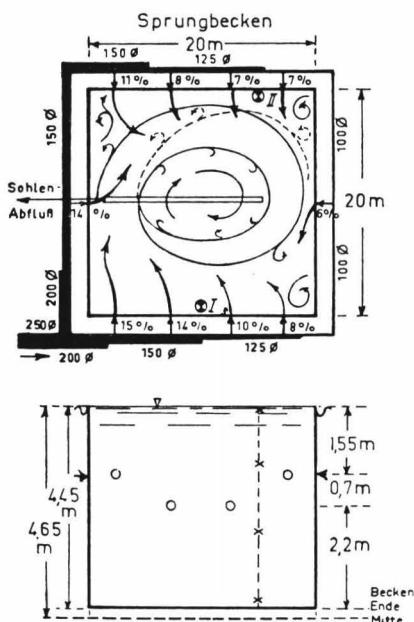


Abb. 6. Strömungsverlauf im Sprungbecken.

daß die wesentliche Wassermenge wieder durch die Sohlenabläufe entnommen wird und durch wenn auch geringfügige Abweichungen der eintretenden Strahlen nach oben oder unten eine recht gute Vermischung innerhalb der Walze in der Höhenschichtung eintritt.

Für die Gesamtdurchströmung sind die an den beiden Hauptzuströmsseiten unter den Einläufen entstehenden horizontalen Walzen mit liegender Achse bedeutsam. Sie werden durch die Injektorwirkung der eintretenden Wasserstrahlen angefacht und reichen mit ihrem Einfluß je nach Eintrittsmenge mehr oder weniger zur Beckenquerachse hin. Aus demselben Grunde sind sie auch auf beiden Seiten unterschiedlich stark ausgeprägt. Oberhalb der Einläufe tritt eine ähnliche Walzenbildung auf, die jedoch von den Überläufen abgesaugt wird. Auf Grund dieser Strömungsverhältnisse ist die Gesamtdurchströmung günstiger. Schwächer mit Frischwasser erneuerte Zonen und Räume liegen an der der Zuleitung gegenüberliegenden Seitenmitte in Sohlennähe und im Zentrum der untenliegenden horizontalen Walzen. Diese Strömungsvorgänge waren zeitlich bis 20 Minuten nach Beginn exakt zu verfolgen, dann trat nahe der Oberfläche eine fast gleichmäßige Farbverteilung ein.

Im Gesamtbild überschreiten die Aufenthaltszeiten der Hauptmenge des Inhaltes die theoretischen Verweilzeiten nur geringfügig. Das in der Mitte gelegene, weniger durchströmte Gebiet wird bei dieser tiefen Beckenform relativ besser erneuert als bei dem flacheren Sportbecken. Die querliegenden Walzen unter den Einläufen weisen durch die verstärkten Querimpulse und die Absaugung der Sohlenabläufe nicht übermäßig längere Erneuerungszeiten auf.

C. Lehrbecken

Die Ähnlichkeit mit dem Sportbecken in den Verhältnisgrößen der Abmessungen und besonders in der Leitungszuführung bedingt den Ansatz zu einer ähnlichen Doppelwalze. Die Verhältnisse liegen jedoch insofern anders, als die geringere Abstufung der Eintrittsmengen günstiger ist. Von den drei

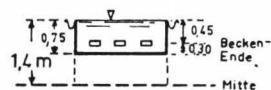
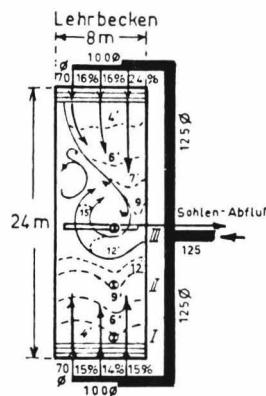


Abb. 7. Strömungsverlauf im Lehrbecken.

Einlauföffnungen an jeder Seite besitzt nur der eine erste Einlauf ein Übergewicht, da der gegenüberliegende bereits gedrosselt wurde. Diese eine verstärkte Zuströmung mit 24 % gegenüber etwa 14 bis 16 % bei allen anderen genügt jedoch, um eine Walze hervorzurufen, die in geringem Umfange bis in die andere Beckenhälfte hineinreicht. Durch die ausgelöste Walze werden die Strombahnen in der stärker beschickten Hälfte abgedrängt und die der anderen Beckenhälfte etwas zurückgestaut. Das Totraumgebiet ist in diesem Falle bedeutsamer im Verhältnis zum Beckeninhalt, da die Walze nur an einer Längsseite ihren Inhalt auszutauschen vermag. Dieser Umstand wird aber durch die relativ hohe Inhaltswechselzahl etwas ausgeglichen. Mit Ausnahme des Volumens der genannten Walze dürften die theoretischen Aufenthaltszeiten unter einigermaßen gleichmäßiger Erneuerung ziemlich übereinstimmen.

Nichtschwimmerbecken

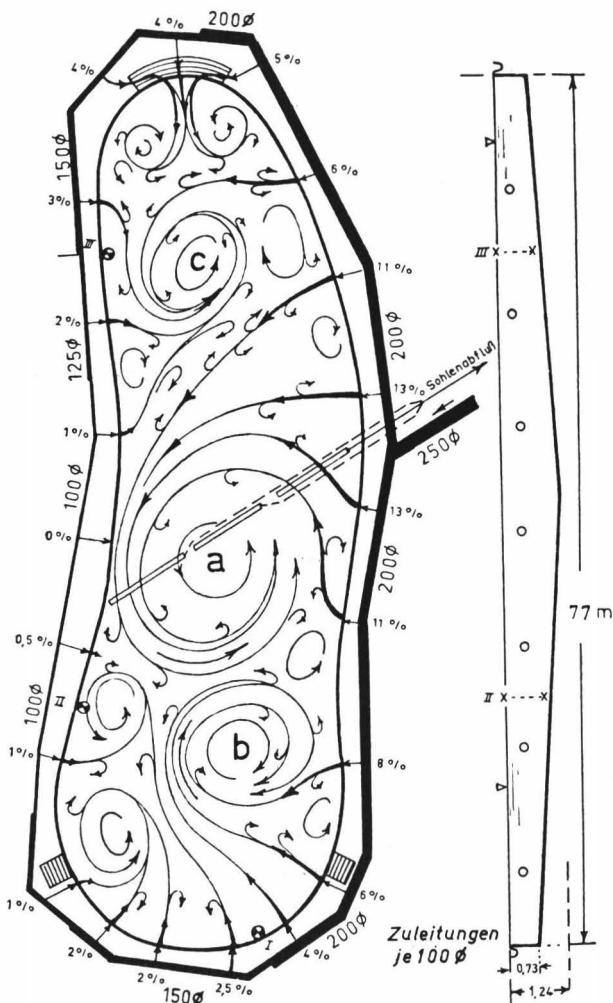


Abb. 8. Strömungsverlauf im Nichtschwimmerbecken.

D. Nichtschwimmerbecken

Dieses nierenförmige, langgestreckte und flache Becken wird von einer Ringleitung versorgt, die nach der Verzweigung des Versorgungsstranges im Querschnitt abschnittsweise verengt wurde. Die zugeführten Frischwassermengen sind dementsprechend sehr unterschiedlich auf die Weglänge der Zuleitung verteilt. Die Wassermengen der Zuläufe nehmen von zunächst 13 % beiderseits der ankommenden Versorgungsleitung bis zum Wert 0 auf der gegenüberliegenden Seite ab. Somit werden nahezu 50 % der Frischwassermengen im Bereich einer Seite des Mittelabschnittes eingespeist. Hinzu kommt, daß sich diese Hälfte der Gesamtmenge noch in einer Großwalze bündelt, die etwa zentral über den Sohlenabläufen liegt und annähernd ein Drittel der Wasserfläche einnimmt. Diese Großwalze schirmt die Sohlenabläufe gegenüber den anderen Walzen so weitgehend ab, daß die restlichen 50 % des Frischwassers zum größten Teil nur über die Überlauftrinnen abgeführt werden. Aus der Darstellung der Strombahnen und Walzengebiete, die aus photographischen Aufnahmen und Einzelermittlungen gewonnen wurde, ist zu ersehen, daß die Walzen b und c sich nur schwach erneuern können, weil sie noch relativ weit von den Überlaufkanten entfernt liegen. Im Gegensatz zur zentralen Großwalze a, die mehr oder weniger im „Kurzschluf“ direkt in den Sohlenabläufen verschwindet, befinden sich bei b und c, besonders am Boden, nur wenig erneuerte und lange Zeit zirkulierende Volumina.

Für die Verweilzeiten in diesem Becken sind rechnerisch nur sehr schwer Ansätze zu finden. Für die völlige Erneuerung des Beckeninhaltes können jedoch überschlägig im Mittelabschnitt 4 bis 4,5 Stunden und in den äußeren Dritteln 10 bis 12 Stunden angesetzt werden; dies entspricht etwa 60 % bzw. 140 % der theoretischen Aufenthaltszeit.

5. Diskussion der bakteriologischen Untersuchungsergebnisse im Hinblick auf die Durchströmung

Für die Auswahl der Probeentnahmestellen hätten sich zweifellos nach Abschluß der Ermittlungen über die Durchströmungsverhältnisse noch interessantere und charakteristischere bakteriologische Profile in den Becken finden lassen. Aber auch die Ergebnisse an diesen ziemlich willkürlich gewählten Entnahmestellen zeigen, daß die Wasserbeschaffenheit in den Becken weitgehend von den örtlichen Durchströmungsbedingungen abhängt.

a) Beim Sportbecken lassen sich die bakteriologischen Ergebnisse in den Achsen I und III einerseits aus der Lage zwischen den beiden unterschiedlich hoch gelegenen Einläufen und andererseits aus der Entnahme der Probe am gut mit Frischwasser erneuerten Rande der Sekundärwalze erklären. Die Entnahmestelle II zeigt gewisse Unstetigkeiten, die sich aber nur scheinbar widersprechen; denn durch die differierende Höhenlage der Zuströmung aus dem ersten und zweiten Einlauf kann sich in der Mittelschicht ein Gebiet mit schlechterer Erneuerung einstellen. Hieraus erklärt sich auch die im hydraulischen Teil genannte rechnerische Ermittlung einer Strombahnfläche der Walze von nur 1 m². Die Impulsauswirkungen des stärksten Zulaufes sind demnach offensichtlich so stark, daß die Strombahnen in der Mittelachse nicht an der Beckenwandung anliegen; das ging auch teilweise aus den punktförmigen

Strombahnermittlungen hervor. Die niedrigen Konzentrationen an der Oberfläche zeigen deutlich, daß von der Frischwasserzuführung in den Randzonen der Walzen größere Mengen direkt in die Überlaufrinnen abfließen.

b) Beim Sprungbecken sind in der Achse I die höheren Keimzahlwerte in den beiden untersten Entnahmestellen zu erwarten und durch die horizontal liegende Walze bedingt. Im Gegensatz dazu ist bei der Achse II unten die geringste Keimzahl. Hier kann sich durch die geringe Eintrittsmenge keine ausgeprägte horizontal liegende Walze bilden, sondern die Großwalze bringt dort, indem sie die Einläufe untertaucht, eine gute Frischwassererneuerung.

c) Beim Lehrbecken liegen die Werte bei I relativ ungünstig, da der Entnahmepunkt zwischen den beiden Einläufen liegt. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, ist die zeitliche Ausbreitung in der Entnahmearchse II muldenförmig eingebuchtet. Die sehr günstigen Keimzahlwerte an der Oberfläche sind damit zu erklären, daß an dieser Stelle eine gute Frischwasserzufuhr stattfindet, während in der Tiefe das Wasser unter dem Einfluß der aus der anderen Beckenhälfte drückenden Großwalze mehr stagniert. Die Achse III liegt am inneren Rande der Großwalze. Daher lassen sich bereits an der Oberfläche etwas erhöhte Keimzahlen nachweisen, die dann in der Mittelschicht innerhalb der Spiralbewegung mit Totraum verständlicherweise noch etwas ansteigen.

d) Zum Nichtschwimmerbecken ist nach Besprechung der Strömungsverhältnisse nicht viel hinzuzufügen. Da alle drei Entnahmestellen in den äußeren Dritteln der Beckenfläche liegen, sind die bakteriologischen Werte an der Oberfläche am höchsten. Die Ursache ist, wie bereits erwähnt, darin zu suchen, daß die Verunreinigungen und damit auch der Keimgehalt dieser Gebiete fast ausschließlich über die Überläufe geführt werden. Die geringen Keimzahlen in Sohlennähe bei I und III werden durch die vorbeistreichenden Einlaufstrombahnen bewirkt. Die hohen Keimzahlen bei II an der Sohle sind nicht überraschend, da an den benachbarten Einläufen praktisch nichts einströmt.

6. Zusammenfassung und Änderungsvorschläge

1. Eine bakteriologische Probe, an einer beliebigen Stelle und Höhenlage in einem Becken entnommen, besagt noch nichts über die wirklich vorhandenen hygienischen Verhältnisse im Gesamtvolumen des Beckens. Die Befunde hängen weitgehend von den örtlichen Durchströmungsverhältnissen an der Probeentnahmestelle ab; sie werden durch Walzen- und Totraumgebiete wesentlich beeinflußt. Ohne Kenntnis der wirklichen Durchströmung können bakteriologische Überprüfungsergebnisse ebenso wie die Messung des Chlorgehaltes in positiver oder negativer Richtung zu falschen Rückschlüssen führen.
2. Die Schwierigkeiten liegen in der Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Durchströmung des Beckens. Hiervon hängt in erster Linie eine zweckentsprechende Erneuerung des Beckeninhalts mit Frischwasser und in gleicher Weise die wirkliche Aufenthaltszeit ab.
3. Konstruktiv und rechnerisch lassen sich bei der Projektierung diese von einer Vielzahl von Faktoren bedingten Einströmungsbedingungen kaum in wünschenswerter Form meistern. Auch Becken, die durch ihre geo-

metrische Form augenscheinlich eine ideale Durchströmung besitzen müßten, weisen Walzenbildungen auf, deren Ursachen in der Beschickung liegen. Nur Strömungsversuche am fertiggestellten Becken, die die Summe aller baulichen und sonstigen Einflüsse berücksichtigen und miterfassen, führen zum Ziele. Selbstverständlich müssen leicht zugängliche Regulierungsmöglichkeiten vorhanden sein, um die Durchströmung weitgehend beeinflussen zu können.

Aus diesen Gründen müssen bei einer Planung folgende Gesichtspunkte zur Erzielung einer gleichmäßigen Durchströmung berücksichtigt werden:

a) Becken mit Zufluß von einer oder beiden Stirnseiten

Die Zuleitung zum Becken sollte nicht von einer Beckenecke beginnen und von einem durchgehenden, querschnittsmäßig abgestuften und tot endenden Strang aus erfolgen, sondern möglichst in der Mitte der Beckenbreite ankommen und von dort aus nach den beiden Seiten sich verzweigen. Hierdurch wird wenigstens eine axial-symmetrische Beaufschlagung erzielt, die leichter durch Drosselung der Eintrittsquerschnitte von der Mitte nach außen reguliert werden kann.

Die Rohrquerschnitte sollten außerdem von der Verzweigung an nicht entsprechend der restlichen Durchflußmenge verringert, sondern mit gleichbleibendem Querschnitt durchgeführt werden. Die Verringerung der Reibungsverluste wirkt auf diese Weise auf die einzelnen Einläufe etwas ausgleichend. Auch die Korrosionsfrage darf nicht unberücksichtigt bleiben; denn gerade die kleineren Querschnitte sind empfindlicher für Querschnittsverengungen. Bei größeren Lichtweiten wirken sich auch die praktisch unvermeidlichen Differenzen bei der Rohrmontage in strömungstechnischer Hinsicht weniger nachteilig aus. Dieses Vorteils wegen sollten dadurch bedingte höhere Baukosten bewußt in Kauf genommen werden.

b) Becken mit allseitigen Zuläufen

Für Ringleitungen, insbesondere von größerem Umfang, reicht in den meisten Fällen eine einstrangige Zuleitung nicht aus, da der Druckabfall bis zu der der Zuleitung gegenüberliegenden Seite zu groß wird. Deshalb sollen möglichst zwei oder mehr Einspeiseleitungen vorgesehen werden. Für die Querschnittsabmessungen der Ringleitung, d. h. bei Durchführung eines gleich starken Stranges rundum, gilt dasselbe wie bei den an den Stirnseiten beschickten Becken. Bei langgestreckten flachen Becken müßten die Sohlenabläufe in der Längsmitte angeordnet werden, um weitgehend gleiche Weglängen der Strombahnen zu erzielen.

Im Hinblick auf die hygienischen Belange und die Erneuerung des Wasservolumens erscheint es zweckmäßig, auf eine andere Möglichkeit der Durchströmung eines Beckens hinzuweisen, die bis jetzt noch nicht angewandt wurde. Bei nicht zu flachen Becken, wie Sport- und Sprungbecken und insbesondere bei der Kombination beider Arten in einem Becken mit vertieftem Sprungteil, kann eine Zuführung des Wassers durch eine größere Anzahl von Einlauföffnungen an der Sohle und eine

allseitige Ableitung ausschließlich durch eine vergrößerte Überlaufrinne Vorteile folgender Art bieten:

Die Zulaufmengen können an das darüberstehende und zu erneuernde Wasservolumen in geeigneter Weise angepaßt werden.

Entsprechend unterschiedlich dimensionierte, getrennte Leitungssysteme können tiefere und flachere Beckenteile jeweils einzeln versorgen. Auch bei gleichbleibender Beckentiefe dürfte eine flächenmäßig unterteilte Versorgung immer zweckmäßig sein.

Durch geeignete Linienführung der Zuleitung kann der Druckabfall für die Einströmmengen an die Weglängen zur Überlaufrinne von der Mitte nach außen angepaßt werden. Auch in diesem Falle sind verstellbare Einlauforgane notwendig.

Durch eine solche Anordnung werden die Fließweglängen von den Sohlen-einläufen zur Überlaufrinne wesentlich kürzer, und durch die größere Anzahl der Öffnungen werden die Eintrittsimpulse herabgesetzt, d. h. die Frisch-wasserzuführung wird auf eine größere Fläche verteilt.

Die schwächere Injektorwirkung lässt eine Verbreiterung der Strombahnen mit geringeren Geschwindigkeiten und damit eine wesentlich bessere und gleichmäßige Durchmischung erwarten.

Überwachung von Krankenhausabwässern auf ihren Gehalt an radioaktiven Stoffen

Von

K. AURAND, K.-H. FRANKE und H. SCHMIER

(Mit 7 Abbildungen im Text)

1. Einleitung und Problemstellung

Die Anwendung künstlich radioaktiver Stoffe in Wissenschaft, Technik und Medizin hat in den letzten Jahren in der Bundesrepublik ständig zugenommen. Wurden 1949 noch weit weniger als 100 Curie eingeführt, so steigerte sich hauptsächlich seit 1954 die jährliche Einfuhr radioaktiver Nuklide erheblich (1, 2).

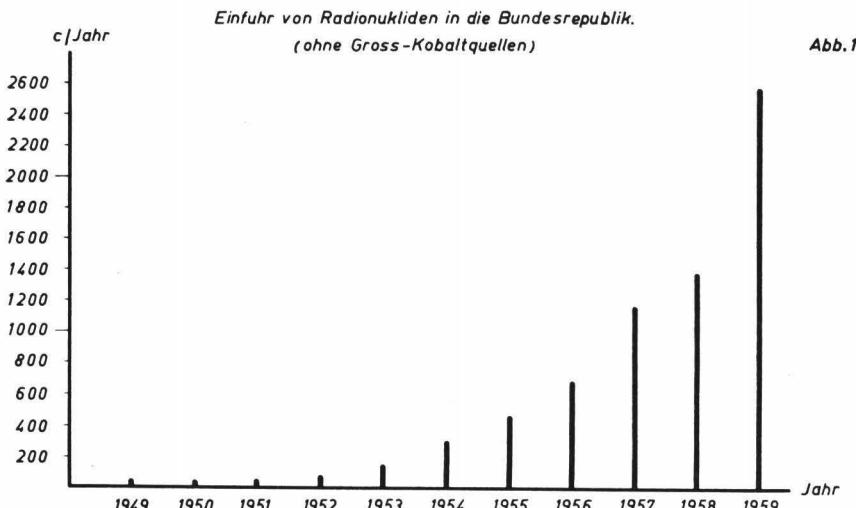


Abb. 1. Einfuhr von Radionukliden in die Bundesrepublik ohne Kobalt-Großquellen (1, 2).

In Abbildung 1 ist die Einfuhr radioaktiver Stoffe in die Bundesrepublik für die letzten elf Jahre graphisch dargestellt. Hierbei sind die Kobalt-Großquellen nicht berücksichtigt, da sie für eine Beeinflussung des Abwassers praktisch nicht in Frage kommen. Trotzdem gibt auch diese Darstellung nicht ohne weiteres Aufschluß über die Möglichkeiten der Verunreinigung des Abwassers durch radioaktive Stoffe. Man muß die Einfuhraten der einzelnen Radionuklide kennen, da die Möglichkeit einer Kontamination des Abwassers von

Nuklid zu Nuklid und nach der jeweiligen Anwendungsform sehr unterschiedlich ist. In Tabelle 1 sind deshalb die Einfuhrmengen der wichtigsten Radionuklide für die Jahre 1956 bis 1959 insgesamt und für die einzelnen Jahre getrennt aufgeführt (2). Radionuklide, deren jährliche Einfuhr unter 1 Curie lag, sind in der Rubrik „Sonstige“ zusammengefaßt. Die Kobalt-Großquellen sind gesondert angegeben. Sie liefern den größten Anteil an der insgesamt eingeführten Aktivität radioaktiver Stoffe. Aus Tabelle 1 ersieht man, daß die in Abbildung 1 dargestellten Aktivitäten zum größten Teil von solchen Radionukliden gestellt werden, die im allgemeinen nicht in offener Form zur Anwendung kommen. Die Radionuklide ^{192}Ir , ^{137}Cs , ^{90}Sr und ^{60}Co z. B. werden fast ausschließlich als geschlossene Strahlungsquellen benutzt und stellen so keine direkte Kontaminationsmöglichkeit für das Abwasser dar. Geschlossene Strahlungsquellen kommen für eine Kontamination des Abwassers nur bei Katastrophenfällen in Betracht und sind deshalb in dieser statistischen Betrachtung der beim Umgang mit offenen radioaktiven Stoffen anfallenden Abwässer nicht berücksichtigt. Ebenfalls werden die aufgeführten radioaktiven Edelgase als Kontaminationsursache für Abwasser zu vernachlässigen sein. In

T a b e l l e 1
Einfuhr von Radionukliden in die Bundesrepublik

Nuklid	Einfuhr in Curie				
	1956 bis 1959	1956	1957	1958	1959
^{60}Co (Großquelle)	23 966	1 670	3 285	9 711	8 300
^{192}Ir	2 831	386	494	884	1 067
^3H	1 419	—	328	146	945
^{198}Au	477	71	113	136	157
^{60}Co	302	74	60	34	134
^{131}I	192	39	50	50	53
^{85}Kr	135	1	—	52	82
^{137}Cs	97	41	4	34	18
^{133}Xe	83	18	45	5	15
^{147}Pm	48	—	—	5	43
^{32}P	43	14	10	10	9
^{210}Po	33	—	25	2	6
^{90}Sr	30	3	8	5	14
^{170}Tm	13	11	—	—	2
^{35}S	12	2	3	3	4
^{82}Br	6	3	2	1	—
^{64}Cu	4	1	3	—	—
^{122}Sb	3	3	—	—	—
^{24}Na	2	1	—	1	—
^{124}Sb	1	—	—	1	—
^{177}Lu	1	—	1	—	—
„Sonstige“	43	11	13	11	8
Insgesamt ohne Co-Großquelle	5 775	679	1 159	1 380	2 557

T a b e l l e 2
Zusammenstellung von Radionukliden, die häufig in offener Form
verwendet werden.

	$T_{1/2}$ (Tage)*)	eingeführte Aktivität 1956 — 1959 (c)	zulässige Konzentration K_W (μ c/ml)**)	Volumen (m^3)
³ H	$4,5 \cdot 10^3$	1 420,425	$3 \cdot 10^{-2}$	47 347
¹⁹⁸ Au	2,7	479,224	$5 \cdot 10^{-4}$	958 448
¹³¹ I	8,05	194,428	$1 \cdot 10^{-5}$	19 442 800
³² P	14,3	44,150	$2 \cdot 10^{-4}$	220 750
³⁵ S	87,1	12,060	$6 \cdot 10^{-4}$	20 100
⁸² Br	1,5	6,608	$4 \cdot 10^{-4}$	16 520
⁶⁴ Cu	0,53	3,899	$2 \cdot 10^{-3}$	1 949
²⁴ Na	0,63	4,238	$3 \cdot 10^{-4}$	14 127
⁴² K	0,52	1,921	$2 \cdot 10^{-4}$	9 605
¹⁴ C	$2 \cdot 10^6$	1,601	$8 \cdot 10^{-3}$	200
⁵¹ Cr	27,8	1,231	$2 \cdot 10^{-2}$	62
⁸⁹ Sr	50,5	0,580	$1 \cdot 10^{-4}$	5 800
⁵⁸ Co	72	0,509	$9 \cdot 10^{-4}$	565
⁹⁰ Y	2,68	0,500	$2 \cdot 10^{-4}$	2 500
⁴⁵ Ca	164	0,463	$9 \cdot 10^{-5}$	5 144
⁵⁹ Fe	45,1	0,433	$5 \cdot 10^{-4}$	866
⁹⁰ Sr	$1 \cdot 10^4$	(31,593) 1 % ins Abwasser	$1 \cdot 10^{-6}$	315 930

*) Nach Health Physics Vol. 3 (1960), 88—111.

**) Nach 1. Strahlenschutzverordnung, BGBl. Teil I, Nr. 31 (1960), 430—452.

Tabelle 2 sind deshalb nur die Radionuklide aufgeführt, die häufig in offener Form verwendet werden und somit für eine Kontamination des Abwassers in Frage kommen. Neben der physikalischen Halbwertszeit ($T_{1/2}$) ist in Spalte 3 die von 1956 bis 1959 eingeführte Menge in Curie angegeben. In Spalte 4 sind die in der 1. Strahlenschutzverordnung (1. SSOV) festgelegten zulässigen Konzentrationswerte für Wasser (K_W) aufgeführt. Man sieht, daß die K_W -Werte für die verschiedenen Radionuklide um mehrere Zehnerpotenzen voneinander abweichen. Daher ist die eingeführte Menge eines Radionuklids kein direktes Maß für seine Gefährlichkeit. Um die verschiedenen Radionuklide unter einheitlichen radiotoxischen Gesichtspunkten vergleichen zu können, muß man neben der eingeführten Menge die jeweiligen K_W -Werte berücksichtigen. Um einen entsprechenden Vergleich vornehmen zu können, wurde für jedes Radionuklid in Spalte 5 diejenige Abwassermenge (Vol.) in m^3 angegeben, die erforderlich wäre, um die gesamt eingeführte Aktivität (1956 bis 1959) auf die nach der 1. SSOV zulässige Konzentration im Abwasser zu bringen. Der Wert für ¹³¹I mit 19 442 800 m^3 steht hierbei infolge des niedrigen K_W -Wertes weit an der Spitze, obwohl nur 194,4 c eingeführt wurden. Die 1420,4 c Tritium erfordern dagegen nur ein Volumen von 47 347 m^3 . Der Wert für ¹⁹⁸Au ist

mit 958 448 m³ der zweithöchste. Hierbei ist zu bedenken, daß dieser Wert nur theoretische Bedeutung hat, da bei der therapeutischen Anwendung von ¹⁹⁸Au — hierzu wird es fast ausschließlich eingeführt — kaum radioaktive Abwässer entstehen. Lediglich beim Spülen von Instrumenten und Gefäßen, die mit kolloidalem Gold kontaminiert sind, können im allgemeinen ¹⁹⁸Au-Aktivitäten ins Abwasser gelangen. Ein Großteil des eingeführten ¹⁹⁸Au wird nicht in kolloidaler Form, sondern als „Goldseeds“ zur Spickung in Anwendung kommen, und somit werden diese ¹⁹⁸Au-Aktivitäten kaum für eine Kontamination des Abwassers in Frage kommen. Dennoch wird man die Möglichkeit einer stärkeren Kontamination des Abwassers durch ¹⁹⁸Au nicht außer acht lassen dürfen, da bei der Verwendung der relativ hohen offenen Aktivitäten immer eine gewisse Möglichkeit der Kontamination des Abwassers besteht.

Die in Tabelle 2 nicht aufgeführten Radionuklide wurden im allgemeinen nur in sehr kleinen Mengen eingeführt, oder sie werden fast ausschließlich als geschlossene Strahler verwendet. Das bedeutet aber nicht, daß solche Nuklide nicht ins Abwasser gelangen können, denn bei der Anfertigung, Aufbereitung usw. oder bei speziellen Versuchen kann es auch durch diese Nuklide zu einer Kontamination kommen. ⁹⁰Sr ist der radiotoxischste β -Strahler, deshalb wurden als Beispiel für dieses Nuklid die entsprechenden Werte angegeben. Unter der Annahme, daß 1 % der eingeführten ⁹⁰Sr-Aktivitäten ins Abwasser gelangt, müßte das theoretisch erforderliche Abwasservolumen 315 000 m³ betragen.

Aus Tabelle 2 ist also ersichtlich, daß im allgemeinen bei einer Überwachung des Abwassers in erster Linie auf ¹³¹I, ¹⁹⁸Au, ³²P und ³H zu achten ist. ¹³¹I, ¹⁹⁸Au und ³²P werden in der Medizin hauptsächlich in der Therapie als offene Strahler benutzt. Da die Patienten einen Teil der applizierten Aktivitäten ausscheiden, wird immer Aktivität in das Abwasser gelangen. Hierzu kommen noch die Aktivitäten, die beim Spülen der Instrumente usw. anfallen. ³H, ³⁵S, ⁵¹Cr, ⁵⁸Co und ⁵⁹Fe werden meist nur bei Traceruntersuchungen zur Anwendung kommen.

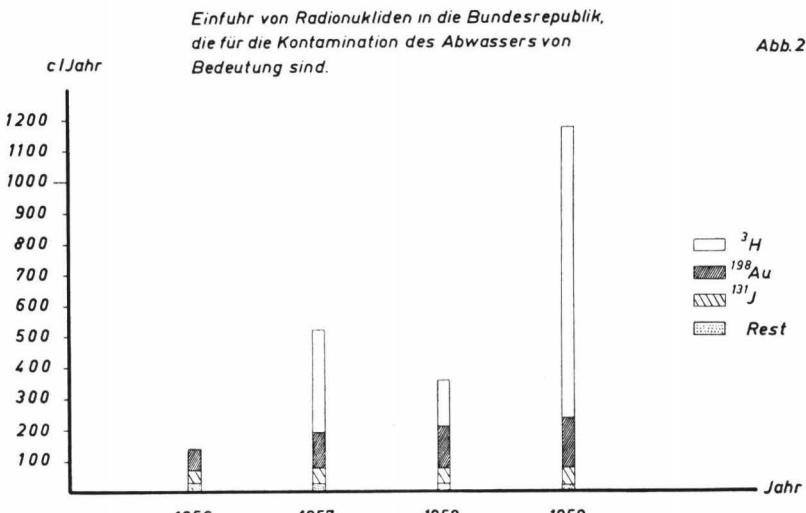


Abb. 2. Einfuhr von Radionukliden in die Bundesrepublik, die für die Kontamination des Abwassers von Bedeutung sind, von 1956 bis 1959 (nach 2).

In Abbildung 2 wird die Einfuhrrate von Radionukliden, die für die Kontamination des Abwassers von Bedeutung sind, für die Zeit von 1956 bis 1959 graphisch dargestellt (2). Sie ergänzt die Zusammenstellung der Tabelle 2. Wenn man von Tritium und ^{198}Au absieht, ist die Einfuhrrate der für das Abwasser wichtigen Radionuklide von 1956 bis 1959 etwa gleich geblieben. Dies zeigt wiederum, daß der Anstieg der Einfuhr radioaktiver Stoffe (Abb. 1) überwiegend auf die Zunahme geschlossener Strahler zurückzuführen ist. Auch durch die bisherige Einfuhrstatistik für das Jahr 1960 wird dies bestätigt. Die Einfuhr von ^{131}J ist in den letzten drei Jahren praktisch konstant geblieben.

Inwieweit sich die Zahlen des Verbrauches radioaktiver Stoffe nach Aufnahme der Eigenproduktion von Radionukliden an deutschen Reaktorstationen in der Zukunft ändern werden, ist schwer abzusehen. Die medizinische Anwendung von offenen Radionukliden wird sich aber sicher nicht sprunghaft in der nächsten überschaubaren Zeit erhöhen.

In der Bundesrepublik wurde am 31. Dezember 1959 an 606 Stellen in Medizin und Forschung mit radioaktiven Stoffen gearbeitet, davon an 356 Stellen in der Medizin (5). Die Medizin stellt somit über 50 % dieser Isotopenverbraucher. Wegen der starken Anwendung offener Präparate in der Medizin ist bei den Krankenhausabwässern am meisten mit einer Kontamination zu rechnen. Auf Grund der therapeutischen Anwendung von ^{131}J und ^{198}Au ist bei der Überwachung von Krankenhausabwässern besonderes Augenmerk auf diese Radionuklide zu legen. Je nach Arbeitsrichtung der einzelnen Kliniken wird man in deren Abwässern auch noch andere Radionuklide, besonders Phosphor-32, aber auch Kohlenstoff-14, Kobalt-58, Chrom-51 und Schwefel-35 finden können.

2. Maximal zulässige Konzentrationen radioaktiver Stoffe im Abwasser

Nach der ersten Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Strahlen radioaktiver Stoffe (1. SSVO) vom 24. Juni 1960 (3) sind in Anlehnung an die von der Internationalen Kommission für Strahlenschutz (ICRP) festgesetzten höchstzulässigen Konzentrationen radioaktiver Stoffe in Trinkwasser (4) Höchstwerte auch für das Abwasser festgelegt worden. In § 34 Abs. 2 der 1. SSVO heißt es:

„Aus Kontrollbereichen herausgelangendes Abwasser darf in Abwasserkänele oder oberirdische Gewässer nur eingeleitet werden, wenn die von einem Umgang mit radioaktiven Stoffen herrührende Konzentration der radioaktiven Stoffe in diesem Abwasser im Tagesdurchschnitt die in Anlage II genannten Werte nicht überschreitet.“ (Die Werte in Anlage II entsprechen den von der ICRP festgelegten Werten für Trinkwasser.)

In § 34 Abs. 3 heißt es aber, daß die nach Landesrecht zuständige Behörde im Einzelfall abweichend von der Vorschrift des Absatzes 2 „niedrigere Konzentrationen vorschreiben kann, wenn dies zum Schutze einzelner oder der Allgemeinheit oder aus Gründen der Reinhaltung des Wassers geboten ist. Sie kann höhere Konzentrationen gestatten, wenn dadurch einzelne und die Allgemeinheit nicht gefährdet werden und Gründe der Reinhaltung des Wassers nicht entgegenstehen.“

Die maximal zulässigen Konzentrationen für Radionuklide im Trinkwasser wurden so berechnet, daß man bei Dauergenuß über Jahrzehnte von

Trinkwasser mit diesen Radionuklidkonzentrationen die höchstzulässige Strahlenbelastung nicht überschreitet. Bei der Berechnung der im Organismus nach Inkorporation radioaktiver Substanzen zur Wirkung kommenden Strahlendosen, also der im Gewebe zur Absorption kommenden Strahlenenergie (rad), in Abhängigkeit von der aufgenommenen Menge an radioaktiver Substanz ist für die verschiedenen radioaktiven Nuklide die Kenntnis der jeweiligen physikalischen und biologischen Daten Voraussetzung. Um eine solche Berechnung vornehmen zu können, müssen die physikalischen Größen, wie z. B. Halbwertszeit, Art der Strahlung und deren Energie, bekannt sein. Darüber hinaus müssen aber auch biologische Größen Berücksichtigung finden. Je nach chemischer Eigenschaft des radioaktiven Nuklids werden die Substanzen verschieden schnell und stark im Körper resorbiert werden, sich unterschiedlich in den verschiedenen Organen ablagern und mit unterschiedlicher Geschwindigkeit mit Urin und Stuhl ausgeschieden werden. Für zahlreiche Radionuklide wurden maximal zulässige Mengen, die im menschlichen Organismus vorhanden sein können, berechnet, und zwar sind das diejenigen Mengen, bei denen eine von der Internationalen Kommission für Strahlenschutz festgelegte zulässige Strahlenbelastung im Organismus nicht überschritten wird.

Auf Grund dieser errechneten Daten wurden nun für die zahlreichen radioaktiven Nuklide maximal zulässige Konzentrationen in Trinkwasser von der ICRP festgelegt. Bei der Berechnung dieser Werte wurde zugrunde gelegt, daß über das ganze Leben bzw. über 50 Jahre ausschließlich Wasser mit diesen maximal zulässigen Konzentrationen getrunken wird. In Anlehnung an diese Trinkwasserkonzentrationen wurden Konzentrationswerte für Wasser und somit für Abwasser in der Strahlenschutzverordnung festgelegt. In der Verordnung sind Konzentrationswerte für über 200 verschiedene Radionuklide angegeben. Falls in einem Wasser zugleich mehrere Radionuklide vorliegen, darf die Summe der Verhältnisse zwischen den Konzentrationen der Nuklide im Abwasser zu ihrer zulässigen Konzentration den Wert 1 nicht überschreiten.

Die Formel hierfür lautet:

$$\frac{K_1}{T_1} + \frac{K_2}{T_2} + \dots + \frac{K_n}{T_n} \leq 1$$

Es bedeuten:

$K_1, K_2 \dots K_n$ die zu ermittelnden Konzentrationswerte für die einzelnen Radionuklide,

$T_1, T_2 \dots T_n$ die für die verschiedenen Radionuklide festgelegten zulässigen Konzentrationswerte.

3. Durchführung von Überwachungsmessungen an Krankenhausabwässern

Im allgemeinen wird bei der Überwachung von Wasser im Hinblick auf radioaktive Stoffe eine Menge von etwa 1 Liter eingedampft und die Gesamt- β -Aktivität des Rückschlusses bestimmt. Falls bei einer solchen Abwasserprobe eine Gesamt- β -Aktivität ermittelt wird, die über dem Wert von $1 \cdot 10^{-7} \mu\text{c}/\text{ml}$ liegt, muß zur Beurteilung der tatsächlichen Gefährlichkeit dieses Abwassers bzw. der Zulässigkeit im Sinne der Strahlenschutzverordnung eine Analyse der vorliegenden Radionuklide erfolgen.

Aus den eingangs ausgeführten Überlegungen bringt die Anwendung von ^{131}J und ^{198}Au in der Medizin die größten Möglichkeiten einer Kontamination des Abwassersystems durch offene Radionuklide. Aus diesem Grunde ist die Überwachung der Verbraucher solcher Radionuklide für die Aufsichtsbehörde ein wichtiger Bestandteil ihrer Überwachungsfunktion. In West-Berlin wurde die Anwendung offener Radionuklide in der Medizin auf einzelne „Schwerpunktkrankenhäuser“ konzentriert, um die Strahlenschutzmaßnahmen rationell durchführen zu können. Der Verbrauch radioaktiver Substanzen der fünf „Schwerpunktkrankenhäuser“ von Berlin für das Jahr 1959 ist in Tabelle 3 zusammengestellt. In Spalte 3 ist die für jedes einzelne Radionuklid benötigte Abwassermenge angegeben, die die gesamte Aktivität auf die in der 1. SSVO festgelegten jeweiligen Konzentrationswerte in Wasser bringt. Diese Ergebnisse von Berlin decken sich mit denen der Tabelle 2. Die Überwachung von Krankenhausabwässern auf ihren Gehalt an radioaktiven Stoffen muß sich demnach vor allem auf die Radionuklide ^{131}J und ^{198}Au konzentrieren. Auch hier steht ^{131}J mit der theoretisch benötigten Abwassermenge weit an der Spitze. Von der im Jahr 1959 insgesamt nach Berlin eingeführten ^{131}J -Aktivität wurde der größte Teil in den fünf Schwerpunktkrankenhäusern verbraucht. Ein Isotopenverbraucher der Industrie benutzt ^{131}J für Markierungsversuche. Von dort gelangen daher keine größeren Mengen von ^{131}J ins Abwasser. Die von den restlichen „Kleinverbrauchern“ ins Abwasser geschickte ^{131}J -Aktivität ist praktisch zu vernachlässigen.

T a b e l l e 3

Verbrauch von Radionukliden in der Medizin in West-Berlin im Jahr 1959 (6).

Radionuklid	Verbrauchte Aktivität in mc	Benötigte Abwassermenge um die K_w zu erreichen in m^3
^{131}J	2 950	295 000
^{198}Au	40 000	80 000
^{32}P	446	2 230
^{51}Cr	25	1,25
^{58}Co	0,13	0,15

In der Strahlenschutzverordnung ist die zulässige Konzentration radioaktiver Stoffe im Abwasser auf das den Kontrollbereich verlassende Abwasser bezogen. Diese Definition schließt eine Beeinflussung der zulässigen Konzentration des Abwassers durch zahlreiche Isotopenverbraucher, die an dasselbe Abwassersystem angeschlossen sind, aus. In Berlin ist für jedes Schwerpunkt-krankenhaus eine Abwasserpumpstation der Stadtentwässerung zuständig. Außer dem Schwerpunktkrankenhaus sind keine weiteren ins Gewicht fallenden Isotopenverbraucher im Bereich der einzelnen Pumpstationen vorhanden. Man kann daher zur Charakterisierung der Gefährlichkeit des Abwassers die in den Pumpstationen theoretisch vorhandenen Konzentrationen radioaktiver Stoffe als Bezugswert für eine eventuelle Gefährdung der Allgemeinheit verwenden. Teilt man den gesamten ^{131}J -Verbrauch auf die fünf Schwerpunkt-krankenhäuser auf, so lassen sich die Konzentrationen im Abwasser bei den entsprechenden Pumpstationen der Stadtentwässerung berechnen. Nimmt man den ungünstigsten Fall an, daß die gesamte 1959 eingeführte ^{131}J -Menge des Krankenhauses an einem Tag in das Abwasser gelangt, so schwanken die

Konzentrationswerte zwischen 0,04 und $5,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{c}/\text{ml}$. Selbst in einem solchen Extremfall liegt der ungünstigste Konzentrationswert nur um den Faktor 5,5 über dem nach der 1. SSVO zulässigen Wert von $1 \cdot 10^{-5} \mu\text{c}/\text{ml}$. Bei der Annahme, daß einmal in der Woche mit ^{131}J gearbeitet wird und dabei $1/50$ des Jahresverbrauches in das Abwasser gelangt, erhält man an der entsprechenden Pumpstation einen Abwasserkonzentrationswert, der 11 % des K_w -Wertes für ^{131}J nicht überschreitet.

Tabelle 4
Meßergebnisse der Radioaktivitätsüberwachung von Krankenhausabwässern.

Krankenhaus	Rest- β -Aktivität in pc/l												
	November 1957	Mai 1958	Juni 1958	September 1958	Dezember 1958	April 1959	Juni 1959	September 1959	Dezember 1959	Mai 1960	Juni 1960	September 1960	Dezember 1960
Westend	6	<5	22	4	29	16	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Virchow	<5	6	<5	2	18	3	5	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Moabit	<5	<5	63	<2	12	4	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2
Neukölln	<5	133	13	<2	<2	2	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Aug.-Victoria	<5	25	22	25	15	9	7	<2	13	<2	<2	304	48

Seit November 1957 wurden von unserem Institut im Auftrag des Herrn Senators für Gesundheitswesen von Berlin an den fünf Schwerpunktkrankenhäusern Kontrolluntersuchungen der Radioaktivität des Abwassers durchgeführt. Die Meßergebnisse dieser Stichprobenüberwachung sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die als Rest- β -Aktivität angegebenen Werte entsprechen den jeweiligen Differenzen zwischen der Gesamt- β -Aktivität und der Kaliumaktivität der Proben. Die Gesamt- β -Aktivität wurde mit einer normalen Glockenzählrohranordnung (Fenster 1 bis $1,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Flächengewicht) oder mit einer Antikoinzidenzanordnung zur Messung geringer Aktivitäten (Fenster $0,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Flächengewicht) gemessen. Als Vergleichsstrahler diente Kaliumchlorid. Der Kaliumgehalt der Proben wurde flammenphotometrisch bestimmt und daraus die Kaliumaktivität berechnet.

Der Kaliumgehalt des Abwassers betrug im Mittel $20,5 \text{ mg}/\text{l}$, das entspricht einer Aktivität von $16 \text{ pc}/\text{l}$. Die niedrigste Konzentration betrug $4 \text{ mg K'}/\text{l}$, die höchste $43 \text{ mg K'}/\text{l}$.

Bei den vierteljährlich gemessenen Stichproben wurde in der Zeit von November 1957 bis September 1960 nur zweimal der zulässige Wert für unbekannte Mischaktivitäten von $100 \text{ pc}/\text{l}$ ($= 10^{-7} \mu\text{c}/\text{ml}$) überschritten. Bei beiden Proben konnte die erhöhte Aktivität durch physikalische Analyse als ^{131}J -Aktivität identifiziert werden, deren zulässige Konzentration $10\,000 \text{ pc}/\text{l}$ beträgt.

Die hauptsächlich 1958 bis erstes Halbjahr 1959 aufgetretenen Restaktivitäten von einigen pc/l müssen zum Teil auf Spaltproduktaktivitäten von Kernwaffenversuchen zurückgeführt werden, da im Kanalisationssystem Mischwasser vorliegt und somit auch die Radioaktivität des Regens erfaßt werden kann.

Die hier durchgeführte stichprobenartige Überwachung ergibt nur Einzelwerte, die nicht einer Kontrolle der Einhaltung der 1. SSVO und der darin

festgelegten Werte entspricht. In § 34 Abs. 2 der 1. SSVO heißt es, daß die Konzentration im Abwasser im Tagesdurchschnitt den in Anhang II angegebenen Wert nicht überschreiten darf. Die Kontrolle der Einhaltung der 1. SSVO setzt die Ermittlung der täglichen Abwassermenge und der abgegebenen Radioaktivitätsmenge des Isotopenverbrauchers voraus. Eine Messung beider Größen als Überwachungsaufgabe ist äußerst schwierig und sehr aufwendig. Dagegen ist die Ermittlung des Mittelwertes der spezifischen Aktivitäten im Abwasser eines Tages oder anderer Zeiträume durch einfache technische Hilfsmittel möglich. Zur Bestimmung dieses Wertes wurde von uns ein einfaches Gerät entwickelt, welches gestattet, aus Abwasserkanälen kontinuierlich Wasserproben zu entnehmen. Aus einer solchen Abwasserprobe läßt sich der Mittelwert der Konzentrationen des Abwassers an radioaktiven Sub-

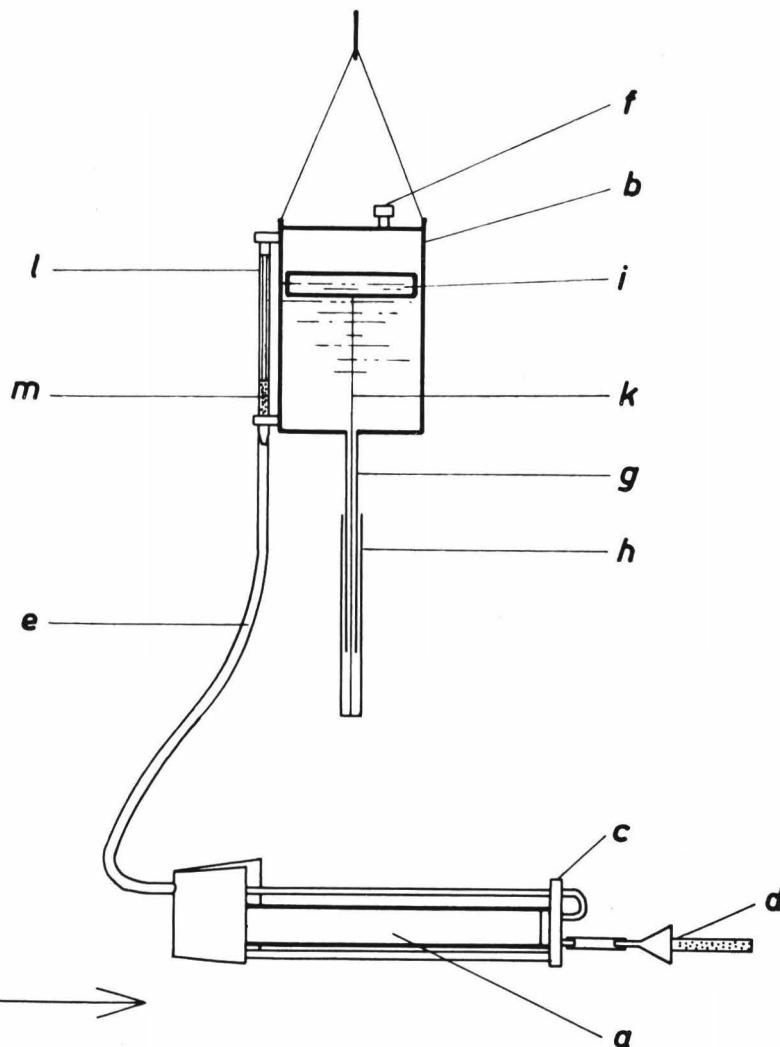


Abb. 3. Schematische Darstellung eines kontinuierlich arbeitenden Probeentnahmegerätes zur Überwachung von Abwässern in Kanälen.

stanzen bestimmen. In Abbildung 3 ist das Gerät dargestellt. Es besteht aus zwei Teilen, dem eigentlichen Sammelbehälter a, in dem die Probe gesammelt wird, und aus dem Saugteil b, durch den kontinuierlich Abwasser angesaugt wird. Der Sammelbehälter a ist ein auswechselbares Plexiglasgefäß, welches in ein Eisengestell eingespannt ist. Das Gefäß ist oben durch eine Platte c mit drei Flügelmuttern verschlossen. Das ganze Gestell wird in den Abwasserkanal eingebracht. Das Abwasser tritt über einen Stutzen d, der mit einem beweglichen Plastikschlauch mit der Verschlußplatte verbunden ist, in den Sammelbehälter a. Da nur soviel Abwasser in den Sammelbehälter eintreten kann, wie Luft aus ihm entweicht, kann die Sammelgeschwindigkeit durch Steuerung des Luftaustrittes bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird über eine Schlauchleitung e die Luft durch das Sauggerät b kontinuierlich entfernt. Das Sauggerät besteht aus einem Behälter, welcher mit Wasser gefüllt ist. Die Füllung erfolgt über den fest verschließbaren Füllstutzen f. Das in den Behälter eingebrachte Wasser wird über das Rohr g auslaufen und einen Unterdruck in dem darüber befindlichen Luftraum erzeugen. Der Unterdruck ist durch die Größe der Wassersäule gegeben. Da sich beim Auslaufen des Behälters die Wassersäule ändern würde und somit auch der Druck, wurde ein zweites Rohr h an einem Schwimmer i so angebracht, daß das Wasser über den oberen Rand der Röhre h austritt. Da der Abstand der oberen Kante der Röhre h — Austritt des Wassers — zum Schwimmer durch das Nylonseil k konstant gehalten wird, bleibt die Wassersäule und somit der Druck auch beim Entleeren des Behälters konstant. Die Geschwindigkeit der Entleerung wird durch eine Kapillare l bestimmt, die zwischen Ansauggerät und Sammelbehälter geschaltet ist. Die Kapillare wird durch ein Trockenrörchen m vor Verschmutzung und Feuchtigkeit geschützt. Der Sammelzeitraum wird einmal durch Länge und Durchmesser der Kapillare bestimmt und zum anderen durch die Höhe der Wassersäule. Beide können variiert werden; dadurch ergeben sich Sammelzeiträume zwischen mehreren Stunden bis zu Tagen. Nach Abschluß eingehender Erprobungen wird das Gerät an anderer Stelle ausführlicher beschrieben werden.

Dieses Gerät ermöglicht nicht, die mittlere Konzentration des Abwassers zu ermitteln, denn dabei müßte die Sammelgeschwindigkeit der anfallenden Abwassermenge direkt proportional sein. Eine solche Anlage erfordert einen relativ großen apparativen Aufwand. Mit Hilfe unseres Gerätes ist es lediglich möglich, kontinuierlich Proben zu entnehmen. Man sammelt laufend die spezifische Aktivität des Abwassers und erhält somit eine Abwasserprobe, die dem Mittelwert der spezifischen Aktivitäten über dem Sammelzeitraum entspricht. Dieser Wert ist dem in der 1. SSVO festgelegten Wert nahezu gleich, wenn der Abwasseranfall keinen großen Schwankungen im Laufe des Tages unterworfen ist. Mit Hilfe dieses einfachen Gerätes ist also eine relativ kontinuierliche Überwachung der Isotopenverbraucher möglich. Man erhält weitaus günstigere Werte als bei der stichprobenartigen Entnahme von Wasserproben aus dem Abwasserkanal.

4. Einzelnuklidbestimmung im Abwasser

Kommen in einem Krankenhaus nur ^{131}I und ^{198}Au zur Anwendung, so kann bei der Überwachung des Abwassers die Direktmessung der Abwasserproben mit Hilfe eines Szintillationszählers erfolgen, da beide Radionuklide

γ -Strahler sind. Wir benutzten zu diesem Zweck eine Ringschalenanordnung (Inhalt maximal 1,5 Liter) Detektor: NaJ/Tl-Bohrlochkristall 7×7 cm. Mit Hilfe dieser Anordnung können noch Konzentrationen von z. B. ^{137}Cs bis zu $10^{-7} \mu\text{c}/\text{ml}$, allerdings bei entsprechend langer Meßzeit, nachgewiesen werden. Falls bei einer solchen Überwachungsmessung die ermittelte spezifische Aktivität höher als $1 \cdot 10^{-5} \mu\text{c}/\text{ml}$ ist, muß zur Beurteilung der Gefährlichkeit bzw. Zulässigkeit dieser Wasserprobe ermittelt werden, inwieweit diese Aktivität von ^{131}J oder ^{198}Au herrührt, da die zulässigen Konzentrationswerte für diese Nuklide sich um den Faktor 50 unterscheiden. Da beide ein charakteristisches γ -Spektrum haben, ist man versucht, diese Analyse mit Hilfe der γ -Spektroskopie durchzuführen.

Unsere γ -spektroskopischen Untersuchungen wurden mit der gleichen Ringschale durchgeführt. Als Nachweisgerät für die γ -Spektroskopie wurde ein Vielkanalanalysator (RCL) verwendet. Das energetische Auflösungsvermögen bei der Meßanordnung (Halbwertsbreite) der 662-keV-Photolinie von ^{137}Cs liegt bei etwa 10 %. In den Abbildungen 4 und 5 sind die unter diesen Bedingungen aufgenommenen γ -Spektren von ^{131}J und ^{198}Au dargestellt. Man sieht, daß sowohl ^{131}J als auch ^{198}Au bei etwa 400 keV ihre am häufigsten auftretenden γ -Energien haben (^{131}J : 364 keV; ^{198}Au : 412 keV). In Tabelle 5 sind die für die γ -Spektroskopie wichtigen Daten für die beiden Radionuklide zusammengestellt. Da bei der Herstellung von ^{198}Au auch noch ^{199}Au entsteht, ist auch dieses Radionuklid in die Tabelle aufgenommen. Auf Grund der etwas längeren Halbwertzeit von ^{199}Au wird mit zunehmendem Alter der Probe der relative Aktivitätsanteil dieses Radionuklids immer größer.

Abb. 4

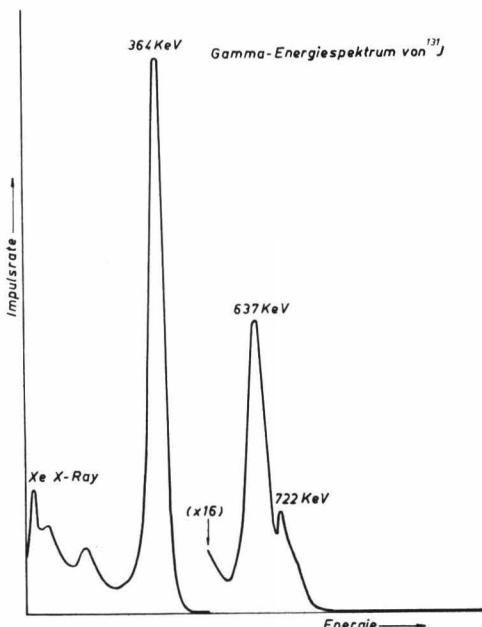
Abb. 4. γ -Energie-Spektrum von ^{131}J (Jodlösung in 1,5-Liter-Ringschale).

Abb. 5

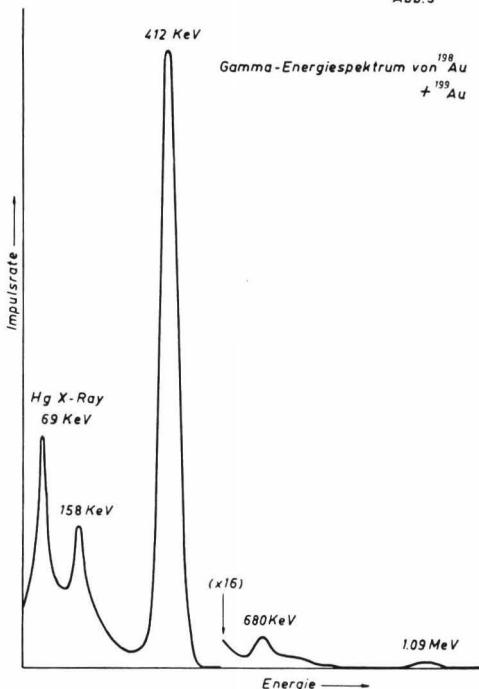


Abb. 5. γ -Energie-Spektrum von ^{198}Au und ^{199}Au
(kolloidale Goldlösungen in Ringschale).

T a b e l l e 5

Zusammenstellung einiger Daten der Radionuklide ^{131}I , ^{198}Au und ^{199}Au

Radionuklid	Halbwertszeit (Tage)	K_W ($\mu\text{c}/\text{ml}$)	γ -Energie*) (MeV)	Quantenausbeute**) (%)
^{131}I	8,05	$1 \cdot 10^{-5}$	0,080***)	
			0,164	0,7
			0,284***)	
			0,364	86
			0,637	9
			0,722	2,8
^{198}Au	2,7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,412	97
			0,676	1
			1,088	1
^{199}Au	3,15	$2 \cdot 10^{-3}$	0,050	8
			0,158	61
			0,208	8

*) Nach Rev. of mod. Physics, Part II, April 1958.

**) Konversion berücksichtigt.

***) Als Einzellinien bei der gewählten Versuchsanordnung nicht meßbar.

Der in den Abwasserproben zu erwartende Aktivitätsanteil jedes der beiden Radionuklide ist unbekannt und wird von Fall zu Fall stark wechseln. In Abbildung 6 a wird die schematische Darstellung eines experimentell gewonnenen Mischspektrums von ^{131}J und ^{198}Au dargestellt. Bei dieser Probe lagen die beiden Aktivitäten in etwa gleicher spezifischer Aktivität vor (^{198}Au etwas niedriger). Es ist der Teil des Spektrums gezeigt, in dem die Hauptphotolinien liegen. Wegen der engen Nachbarschaft der beiden Hauptlinien von ^{131}J und ^{198}Au ergeben sich große Schwierigkeiten, die beiden Linien zu trennen und den jeweiligen Aktivitätsanteil zu bestimmen, der für die Beurteilung erforderlich ist. In der nächsten Abbildung (6 b) liegt die spezifische Aktivität des ^{131}J um etwa den Faktor 6 niedriger als die spezifische Aktivität von ^{198}Au . In dem erhaltenen Summenspektrum ist nur eine leichte Andeutung des ^{131}J -peaks zu sehen. In Abbildung 7 a sind die beiden Spektren in dem Aktivitätsverhältnis dargestellt, wie sich die beiden K_w -Werte verhalten (Faktor 1 : 50). Man sieht für das ^{131}J die sehr niedrige schraffierte Fläche gegenüber dem sehr deutlichen peak von ^{198}Au . In bezug auf die Radiotoxizität sind diese beiden Meßergebnisse gleichwertig, entsprechend der Definition der zulässigen Konzentration. In Abbildung 7 b ist nun das experimentell gewonnene Summenspektrum dargestellt, und man sieht, daß sich dieses Spektrum kaum von dem in Abbildung 7 a dargestellten ^{198}Au -Spektrum unterscheidet. Aus diesen Darstellungen ersicht man deutlich, daß also durch eine γ -Spektroskopie unter Umständen die maximal zulässige Konzentration für ^{131}J , obwohl sie um ein Mehrfaches überschritten wird, durch das Vorhandensein der Goldlinie nicht erkannt wird. Eine Analyse der beiden Radionuklide über eine andere γ -Linie ist ebenfalls sehr schwer möglich, da in unmittelbarer Nähe der 640-keV- γ -Linie von ^{131}J auch ^{198}Au eine γ -Linie von 680 keV hat. Eine Analyse von

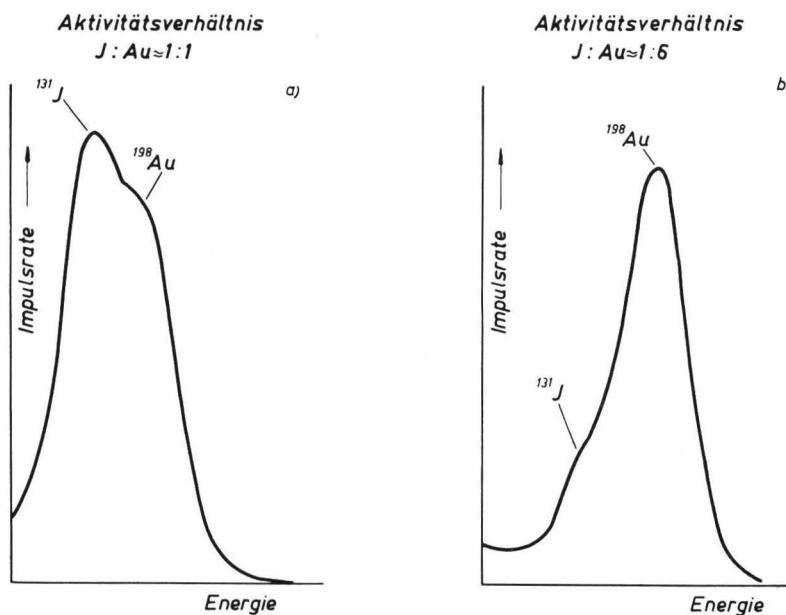


Abb. 6. Ausschnitte von γ -Energie-Mischspektren von ^{198}Au - und ^{131}J -Lösungen mit verschiedenen Aktivitätsverhältnissen.

^{198}Au über die 1,09 MeV- γ -Linie ist wegen ihrer geringen Häufigkeit und der geringeren Ansprechbarkeit des Kristalles in diesem Energiebereich sowie wegen der dadurch bedingten größeren statistischen Schwankung des Meßergebnisses kaum möglich.

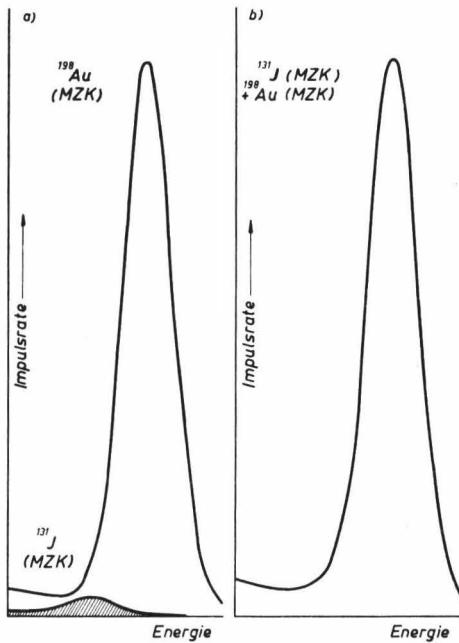


Abb. 7. γ -Energie-Spektrum (Ausschnitt) von ^{131}J und ^{198}Au im Aktivitätsverhältnis 1 : 50 (Verhältnis der K_W). a) Einzeldarstellung; b) Summenspektrum.

Diese experimentell ermittelten und hier schematisch dargestellten Ergebnisse zeigen, daß bei Vorliegen von Mischaktivitäten zwischen ^{198}Au und ^{131}J bei Überwiegen des Goldanteils eine γ -spektroskopische Analyse des Jodes sehr schwer möglich ist. Durch spezielle physikalische Auswertemethoden — Wandern des 412-keV-Gold-peaks in Abhängigkeit vom ^{131}J -Anteil, Aufnahme von Abklingkurven — und spezielle radiochemische Verfahren soll durch zur Zeit in unserem Laboratorium laufende Untersuchungen versucht werden, diese Schwierigkeiten bei der Analyse von ^{131}J und ^{198}Au zu überwinden.

Die Ausführungen zeigen, daß auch bei der relativ eindeutigen γ -Spektroskopie unter Umständen erhebliche Auswertefehler bei der Beurteilung einer Probe möglich sind. Bei der Benutzung eines Einkanalanalysators für die Überwachungsmessungen ist es daher zweckmäßig, eine solche Mischprobe so zu bewerten, als ob es sich um das radiotoxisch gefährlichere ^{131}J allein handelt.

5. Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

Die Einfuhr an radioaktiven Stoffen in die Bundesrepublik nahm in den letzten Jahren stark zu. Eine Auswertung der jährlichen Einfuhrten für die Jahre 1956 bis 1959 zeigt, daß die starke Steigerung in erster Linie auf solche

Radionuklide zurückzuführen ist, die als umschlossene radioaktive Stoffe zur Anwendung kommen und somit für eine Kontamination des Abwassers wenig von Bedeutung sind.

Die größten Mengen an offen benutzten Radionukliden sind ^{198}Au und ^{131}J , die in der Medizin, in Diagnostik und besonders in der Therapie zur Anwendung kommen. Der Verbrauch an ^{131}J hat sich von 1956 bis 1959 praktisch nicht verändert. Das bedeutet aber nicht, daß die Anwendung in der Diagnostik konstant geblieben ist, sondern es muß bedacht werden, daß wegen der zum Teil erheblich verbesserten Meßmethoden die diagnostischen Untersuchungen mit weit geringeren Aktivitäten durchgeführt werden können. Die Überwachung des ^{131}J -Gehaltes im Abwasser wird ein wichtiger Bestandteil der Überwachung der Krankenhäuser sein. Wegen der um den Faktor 50 unterschiedlichen zulässigen Konzentrationen zwischen ^{131}J und ^{198}Au ist bei gleichzeitiger Kontamination des Abwassers mit diesen beiden Radionukliden zur Beurteilung der Gefährlichkeit die Kenntnis der Anteile der einzelnen Aktivitäten an der Gesamtaktivität erforderlich. Da beide Strahler ein charakteristisches γ -Spektrum besitzen, wurde versucht, mit Hilfe der γ -Spektroskopie diese Analyse durchzuführen. Es konnte gezeigt werden, daß man bei der Auswertung der hierbei zu erwartenden Summenspektren unter Umständen auf große Schwierigkeiten stößt. Bei Messungen im Bereich der 364-keV- bzw. der 412-keV-Photolinie von ^{131}J bzw. von ^{198}Au können bei Überwiegen der Goldaktivität Jodaktivitäten mit dem Mehrfachen der zulässigen Konzentration nicht ohne weiteres identifiziert werden.

Die zulässigen Konzentrationen für Abwasser nach der Strahlenschutzverordnung beziehen sich auf im Tagesdurchschnitt anfallende Konzentrationswerte. Das verlangt, daß eine Überwachung des Abwassers über größere Zeiträume erfolgen muß. Zur Durchführung dieser Aufgabe wurde ein einfaches, kontinuierlich arbeitendes Sammelgerät für Abwasserproben entwickelt.

In der 1. SSVO wird in § 34 festgelegt, daß die Genehmigungsbehörde niedrigere Konzentrationen vorschreiben, aber auch höhere Konzentrationswerte genehmigen kann. Da die in der 1. SSVO festgelegten zulässigen Konzentrationswerte auf die von der Internationalen Kommission für Strahlenschutz festgelegten Werte für Trinkwasser bezogen werden, enthalten sie im allgemeinen einen großen Sicherheitsfaktor.

Bei der Festlegung abweichender Konzentrationswerte müssen alle Möglichkeiten der Gefährdung, beginnend mit der Möglichkeit der Gefährdung des Personals im Kanalisationssystem bis auf die indirekte Auswirkung auf die Bevölkerung über das Trinkwasser und über Lebensmittel, berücksichtigt werden. Die Festlegung von abweichenden Werten wird also weitgehend von Art und Umfang des Verbrauchs des Radionuklids und den jeweiligen örtlichen Gegebenheiten abhängen.

Schrifttum

1. Sonderausschuß Radioaktivität, 1. Bericht, Georg Thieme-Verlag (1958).
2. Atominformation Nr. 57 (1960).
3. BGBl. I, Nr. 31 (1960), 430—452.
4. Health Physics, Vol. 3 (1960), 88—111.
5. Atom- und Wasser-Informationen Nr. 221 (1960).
6. Persönliche Mitteilung der Verbraucher.

Über das Verhalten des Tetrapropylenbenzolsulfonats bei der Abwasserreinigung

Von

F. MEINCK und G. BRINGMANN

(Mit 4 Abbildungen im Text)

In der Fachliteratur zur Detergentienfrage ist mehrfach auf Untersuchungen Bezug genommen¹⁾, die im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene durchgeführt wurden und deren Ergebnisse zwar in einem Gutachten niedergelegt, bisher aber nicht veröffentlicht worden sind. Das Interesse, das den Detergentien im allgemeinen, dem Tetrapropylenbenzolsulfonat (TPS) als dem marktbeherrschenden Produkt dieser Art im besonderen entgegengebracht wird, vor allem aber die einander zum Teil widersprechenden Angaben im Schrifttum über sein Verhalten bei der Abwasserreinigung sowie bei der Schlammfaulung lassen es angebracht erscheinen, die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Interesse einer weiteren Klärung der Dinge bekanntzugeben.

Das TPS-Präparat, mit dem die nachstehend beschriebenen Versuche durchgeführt wurden, lag in Form des Waschrohstoffes Marlon TP 350 als Paste mit etwa 50 % waschaktiver Substanz vor. Die Zusammensetzung der Paste geht aus den Analysenbefunden in Tabelle 1 hervor.

T a b e l l e 1
Zusammensetzung von Marlon TP 350

Bestandteile	Gehalt in Prozent
Waschaktive Substanz	50,8
Neutralöl	1,0
Natriumsulfat	0,9
Natriumchlorid	0,29
Wasser	= Rest

Gegenstand der Untersuchung

Zweck der Untersuchung war die Klärung folgender Fragen:

1. Findet beim biologischen Abbau von Abwasser unter aeroben Bedingungen auch ein Abbau des ihm in kontrollierten Mengen zugesetzten TPS statt?

¹⁾ Siehe u. a. KRÜGER, R., Der Einfluß der Detergentien auf die Wasserwirtschaft. Seifen, Öle, Fette, Wachse 86 (1960), 289—292.

2. Mit welchem Wirkungsgrad läßt sich der aerobe biologische Abbau von TPS durchführen?
3. Von welcher Konzentration an macht sich TPS bei der aeroben biologischen Reinigung des Abwassers störend bemerkbar?
4. Findet ein Abbau des TPS auch unter den anaeroben Bedingungen der Schlammfaulung statt? Mit welchem Wirkungsgrad läßt er sich durchführen und von welcher Konzentration des TPS an wird der Faulvorgang gehemmt?
5. Tritt unter den Bedingungen, die bei der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach der Verdünnungsmethode eingehalten werden, ein Abbau des TPS ein und läßt sich die Abbaugeschwindigkeit durch Anpassung der am Abbau beteiligten Organismenwelt erhöhen?
6. Übt das TPS auf bestimmte Algen, Bakterien, Protozoen, Fischnährtiere und Fische eine Giftwirkung aus?
7. Tritt ein Schwund der Giftwirkung des TPS bei der biologischen Abwasserreinigung ein?

Die Bestimmungen des TPS-Gehaltes wurden nach der Methylenblau-methode durchgeführt, wobei der störende Einfluß von Eiweißstoffen und deren Bausteine durch einstündiges Kochen der mit Natronlauge alkalierten Abwasser- bzw. Wasserproben am Rückflußkühler ausgeschaltet wurde. Die Schlammproben wurden wie folgt vorbehandelt: sie wurden zunächst mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, danach bis fast zur Trockene eingedampft. Nach Ausblasen der restlichen Säuredämpfe mit Luft wurden die Proben mit destilliertem Wasser aufgenommen, alkaliert und nochmals eine Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Für die Messungen wurde das Elco II der Fa. Zeiß mit Filter J 66 benutzt, nachdem sich ergeben hatte, daß die Methylenblauverbindung des Tetrapropylenbenzolsulfonats ihr Absorptionsmaximum im Bereich der Wellenlänge $660 \text{ m}\mu$ hat (Abb. 1). Die sonstigen analytischen Bestimmungen wurden nach den in den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ niedergelegten Vorschriften ausgeführt.

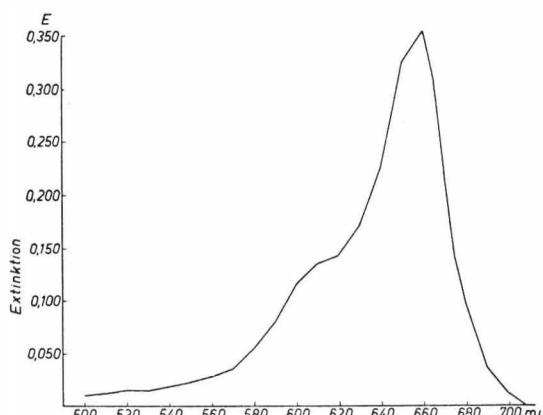


Abb. 1. Absorptionsspektrum der Methylenblauverbindung des Tetrapropylenbenzolsulfonats im Bereich der Wellenlänge 500 bis $750 \text{ m}\mu$.

Tropfkörperversuche

Die Versuche über das Verhalten von TPS bei der biologischen Abwasserreinigung wurden mit Tropfkörpern von 1,50 m Höhe und 15 cm Durchmesser ($I = 26,3$ Liter), deren Füllung aus Koks mit einer Korngröße von 1 cm bestand, durchgeführt. Ein durch Verdünnung von Vollmilch mit Berliner Leitungswasser im Verhältnis 1 : 200 künstlich hergestelltes Abwasser wurde Tag und Nacht in gleichmäßiger Beschickung aufgegeben, wobei die Beschickungsmenge je Tropfkörper 25 Liter/Tag betrug. Bei einem durchschnittlichen BSB_5 -Wert des Abwassers von 425 mg/l entspricht dies einer Raumbelastung von rund 0,4 kg BSB_5 je m^3 Tropfkörpermaterial und Tag. Dem Zulauf zum Versuchstropfkörper wurde, nachdem dieser sich eingearbeitet hatte, TPS in abgemessenen Mengen, die im Laufe der Zeit allmählich gesteigert wurden, zugesetzt. Das Abwasser, mit welchem der Kontrolltropfkörper beschickt wurde, erhielt keine weiteren Zusätze. Für die Zuspeisung des Abwassers wurde ein SERA-Zweifachdosierer der Fa. Seybert & Rahier, Immenhausen bei Kassel, mit Glas-Vinidur-Pumpen verwendet. Der anfängliche TPS-Gehalt des Abwassers für den Versuchstropfkörper betrug 10 mg/l; der zeitliche Abstand, in dem die Zusatzmenge jeweils gesteigert wurde, richtete sich nach den Versuchsergebnissen und wechselte zwischen drei und sechs Wochen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

T a b e l l e 2

Zeitabschnitt	TPS-Zusatz zum Abwasser mg/l	Mittlerer Wirkungsgrad des Abbaus, bezogen auf TPS %
24. 7. — 10. 8.	10	50
11. 8. — 15. 9.	20	48
16. 9. — 6. 10.	42	49
7. 10. — 16. 11.	60	45
17. 11. — 4. 1.	90	37
5. 1. — 27. 1.	175	39,4
28. 1. — 17. 2.	250	71

1. Wirkungsgrad des Abbaus von TPS

Aus den Versuchsergebnissen (siehe Tab. 2 und Abb. 2) geht zunächst hervor, daß ein vollständiger biologischer Abbau des TPS nicht gelang. Die TPS-Bestimmungen im Ablauf des Tropfkörpers ergaben Werte, die selbst bei der schwächsten Belastung der Anlage und nach hinreichender Einarbeitungszeit um nicht mehr als die Hälfte kleiner als der Ausgangswert waren. Dies deutet darauf hin, daß bei den Abbauvorgängen im Tropfkörper nur ein Teil des unter der Bezeichnung TPS zu verstehenden Gemisches isomerer und homologer Verbindungen angegriffen und abgebaut wird. Der verbleibende Rest scheint oxydativ-biologisch nicht mehr angreifbar zu sein, so daß der Abbau über diese erste Stufe nicht hinausgeht.

Der Wirkungsgrad des TPS-Abbaues hielt sich in den ersten drei Belastungsstufen auf annähernd gleicher Höhe (48 bis 50 %). Er begann etwas nachzulassen, als der TPS-Zusatz zum Abwasser auf 60 mg/l erhöht wurde,

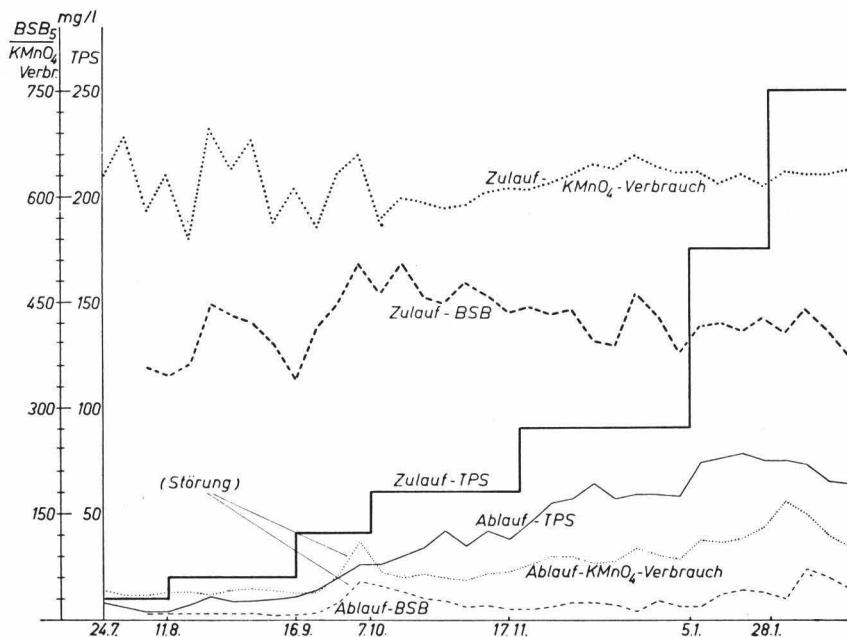


Abb. 2. Ganglinien des KMnO_4 -Verbrauchs, biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) und TPS-Gehaltes im Zulauf und Ablauf des Versuchstropfkörpers.

und sank in der Belastungsstufe mit 90 mg/l TPS auf 37 % ab. Etwa in dieser Höhe hielt er sich auch in der nächsten Belastungsstufe, in welcher dem Zulauf zum Versuchstropfkörper 175 mg TPS je Liter zugesetzt wurden, obwohl nach den sonstigen Analysenwerten die Reinigungswirkung des Tropfkörpers sich schon erheblich verschlechtert hatte (siehe unten). Die Erwartung, daß die Erhöhung des TPS-Zusatzes auf den extremen Betrag von 250 mg/l zu einem völligen Versagen des Tropfkörpers führen werde, bestätigte sich aber nicht. Wie aus dem Kurvenverlauf hervorgeht, fielen die chemischen Befunde während dieses letzten Versuchsstadiums nur anfänglich schlechter aus; später trat eine leichte Erholung ein. Insbesondere wurde aber der TPS-Abbau mit einem in seiner Höhe bemerkenswerten Wirkungsgrad (71 %) durchgeführt. Dieses Versuchsergebnis mag vielleicht mehr theoretischen als praktischen Wert haben, weil der TPS-Gehalt des Abwassers in den letzten Stadien des Versuches bereits weit außerhalb jeder praktisch in Betracht kommenden oberen Grenze lag (bekanntlich bewegt sich der WAS-Gehalt der städtischen Abwässer gegenwärtig etwa zwischen 12 und 20 mg/l). Dennoch ergibt sich die Frage, durch welche Vorgänge der unerwartete TPS-Abbau bei den hohen Tropfkörperbelastungen ausgelöst wurde. Man wird diese Frage vielleicht im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Schlammfaulversuche (siehe unten) zu betrachten haben, da diese zu bestätigen scheinen, daß unter bestimmten Bedingungen ein weitergehender biologischer Abbau des TPS doch eintritt. Möglicherweise spielt dabei die Umkehr des Milieus vom Aeroben ins Anaerobe eine entscheidende Rolle. Die Erforschung dieser Zusammenhänge wäre aber über den Rahmen

des hier zu behandelnden Fragenkomplexes weit hinausgegangen und ist deshalb zurückgestellt worden. Hier scheint sich jedoch ein beachtenswertes Thema für die weitere Forschung auf dem Gebiet der Detergentien anzubieten.

2. Wirkungsgrad des Abbaus der organischen Substanz

Die Frage, von welcher Konzentration an sich das TPS bei der aeroben biologischen Reinigung des Abwassers störend bemerkbar macht, wurde auf Grund chemischer Kenndaten und biologischer Befunde und Versuchsergebnisse beantwortet. Als chemische Kenndaten dienten die Werte des Kaliumpermanganatverbrauchs, des biochemischen Sauerstoffbedarfs und der Stickstoffverbindungen (Gesamt-Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakstickstoff), deren analytische Bestimmung in den in Betracht kommenden Konzentrationen durch TPS nicht gestört wird. Die biologischen Feststellungen wurden auf Grund physiologischer Teste der Giftigkeit des TPS und ökologischer Untersuchungsmethoden getroffen. Aus den Befunden geht folgendes hervor:

a) In chemischer Hinsicht war eine Beeinträchtigung der Reinigungsvorgänge im Tropfkörper durch das Vorhandensein von Marlon TPS im Abwasser in Konzentrationen, die den Verhältnissen in der Praxis noch am meisten entsprechen (10 bzw. 20 mg WAS/l), nicht erkennbar. Der Kaliumpermanganatverbrauch des Abwassers wurde in diesem Versuchsstadium von einem Durchschnittswert von etwa 600 mg/l in praktisch völliger Übereinstimmung mit dem Kontrollversuch auf Werte unter 50 mg/l, der biochemische Sauerstoffbedarf von einem Durchschnittswert von etwa 400 auf weniger als 15 mg/l herabgesetzt. Auch die Mineralisierung des ausschließlich organisch gebundenen Stickstoffes im Abwasser verlief in praktisch völliger Übereinstimmung mit den entsprechenden Abbauprozessen im Kontrolltropfkörper. Ein erkennbarer Unterschied in der Beschaffenheit der beiden Tropfkörperabläufe ergab sich lediglich insofern, als das im Versuchstropfkörper gereinigte Abwasser Neigung zur Schaumbildung aufwies; diese war beim Ablauf des Kontrolltropfkörpers nicht vorhanden.

Die Erhöhung des TPS-Zusatzes zum Abwasser auf 42 und später auf 60 mg/l hatte zur Folge, daß der zunächst klare Ablauf des Versuchstropfkörpers eine leichte Trübung annahm. Ferner stieg der Kaliumpermanganatverbrauch langsam auf Werte zwischen 60 und 70 mg/l an, um sich dann auf dieser Höhe zu halten. Der entsprechende Wert des Kontrollversuchs betrug im Mittel rund 50 mg/l.

Der biochemische Sauerstoffbedarf des ablaufenden Abwassers erhöhte sich anfänglich auf 30 mg/l, doch verbesserte sich die Abbauleistung des Versuchstropfkörpers in den letzten drei Wochen dieses Versuchsstadiums, wobei die BSB-Werte auf 20 und zum Teil noch weiter zurückgingen. Zum Schluß dieser Belastungsperiode fielen die BSB-Werte des Versuchstropfkörpers fast stets niedriger aus als die des Kontrollkörpers. Dies ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß die am biologischen Abbau beteiligten Organismen, vor allem wohl die Bakterien, sich der andersartigen Zusammensetzung des Abwassers angepaßt haben.

Eine Beeinträchtigung der Stickstoffmineralisierungsvorgänge im TPS-haltigen Abwasser wurde während dieser beiden Versuchsabschnitte nicht beobachtet.

Von einem bedenklichen Nachlassen der Reinigungswirkung der biologischen Abbauvorgänge kann unter diesen Umständen bei der Belastung des Abwassers mit 60 mg TPS/l noch nicht gesprochen werden.

Nach der weiteren Erhöhung des TPS-Zusatzes auf 90 mg/l nahm der Trübunggrad des biologisch gereinigten Abwassers ein wesentlich stärkeres Ausmaß an. Der BSB-Wert des Ablaufs lag mit 20 bis 25 mg/l im Mittel hart an der Grenze, bei der man von einer wirksamen oder guten biologischen Reinigung in einer Laborversuchsanlage noch sprechen kann. Die Abbauleistung war dessenungeachtet noch immer beachtenswert; auf den BSB-Wert bezogen, betrug er 90 %, nach dem KMnO_4 -Verbrauch 85 %.

Noch deutlicher trat die Verschlechterung der Abwasserbeschaffenheit in Erscheinung, als die Belastung mit TPS auf 175 mg/l heraufgesetzt wurde. Trübung und die Neigung zur Schaumbildung waren stark, und der biochemische Sauerstoffbedarf des Ablaufs bewegte sich um einen Mittelwert, der etwa dem eines biologisch nur teilgereinigten städtischen Abwassers entsprach. Vor allem ließ das gänzliche Fehlen von Nitraten und Nitriten im Ablauf des Versuchstropfkörpers erkennen, daß auch die Mineralisierung der Stickstoffverbindungen eine empfindliche Störung erfahren hatte.

Mit der weiteren Erhöhung des TPS-Zusatzes zum Abwasser auf 250 mg/l verschlechterte sich die allgemeinen Beschaffenheit des Endablaufs des Versuchstropfkörpers anfänglich noch mehr, doch bewegten sich gegen Ende des Versuchs die Werte des KMnO_4 -Verbrauchs und des biochemischen Sauerstoffbedarfs des biologisch behandelten Abwassers in etwa gleicher Höhe wie während des Belastungsversuchs mit 175 mg TPS/l.

b) In biologischer Hinsicht diente als Maßstab der Schädigung der Testorganismen bei Bakterien der Gattung *Escherichia* die beginnende Hemmung des Glukoseabbaues (Hemmung der Säurebildung), bei Algen der Gattung *Scenedesmus* die beginnende Hemmung der Zellteilung, bei Protozoen der Gattung *Microregma* die beginnende Hemmung der Aufnahme von Bakteriennahrung und bei *Daphnia magna* die Hemmung der aktiven Bewegung bei 50 % der getesteten (24 Stunden alten) Tiere (100 Tiere je Versuchsreihe)¹⁾.

Die Versuchsergebnisse zeigen (siehe Tab. 3 und 4), daß der Konzentrationsbereich, in welchem sich der Beginn einer physiologisch nachweisbaren Schädigung durch TPS manifestiert, für Bakterien der Gattung *Escherichia* zwischen 60 und 125 mg/l, für Algen (*Scenedesmus*) zwischen 10 und 25 mg/l und für Protozoen (*Microregma*) zwischen 10 und 25 mg/l liegt. Bei Kleinkrebsen (*Daphnia*) erstreckt sich der Bereich der beginnenden Schädigung von 6 bis 25 mg/l (immer bezogen auf TPS). Für Karpfen (K_1) lag die mittlere halbletale Konzentration von TPS bei 19,0 mg/l, für Chironomidenlarven bei 27,5 mg/l.

1) BRINGMANN, G., und R. KÜHN, Vergleichende wasserökologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. *Ges.-Ing.* 80 (1959), 115—120.

BRINGMANN, G., und R. KÜHN, Wasserökologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen. *Ges.-Ing.* 80 (1959), 239—242.

BRINGMANN, G., und R. KÜHN, Beitrag zur Methode des wasserökologischen Nachweises von Insektiziden. *Ges.-Ing.* 81 (1960), 243—244.

BRINGMANN, G., und R. KÜHN, Vergleichende toxikologische Untersuchungen an Wasserbakterien. *Ges.-Ing.* 81 (1960), 337.

T a b e l l e 3

Konzentrationsbereich der Schädlichkeit von TPS

Bakterien (Escherichia)								Algen (Scenedesmus)							
Glukoseabbau nach 6 Stunden								Vermehrung nach 4 Tagen							
+ gehemmt				+ gehemmt				— nicht gehemmt				— nicht gehemmt			
Verdünnung	Befund							Verdünnung	Befund						
1: 2 000	+	+	+	+	+	+	+	1: 20 000	+	+	+	+	+	+	+
1: 4 000	+	+	+	+	+	+	+	1: 40 000	+	+	+	+	+	+	+
1: 6 000	+	+	+	+	+	+	+	1: 60 000	—	+	+	+	+	+	+
1: 8 000	+	+	+	+	+	+	+	1: 80 000	—	+	+	+	+	+	+
1: 10 000	—	—	—	+	+	+	+	1: 100 000	—	—	—	—	—	—	+
1: 12 000	—	—	—	—	—	+	+	1: 120 000	—	—	—	—	—	—	—
1: 14 000	—	—	—	—	—	—	+	1: 140 000	—	—	—	—	—	—	—
1: 16 000	—	—	—	—	—	—	+	1: 160 000	—	—	—	—	—	—	—
1: 18 000	—	—	—	—	—	—	—								

T a b e l l e 4

Befunde der toxikologischen Versuche mit Marlon TP 350 an Karpfen (K 1) und Chironomidenlarven (nach H. NEUMANN).

1. Karpfen (K 1)

	TPS-Gehalt des Wassers mg/l	log. 10	Anzahl	getötet	
				Anzahl	„%“
1	18,0	1.2553	10 K 1	2 K 1	20
2	18,5	1.2672	10 K 1	4 K 1	40
3	19,0	1.2788	10 K 1	5 K 1	50
4	19,5	1.2900	10 K 1	6 K 1	60

Durchschnittsgewicht der einzelnen K 1: 3,8 g.

Die Schätzung der mittleren letalen Konzentration (LC 50) bei zweitägiger Versuchsdauer (48 Stunden) mittels der provisorischen Geraden ergibt:

$$\log LC 50 \text{ (48 Stunden)}: = 1,2776$$

$$LC 50 \text{ (48 Stunden)}: = \sim 19,0 \text{ mg TPS/l} \text{ — Wassertemperatur: } 18^\circ\text{C}$$

2. Chironomidenlarven (Chironomus spec.)

	mg TPS/l	log. 10	Anzahl	getötet	
				Anzahl	„%“
1	5,0	0.6989	87 Ch. 1.	16 Ch. 1.	18,4
2	27,5	1.4393	91 Ch. 1.	41 Ch. 1.	45,0
3	30,0	1.4771	94 Ch. 1.	61 Ch. 1.	65,0
4	32,5	1.5119	94 Ch. 1.	63 Ch. 1.	67,0

Die grobe Schätzung der mittleren letalen Konzentration bei zweitägiger Versuchsdauer (48 Stunden — Wassertemperatur 18 °C) mittels der provisorischen Geraden ergibt:

$$\log LC 50 \text{ (48 Stunden)}: = 1,4432$$

$$LC 50 \text{ (48 Stunden)}: = \sim 27,75 \text{ mg TPS/l.}$$

Protozoen (Microregma)								Kleinkrebse (Daphnia)							
Nahrungsaufnahme nach 24 Stunden								Bewegung nach 48 Stunden							
+ gehemmt								+ geschädigt							
— nicht gehemmt								— nicht geschädigt							
Verdünnung	Befund							Verdünnung	Befund						
1: 20 000	+	+	+	+	+	+	+	1: 20 000	+	+	+	+	+	+	+
1: 40 000	+	+	+	+	+	+	+	1: 40 000	+	+	+	+	+	+	+
1: 60 000	—	+	+	+	+	+	+	1: 60 000	—	+	+	+	+	+	+
1: 80 000	—	—	—	—	+	+	+	1: 80 000	—	—	+	+	+	+	+
1: 100 000	—	—	—	—	—	—	+	1: 100 000	—	—	—	—	—	+	+
1: 120 000	—	—	—	—	—	—	—	1: 120 000	—	—	—	—	—	+	+
1: 140 000	—	—	—	—	—	—	—	1: 140 000	—	—	—	—	—	+	+
1: 160 000	—	—	—	—	—	—	—	1: 160 000	—	—	—	—	—	+	+

Von den am Abbau bzw. der Inkarnierung der organischen Substanz im Tropfkörper (und auch in Belebtschlamm anlagen) beteiligten Organismen wiesen Protozoen die höhere Empfindlichkeit auf. Eine Schädigung der Bakterienflora tritt erst von Konzentrationen zwischen 60 und 125 mg/l ein, wenn das Verhalten von *Escherichia coli* als charakteristisch für Bakterien schlechthin angesehen wird und unberücksichtigt bleibt, daß es empfindlichere, aber auch resistenteren Arten gibt. In Übereinstimmung mit diesen Befunden ergaben die ökologischen Untersuchungen, daß mit dem ersten Nachlassen der Tropfkörperwirkung nach Erhöhung der TPS-Zugabe zum Abwasser auf 42 bzw. 60 mg/l auffällige Veränderungen in der Zusammensetzung der Organismenwelt eintraten. Während beim Kontrolltropfkörper als häufig auftretende Organismen farblose Flagellaten, *Stylonchia mytilus*, *Paramaecium spec.*, kleinere Ciliaten, Vorticellen und *Aecolosoma spec.* in den Tropfkörperausschwemmungen vorherrschten, zeigten die Abläufe des Versuchstropfkörpers eine auffallende Organismenarmut. Häufiger wurden lediglich nicht näher bestimmte Milben beobachtet, und nur vereinzelt traten in Ausschwemmungen Bodonen, *Arcella vulgaris* und Nematoden auf. Der schädliche Einfluß machte sich um so stärker bemerkbar, je höher der TPS-Zusatz zum Abwasser war.

Nach diesen Befunden ist mit Störungen des biologischen Gleichgewichts zu rechnen, wenn die Konzentration des TPS über den Bereich der Empfindlichkeitsspanne für Protozoen hinaus ansteigt. Die Protozoen beginnen dann, aus dem System zu verschwinden. Der bakterielle Abbau der organischen Verunreinigungen des Abwassers geht indessen weiter. Erst wenn der TPS-Zusatz über den Konzentrationsbereich der Empfindlichkeitsspanne für Bakterien hinausgeht (= 175 mg TPS/l), hört die Mineralisierung der Stickstoffverbindungen auf, und das erhebliche Nachlassen der Reinigungswirkung deutet darauf hin, daß ein Teil der am Abbau beteiligten Bakterienarten keine ausreichenden Wachstumsbedingungen mehr vorfindet.

Die Prüfung der Frage, ob bei der biologischen Reinigung von TPS enthaltendem Abwasser ein Schwund der Giftwirkung eintritt, bereitete Schwierigkeiten, weil bei den hierzu durchgeführten toxikologischen Testen die Gift-

T a b e l l e 5

Zusammenstellung der Giftwirkung von TPS gegen *Daphnia*
im Zulauf (Z) und Ablauf (A) von Versuchstropfkörpern

	10		20		42		60		90		175		250	
	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A	Z	A
unver- dünnt	—	+	—	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1: 2	—	+	—	+	—	+	—	+	+	+	+	+	+	+
1: 3	—	—	—	+	—	+	—	+	—	+	+	+	+	+
1: 4	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	+	+	+	+
1: 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
1: 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
1: 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
1: 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
1: 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
1: 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
1: 20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1: 30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1: 40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1: 50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

wirkung des TPS von der trophischen Wirkung der sonstigen Abwasserbestandteile überlagert wurde. Eine Ausnahme bildeten lediglich die Versuche mit Kleinkrebsen, bei denen störende Einflüsse dieser Art nicht beobachtet wurden. Daher wird man nur diese zur Beantwortung der gestellten Frage heranziehen können. Aus ihnen geht hervor (siehe Tab. 5), daß ein TPS-Gehalt von 20 mg/l in biologisch nicht gereinigtem Abwasser bereits im toxisch wirksamen Bereich lag. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen der mit reinen Lösungen durchgeführten Untersuchungen gut überein. Das gleiche Abwasser erwies sich aber nach der biologischen Reinigung im Tropfkörper als ungiftig. Ebensowenig konnte eine Giftwirkung im Tropfkörperablauf eines Abwassers von der Ausgangskonzentration 42 mg TPS/l nachgewiesen werden. Erst bei einer Ausgangskonzentration von 60 bzw. 90 mg TPS/l waren die unverdünnten Abläufe des Tropfkörpers für *Daphnia magna* toxisch. Wurden aber diese Abläufe im Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 mit reinem Wasser verdünnt, so verschwand die Giftwirkung wieder, während die entsprechenden Tropfkörperzuläufe erst bei einer Verdünnung von 1:4 bzw. 1:5 ihre Giftwirkung einbüßten. Bei dieser Tropfkörperbelastung mit TPS wurde demnach die Giftigkeit des Abwassers gegen den Testorganismus durch die biologischen Prozesse um etwa 50 % vermindert. Bei noch höherer Belastung (175 bzw. 250 mg/l TPS) war eine Abnahme der Giftigkeit des Abwassers beim Durchgang durch den Tropfkörper nicht mehr erkennbar.

TPS bei der BSB-Bestimmung

In Ergänzung der Abbaupersuche an Tropfkörpern wurde auch geprüft, wie sich TPS in stark verdünnten wäßrigen Lösungen unter den Bedingungen bei der BSB-Bestimmung nach der Verdünnungsmethode verhält. Insbesondere sollte dabei die Frage geklärt werden, ob die Geschwindigkeit des Abbaus von

TPS durch Anpassung der am Abbau beteiligten Organismen erhöht werden kann.

Bei vollständigem Abbau des TPS zu Kohlensäure, Wasser und Sulfation ergibt sich der theoretische biochemische Sauerstoffbedarf von 2269 mg je Gramm Substanz. Demgegenüber bewegten sich die nach den Vorschriften der „Einheitsverfahren“ ermittelten Werte in der Größenordnung zwischen 7 und 17 mg BSB je Gramm Substanz. Ein nennenswerter Abbau des TPS im Marlon tritt demnach unter diesen Bedingungen nicht ein. Dies kann aber nicht auf toxische Einflüsse zurückgeführt werden, denn die Konzentrationen, mit denen gearbeitet wurde, waren zu niedrig, um Schadwirkungen auf Mikroorganismen auszulösen (TPS-Konzentration: bis herab zu 2,5 mg/l). Wurde aber ein Verdünnungswasser benutzt, das mit 10 mg TPS je Liter versetzt 6 Wochen lang im Brutschrank bei 22 °C gestanden hatte, so ergab sich unter Berücksichtigung der Eigenzehrung des Wassers ein biochemischer Sauerstoffbedarf des TPS von 232 bis 312 mg je Gramm. Wurde dieses Verdünnungswasser zwecks Anreicherung mit Keimen vor seiner weiteren Verwendung noch mit dem Ablauf des mit Marlon enthaltendem Abwasser betriebenen Versuchstropfkörpers beimpft (1 : 2000), so ging der TPS-Abbau noch etwas weiter, und die Errechnung des biochemischen Sauerstoffbedarfs der Reinsubstanz ergab Werte zwischen 400 und 450 mg BSB₅ je Gramm TPS.

TPS gehört demnach zweifellos zu den biologisch schwer angreifbaren Stoffen. Es wird unter den Bedingungen, die bei der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach der Verdünnungsmethode eingehalten werden, nicht ohne weiteres abgebaut. Erst nach Anpassung der an den Abbauvorgängen beteiligten Organismenwelt an das TPS als Kohlenstoffquelle wird an der höheren Sauerstoffzehrung erkennbar, daß dieses in geringem Umfang verwertet bzw. abgebaut wird. Der ermittelte biochemische Sauerstoffbedarf war aber auch unter diesen Bedingungen noch klein und ging bei den durchgeföhrten Versuchen nicht über 20 % des aus der Struktursummenformel ermittelten theoretischen Wertes hinaus.

Verhalten des TPS bei der Schlammfaulung

Die Versuche zu diesem Fragenkomplex wurden mit normalem städtischem Klärschlamm, wie er in den Absetzanlagen der Berliner Rieselfelder anfällt, durchgeführt. Bei der einen Versuchsreihe wurde der Schlamm ohne Zusätze von gut eingearbeitetem Faulschlamm mit TPS in steigender Konzentration versetzt und bei 30 °C unter täglicher Beobachtung der entwickelten Gasmenge etwas über vier Wochen lang im Brutschrank gehalten. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde unter sonst gleichen Bedingungen der frische Schlamm im Verhältnis 3 : 1 mit einem mit TPS eingearbeiteten Faulschlamm beimpft. Der erste Versuch sollte darüber Aufschluß geben, ob durch TPS die Einarbeitung von normalen städtischen Klärrückständen zu Faulschlamm wesentlich verzögert oder gänzlich verhindert wird, der zweite Versuch, der sich über acht Wochen erstreckte, sollte die Beantwortung der Frage ermöglichen, ob die im ersten Versuch tatsächlich beobachteten Hemmungen des Faulungsvorganges durch Beimpfung mit eingearbeitetem Schlamm überwunden werden können und ob sich eine gegen TPS verhältnismäßig unempfindliche Bakterienflora herauszubilden vermag, wenn hierfür günstige Voraussetzungen erfüllt sind.

In beiden Versuchsreihen wurden Proben mit folgenden Konzentrationen an TPS im Schlamm angesetzt: 0; 12,5; 25; 50; 100; 200; 375; 500 mg/l.

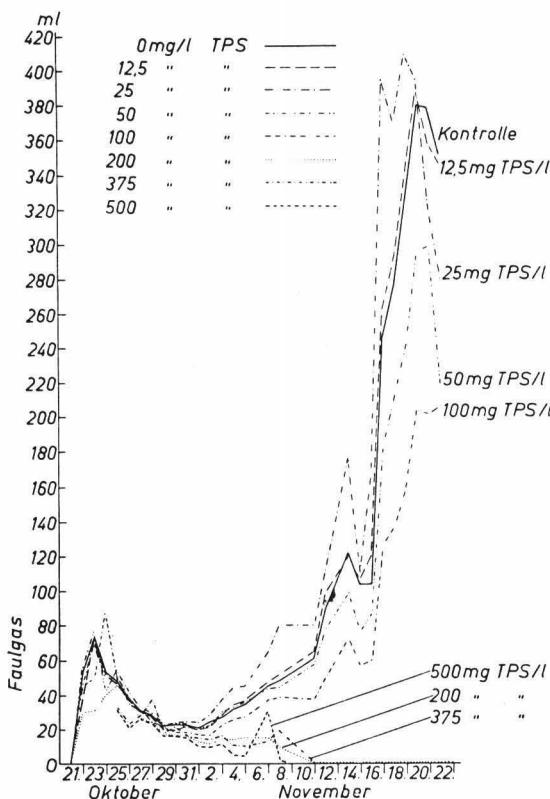


Abb. 3. Einfluß von TPS auf die Faulung von nicht beimpftem Klärschlamm (gemessen an der Faulgasentwicklung).

Aus den Versuchen der ersten Reihe geht hervor (siehe Abb. 3), daß TPS-Zusätze von 12,5 und 25,0 mg/l zu nicht beimpftem Schlamm keine hemmende, sondern eher eine stimulierende Wirkung auf die Einarbeitung zum Faulschlamm und auf den Faulvorgang selbst ausüben. Von einer gewissen, nicht eben sehr starken Hemmung kann erst bei Zusätzen von 50 mg TPS/l und in stärker ausgeprägtem Maße bei 100 mg/l gesprochen werden. In den Ansätzen mit 200, 375 und 500 mg/l TPS hörte die Zersetzung allmählich auf, ohne daß es zu einer regelrechten Faulung gekommen wäre.

Durch die Impfung des frischen Schlammes mit eingearbeitetem Faulschlamm kann die Reifungszeit (die übrigens auch bei einem völlig unbeeinflußten Klärschlamm notwendig ist und unter den Versuchsbedingungen etwa 12 bis 14 Tage dauert) erheblich verkürzt werden, so daß nach den 12 bis 14 Tagen, die der Schlamm sonst für die Reifung benötigt, der Faulvorgang seinen Höhepunkt bereits erreicht und zum Teil sogar überschreitet. Es zeigte sich nun unter diesen veränderten Versuchsbedingungen (zweite Versuchsreihe) (siehe Abb. 4), daß eine stimulierende Wirkung der kleinen TPS-Zusätze nicht mehr vorhanden ist und daß der Faulvorgang sich am ungestörtesten und

intensivsten in dem TPS-freien Ansatz abspielt. Die Unterschiede zwischen dem Vergleichsansatz und den ersten vier Ansätzen mit TPS-Konzentrationen von 12,5 bis 100 mg/l waren aber nur sehr klein, so daß in der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse die Kurvenschar dieser vier Ansätze mit dem Nullansatz ziemlich gleich verläuft. Erst bei dem Ansatz mit 200 mg TPS/l trat die Hemmwirkung deutlicher hervor; sie war bei den höheren Ansätzen natürlich noch ausgeprägter, doch verdient hervorgehoben zu werden, daß die Faulung selbst bei 500 mg/l TPS nicht zum Erliegen kam; es dauerte aber nahezu doppelt so lange, bis sie ihren Höhepunkt erreichte. Die gebildete Gasmenge war in diesem Falle wesentlich kleiner als bei den anderen Ansätzen.

Die Beantwortung der Frage, wie es sich mit dem Abbau des TPS während der Faulung verhält, wird dadurch erschwert, daß der städtische Klärschlamm, mit dem die Versuche angesetzt wurden, bei der Untersuchung auf waschaktive Substanzen nach der Methylenblaumethode einen Ausgangswert im einen Falle von 175 mg/l, im anderen von 135 mg/l aufwies. Diese verhältnismäßig hohen Werte sind wohl kaum durch waschaktive Substanzen allein bedingt und müssen wenigstens zum Teil auf den störenden Einfluß anderer, nicht näher definierbarer Stoffe, die ebenfalls eine Methylenblaureaktion ergeben, zurückgeführt werden. Wegen der Toleranzen, mit denen man unter diesen Umständen zu rechnen hat, ist bei den niedrigen Zusätzen an TPS die Höhe des Wirkungsgrades des Abbaus nicht eindeutig erkennbar. Der Ausfall der analytischen Bestimmungen in den Ansätzen mit höheren TPS-Gehalten läßt aber, mag auch die Genauigkeit der Messung zu

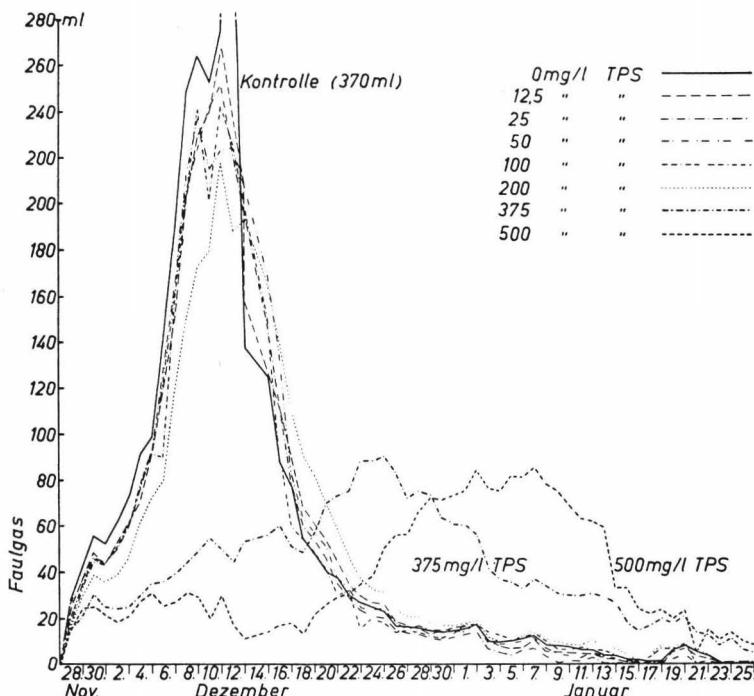


Abb. 4. Einfluß von TPS auf die Faulung von beimpftem Klärschlamm (gemessen an der Faulgasentwicklung).

wünschen übrig lassen, doch den Schluß zu, daß bei der Faulung der Abbau des TPS weiter geht als beim oxydativen biologischen Abbau. Dies prägt sich besonders in den Ergebnissen der zweiten, mit eingearbeitetem Impfschlamm angesetzten Versuchsreihe aus. In der nachfolgenden Übersicht (Tab. 6) über die Ergebnisse der TPS-Bestimmungen sind die Werte beider Versuchsreihen einander gegenübergestellt.

T a b e l l e 6
Abbau des TPS bei der Schlammfaulung

Versuchsreihe mit nicht beimpftem städtischem Klärschlamm Ausgangswert: 175 mg TPS/l			Versuchsreihe mit beimpftem städtischem Klärschlamm Ausgangswert: 135 mg TPS/l		
Zusatzmenge		gefunden	Zusatzmenge		gefunden
Ansatz	an TPS mg/l	mg/l	Ansatz	an TPS mg/l	mg/l
a	0	102	al	0	100,5
b	12,5	111	bl	12,5	96,5
c	25	132	cl	25	99,0
d	50	135	dl	50	102,5
e	100	129	el	100	119
f	200	125	fl	200	134
g	375	223	gl	375	145
h	500	410	hl	500	153

Es erscheint uns bei allem Vorbehalt, mit dem wir diese Befunde wiedergeben, besonderer Beachtung wert, daß in den Ansätzen, die mit eingearbeitetem Faulschlamm beimpft worden waren (al bis hl), der TPS-Abbau selbst dort noch recht weit ging, wo die Höhe der Zusatzmenge an TPS sonst schon stark verzögernd auf den Faulvorgang wirkte und eine Verminderung der Gasproduktion zur Folge hatte. Aber auch in den Fällen, in denen die mit Gasentwicklung verbundenen Abbauvorgänge infolge des zu hohen TPS-Gehaltes zum Erliegen kamen (Ansätze f, g und h der ersten Versuchsreihe) und die Schlamm-Masse biologisch tot zu sein schien, konnte nach Beendigung des Versuchs eine Abnahme der TPS-Menge festgestellt werden.

Aus diesen Versuchen kann gefolgt werden, daß es Organismen gibt, die unter anaeroben Bedingungen einen weitergehenden Abbau des TPS durchführen, als dies unter den aeroben Bedingungen des oxydativen biologischen Abbaues in Tropfkörpern (und Belebtschlamm anlagen) möglich ist. Ferner geht aus den Befunden hervor, daß diese Organismen sich den Verhältnissen im Faulraum anzupassen vermögen und noch virulent bleiben, wenn die Konzentration des TPS weit über die Grenzen hinausgeht, mit denen man in der Praxis zu rechnen hat. Hier eröffnet sich ein interessantes Arbeitsgebiet für weitere Untersuchungen.

Zusammenfassung

Faßt man das Ergebnis aller Versuche in wenigen Sätzen zusammen, so läßt sich sagen, daß die waschaktive Substanz des Marlon TP 350, Tetrapropylenbenzolsulfonat, in den praktisch in Betracht kommenden Konzentrationen die biologische Reinigung häuslicher Abwässer noch nicht ernsthaft

gefährdet und selbst einem Teilabbau unterliegt. In extremen Fällen können sich allerdings gewisse Schadwirkungen auf die an den biologischen Abbau- bzw. Inkarnierungsvorgängen beteiligten empfindlicheren Organismen, insbesondere auf die Protozoen, ergeben. Der biologische Abbau würde sich dann vornehmlich auf bakteriellem Wege allein vollziehen. Das Endprodukt der biologischen Reinigung würde unter diesen Umständen zwar eine Beeinträchtigung der äußeren Beschaffenheit, insbesondere der Klarheit, erfahren, der Wirkungsgrad des biologischen Abbaues würde aber noch nicht erheblich herabgesetzt werden. Erst bei Konzentrationen, die über den praktischen Bereich hinausgehen, sind die Schadwirkungen auf die Abbauvorgänge ausgeprägt.

Bei der Schlammm Faulung übt das TPS, auch im niedrigen Konzentrationsbereich, eine geringe Hemmwirkung aus, die sich in verminderter Gasproduktion bemerkbar macht. TPS erleidet aber unter anaeroben Bedingungen in Gegenwart von eingearbeitetem Faulschlamm einen weitgehenden Abbau.

Die Neigung zur Schaumbildung macht sich auch bei den niedrigen TPS-Konzentrationen im biologisch gereinigten Abwasser bemerkbar.

Erfahrungen bei der gesundheitlichen Überwachung eines Rieselfeldes

Von

H. H. ANTZE

(Mit 5 Abbildungen im Text)

Es ist die Hauptaufgabe der städtischen Rieselfelder, die in den bebauten Gebieten anfallenden Abwässer zu reinigen. Sie gehören damit zu den dem allgemeinen Gebrauch dienenden Einrichtungen zur Fortschaffung der Abfallstoffe, die nach § 35 Abs. 1 des Reichsseuchengesetzes¹⁾ fortlaufend durch staatliche Beamte zu überwachen sind, wofür die Durchführung der ärztlichen Aufgaben im Gesundheitswesen-Vereinheitlichungsgesetz²⁾ mit seinen drei Durchführungsverordnungen³⁾ geregelt wurde. Während nun aber für die unter die gleichen Überwachungsbestimmungen fallenden öffentlichen Wasserversorgungsanlagen sehr bald nach Inkrafttreten des Reichsseuchengesetzes genauere, ins einzelne gehende Ausführungsanweisungen für die Verwaltungspraxis in Form der bekannten Bundesratsanleitung für die Einrichtung, den Betrieb und die Überwachung öffentlicher Wasserversorgungsanlagen⁴⁾ herausgegeben wurden, sind Durchführungsvorschriften für die Rieselfelder erst sehr spät und nur in sehr allgemein gehaltener Form herausgekommen. Es soll daher im folgenden an dem Modellfall des Westberliner Rieselfeldes Karolinenhöhe kurz erörtert werden, welche Erfahrungen man bei der nach dem letzten Kriege dort durchgeführten verschärften Überwachung gemacht hat und welche Gesichtspunkte im einzelnen hierbei zu beachten waren.

Die technischen Anlagen des Rieselfeldes Karolinenhöhe und sein Betrieb (vgl. Abb. 1, Lageplan)⁵⁾ ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾

Das 331 ha große Rieselfeld Karolinenhöhe liegt zum größeren Teil innerhalb West-Berlins, und nur die Flächen, die sich nordwestlich der dort die

¹⁾ Vom 30. Juni 1900 (RGBl. S. 306).

²⁾ Vom 3. Juli 1934 (RGBl. I, S. 531).

³⁾ Vom 6. Februar 1935 (RGBl. I, S. 177), vom 22. Februar 1935 (RGBl. I, S. 215) und vom 30. März 1935 (R. Min. Bl. S. 327).

⁴⁾ Veröffentlichungen d. Kais. Gesundheitsamtes 30 (1906), S. 777.

⁵⁾ GEISSLER, Das Charlottenburger Rieselfeld und seine wirtschaftliche Bedeutung. Ges.-Ing. 32 (1909), Nr. 44, S. 738.

⁶⁾ PETRI, G., Entwurf, Bau und Betrieb der Abwasserreinigungsanlagen. Aus: HAHN, H., und F. LANGBEIN, Fünfzig Jahre Berliner Stadtentwässerung Verlag Alfred Metzner, Berlin 1928, S. 426.

⁷⁾ GEISSLER, W., Kanalisation und Abwasserreinigung. Verlag J. Springer, Berlin 1933.

⁸⁾ KAEMPFFF, G., Chlorgas im Rieselfeldbetrieb. Ges.-Ing. 74 (1953), H. 15/16, S. 256.

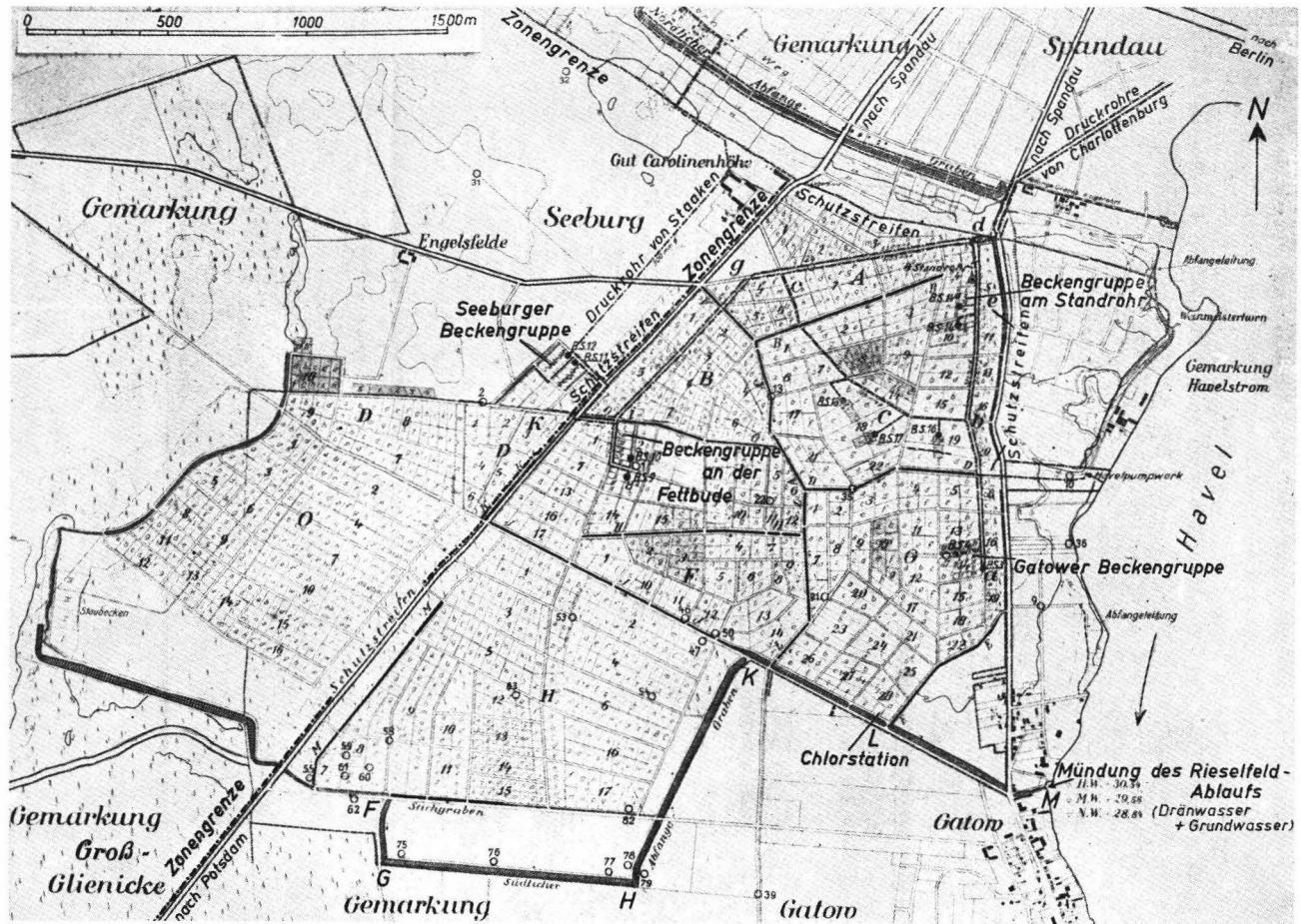


Abb. 1. Lageplan des Rieselfeldes Karolinenhöhe⁸⁾.

Sektorenengrenze bildenden Spandau—Potsdamer Chaussee befinden, liegen außerhalb. Es hat die Aufgabe, das ihm zugeleitete Abwasser von Charlottenburg und von West-Staaken mechanisch und biologisch bis zur Fäulnisunfähigkeit zu reinigen, so daß es unbedenklich der Havel zugeleitet werden kann.

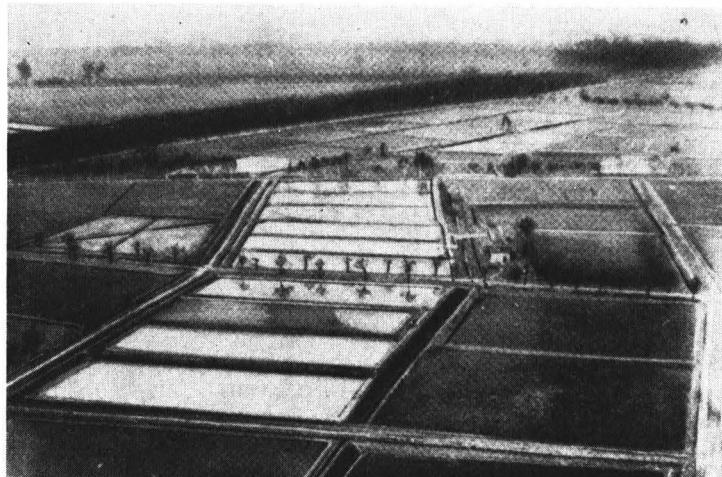


Abb. 2. Beckengruppe an der sogenannten „Fettbude“⁶⁾.



Abb. 3. Absetzbecken beim Räumen des Schlammms⁶⁾
(im Vordergrund die Tauchbohlen vor der Überfallkante am Ablauf).

Die mechanische Reinigung erfolgt in flachen rechteckigen Absetzbecken (Abb. 2 und 3) mit betonierten Sohlen und Wänden. In sie tritt das Rohabwasser an einer Querseite von einer Verteilerrinne aus ein und fließt nach seiner Entschlammung am anderen Ende über eine horizontale Überfallkante in die zu den Rieselparzellen führenden Zulaufgräben ab. Vor dieser Kante ist eine hölzerne Tauchbohle zur Zurückhaltung des

Schwimmschlamm angeordnet. Der ausgeschiedene Schlamm wird von Hand alle drei bis vier Wochen entfernt, in dieser Zeit sind die Becken ununterbrochen in Betrieb. Der Schlamm gerät daher in Fäulnis, die sich auch dem entschlammten Abwasser mitteilt, was aber für dessen nachfolgende biologische Reinigung auf den Rieselflächen ohne Belang ist. Die Schlammräumung erfolgt so rechtzeitig, daß auch am Schluß einer solchen Betriebsperiode noch ein Absetzraum verbleibt, der eine ausreichende Entschlammung gewährleistet. Der Schlamm wird auf geeigneten Rieselparzellen je nach den Wetterverhältnissen in ein bis vier Monaten bis zur Stichfestigkeit getrocknet und dann verkauft und abgefahren.

Die biologische Reinigung des entschlammten Abwassers (so genanntes Schwarzwasser) erfolgt auf der besonders hergerichteten (apptierten) Rieselfläche, die in einzelne von Dämmen umgebene Rieselparzellen (Rieselstücke) von etwa 0,1 bis 0,6 ha aufgeteilt ist, und von der 231 ha innerhalb und der Rest außerhalb West-Berlins liegen.

Das gesamte aptierte Gelände ist in etwa 1,35 bis 1,50 m Tiefe gedrängt. Die einzelnen Dränsysteme münden in besonders angelegte Entwässerungsgräben (Drängräben), die über den südlichen sogenannten „Abfangegraben“ (im Lageplan F—G—H—K—M) Vorflut zur Havel haben. Letzterer sowie der kein Dränwasser führende nördliche Abfangegraben dienen ferner zum Abfangen des unter dem Rieselgebiet aufgehöhten Grundwassers (Abb. 4).

Die Zulaufgräben und die Drängräben sind so angelegt, daß das lediglich entschlammte Schwarzwasser auch bei fahrlässiger und unachtsamer Bedienung der Zulaufverschlüsse nicht unmittelbar in die Drängräben und von dort in die Havel gelangen kann. Bei ordnungsmäßigem Zustand der Trenndämme muß vielmehr das gesamte Schwarzwasser, soweit es nicht verdunstet, in jedem Falle die 1,35 bis 1,50 m starke Bodenschicht bis zu den Dränrohren durchsickern und fließt dann, soweit es nicht in den tieferen Untergrund gelangt, als biologisch gereinigtes sogenanntes „Dränwasser“ zur Havel ab.

Bei den Rieselparzellen unterscheidet man „Horizontalstücke“ mit horizontaler Geländeoberfläche und „Hangstücke“ mit schräger Bewässerungsfläche (Abb. 5 a und b). Bei ersteren kann durch Anstau eine größere Schwarzwassermenge versickert werden als bei letzteren, bei denen jeweils nur so viel Abwasser zugegeben werden darf, wie bis zum unteren Ende versickern kann; deren Schluckfähigkeit ist daher geringer als die der Horizontalstücke.

Die jährliche Bewässerungshöhe mit Abwasser — bezogen auf die gesamte Fläche von 331 ha — stieg von etwa 5,0 m (1951) auf 5,7 m (1959) an. Karolinenhöhe ist damit eines der am höchsten belasteten Rieselgelände von Berlin.

Die Reinigungsaufgaben des Rieselgeländes werden in absehbarer Zeit von dem neuen biologischen Klärwerk Ruhleben übernommen werden, das sich zur Zeit im Bau befindet^{9) 10)}. Die Aufnahmefähigkeit der Rieselflächen für Abwasser hat in den letzten Jahren infolge Abgängigwerdens der Dränleitungen abgenommen. Mit Rücksicht auf die spätere Stilllegung des Rieselgeländes wurde von einer Erneuerung der Dränung, die erhebliche Kosten verursachen würde, Abstand genommen.

⁹⁾ Wasserwirtschaft im Berliner Raum. Nr. 7 der GWF-Schriftenreihe Wasser — Abwasser, R. Oldenbourg Verlag, München 1959.

¹⁰⁾ KRAUSE, R., Das Klärwerk Berlin-Ruhleben — Skizze der Veranlassung und Durchführung des Baus. Städtchhygiene 1960, H. 5, S. 88.

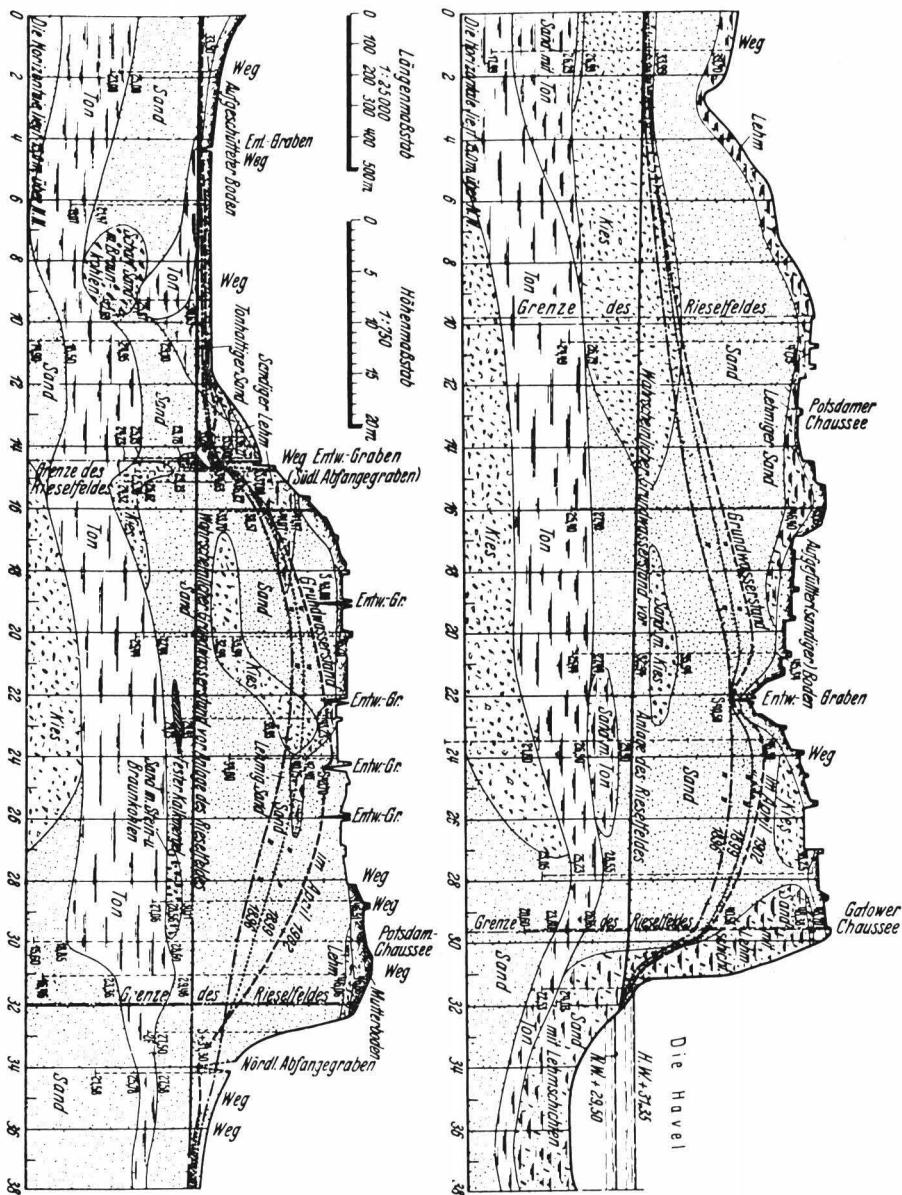


Abb. 4. Querschnitte durch das Rieselfeld Karolinenhöhe mit aufgehöhtem Grundwasserstand⁷⁾. Oben: quer zur Havel; unten: längs zur Havel.

An landwirtschaftlichen Produkten werden in der Hauptsache Grünfutter und Gemüse angebaut. Bei letzterem wird zur Verteilung des Abwassers auch der „Beetbau“ oder die „Furchenberieselung“ (Abb. 5 c und d) angewandt, um die Benetzung der Pflanzen mit Abwasser zu vermeiden.

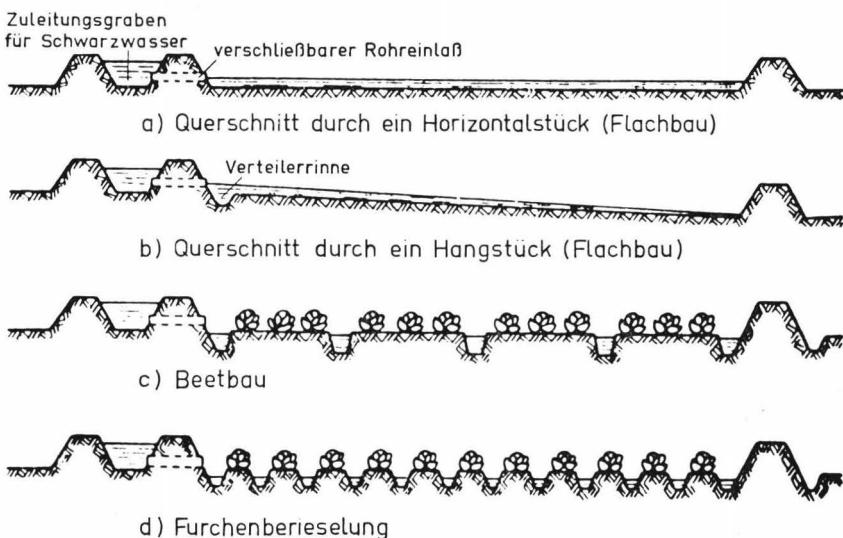


Abb. 5. Verschiedene Arten der Abwasserverteilung auf Rieselfeldern.

Für den Betrieb des Rieselfeldes, das sich im Eigentum von Berlin befindet, sind ausschließlich behördliche Stellen zuständig, und zwar für die technische Seite die Stadtentwässerung und für die landwirtschaftliche Nutzung die Berliner Stadtgüter, die die Rieselparzellen verpachtet, soweit sie sie nicht selbst bewirtschaftet. Die einzelnen Pächter haben auf die Verteilung des Schwarzwassers keinen Einfluß, was für die Einhaltung der gesundheitlichen Forderungen wesentlich ist.

Die Berieselung bei Frost erfolgt unter einer schwimmenden Eisdecke auf ungebrochenen und während dieser Zeit ständig mit Abwasser beschickten gut durchlässigen Horizontalstücken.

Die gesundheitlichen Anforderungen an die Einrichtungen und den Betrieb des Rieselfeldes

Zur Abwehr gesundheitlicher Gefahren muß an jede Anlage zur Abwasserreinigung, d. h. also auch an ein Rieselfeld, die grundsätzliche Forderung gestellt werden, daß ganz allgemein aus ihrem Bereich nur solche Stoffe, sei es in fester, sei es in flüssiger Form, abgegeben werden dürfen, die gesundheitlich unbedenklich sind. Das gilt einmal für das auf dem Rieselfeld zu reinigende städtische Abwasser, bei dem wegen seines Gehalts an menschlichen und tierischen Ausscheidungen stets mit dem Vorkommen von Krankheitserregern zu rechnen ist und das überdies ekelregend ist. Es muß daher vor seiner Rückgabe in den natürlichen Wasserkreislauf der oberirdischen und unterirdischen Gewässer mindestens so weit gereinigt werden, daß hierdurch gesundheitliche Gefahren und allgemeinhygienische Mißstände vermieden werden¹¹⁾.

¹¹⁾ ANTZE, H. H., Die Abwasserbeseitigung als hygienische Aufgabe der Kommunalwirtschaft. Kommunalwirtschaft 1954, H. 17/18, S. 333.

Das gilt weiterhin für die bei der Reinigung ausgeschiedenen **A b w a s s e r r ü c k s t ä n d e**, in Karolinenhöhe also für den in den flachen Absetzbecken anfallenden Klärschlamm, der aus einem Gemisch von angefaultem und frischem Schlamm besteht. Er ist daher im Gegensatz zu dem in Faulräumen moderner Kläranlagen ausgefaulten und anschließend auf Trockenbeeten behandelten und kompostierten Schlamm als hygienisch nicht einwandfrei anzusehen, und zwar auch nach ein- bis viermonatiger Trocknung in flachen Lagen bis zur Stichfestigkeit auf den Schlammtrockenplätzen, da dort im Gegensatz zu einer ordnungsmäßigen Kompostierung in Haufen die Zersetzungsvorgänge der organischen Stoffe gehemmt sind.

Obige Grundforderung gilt schließlich auch für die zum menschlichen und tierischen Genuss bestimmten **l a n d w i r t s c h a f t l i c h e n E r z e u g n i s s e**, die von den in Karolinenhöhe mit Abwasser bewässerten Flächen stammen und von denen besonders das Gemüse einer besonderen Beachtung bedarf.

Bei der Überwachung eines Rieselfeldes ist also darauf zu achten, daß sein technischer und landwirtschaftlicher Betrieb so durchgeführt wird, daß diese Forderungen erfüllt sind.

Überwachungsvorschriften

Neben den einschlägigen, bereits angeführten Bestimmungen der Gesundheitsgesetzgebung, ferner des Wasser-, Lebensmittel- und allgemeinen Polizeirechts waren an speziellen Vorschriften, auf die sich die Berliner Überwachungsbehörden bei Wiederaufnahme ihrer Tätigkeit nach dem letzten Kriege stützen konnten, lediglich der Runderlaß des früheren Reichsministers des Innern vom 14. August 1942¹²⁾ vorhanden. Nach ihm sind bei der **P l a n u n g** von Anlagen für die landwirtschaftliche Verwertung städtischer Abwässer die unter Mitwirkung der früheren Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (jetzt Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes) aufgestellten „**R i c h t l i n i e n f ü r d i e l a n d w i r t s c h a f t l i c h e V e r w e r t u n g s t ä d t i s c h e r A b w ä s s e r**“ zu beachten.

Diese Richtlinien fordern erstens grundsätzlich eine mechanische Vorreinigung des Abwassers in **A b s e t z b e c k e n** mit ausreichend bemessener Klärdauer und mit Unschädlichmachung des Klärschlammes. Hierdurch wird

- a) eine möglichst weitgehende Abscheidung der mit Bakterien durchsetzten Schwebestoffe angestrebt,
- b) die Möglichkeit eingeengt, daß infektiöse Keime und insbesondere auch die gegen äußere Umwelteinflüsse sehr widerstandsfähigen Askarideneier auf die bewässerten Flächen und die angebauten pflanzlichen Erzeugnisse gelangen, und verhindert, daß sie sich dort anreichern, und
- c) werden dadurch ferner aus dem Abwasser Stoffe entfernt, die die Krankheitserreger gegen sie schädigende Umwelteinflüsse schützen.

Die zweite wichtige Schutzmaßnahme ist das **V e r b o t d e r B e w ä s s e r u n g v o n b e s t e l l t e n G e m ü s e a n b a u f l ä c h e n m i t A b w a s s e r**. Wenn Flächen zum Gemüseanbau benutzt werden sollen, dürfen sie lediglich

¹²⁾ Min.Bl. d. Inn. Verw. 1942, S. 1685.

in der vegetationslosen Zeit mit — grundsätzlich mindestens vorgereinigtem — Abwasser bewässert werden, und auch die Beregnung von Obst- und Gemüsegärten bzw. -kulturen mit Abwasser ist unzulässig.

Als dritte Schutzmaßnahme wurden bestimmte Schutzfristen vor der Ernte festgesetzt, in denen die sonstigen Feldfrüchte und das Grünland nicht bewässert werden dürfen.

Viertens enthalten die Richtlinien noch die Forderung nach Schutzstreifen, die besonders bei einer Abwasserverteilung durch Beregnung wichtig ist, und fünftens darf die Bewässerung mit Abwasser nicht in der Nähe von Wassergewinnungsanlagen erfolgen.

Als sechste Forderung ist schließlich das Verbot der Verwertung von milzbrandverdächtigem Abwasser bzw. Schlamm zu nennen.

Unter Berücksichtigung dieser Richtlinien wurden ferner von der Berliner Stadtentwässerung im Einvernehmen mit den Berliner Stadtgütern im Jahre 1947 und dann nochmals 1951 besondere Berliner Bestimmungen für die Verrieselung städtischen Abwassers auf den Rieselfeldern der Stadtentwässerung während der Vegetationsperiode herausgegeben. Sie sind nach den Pachtverträgen auch für die Pächter der Rieselparzellen verbindlich.

Die Durchführung der gesundheitlichen Überwachung und die dabei gemachten Erfahrungen

Veranlaßt durch die schwierigen Nachkriegsverhältnisse wurde durch Beschuß Nr. 422 des damaligen Magistrats von Groß-Berlin über die Hygienische Überwachung der Rieselfelder vom 24. September 1947 eine Überwachungskommission gebildet, die sich aus den Vertretern der beteiligten Berliner Verwaltungsstellen sowie einem technischen und einem ärztlichen wissenschaftlichen Mitglied des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zusammensetzt. Dieser Beschuß wurde später infolge der geänderten Rechtsverhältnisse durch die Dienstblattverfügung des Berliner Senators für Gesundheitswesen vom 29. Juni 1959¹³⁾ ersetzt, wobei sich aber hinsichtlich der beratenden Mitwirkung des genannten Instituts keine wesentlichen Änderungen ergaben. Maßgebend für letzteres ist § 30 Abs. 2 in Verbindung mit § 24 Abs. 6 der dritten Durchführungsverordnung³⁾, nach der das Institut in allen schwierigen Fragen als Beratungsstelle zugezogen werden kann.

Die Überwachung durch diese Kommission sollte sich ursprünglich auf alle Berliner Rieselfelder erstrecken. Nach der Teilung der Stadt mußte sich aber die Kommission in ihrer Tätigkeit auf den in West-Berlin gelegenen Teil des Rieselfeldes Karolinenhöhe beschränken.

Entsprechend den oben herausgestellten grundsätzlichen gesundheitlichen Anforderungen an das Rieselfeld hatte die Kommission einmal laufend zu prüfen, ob im Hinblick auf die Reinhalzung der oberirdischen Gewässer und des Grundwassers die Abwasserreinigung den gesundheitlichen Er-

¹³⁾ Dienstblatt des Senats v. Berlin, Teil V, 1959, S. 63.

³⁾ a. a. O.

fordernissen entspricht und ob insbesondere das zur Havel abfließende Dränwasser als unbedenklich angesehen werden kann. Der Schwerpunkt mußte dabei auf die Verhältnisse während der warmen Jahreszeit gelegt werden, in der die dort seenartig erweiterte Havel für die Volkserholung, den Wassersport sowie das Baden der von ihrer Umgebung abgeschnittenen Westberliner Bevölkerung von erheblicher Bedeutung ist. Die dazu vom Institut durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß im Sommer das in die Havel fließende Dränwasser zwar in technischer Hinsicht den zu stellenden Anforderungen entspricht; es ist fäulnisunfähig, frei von Schwebestoffen und von Schwefelwasserstoff⁸⁾. In seuchenhygienisch-bakteriologischer Hinsicht konnte jedoch das Dränwasser, wie im allgemeinen die Abläufe von biologischen Reinigungsanlagen, keineswegs als unbedenklich angesehen werden, zumal sich unterhalb der Mündung des südlichen Abfangegrabens in die Havel, der das gesamte Dränwasser des Rieselfeldes abführt, auf dem rechten Ufer im Sommer stark besuchte Badeplätze befinden. Die erste grundlegende Forderung der Kommission war daher diejenige nach einer Desinfektion des gesamten Dränwassers vor seinem Abfluß in die Havel. Ihr konnte erst nach der Währungsreform durch Errichtung einer Chlorstation beim Punkte L des südlichen Abfangegrabens Rechnung getragen werden. Durch sie wird von 1950 ab in der Zeit vom 1. Mai bis 30. September das Dränwasser durch Zugabe von 1 g Cl je m³ desinfiziert. Nach den Feststellungen des Instituts weist dadurch der Rieselfeldablauf mindestens die gleiche bakteriologische Beschaffenheit auf, wie sie die Havel an den von der Gesundheitsbehörde zum Baden freigegebenen Strecken besitzt. Dementsprechend ist auch über Erkrankungen, die auf das Baden in der unterhalb der Dränwassereinleitung gelegenen Havelstrecke zurückgeführt werden können, nichts bekanntgeworden.

Im Winter läßt bekanntlich die Reinigungswirkung der Rieselfelder nach. Dies trifft auch für Karolinenhöhe infolge der Konzentration der Rieselung auf einen Teil der Flächen bei Frost zu. Hierdurch haben sich aber bisher in der Havel keine Nachteile ergeben, so daß für die Kommission kein Anlaß zu irgendwelchen Maßnahmen gegeben war.

Öffentliche Wassergewinnungsanlagen der Berliner Wasserwerke sind in der Nähe des Rieselfeldes nicht vorhanden. Desgleichen ist über Nachteile bei privaten Brunnen nichts bekanntgeworden, da die Baugebiete in der Umgebung an das öffentliche Wasserleitungsnetz angeschlossen sind. Infolgedessen brauchte die Kommission wegen einer schädlichen Verunreinigung des Grundwassers nicht tätig zu werden.

Ein weiteres Problem war für die Kommission die Frage der Behandlung des Klärschlammes der Absetzbecken, in dem zwar nach den bisherigen langjährigen Erfahrungen nicht mit dem Vorkommen von Milzbrandsporen zu rechnen ist, gegen dessen Abfuhr vom Rieselfeld aber während der ersten Zeit nach seiner bis zur Stichfestigkeit erfolgten Trocknung wegen der anderen in ihm enthaltenen Krankheitskeime Bedenken zu erheben sind. Vorschläge, die seuchenhygienische Beschaffenheit des Klärschlammes durch Ausfaulung in besonderen Faulbecken oder durch Behandlung in Komposthaufen zu verbessern, ließen sich aus Mangel an Mitteln für die erforderlichen Baulichkeiten bzw. für den Kompostbetrieb nicht verwirklichen. Schließlich setzte sich, da ausreichend Fläche zur Verfügung stand, als einfachste und keinerlei

8) a. a. O.

Mehrkosten verursachende Lösung die Verkaufssperre des Schlamms für eine Zeit von mindestens zwei Jahren nach seinem Aufbringen auf die Schlammparzelle durch. In dieser Zeit werden die Krankheitserreger durch die vielfältigen Umwelteinflüsse, denen sie auf den Lagerflächen ausgesetzt sind, unschädlich gemacht, so daß dann gegen die Abgabe des Schlamms nach außerhalb des Rieselfeldes keine Einwendungen zu erheben sind.

Die Verwendung des Klärschlams auf dem Rieselfeld selbst ist nach den Richtlinien von 1951 nicht zulässig, da dadurch die Schluckfähigkeit der Flächen herabgesetzt wird. Entsprechend kommt jetzt nur noch Klärschlamm zum Verkauf, der mindestens zwei Jahre auf den Schlammparzellen gelagert hat. Hiergegen wurden zwar am Anfang Bedenken erhoben, da man befürchtete, daß der infolge der langen Lagerung stark verkrautete Schlammm keine Käufer finden würde; dies hat sich aber in der Praxis nicht bestätigt.

Hinsichtlich der Abgabe unbedenklicher landwirtschaftlicher Erzeugnisse vom Rieselfeld hatte die Kommission zunächst ihr Augenmerk darauf zu richten, daß nur ausreichend entsprechendes Abwasser auf die Rieselflächen gelangen kann. Hier gab zu Anfang infolge der Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse der Zustand der Absetzbecken insofern zum Teil Anlaß zu Bedenken, als dort manchmal die für eine gleichmäßige Durchströmung der Becken wichtige horizontale Überlaufkante am Ablauf sowie die davor angeordnete Tauchbohle schadhaft waren oder letztere sogar fehlte. Dadurch bestand die Gefahr, daß Schlammm aus den Becken auf die Rieselflächen gelangt, was hygienisch unerwünscht ist. Dieser anfängliche Mißstand ist aber in Karolinenhöhe mit der Besserung der wirtschaftlichen Verhältnisse sehr schnell behoben worden, so daß jetzt in dieser Hinsicht nichts mehr zu bemerken ist. Desgleichen erfolgt dort die Räumung der Becken so rechtzeitig, daß die erforderliche Mindestabsetzzeit am Ende der Betriebsperiode noch vorhanden ist. Auch werden die Überlaufkanten am Ablauf der Becken regelmäßig von etwaigen angeschwemmten Schlammpartikeln gereinigt, um das für die Absetzwirkung wesentliche gleichmäßige Durchströmen ständig sicherzustellen.

Bei der Überwachung der landwirtschaftlichen Nutzung der Flächen stand die Kommission am Anfang zunächst vor der Tatsache, daß der Anteil der Gemüseflächen sehr hoch war, was durch die Verhältnisse nach dem Kriege und insbesondere während der Teilung der Stadt bedingt war. Die Gemüseanbauer forderten ferner besonders in Trockenzeiten eine Bewässerung im Gegensatz zu den Richtlinien von 1942 auch dann noch, wenn die Flächen bereits mit Pflanzen bestanden waren. Dies war nach den städtischen Richtlinien von 1947 außer beim Beerbau auch für den Flachbau, d. h. bei ebener Bewässerungsfläche (vgl. Abb. 5 a und b) noch zulässig. Auf Veranlassung der Kommission wurden daher diese Richtlinien durch die neuen von 1951 ersetzt, wonach eine solche Nachbewässerung beim Flachbau weitgehend, d. h. für Wurzelgemüse und für alle Pflanzen, die zum rohen Genuss durch Menschen in ungekochtem Zustand geeignet sind, damit also praktisch für alle Gemüsesorten, nicht mehr zulässig ist. Beim Flachbau darf ferner die letzte Wassergabe nur noch spätestens acht Wochen vor der Ernte erfolgen. Diese Schutzfrist übertrifft aber bei der heutigen möglichst intensiven gärtnerischen Ausnutzung der Flächen die Vegetationszeit der zur Bewässerung noch zugelassenen und nicht zum rohen Genuss geeigneten Gemüsearten. Infolgedessen kommen in Übereinstimmung mit Ziff. 8 der Richt-

linien von 1942 praktisch keine Gemüsepflanzen mehr für die Bewässerung in Betracht.

Der Beetbau, bei dem auch nach den Richtlinien von 1951 noch eine Nachbewässerung zulässig ist, kommt heute wegen der erhöhten Lohnkosten für die Herstellung der Beete praktisch nicht mehr vor.

Die Furchenberieselung ist in hygienischer Hinsicht unter die Bestimmungen des Flachbaus einzureihen, da bei ihr keine hinreichende Gewähr dafür gegeben ist, daß die Pflanzen nicht mit dem Abwasser in Berührung kommen.

Aus allen diesen Gründen erhalten jetzt die Gemüseflächen keinerlei Abwasser mehr, sobald sie mit Pflanzen besetzt sind. Trotz anfänglicher Widerstände haben sich die betreffenden Pächter heute damit abgefunden, zumal jetzt die Verwaltung nicht davor zurückschreckt, Gemüseflächen, die mißbräuchlich von dem Pächter selbst zur falschen Zeit mit Abwasser beschickt wurden, auf Kosten des Pächters umpfügen zu lassen, um ein Inverkehrbringen der betreffenden Pflanzen zu verhindern.

Hinzu kommt weiterhin, daß nach den Richtlinien von 1951 die Rieselparzelle gleichzeitig nur noch mit einer Gemüseart bestellt werden darf, um eine geordnete Einhaltung der Schutzfristen zu ermöglichen.

Wegen all dieser Erschwernisse gehen fortschrittliche Gemüsepächter neuerdings dazu über, sich Rohrbrunnen anzulegen und mit deren Wasser die Gemüsepflanzen bei Bedarf zu bewässern. Hiergegen ist nichts einzuwenden, sofern die Brunnenfilter so tief angeordnet werden, daß aus ihnen ein in bakteriologischer Hinsicht weitgehend gereinigtes Grundwasser gefördert wird. Dieses muß in seiner Eigenschaft mindestens den bakteriologischen Anforderungen genügen, die an das Wasser der zum Baden freigegebenen Havelstrecken gestellt werden. Die Untersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene haben ergeben, daß die Gewinnung eines solchen Wassers auf dem Rieselhof durchaus möglich ist.

Eine Bewässerung von Gemüsepflanzen mit biologisch gereinigtem Dränwasser wird nicht zugelassen, da bei ihm noch mit dem Vorkommen von Krankheitserregern zu rechnen ist.

Die hygienische Überwachung der Rieselhöfe wird also durch das Vorhandensein von Gemüseflächen erschwert und könnte vereinfacht werden, wenn man auf den Anbau von Gemüse ganz verzichten würde. Dies ist infolge der besonderen Verhältnisse West-Berlins in Karolinenhöhe zur Zeit noch nicht möglich; im Jahre 1959 wurde dort noch auf rund 44 ha = 19 % der Westberliner Rieselhöfe Gemüse angebaut.

Für die Einhaltung der Schutzfristen vor der Ernte für alle landwirtschaftlichen Kulturen ist noch wesentlich, daß der Rieselmeister über die Bewässerung der Parzellen Buch führt, wodurch die gesundheitliche Überwachung des Rieselhofes durch die Gesundheitsaufseher des zuständigen Gesundheitsamtes wesentlich erleichtert wird. Die Pächter sind durch die Pachtverträge verpflichtet, dem Rieselmeister rechtzeitig, notfalls durch an den Parzellen aufgestellte Kennzeichen, die Erntetermine mitzuteilen. In den letzten Jahren sind Verstöße gegen die Rieselrichtlinien praktisch nicht mehr bekanntgeworden.

Weiterhin ist für die Einhaltung der Schutzfristen noch von Bedeutung, daß die Verschlüsse an den Rohrdurchlässen zu den Parzellen sowie deren Trenndämme in Ordnung sind, um ein unzeitgemäßes Eindringen von Abwasser, z. B. durch Ratten- und Mäuselöcher, zu verhindern. Hierauf wird bei

der Unterhaltung der technischen Anlagen besonders geachtet; die Ratten- und Mäuseplage wird entsprechend bekämpft.

Die Forderung der Richtlinien von 1942 hinsichtlich der Schutzstreifen ist in Karolinenhöhe durch entsprechende Anlagen längs der Chausseen Spandau—Kladow und Spandau—Potsdam sowie am Nordrande des Rieselfeldes erfüllt.

Ein besonderes Problem bot in den letzten Jahren der bereits erwähnte Rückgang der Schluckfähigkeit des Rieselfeldes infolge Nachlassens der Wirkung der Dränung. Auf den Grasstücken, die den Hauptanteil der angebauten Feldfrüchte ausmachen und die am häufigsten bewässert werden können, traten in nassen Jahren Nässebeschäden z. B. durch Faulung der Gräser auf dem Feld auf. Dazu kommt, daß die Gemüseflächen in der Vegetationszeit oder aber, wenn Wintergemüse auf ihnen stehenbleibt, aus den erwähnten Gründen für eine verstärkte Wasseraufnahme ausfallen. Man strebt daher für die Übergangszeit bis zur Stilllegung des Rieselfeldes eine möglichste Verlagerung der Gemüseflächen auf die Hangstücke an, die ja für eine verstärkte Abwasseraufnahme nicht geeignet sind, und verzichtet im übrigen bei den Parzellen teilweise, soweit es erforderlich wird, auf eine landwirtschaftliche Nutzung, bricht sie mehrmals um und betreibt sie nach Art der Bodenfilter mit erhöhter Abwasserbelastung. Bisher hat sich diese Umstellung der Betriebsweise während der warmen Jahreszeit auf die Beschaffenheit des in die Havel fließenden desinfizierten Dränwassers nicht nachteilig ausgewirkt.

Zusammenfassung

Aus Vorstehendem ist zu entnehmen, daß es bei bestehenden Rieselfeldern, soweit eine ausreichende Vorreinigung in Absetzbecken vorhanden ist, bei einer vernünftigen Zusammenarbeit aller beteiligten Stellen durchaus möglich ist, noch nachträglich die Forderungen der „Richtlinien für die landwirtschaftliche Verwertung städtischer Abwässer“ aus dem Jahre 1942 zu erfüllen, obwohl sie an sich nur für die Planung neuer Anlagen herausgegeben wurden. Nach einer Erörterung der an ein Rieselfeld zu stellenden gesundheitlichen Anforderungen und der diesbezüglichen Überwachungsvorschriften wird gezeigt, welchen Problemen die im Jahre 1947 vom damaligen Magistrat von Groß-Berlin gebildete Kommission zur hygienischen Überwachung der Berliner Rieselfelder beim Westberliner Teil des Rieselfeldes Karolinenhöhe gegenüberstand und wie sie im einzelnen ohne große finanzielle Aufwendungen einer Lösung zugeführt wurden. Sie betrafen insbesondere den Schutz der Havel gegen seuchenhygienisch-bakteriologische Verunreinigungen, was für die Volks-erholung, den Wassersport sowie das Baden der Westberliner Bevölkerung von erheblicher Bedeutung ist, ferner die Abgabe unbedenklichen Klärschlamm und unbedenklicher landwirtschaftlicher Erzeugnisse vom Rieselfeld. In letzter Zeit mußten ferner wegen des Rückganges der Schluckfähigkeit des Rieselfeldes besondere Maßnahmen getroffen werden, um bis zu seiner demnächstigen Stilllegung eine ausreichende Reinigung der Abwässer zu gewährleisten.

Abwässer der erdölchemischen Industrie

Von

F. MEINCK

(Mit 6 Abbildungen im Text)

In den nachfolgenden Ausführungen sind Angaben über die Abwässer der erdölchemischen Industrie und ihre Entstehungsweise, nach den Produktionsstätten geordnet, zusammengestellt.

I. Spaltgase

a) Dampfkondensate

Ausgangsprodukte der erdölchemischen Industrie sind die Raffinerie- oder Spaltgase, die durch Cracken bestimmter Mineralölfraktionen erhalten werden. Spaltgase sind ein mit den Crackbedingungen wechselndes Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die wichtigsten Komponenten sind:

Wasserstoff	Propan
Methan	n-Butan
Äthylen	Isobutan
Äthan	Butylen
Propylen	Butadien

Die Zusammensetzung des Spaltgasgemisches wechselt aber stark mit den Bedingungen, unter denen die Crackung durchgeführt wird.

Das Cracken geschieht bei hohen Temperaturen in Öfen besonderer Bauart. Dabei kann es teilweise zur Koksbildung kommen, die infolge der damit einhergehenden Verkrustung der Heizflächen leicht zu unliebsamen Betriebsstörungen führen würde. Aus diesem Grunde und um die Spaltung unter schonenderen Bedingungen durchführen zu können, wird mit den Oldämpfen auch hochgespannter Wasserdampf in den Spaltöfen eingeblasen. Bei der Kühlung der Spaltprodukte bilden sich infolgedessen Dampfkondensate, die sich mit den flüchtigen Kohlenwasserstoffen abscheiden und nach einer in Separatoren oder Olabscheidern durchgeföhrten Trennung von abscheidbarem Öl als Abwasser abgeleitet werden.

Die Zusammensetzung dieser Dampfkondensate hängt weitgehend von der Art des für die Crackung verwendeten Mineralöls sowie von den beim Spaltprozeß eingehaltenen Druck- und Temperaturbedingungen ab. Die Kon-

densate weisen gewöhnlich starke Opaleszenz auf, oder sie sind milchig getrübt und von weißlicher oder gelblicher Farbe. Sie haben einen stechenden oder penetranten Geruch und enthalten viel Öl in sehr feindisperser Form. Beim Stehen scheidet sich das Öl nur teilweise ab; beträchtliche Mengen bleiben in mehr oder weniger beständiger Emulsion im Wasser suspendiert, so daß schon aus diesem Grunde auf eine über die Abtrennung des Öls durch Schwerkraftscheidung hinausgehende Behandlung dieses Abwassers nicht verzichtet werden kann. Außerdem können aber, je nach der Herkunft des bei der Crackung eingesetzten Erdöls, Phenole in mehr oder weniger großer Menge darin vorkommen. Der Phenolgehalt fällt um so höher aus, je mehr Naphthene, das sind Cycloparaffine oder Hydroaromaten, die betreffende Ölfraktion enthält.

Dampfkondensate dieser Art üben auf Wasserorganismen eine Giftwirkung aus. Diese ist zwar nicht sehr stark, wenn man sie mit der von anderen Abwässern erdölchemischer Betriebe, beispielsweise mit der bei der Spaltgasreinigung anfallenden verbrauchten Waschlauge (siehe unten), vergleicht. Sie ist aber hinreichend ausgeprägt, um bei der Abwasserbehandlung berücksichtigt zu werden. Angaben über die Schädlichkeitsgrenzen solcher Abwässer gegenüber verschiedenen im Wasser häufiger vorkommenden und für die Erhaltung der biologischen Selbstreinigungskraft des Wassers wichtigen Organismen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte zweier Waschläugen mit aufgeführt.

T a b e l l e 1

Giftigkeit der Dampfkondensate und Waschläugen von Crackanlagen
erdölchemischer Betriebe.

Die Zahlen geben das Verdünnungsverhältnis an, bei dem die Schädlichkeitsschwelle erreicht wird¹⁾.

Bezeichnung des Abwassers	Bakterien (Pseudomonas)	Algen (Scenedesmus)	Protozoen (Microregma)	Kleinkrebse (Daphnia)
Dampfkondensat (Röhrenkraut)	1:64	—	1:32	1:16
Dampfkondensat (Lurgicraut)	1:100	1:16	1:16	1:8
Waschlauge (Röhrenkraut)	1:2000	1:14	1:2000	1:2000
Waschlauge (Raffineriegase)	1:3000	1:400	—	1:4000

¹⁾ BRINGMANN, G., und R. KÜHN, Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. Ges.-Ing. 80 (1959), 115; ferner: Wasser-toxikologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen. Ges.-Ing. 80 (1959), 239.

Eine geeignete Behandlung für diese Dampfkondensate besteht in der Vorscheidung in einem für halbstündigen Aufenthalt bemessenen Abscheider, der anschließenden Ausdämpfung in einer Stripkolonne mit vorgeschaltetem Speicherbehälter (gegebenenfalls gemeinsam mit den vorbehandelten Waschläugen — siehe unten) und der Nachbehandlung auf chemischem oder biologischem Wege. Man erhält auf diese Weise einen nur noch schwach nach Mineralöl riechenden bzw. völlig geruchlosen Ablauf, der praktisch frei von optisch wahrnehmbarem Öl ist.

b) Waschlauge

Das Spaltgasgemisch muß in seine Komponenten zerlegt werden. Die Trennung wird nach dem Tieftemperatur-Druckdestillationsverfahren durchgeführt. Hierzu bedarf es aber einer Vorbehandlung der Crackgase durch *L a u g e n w ä s c h e*, um Schwefelwasserstoff, Mercaptane und andere Verunreinigungen saurer Art zu entfernen. Als Waschlauge dient verdünnte Natriumlauge. Ihre Menge ist verhältnismäßig klein; sie betrug in einem Falle bei einem Durchsatz von 60 000 t Benzin/Jahr 0,4 t/h.

Die verbrauchte Waschlauge ist ein Abwasser von außerordentlich hoher Konzentration. Sie enthält als kennzeichnende Bestandteile neben dem Natriumhydroxyd niedere Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und andere organische Schwefelverbindungen. Im übrigen hängt aber die Zusammensetzung der Waschlauge stark von der Art der beim Cracken eingesetzten Ölfraktion ab.

T a b e l l e 2
Zusammensetzung einer Abfallwaschlauge.

Außere Beschaffenheit:	trübe, von gelbgrüner Farbe mit schwärzlichem Stich, intensiv nach Mercaptanen und anderen organischen S-Verbindungen riechend, praktisch frei von Schwebestoffen	
Abdampfrückstand ..	130	g/l
Chloride	0,32	g/l
Sulfate	0,16	g/l
H_2S	15,81	g/l
desgl., bezogen auf S ..	14,88	g/l
BSB_5	24	g/l
		Gesamtschwefel (S)
		organischer Schwefel (S)
		chemischer Sauerstoffbedarf
		Alkalität ml n-HCl/l
		entsprechend 6,76 g NaOH/l
		NH_4 , NO_2 , NO_3 nicht nachweisbar

B e h a n d l u n g d e r W a s c h l a u g e : Wegen ihrer hohen Konzentration wird die Waschlauge am besten zunächst getrennt für sich vorbehandelt. Als Verfahren kommen in Betracht:

1. Chlorung

Durch freies Chlor werden die stark riechenden und für die Anwohner und die Umgegend des Werkes besonders lästigen Schwefelverbindungen oxydativ zerstört, andere Bestandteile chloriert. Im praktischen Betrieb hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Lauge bei der Gaswäsche nicht bis zur Erschöpfung auszunutzen, um einer zu starken Anreicherung mit chlorbindenden Stoffen, mit denen das Chlor sich unter Bildung freier Salzsäure umsetzt, entgegenzuwirken. Außerdem muß die Lauge mit Frischwasser auf ein Mehrfaches ihres Volumens verdünnt werden, weil sonst die Reaktionswärme der chemischen Umsetzung eine zu starke Erhitzung der Lauge mit sich bringt. Die Chlorung kann ein praktisch geruchsfreies Produkt liefern. Der als Schwefelwasserstoff oder in organischer Bindung vorliegende Schwefel wird bei der Chlorung zum Teil in elementarer Form abgeschieden.

2. Neutralisation und Ausdämpfung

Bei der Neutralisation wird aus den Sulfiden in der Waschlauge Schwefelwasserstoff, aus den Mercaptiden Mercaptan und aus den Phenolaten Phenol in Freiheit gesetzt, so daß ihre Entfernung durch Ausdämpfen möglich wird. Die Neutralisation läßt sich mit Rauchgasen nicht in ausreichender Weise durchführen, da beim Ausdämpfen pH-Werte unter 5,0 eingehalten werden müssen. Dies ist mit Kohlensäure nicht zu erreichen, da sich in der Wärme die Bikarbonatstufe nicht erreichen läßt. Gewöhnlich wird für die Neutralisation Schwefelsäure verwendet. — Das Ausdämpfen wird in einer Stripkolonne unter Einblasen von Wasserdampf vorgenommen. Je nach Größe der Kolonne und Zahl der Böden werden Schwefelwasserstoff und Mercaptane mehr oder weniger vollständig ausgetrieben; der Phenolgehalt wird herabgesetzt.

Die in dieser Weise vorbehandelte Waschlauge kann durch chemische Nachbehandlung, die im Hinblick auf den Restgehalt an Schwefelwasserstoff und Mercaptanen am besten mit Eisensalzen bei alkalischer Reaktion unter Einblasen von Luft (zur Umwälzung und Oxydation des Eisensulfids) vorgenommen wird, weiter aufbereitet werden. Für diesen Zweck können auch biologische Klärverfahren eingesetzt werden. Wird das Belebtschlammverfahren gewählt, so empfiehlt es sich, die Flocken durch kleine Zusätze von Eisensalz zu beschweren. Nach diesem Prinzip arbeitet das Ferrobion-Verfahren. Die biologische Anlage arbeitet dann geruchlos, und die Gefahr einer Vergiftung der Protozoen des Belebtschlammes durch Schwefelwasserstoff wird ausgeschaltet oder zumindest erheblich reduziert.

3. Oxydation mit Luft in der Wärme¹⁾

Die auf 100 bis 120 °C oder noch höher erhitzte Ablauge wird in einer Oxydationskolonne bei einem Druck von 4 atü mit Luft begast. Dabei vollzieht sich in mehrstündiger Reaktionszeit die Oxydation der sulfid- und mercaptidhaltigen Lauge. Der Schwefel wird zum Teil in Thiosulfat, zum Teil in Sulfat übergeführt. Korrosionen treten nicht auf. Die Umsetzungen gehen um so schneller vor sich, je höher die Temperatur und der Druck sind. Eine Anlage dieser Art, die für einen Ablaugeanfall von 8,5 m³/h ausgelegt ist, hat eine Oxydationskolonne von rund 20 m Höhe und 1,50 m Durchmesser. Die Abgase werden über einen Flüssigkeitsabscheider in eine Feuerung geleitet und verbrannt.

c) Abwasser der Butadien anlage

Aus der C₄-Fraktion, die bei der Tieftemperaturdestillation der Crackgase (siehe oben) erhalten wird, läßt sich das für die Bunasyntthese wertvolle Butadien durch Extraktion mit Kupfer(I)-ammonacetatlösung gewinnen. Die Lösung des Kupferammonacetats hat nämlich die Eigenschaft, aus dem Gemisch der C₄-Kohlenwasserstoffe das Butadien (nicht aber die anderen Komponenten) aufzunehmen und es beim Erhitzen wieder abzugeben. Es wird auf diese Weise ein ammoniakhaltiges Rohbutadien gewonnen, das in einer nachgeschalteten

¹⁾ ABEGG, O., Anlage zur oxydativen Behandlung von Abläufen und Abwässern mit Luft. Vortrag vor der Jahresversammlung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie, 18. 10. 1960, Frankfurt (Main).

Ferner: SMITH, A. G., Ridding process waters and caustic solutions of sulphides. Oil Gas J. 54 (1956), 95—99.

Wäsche ammoniakfrei gemacht wird. — Bei diesen Arbeitsvorgängen fällt als Abwasser ein Waschwasser an, das als charakteristischen Bestandteil Ammoniak enthält. Die Konzentration kann auf beträchtliche Höhe ansteigen. Sie läßt sich aber durch Ausdämpfen auf Beträge von 100 bis 150 mg/l herabsetzen. Die Abwassermenge beträgt mehrere m³/h.

Als weiteres Abwasser der Butadienanlage ist das „Blauwasser“ erwähnenswert. Es ist ein Gemisch von Regen- und Reinigungswässern, in dem bald die eine, bald die andere Komponente überwiegt. Diese Abwässer sind durch Kupfersalz verunreinigt, das durch Leckstellen aus dem Umlaufsystem der Kupferammonacetatlösung ausgetreten ist. Besonders häufig treten Leckagen an den Pumpen auf.

Das Blauwasser, dessen Kupfergehalt auf Werte über 500 mg/l ansteigen kann, hat toxische Eigenschaften. Es muß deshalb vor der Ableitung von Kupfer befreit werden. Dies geschieht gewöhnlich im Chargenbetrieb durch eine in der Wärme vorgenommene Ausfällung des Kupfers mit Natronlauge unter kräftiger Belüftung. Es bildet sich dabei ein gut sedimentierender Schlamm von Kupferoxyd; dieser wird für sich erfaßt und kann wieder aufgearbeitet werden, während die überstehende, völlig klare, aber deutlich alkalisch reagierende Flüssigkeit als nicht mehr verwendbares Abwasser abfließt.

d) Abwässer der Isobutylenanlage

Das butadienfreie Gemisch von C₄-Kohlenwasserstoffen wird zur Gewinnung der Isobutylen (Di- und Triisobutyl) mit Schwefelsäure extrahiert, an die sich Olefine bei Einhaltung bestimmter Bedingungen leicht addieren. Es folgt eine Trennung der Kohlenwasserstoffe von der Schwefelsäurephase und — daran anschließend — die Wäsche der Kohlenwasserstoffe mit Natronlauge. Dabei fallen teils saure, teils alkalische Abwässer in einer Menge von mehreren m³/h an. Die sauren Anteile überwiegen, so daß bei der Zusammenführung und Mischung der Abwässer nur eine Teilneutralisation erreicht werden kann. Ist eine weitergehende Reinigung der Abwässer notwendig und sollen hierfür biologische Verfahren benutzt werden, so muß die Neutralisation durch entsprechende Zusätze vervollständigt werden. Gegebenenfalls können hierfür die bei der Butadiengewinnung anfallenden ammoniakhaltigen Waschwässer verwendet werden.

II. Äthylenoxyd aus Äthylen über Äthylenchlorhydrin

Zur technischen Herstellung von Chlorhydrin leitet man Chlor und Äthylen in einen mit Wasser beschickten und mit säurefesten Steinen ausgemauerten Reaktionsturm. Das Chlor wird unterhalb des Äthylenstromes eingeleitet, damit für die Reaktion mit Wasser unter Bildung von unterchloriger Säure genügend Zeit bleibt. Das Äthylen wird nicht ganz umgesetzt und im Kreislauf geführt, in dem es durch eine Gaszirkulationspumpe gewälzt wird. Im Reaktionsturm herrscht eine Temperatur von 50 bis 60 °C, die durch Wasserkühlung aufrechterhalten wird. Die oben aus dem Reaktionsturm abgehende Chlorhydrin-Salzsäure-Lösung wird sofort auf Äthylenoxyd weiterverarbeitet, da eine Isolierung von Chlorhydrin aus einer solchen Lösung nicht zweckmäßig wäre. Die Gewinnung von Äthylenoxyd geschieht so, daß man

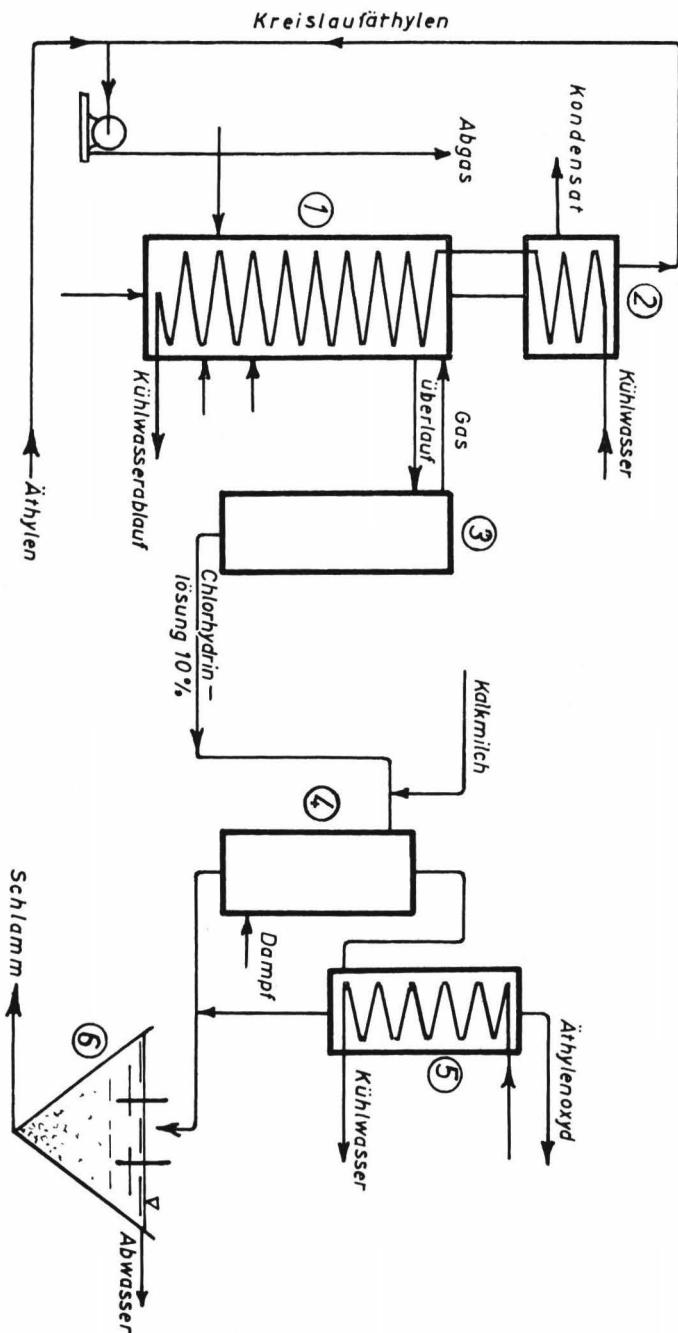


Abb. 1. Schema der Äthylenoxydgewinnung mit Abwasseranfallstellen.
 1. Reaktionsturm; 2. Kondensator; 3. Entgasungsgefäß; 4. Verseifungskolonne;
 5. Kondensator; 6. Abwasserkläranlage.

die aus dem Chlorhydrinierungsturm abfließende, etwa 10%ige Chlorhydrinlösung in eine 12%ige Aufschämmung von Kalkmilch bei 95 °C fließen läßt. Dabei entstehen Äthylenoxyd und Calciumchlorid. Das Äthylenoxyd, welches bei 12 °C siedet, destilliert ab.

Als Nebenprodukt bildet sich Äthylenchlorid in einer Menge von 15 % des entstehenden Chlorhydrins. Je Kilogramm Äthylenoxyd werden benötigt etwa 2 kg Chlor, 0,9 kg Äthylen und 2 kg Calciumhydroxyd. Bei der Umsetzung entstehen 0,2 bis 0,22 kg Äthylenchlorid.

Bei der Umsetzung des Chlorhydrins mit Kalkmilch bei 95 bis 100 °C wird Wasserdampf eingeblasen, der gleichzeitig das Äthylenoxyd und das Äthylenchlorid austreibt, so daß eine von diesen Verbindungen weitgehend befreite chlorcalciumreiche Kalkmilch aus der Verseifungskolonne abfließt. In einem der Verseifungskolonne nachgeschalteten Kühler wird der Wasserdampf und mit ihm der Hauptteil des Äthylenchlorids kondensiert und auf diese Weise vom Äthylenoxyd getrennt.

Bei diesem Prozeß entstehen demnach folgende Abwässer:

- eine chlorcalciumreiche Kalkmilch,
- wässrige Kondensate, die mit Äthylenchlorid angereichert sind.

In manchen Betrieben werden beide Abwasserarten zusammengeführt und nach Durchfließen eines Klärbeckens oder Eindickers abgelassen. Wegen der toxischen Eigenschaften des Äthylenchlorids ist es besser, die Kondensate für sich zu erfassen und aufzubereiten. Einer Klärung durch den Absetzvorgang bedürfen sie ohnehin nicht. Ihre Entgiftung kann durch Ausdämpfen erreicht werden. Der Abdampf muß zur Vernichtung des Äthylenchlorids über einen Brenner abgeführt werden. Die Salzsäuredämpfe, die sich dabei bilden, können mit Wasser niedergeschlagen werden.

III. Propylenoxyd aus Propylen

Das Verfahren der Propylenoxyderzeugung unterscheidet sich in grundsätzlicher Hinsicht nicht von dem der Äthylenoxyddarstellung nach dem Chlorhydrinverfahren (siehe oben). Durch Umsetzung von Propylen mit Chlor in wässrigem Medium wird eine etwa 10%ige salzaure Lösung von Propylenchlorhydrin erhalten. Diese muß in einem daran anschließenden Verfahrensgang mit Kalkmilch verseift werden; das dabei entstehende Propylenoxyd wird durch Ausdämpfen aus der Kalkmilch ausgetrieben. Der Destillationsrückstand bildet das Abwasser.

Abwassermenge und -zusammensetzung. Der Abwassersanfall ist beträchtlich. Er beläuft sich auf etwa 80 m³ je Tonne erzeugten Propylenoxyds, was bei einer Anlage für eine Jahreserzeugung von 10 000 t einem stündlichen Anfall von etwa 100 m³ entspricht.

Das Abwasser ist mit Kalk gesättigt und enthält außerdem mehr oder weniger große Mengen von freiem Ätzkalk in ungelöster Form. Ferner ist es mit Chloriden stark angereichert. An organischen Bestandteilen enthält es gewisse Mengen von Chlorsubstitutionsprodukten des Propylen, insbesondere Propylenchlorid und Dichlorpropyläther, die durch Nebenreaktionen des Chlors mit dem Propylen entstanden sind. Außerdem tritt auch Propylenglykol in größerer Menge darin auf. Nähere Angaben über die Zusammensetzung des Abwassers sind in Tabelle 3 enthalten.

T a b e l l e 3
Zusammensetzung des Abwassers einer Propylenoxydanlage.

Kalkschlamm (als Trockensubstanz)	etwa 4,25 g/l
Freier Kalk (in Lösung)	gesättigt
Calciumchlorid (CaCl_2)	30 bis 35 g/l
Propylendichlorid, Dichlorpropyläther	0,6 g/l
Propylenglykol	0,8 g/l
KMnO ₄ -Verbrauch	20 g/l

In geklärtem und neutralisiertem Zustand übt das Abwasser eine G i f t - w i r k u n g auf Algen und Protozoen aus. Bei Algen lässt sich eine beginnende Schädigung noch in einer Verdünnung von 1 : 400 nachweisen. Protozoen sind allerdings weniger empfindlich; bei ihnen wird die Schädlichkeitschwelle schon durch eine 16fache Verdünnung des Abwassers erreicht. Gegenüber Bakterien verhält sich das geklärte und neutralisierte Abwasser indifferent.

A b w a s s e r b e h a n d l u n g. Die Abwasserbehandlung muß vor allem auf die Entfernung des Kalkschlamms und der toxisch wirkenden Chlor-substitutionsprodukte des Propylens gerichtet sein. Die Abscheidung des Schlammes lässt sich mit guter Wirksamkeit in Absetzanlagen üblicher Bemessung (eineinhalb- bis zweistündige Verweilzeit) durchführen. Die Anlagen müssen aber wegen der sonst unvermeidlichen Wrasenbildung überdeckt sein. Die toxische Wirkung der Chlorsubstitutionsverbindungen des Propylens kann durch 10 Minuten währendes Ausdämpfen um mehr als 80 % herabgesetzt werden. Die Belüftung der noch heißen Abwässer ist im Vergleich damit weniger wirksam, wenngleich man auch auf diese Weise ihre Schädlichkeit merklich herabsetzen kann.

Die Abwasserfrage lässt sich aber durch innerbetriebliche Maßnahmen vereinfachen. Hierzu werden die Kondensate, die beim Ausdämpfen des Propylenoxyds aus der Kalkmilch entstehen und die an Chlorsubstitutionsprodukten besonders reich sind, zunächst durch einen Abscheider geführt, wo sich die chlorierten Kohlenwasserstoffe absetzen. Das von abscheidbaren Produkten befreite Kondensat wird zum Ansetzen frischer Kalkmilch verwendet, läuft also im Kreise um. Nach diesem Prinzip wird in der Praxis verfahren.

Weitere Möglichkeiten der Behandlung des kalkschlammfreien Abwassers bestehen

- a) in der Neutralisation,
- b) in der Zusammenführung mit anderen Abwässern und ihrer gemeinsamen Reinigung in einer biologischen Anlage.

Durch Neutralisation kann allerdings die organische Verunreinigung des Abwassers, die selbst bei weitgetriebener Ausdämpfung der flüchtigen organischen Stoffe noch einen nach Gramm/Liter bemessenen KMnO₄-Verbrauch verursacht, nicht herabgesetzt werden. Für die biologische Reinigung muß die Störwirkung der toxischen Bestandteile ausgeschaltet sein. Entscheidungen über den bei der Abwasserbehandlung zu befolgenden Weg müssen unter Berücksichtigung der jeweiligen sonstigen Gegebenheiten getroffen werden.

IV. Äthanol (Äthylalkohol) aus Äthylen (direkte Hydratisierung)

Bei hohem Druck und hoher Temperatur setzen sich Äthylen und Wasserdampf nach der Gleichung



zu Äthylalkohol um. Als Katalysator dient dabei Phosphorsäure. Das aus dem Reaktionsofen austretende Gemisch von Äthylen, Alkohol- und Wasserdampf scheidet beim Abkühlen zum Teil Flüssigkeit ab, die aus verdünntem Alkohol besteht. Das verbleibende Dampf- und Gasgemisch durchläuft eine Wasserwäsche, in welcher der Alkoholanteil aus ihm entfernt wird. Die Kondensate und das Waschwasser werden vereinigt und durch Destillation in der Rohäthanolkolonne aufgearbeitet, während das Äthylen in den Prozeß zurückgeführt wird (Kreislaufäthylen). Bei der Destillation ergibt sich ein wässriger Rückstand, der vornehmlich durch Phosphorsäure und restliche Mengen von Äthylalkohol verunreinigt ist.

Die rektifizierende Destillation des Rohäthanol zum Reinäthanol ergibt ein Sumpfprodukt (Kolonnenablauf), der durch höher siedende organische Verbindungen, u. a. Crotonaldehyd, verunreinigt ist und unter Umständen beträchtliche Konzentration aufweisen kann.

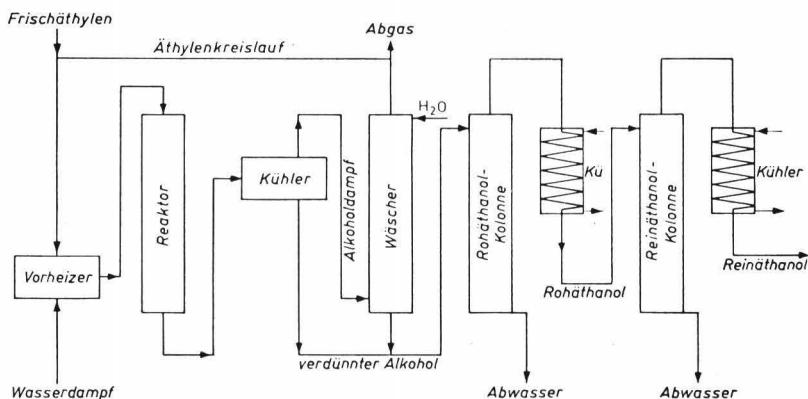


Abb. 2. Schema der Äthanolgewinnung mit Abwasseranfallstellen.

Abgesehen von den Kühlwässern, ergeben diese Prozeßabwässer eine Menge von etwa 10 m³ je Tonne Produkt. Der weitaus größte Teil davon fällt bei der Destillation des verdünnten Alkohols an. Auf das Sumpfprodukt der Endkolonne entfallen nur etwa 2,5 % der Abwassermenge.

Der Sumpfablauf der Rohäthanolkolonne ist ein nahezu klares und farbloses Abwasser, das einen schwachen Geruch nach Alkohol aufweist. Es ist praktisch frei von Schwebestoffen. Der pH-Wert bewegt sich um den Neutralpunkt. Weitere Kenndaten sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Aus den Zahlen geht hervor, daß der Ablauf der Abtreibekolonne, abgesehen von dem leicht erhöhten Gehalt an Phosphaten, keine ins Gewicht fallende Beeinflussung durch anorganische Bestandteile aufzuweisen hat. Dagegen ist sein biochemischer Sauerstoffbedarf verhältnismäßig hoch. Er entspricht einem Äthylalkoholgehalt von etwa 2 g/l.

T a b e l l e 4
Zusammensetzung von Abwässern der Äthanolgewinnung.

Bestandteil	Ablauf Abtreibekolonne	Ablauf Endkolonne
pH-Wert	7,2	8,8
Abdampfrückstand, mg/l	222	22
Glühverlust, mg/l	36	8
Chloride, mg/l	1	1
KMnO ₄ -Verbrauch, mg/l	8	10
Phosphate (PO ₄), mg/l	61	—
BSB ₅ , mg/l	2600	nicht bestimmbar

Gegenüber niederen Organismen erwies sich der Ablauf der Abtreibekolonne als harmloses Abwasser. Die Schädlichkeitsgrenze für Algen (*Scenedesmus*) wurde bereits bei zweifacher Verdünnung erreicht; die entsprechende Verdünnung bei den toxikologischen Testen mit Protozoen (*Microregma*) und Kleinkrebsen (*Daphnia*) war 1 : 4.

Gegenüber diesen Befunden erscheinen die Analysenwerte des Ablaufs der Endkolonne außerordentlich niedrig. Bei der Beurteilung dieses Abwassers ist aber zu berücksichtigen, daß die darin enthaltenen Fremdstoffe ausschließlich flüchtiger Natur sind. Ihre Konzentration hängt daher weitgehend davon ab, mit welcher Vollständigkeit die destillative Aufarbeitung des Rohäthanols durchgeführt wird. Ferner richten sich die Konzentration und die Art der Verunreinigung dieses Abwassers auch nach den Nebenreaktionen, die bei der Äthanolsynthese im Reaktionsofen eintreten. Toxikologische Teste, die mit dem untersuchten Abwasser durchgeführt wurden, ergaben, daß seine Schädlichkeit nur schwach ausgeprägt war. Die Schädlichkeitsschwelle gegenüber Protozoen wurde bereits bei einer Verdünnung im Verhältnis 1 : 4 erreicht. Kleinkrebse der Gattung *Daphnia* erwiesen sich aber als wesentlich empfindlicher; bei ihnen konnte eine beginnende Schädigung der Lebensfunktionen noch bei einer Verdünnung von 1 : 200 beobachtet werden.

A b w a s s e r b e h a n d l u n g. Da das bei der Äthanolsynthese anfallende Abwasser praktisch frei von Schwebestoffen ist, kann auf eine Klärung in Absetzanlagen verzichtet werden. Sein hoher biochemischer Sauerstoffbedarf kann aber zu hoher Sauerstoffzehrung im Vorfluter führen und muß aus diesem Grunde herabgesetzt werden. Dies kann, da die toxischen Einflüsse dabei nur gering sind, durch biologische Reinigung des Abwassers geschehen. Hierzu bedarf es aber künstlicher Zusätze von stickstoffhaltigen Nährsalzen. Phosphate sind in für den biologischen Abbau mehr als ausreichender Menge vorhanden.

V. Acetaldehyd durch Direktoxydation von Äthylen

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen und mit bestimmten Katalysatoren läßt sich Äthylen mit Luft in direktem Verfahren zu Acetaldehyd oxydieren (Consortium-Verfahren)¹⁾:



¹⁾ SMIDT, J., W. HAFNER, R. JIRA, J. SEDLMEIER, R. SIEBER, R. RÜTTINGER und H. KOJER, Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetallverbindungen. Z. Angew. Chemie 71 (1959), 176—182.

Infolge von Nebenreaktionen, die sich bei dieser Umsetzung abspielen, wird in geringer Menge auch Essigsäure, daneben zurücktretend ferner Crotonaldehyd gebildet. Außerdem kommt es durch die Umsetzung des entstehenden Aldehyds mit den Schwermetallchloriden der Katalysatorflüssigkeit zur Bildung der Mono-, Di- und Trichlorsubstitutionsprodukte des Aldehyds.

Aus dem Reaktionsgemisch werden die leichter siedenden Anteile in einer Destillationskolonne als Rohaldehyd abgetrennt. Der Destillationsrückstand, der die bereits genannten Nebenprodukte in angereicherter Form enthält, fließt als Abwasser ab. Er ist klar und von hell bernsteingelber Farbe und enthält praktisch keine Schwebestoffe. Sein heftiger, stechender Geruch röhrt in der Hauptsache von den Chlorsubstitutionsprodukten des Aldehyds her. Diese sind in einer Menge von insgesamt etwa 1,5 bis 2 % darin enthalten. Der weitaus größte Anteil dieser Menge entfällt auf den Dichloracetaldehyd. Die sonstige Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften des Abfalls der Rohaldehydkolonne geht aus den nachfolgenden Analysendaten hervor:

Tabelle 5
Ablauf der Rohaldehydkolonne.

pH-Wert	1,8
Abdampfrückstand (korrig.), mg/l	1 620
Glühverlust, mg/l	956
Chloride (Cl), mg/l	3 776
Sulfate (SO ₄), mg/l	17
KMnO ₄ -Verbrauch, mg/l	44 240
BSB ₅ , mg/l	12 680
Azidität, ml n-NaOH/l	
a) gegen Methylorange	20,0
b) gegen Phenolphthalein	44,4

Die mit diesem Abwasser durchgeführten toxikologischen Teste ergaben, daß es eine stark ausgeprägte selektive Giftwirkung auf Algen ausübte, aber auch für andere niedere Organismen des Wassers giftig war. Die Schädlichkeitsgrenze für Algen wurde erst bei einer Verdünnung von 1 : 200 000 erreicht. Bei Bakterien der Gattung *Pseudomonas* wurde eine beginnende Schädigung bei der Verdünnung 1 : 10 000 beobachtet; die entsprechenden Verdünnungen für Protozoen (*Microregma*) waren 1 : 800, für Kleinkrebs (Daphnia) 1 : 4000.

Die in den obigen Befunden sich manifestierende Giftigkeit des Abwassers ist, wie weitere Untersuchungen ergeben haben, in erster Linie den Chlorsubstitutionsprodukten des Aldehyds zuzuschreiben, unter denen namentlich der Monochloracetaldehyd selektiv auf Algen wirkte.

A b w a s s e r b e h a n d l u n g. Die ausschlaggebenden Gesichtspunkte für die Behandlung der Abwässer ergeben sich

- aus ihrer Giftwirkung,
- aus ihrem Gehalt an Essigsäure und anderen abbaufähigen organischen Verunreinigungen und
- aus ihrer sauren Reaktion.

Unter diesen kommt der Giftigkeit die größere Bedeutung zu, da von ihrer Beseitigung der Erfolg der weiteren Abwasserbehandlung abhängt.

Die Chlorsubstitutionsprodukte des Acetaldehyds lassen sich durch eine Druckdestillation oder andere Maßnahmen aus dem Abwasser entfernen.

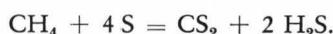
Das auf diese Weise entgiftete Abwasser wird man vor der biologischen Reinigung zweckmäßigerweise wenigstens teilweise neutralisieren müssen, um etwaige störende Einflüsse der niedrigen pH-Werte auszuschalten. Zu beachten ist aber dabei, daß beim Abbau der Essigsäure ohnehin eine Verschiebung des pH-Wertes nach der alkalischen Seite eintritt. Für die Neutralisation eignet sich reaktionsfähiger Kalkstein in Brockenform, wenn für innige Berührung mit dem Abwasser gesorgt wird. Es kann dabei eine Verschiebung des pH-Wertes auf 5,5 erreicht werden. Ob auf eine Neutralisation des Abwassers gänzlich verzichtet werden kann, müssen weitere Untersuchungen erst noch ergeben.

Die biologische Reinigung des entgifteten Abwassers läßt sich nach dem Belebtschlammverfahren mit guter Wirksamkeit durchführen, wenn für eine Verdünnung auf das 10- bis 30fache gesorgt wird und die biologisch einseitige Zusammensetzung des Abwassers durch den Zusatz von stickstoff- und phosphorhaltigen Nährsalzen korrigiert wird. Die biologische Reinigung ist in Anlagen, die für einen zwölfstündigen Aufenthalt des Abwassers bemessen sind, mit einem Wirkungsgrad von 85 bis 90 % durchführbar. Möglicherweise wird man die Belastung der biologischen Anlage noch steigern können.

VI. Herstellung von Schwefelkohlenstoff aus Methan und Schwefel

(Verfahren der Food Machinery & Chemical Corporation — New York)

Bei diesem Verfahren werden Methan und dampfförmiger Schwefel unter Druck und bei Temperaturen, die über der Verdampfungstemperatur des Schwefels liegen, in einem Reaktionsofen umgesetzt.



Wie aus der Formel hervorgeht, setzt sich nur etwa die Hälfte des eingesetzten Schwefels in Schwefelkohlenstoff um. Die andere Hälfte verbindet sich mit dem Wasserstoff des Methans zu Schwefelwasserstoff.

Die Gase werden zunächst in einem Schwefelkondensator und danach in einer Füllkörperkolonne (Schwefelabscheider) vom Schwefel befreit und gelangen dann in die Olabsorptionsanlage, in der der Schwefelkohlenstoff vom Öl aufgenommen und auf diese Weise vom Schwefelwasserstoff getrennt wird. Aus dem Öl wird CS_2 in einer Stripkolonne mit Dampf ausgetrieben, und in einem nachgeschalteten Scheider werden CS_2 - und Dampfkondensat getrennt. Das Dampfkondensat ist die eine Abwasserart, die bei diesem Verfahren entsteht. Seine Menge ist sehr klein; sie beläuft sich auf etwa 40 Liter je Tonne erzeugten Schwefelkohlenstoffs.

Im weiteren Fabrikationsgang wird der durch Destillation gereinigte Schwefelkohlenstoff in einer Laugenwäsche von den letzten Resten von Schwefelwasserstoff befreit. An die Laugenwäsche schließt sich eine Wasserwäsche an, die den Zweck hat, etwa noch vorhandene Laugenreste auszuwaschen. Bei diesen Wäschern fällt als Abwasser eine verdünnte, sulfidhaltige Natronlauge an. Die Menge beträgt im Höchtfalle 560 Liter je Tonne erzeugten Schwefelkohlenstoffs. Die Konzentration ist noch unter 1 %.

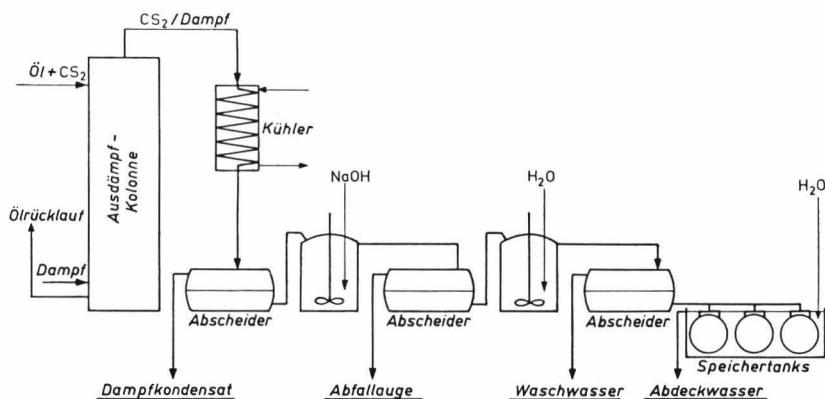


Abb. 3. Schema der Abwasseranfallstellen einer Schwefelkohlenstoffanlage.

Der in Vorratsbehältern lagernde Schwefelkohlenstoff muß aus Sicherheitsgründen mit Wasser abgedeckt werden. Findet ein ständiger Zufluß von Frischwasser dabei statt, so ergibt sich ein entsprechender Anfall von schwefelkohlenstoffhaltigem **A b d e c k w a s s e r**.

Schließlich fallen bei den verschiedenen Destillations- und Ausdämpfungsvorgängen **K ü h l w ä s s e r** an. Bei Verwendung des Kühlwassers im Kreislauf ist mit einem Kühlwasseranfall (bzw. -abstoß) von etwa 1 m^3 je Tonne erzeugten Schwefelkohlenstoffs zu rechnen.

Für die Beurteilung der Abwasserfragen ist zu beachten, daß **Schwefelkohlenstoff** eine **Dichte von 1,271** und einen **Siedepunkt von $46,2^\circ\text{C}$** hat. Die **Löslichkeit von CS_2 in Wasser** beträgt etwa $0,2\%$. CS_2 -Luft-Gemische mit 2 bis 50% CS_2 sind **explosiv**. Mit Chlor reagiert Schwefelkohlenstoff äußerst langsam unter Bildung von Schwefelsäure und Tetrachlorkohlenstoff.

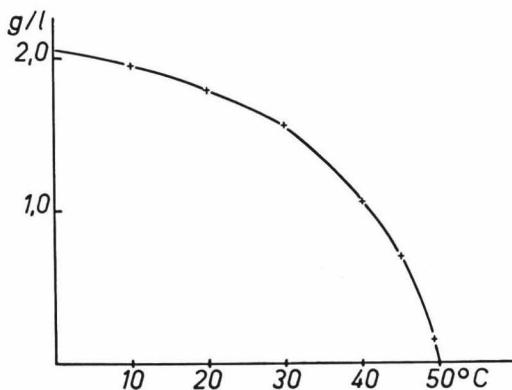


Abb. 4. Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.

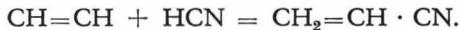
A b w a s s e r b e a h n d l u n g. In einem praktischen Fall wurde vorgeschlagen, das **D a m p f k o n d e n s a t** der Stripkolonne vor der Ableitung auszudämpfen, um den darin enthaltenen Schwefelkohlenstoff auszutreiben. Der Abdampf wird am besten in die Stripkolonne geleitet.

Die verdünnte sulfidhaltige Natronlauge kann durch Chloration unschädlich gemacht werden.

Das Abdeckwasser der Lagerbehälter kann im Kreislauf verwendet werden.

VII. Acrylnitril aus Acetylen und Blausäure

Zu den wichtigsten Verfahren der Herstellung von Acrylnitril gehört die Anlagerung von Blausäure an Acetylen nach der Formel



Die Umsetzung geht bei einer Temperatur von etwa 80 °C und in Gegenwart einer Katalysatorlösung (z. B. Kupferchlorid-, Ammoniumchloridlösung, gesättigt, pH = 3,5) vor sich. Acetylen wird im Kreislauf geführt, in den Blausäure im molaren Verhältnis 1 : 10 eingeführt wird. Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch (Acrylnitril siedet bei 78 °C) wird in einem Absorber mit Wasser behandelt und gibt an dieses das Acrylnitril ab. Ist eine Anreicherung auf 2 % eingetreten, so wird die wässrige Lösung in einer Abtreibe-Kolonne mit Wasserdampf destilliert, wodurch ein 80%iges Rohacrylnitril erhalten wird. Dieses wird in einer Reinkolonne von Nebenprodukten der Umsetzung befreit.

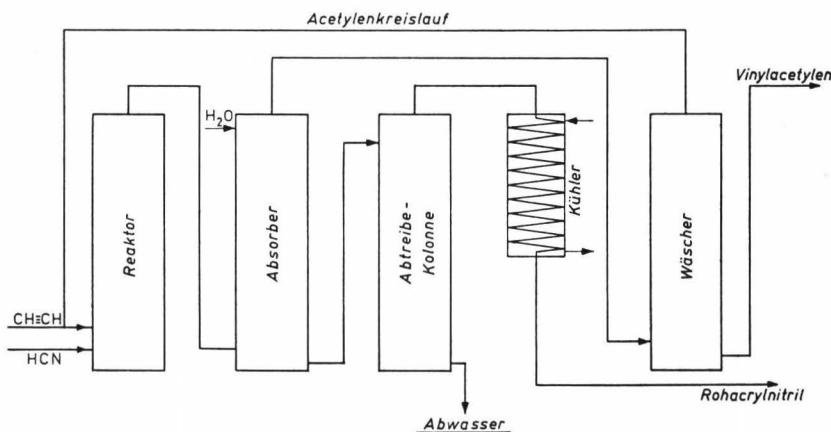


Abb. 5. Schema der Acrylnitrilgewinnung.

Der bei der Wasserdampfdestillation anfallende Destillationsrückstand ist das Abwasser dieses Herstellungsverfahrens. Es entsteht in einer Menge von etwa 50 m³ je Tonne Fertigprodukt.

Äußere Beschaffenheit	klare und farblose, nach Blausäure und Acetaldehyd riechende Flüssigkeit
Cyanidgehalt	1000 mg/l
KMnO ₄ -Verbrauch,	
bei saurer Reaktion best.	500 mg/l
bei alkalischer Reaktion	4500 mg/l
BSB ₅	1860 mg/l

Außer Blausäure und Acetaldehyd enthält das Abwasser in mehr zurücktretender Menge Vinylacetylen und Milchsäurenitril, letzteres in einer Menge von 50 bis 100 mg/l.

Mit dem Kolonnenablauf durchgeführte *toxikologische* Versuche ergaben, daß die Giftwirkung gegenüber Bakterien (*Escherichia*) bei einer Verdünnung von 1 : 100, gegenüber Algen (*Scenedesmus*) bei einer Verdünnung 1 : 8000, gegenüber Protozoen (*Microregna*) bei der Verdünnung 1 : 10 000 und gegenüber Kleinkrebsen bei der Verdünnung 1 : 3000 noch nachweisbar war.

In geringer Menge können Abwässer auch bei der *Regenerierung* der *Kontaktflüssigkeit* entstehen. Die Kontaktflüssigkeit (siehe oben) reichert sich im Laufe der Zeit infolge der bei den Umsetzungen sich abspielenden Nebenreaktionen mit Verharzungsprodukten an und wird durch Verdampfen des Wassers und Verbrennen der organischen Verunreinigungen aufgearbeitet. Die entweichenden Abgase müssen gewaschen werden und nehmen dabei Ascheteilchen und flüchtige Fremdstoffe auf. Ihre Menge beläuft sich auf etwa 15 m³ je Tonne erzeugten Acrylnitrils.

Außer diesem Abwasser fallen bei der Herstellung von Acrylnitril noch *Kühlwässer* an, die lediglich in der Temperatur beeinflußt sind, im übrigen aber keine Verunreinigung aufweisen. Ihre Menge beläuft sich auf etwa 700 m³/t.

Die *Entgiftung* kann bei stark alkalischer Reaktion mit Chlor durchgeführt werden. Die Blausäure wird dabei zunächst in Chlorycyan übergeführt, das aber bei stark alkalischer Reaktion und in Gegenwart eines Chlorüberschusses zu Cyanat und weiter zu Ammoniumverbindungen und Karbonat verseift wird. In analoger Weise verläuft die Umsetzung des Chlors mit dem CN-Komplex im Milchsäurenitril. Die Wirkung der Entgiftung und der Zusatz von Entgiftungsmitteln können mit pH- und Redox-Meßgeräten gesteuert und überwacht werden.

VIII. Äthylbenzol aus Äthylen und Benzol

Äthylbenzol, ein wichtiges Zwischenprodukt der Bunafabrikation und der Polystyrolharze, wird durch Begasen von Benzol mit Äthylen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Friedel-Crafts-Reaktion) hergestellt. Die Umsetzung vollzieht sich in einem Reaktionsturm, in dessen unteren Teil Benzol und Rücklaufbenzol mit Polyäthylbenzolen, ferner auch das Äthylen-gas eingeführt werden, während von oben frischer Katalysator nachgefüllt wird. Der Verbrauch an Aluminiumchlorid beläuft sich auf 16 bis 17 kg je Tonne Äthylbenzol. Die Reaktionsprodukte gehen durch einen Abscheider, in dem sich der Katalysator bzw. die Aluminiumchloriddoppelverbindung abscheidet. Dann durchlaufen sie eine Wasserwäsche, anschließend eine Laugenwäsche und zum Schluß eine nochmalige Wasserwäsche und gelangen dann in die Aufarbeitung. Dort wird das Äthylbenzol durch Destillation vom Benzol und vom Di- und Triäthylbenzol getrennt. Während das Äthylbenzol abgezogen wird, vollführen das Benzol und die Polyäthylbenzole einen Kreislauf; sie werden in den Reaktionsturm zurückgeführt.

Abwässer fallen beim Waschen der Reaktionsprodukte an. Sie sind teils sauer (infolge Hydrolyse des Aluminiumchlorids), teils alkalisch. Als charakte-

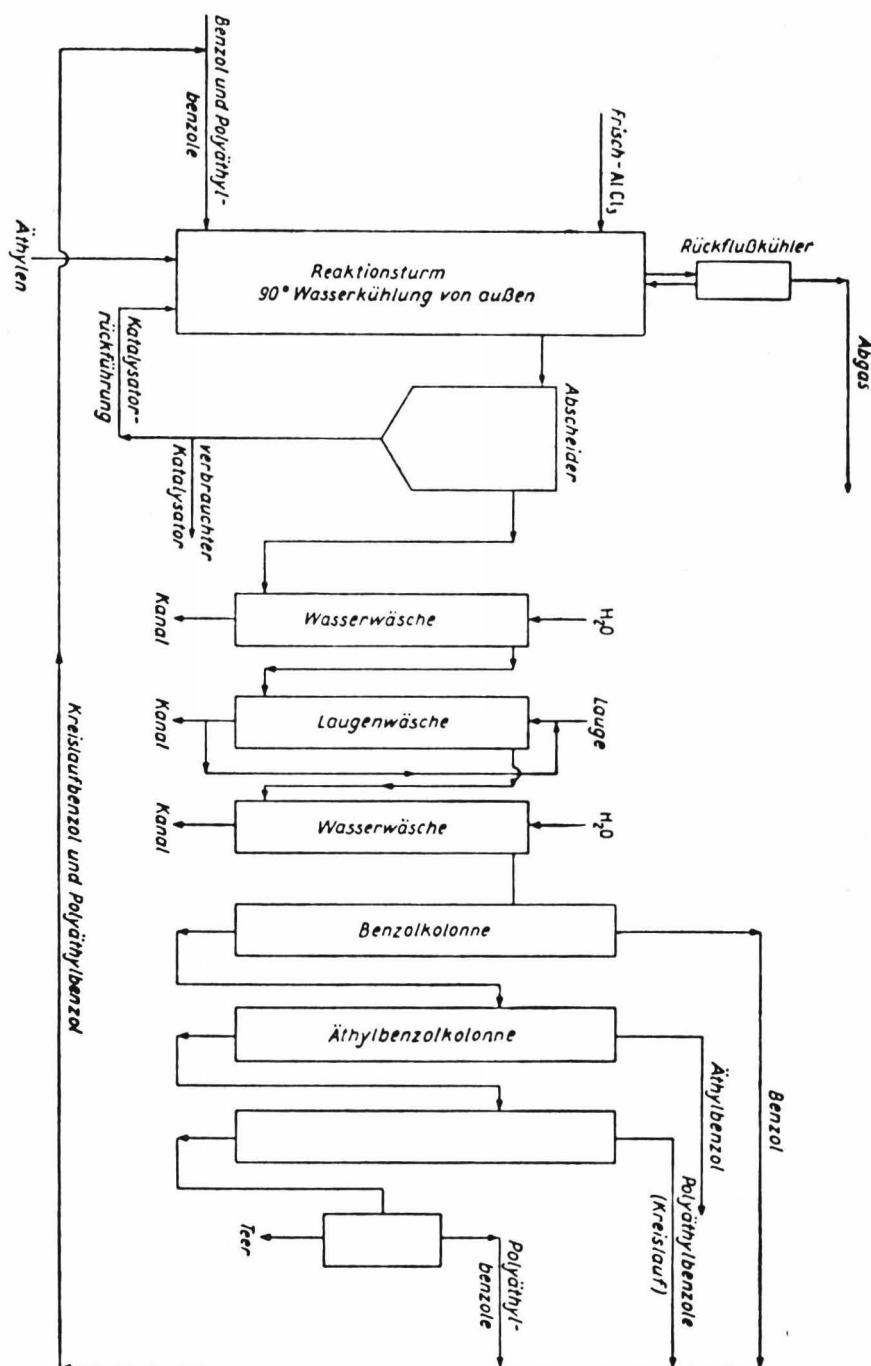


Abb. 6. Schema der Äthylbenzolgewinnung¹⁾.

¹⁾ ASINGER, F., Einführung in die Petrochemie. Berlin 1959, Akademie-Verlag.

ristische Bestandteile enthalten sie Benzol und Athylbenzole in fein dispergierter Form. Beim Stehen scheiden sich diese Stoffe als gelbes bis dunkelbraunes Öl auf der Wasseroberfläche ab. In den sauren Anteilen sind außerdem beträchtliche Mengen von Aluminiumchlorid enthalten. Der AlCl_3 -Gehalt liegt zwischen etwa 1,5 und 3,0 g/l. Näheres ist aus den Analysenbefunden in Tabelle 6 ersichtlich.

In Tabelle 7 sind Angaben über die Schädlichkeit der neutralisierten Abwässer gegen Bakterien, Algen, Protozoen und Kleinkrebse zusammengestellt. Die Zahlen geben das Verdünnungsverhältnis an, bei dem die Schädlichkeitschwelle unterschritten wird.

T a b e l l e 6
Zusammensetzung der Waschwässer bei der Athylbenzolgewinnung.

Bestandteile	Saure Waschwässer	Alkalische Waschwässer
pH	4,0	10,4
Öl (Wasserdampfdestillation), ml/l	3,0	0,2
Abdampfrückstand, mg/l	2152	—
davon Glühverlust, mg/l	988	—
Chloride (Cl), mg/l	1530	—
Aluminium (Al), mg/l	320	—
Aluminiumchlorid, mg/l	1564	—
Biochemischer Sauerstoffbedarf, BSB ₅ ..	200	266
KMnO ₄ -Verbrauch, mg/l	127	66

T a b e l l e 7
Für die Unterschreitung der Schädlichkeitsschwelle gegenüber Wasserorganismen notwendige Verdünnung der neutralisierten Abwässer einer Athylbenzolfabrik.

Abwasserart	Bakterien	Algen	Protozoen	Kleinkrebse
sauer	1:2	n. n.	1:32	1:32
alkalisch	1:8	n. n.	1:8	1:8

A b w a s s e r b e h a n d l u n g. Wegen der verhältnismäßig hohen Löslichkeit des Benzols und der Benzolderivate in Wasser muß schon innerhalb des Betriebes auf gute Scheidung Wert gelegt werden. Daher empfiehlt sich die Aufstellung reichlich bemessener Ölabscheider an den Anfallstellen der Abwässer.

Die Zusammenführung der alkalischen und sauren Abwässer führt zwar zu einer gegenseitigen Abstumpfung der Reaktion, aber nicht zur völligen Neutralisation, da die sauren Anteile überwiegen. Die annähernde Neutralisation ist aber notwendig, um das Aluminium zu entfernen und nachträgliche Flockungen im Vorfluter zu vermeiden. Sie kann durch dosierte Zusätze von Natronlauge (oder Kalk) erreicht werden. Dabei sollte der für die Aluminiumhydroxydflockung günstigste pH-Bereich eingehalten werden. Das pH-Optimum liegt zwischen 5,6 und 6,5.

Mit der Ausflockung des Aluminiums geht eine weitgehende Abscheidung des emulgierten Öls einher. Das geflockte Abwasser ist klar

und frei von optisch wahrnehmbarer Öl- (bzw. Benzol-) Verunreinigung. — Das in gelöster Form im Abwasser enthaltene Benzol kann durch Ausdämzung¹⁾ beseitigt werden.

Müssen neben den oben beschriebenen Abwässern auch die Abläufe anderer Betriebe mitbehandelt werden, so empfiehlt es sich, zu prüfen, ob die chemische Fällung als Verfahren der Behandlung angezeigt erscheint. Gegebenenfalls kann nämlich an Stelle eines Fällmittels das in den sauren Abwasseranteilen des Äthylbenzolbetriebs enthaltene Aluminiumchlorid für diese Zwecke eingesetzt werden.

IX. Propylbenzol aus Propylen und Benzol

Propylen und wasserfreies Benzol setzen sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Mono-, Di- und Tripropylbenzol um (Friedel-Crafts-Reaktion). Aus dem Reaktionsturm wird das Benzol-Propylbenzol-Gemisch mit dem als Katalysator dienenden Aluminiumchlorid abgezogen, in einem Abscheider vom Katalysator getrennt und dann zunächst einer Wasserwäsche, darauf einer Laugenwäsche und schließlich einer zweiten Wasserwäsche unterzogen. Die Trennung der Komponenten und die weitere Aufarbeitung geschieht auf destillativem Wege.

In einem Propylbenzolbetrieb fallen demzufolge an Abwässern neben den Kühlwässern (deren Menge etwa das 30fache der Produktmenge beträgt) folgende Abwasserarten an:

1. Rückstände der Benzolentwässerung. Die Entwässerung des Benzols geschieht durch eine rektifizierende Destillation und liefert einen wäßrigen, benzolgesättigten Rückstand.
2. Aluminiumchloridlösung. Um das im verbrauchten Katalysator enthaltene Rohprodukt zu gewinnen, wird das Gemisch mit 2%iger Salzsäure zerlegt, wobei sich eine Kohlenwasserstoff- und eine Aluminiumchloridphase ausbilden. Die Aluminiumchloridlösung wird mit Benzol extrahiert und fließt dann als Abwasser ab.
3. Waschwässer. Die Rohalkylatwäsche liefert in der ersten Stufe saure, in den beiden folgenden Stufen alkalische Waschwässer, die mit Produkt und nicht umgesetztem Benzol gesättigt sind und diese Bestandteile außerdem in zum Teil abscheidbarer bzw. emulgiert Form enthalten. Sie weisen demzufolge eine starke Trübung auf und riechen stark nach Benzol. In den sauren Waschwasseranteilen ist ferner Aluminiumchlorid enthalten. Der Anfall an Aluminiumchlorid ist ziemlich beträchtlich; er beträgt etwa 15 kg je Tonne Produkt.

Abwasserbehandlung. Der Anfall an Abwässern ist verhältnismäßig klein (etwa 1 m³ je Tonne Produkt), doch weisen diese eine beträchtliche Konzentration auf. Mit Rücksicht auf die sonst zu erwartenden Schäden infolge ihres Gehaltes an toxisch wirkendem Benzol und Propylbenzol sowie an ausflockbaren Aluminiumsalzen kann auf eine Behandlung nicht verzichtet werden. Diese wird man am besten in der Weise durchführen, daß man die

¹⁾ MEINCK, F.- Beispiele aus der organisch-chemischen Industrie für die Lösung von Abwasserfragen durch innerbetriebliche Maßnahmen. Schweiz. Zeitschr. f. Hydrologie 22 (1960), 536—544.

eigentlichen Fabrikationsabwässer zusammenführt und durch dosierte Zusätze von Natronlauge neutralisiert. Wird hierbei das pH-Optimum für die Aluminiumhydroxydfällung eingehalten ($\text{pH} = 5,6$ bis $6,5$), so erhält man einen verhältnismäßig gut filtrierbaren Niederschlag und ein ziemlich klares Filtrat. Dieses kann durch Ausdämpfen von etwa 10 Minuten Dauer von darin noch enthaltenem Benzol (und Benzolderivaten) befreit werden. Das Abwasser ist dann praktisch nur noch durch Kochsalz, das aus der Umsetzung von Aluminiumchlorid mit der für die Neutralisation verwendeten Natronlauge herührt, verunreinigt. Die NaCl -Konzentration beträgt etwa 60 bis 70 g je Liter, lässt sich aber weder durch betriebsinterne Maßnahmen noch mit den herkömmlichen Verfahren der Abwasserbehandlung einschränken.

Auf die weitere Reinigung der Abwässer, z. B. in einer etwa vorhandenen biologischen Kläranlage, kann unter diesen Umständen verzichtet werden.

Sicherungsmaßnahmen bei Müllstapelplätzen gegen eine Verunreinigung des Grundwassers

Von

W. LANGER

(Mit 5 Abbildungen im Text)

Allgemeines

Neben der Abwasserbeseitigung wird die Beseitigung der festen zivilisatorischen Abfallstoffe (Müll) nicht nur für die Rainerhaltung des Grund- und Oberflächenwassers, sondern auch hinsichtlich ihrer Unterbringung ein immer größer werdendes Problem.

Infolge der zunehmenden Ausdehnung der besiedelten Flächen in Verbindung mit der Steigerung der Bevölkerungsdichte fehlen geeignete Flächen für die Unterbringung des Mülls, und andererseits müssen durch den erhöhten Bedarf an Trinkwasser die Grundwasservorkommen in immer stärkerem Umfange in Anspruch genommen werden oder neue Vorkommen und damit geschützte Räume erschlossen werden, die bisher für eine Trinkwasserversorgung nicht in Betracht gezogen wurden. In den Ballungsräumen der Industriegebiete ist das Müllproblem heute besonders akut und kann oftmals nur durch einen Kompromiß gelöst werden, der bei sachgerechter Durchführung der Mülldeponie doch der vorrangigen Stellung der Trinkwasserversorgung gerecht wird. Vor allem müssen auch solche Räume, die heute noch nicht für die Wassergewinnung herangezogen werden, im Hinblick auf eine spätere Entwicklung so weit geschützt werden, daß die Grundwasservorkommen nicht beeinträchtigt werden.

Der Müll kann zwar durch Verbrennen oder Kompostieren vernichtet bzw. unschädlich gemacht werden. Hierfür sind ausgereifte technische Anlagen vorhanden, doch sind besonders bei dem ersten Beseitigungsverfahren recht erhebliche Investitionskosten notwendig. In vielen Fällen werden sich diese Anlagen, die eines großen Müllanfalles bedürfen, überhaupt erst durch den Zusammenschluß mehrerer Stadtgemeinden ermöglichen lassen, wobei aber die längeren Anfuhrwege die Betriebskosten beträchtlich erhöhen.

Die Müllkompostierung kann andererseits nur dort ihren Zweck erfüllen, wo ein landwirtschaftlich intensiv bewirtschaftetes Hinterland mit entsprechenden Absatzmöglichkeiten vorhanden ist. Außerdem ist nicht jeder Müll hierfür geeignet. Je mehr der Industrie- oder Gewerbemüll im Vergleich zum kompostierfähigen Hausmüll zunimmt, desto mehr werden die bodenverbessernden Eigenschaften zurückgedrängt und können sogar in das Gegenteil umschlagen.

Wenn auch die Beseitigung der Siedlungsabfälle, selbst bei Ausnutzung aller wirtschaftlichen Möglichkeiten, wie z. B. zur Gewinnung von Energie, Altstoff und Kompost, immer ein Zuschußbetrieb blieben wird, so wird doch in sehr vielen Fällen immer wieder, und zwar nicht nur aus Wirtschaftlichkeitsgründen, auf die Müllablagerung (Deponie) zurückgegriffen werden müssen.

Ebenso werden für die vorgenannten Anlagen zum Vernichten bzw. Veredeln des Mülls in geringerem Umfange doch Stapelplätze für die Verbrennungsschlacken oder für die zur Kompostierung ungeeigneten Produkte notwendig sein.

Der Müll

Unter Müllstapelung ist im weitesten Sinne das Ablagern aller Abfallstoffe zu verstehen, bei deren Beseitigung entweder ebenes Gelände aufgehöht oder natürliche und künstliche Bodenvertiefungen, wie Kies- und Sandgruben, Steinbrüche usw., aufgefüllt werden. Es handelt sich also um Lagerstätten von Abfallprodukten, die bei ihrer chemischen und bakteriellen Zusammensetzung oder Zersetzung durch Auslaugungen auch infolge der Niederschläge die Grund- und Oberflächenwässer beeinträchtigen können.

Hierunter fallen neben dem allgemein als Müll bezeichneten Hausmüll vor allem der Gewerbe- und Industriemüll mit seiner vielfältigen und häufig bis zu den extremsten Werten wechselnden Zusammensetzung, aber auch Schlamm aus den Kläranlagen, Bauschutt, Schlacken und vieles andere mehr.

Vom Hausmüll liegen einige Zahlenangaben über den mengen- und gewichtsmäßigen Anfall vor. Man kann nach neueren Ermittlungen mit etwa 0,6 kg/E/Tag bzw. 180 bis 200 kg/E/Jahr rechnen, der im ursprünglichen Verdichtungszustand mit einem Gewicht von etwa 0,3 bis 0,5 t/m³ anfällt. Je nach der Struktur der Bevölkerung und den Jahreszeiten wechselt die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Hausmülls in beachtlichen Grenzen. Deshalb schwanken die Müllgewichte zwischen 450 und 750 g/E/Tag. In gleicher Weise ändern sich die Raummengen und die Verdichtbarkeit des Materials. So werden im allgemeinen im April die größten Mengen, die größten Gewichte jedoch im Dezember und Februar festgestellt (3).

Von dem Anfall des Gewerbe- und Industriemülls, sofern er nicht durch die öffentliche Müllabfuhr erfaßt wird, liegen keine Unterlagen vor. Dies hängt vor allem damit zusammen, wie eine Rundfrage des Deutschen Städtebundes ergab, daß von vielen Städten nur sehr wenige sich in ihren Ortsatzungen überhaupt mit dem Industriemüll befassen. In den meisten Fällen sind also die städtischen Verwaltungsorgane nicht über den örtlichen Verbleib der industriellen Abfallprodukte unterrichtet und werden erst bei Unzuträglichkeiten oder Schadensmeldungen darauf hingewiesen. In der Praxis hat sich eingebürgert, daß die Industrie ein möglichst billiges Unternehmen mit der Abfuhr des Mülls beauftragt und dieses das Stapelgut auf einem gepachteten Privatgelände zum Teil planlos und in völlig unverantwortlicher Weise ins Gelände kippt. Diese „wilden“ Müllkippen, die ohne Sachkenntnis der örtlichen Raumplanung und der möglichen Auswirkungen abgelagert werden, haben schon vielerorts zu einer Gefährdung von Wassergewinnungsanlagen oder Verunreinigung von Vorflutern sowie vom allgemein- und seuchenhygienischen Standpunkte (Ungeziefervermehrung und Müllbrände) und durch Ver-

schandlung der Landschaft zu unhaltbaren Zuständen geführt (4 bis 16) (siehe auch Abb. 1).

Insbesondere haben sich die Müllkippen dort schädigend ausgewirkt, wo das Stapelgut direkt in einen angeschnittenen Grundwasserspiegel ohne irgendwelche Sicherungsmaßnahmen im engeren oder weiteren Zustromgebiet einer Grundwassergewinnungsanlage gelagert wird. Die nachstehende Abbildung 2 zeigt z. B. eine solche Industriemüllkippe, die in ihrer Anlage und Betriebsweise eine Vorstellung von solchen Zuständen bietet.



Abb. 1. „Wilde“ Müllkippe am Steilufer eines Baches gegenüber einem Campingplatz.

Mit welchen Mengen an Inhaltsstoffen man rechnen muß, die aus dem im Grundwasser lagernden Müll gelöst und mit dem Grundwasserstrom abtransportiert werden können, geht aus einer Untersuchung des Forschungslaboratoriums für Gesundheitstechnik der Universität Los Angeles hervor (17). Hier nach können aus 1000 m³ Stapelgut innerhalb eines Zeitraumes von weniger als einem Jahr u. a. 1,25 t Natrium- und Kaliumionen, 0,8 t Kalzium- und Magnesiumionen, 0,74 t Chloridionen, 0,2 t Sulfationen und 3,25 t Bikarbonationen herausgelöst werden. Diese Werte können sich je nach der Zusammensetzung noch bedeutend erhöhen. Hierzu kommen Zersetzungprodukte der organischen Bestandteile, Metallverbindungen usw. Nach dieser Zeit ist aber der Auslaugungsvorgang noch keineswegs beendet, sondern kann noch Jahre- bis Jahrzehntelang, wenn auch in stark verlangsamtem Tempo, anhalten. Es sind beim Industriemüll nicht nur die anorganisch-chemischen Auslaugungsprodukte und Verbindungen, sondern auch in erheblichem Maße organische Verbindungen, Lösungsmittelrückstände, ölig-fettige und Farbemulsionen und Benzinrückstände. Besonders diese Stoffe können die Trinkwasserqualität bis zur Ungenießbarkeit verunreinigen. Vor allem muß man sich vergegenwärtigen, daß Benzine und Ölderivate schon in geringen Mengen das Wasser ungenießbar machen können.

Bakteriologische Auswirkungen und Beeinträchtigungen durch Auslaugungen aus Müllkippen sind bei gut filtrierenden und keimzurückhaltenden sandig-kiesigen Bodenschichten, wenn die Bewegung des Wassers im Untergrund einige

hundert Meter beträgt, meist nicht zu erwarten. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn Steinbrüche im Karstgebiet liegen oder Schottergesteine die Unterlage der Müllkippe bilden. Dort können die bakteriologischen Verunreinigungen über kilometerweite Entfernung ohne nennenswerte Verminderung der Keimzahlen anhalten.



Abb. 2. Industriemüllkippe innerhalb eines besiedelten Geländes im angeschnittenen Grundwasser.

Möglichkeiten zum Nachweis von Verunreinigungen bei Müllkippen

Es ist oft schwierig, den Nachweis einer Beeinträchtigung von Grund- oder Oberflächenwasser durch eine solche Müllstapelung zu führen, weil vielfach die Unterlagen über die Beschaffenheit der Wasserqualität vor der festgestellten Verunreinigung nicht oder nur unzureichend vorhanden sind. Da man eine derartige Möglichkeit überhaupt nicht in Erwägung gezogen hat, kommen solche Schadensfälle meist sehr überraschend.

Bei den Anlagen der öffentlichen Trinkwasserversorgungen und den Brunnens der Lebensmittelbetriebe, deren Wässer routinemäßig untersucht und überwacht werden, kann die Änderung der Wassergüte zwar laufend verfolgt werden. Bis man jedoch die wirkliche Ursache erkennt, ist meist die Beschützung der Infiltrationsstelle schon recht weit fortgeschritten, da man häufig die ersten Anzeichen als eine vorübergehende oder allgemeinbedingte Verschlechterung des Grundwasservorkommens ansieht.

Bei den Industriebrunnen werden in den häufigsten Fällen die Beeinträchtigungen erst durch Schäden in der Qualität der Erzeugnisse festgestellt. Je nach der Verwendungsart des Brauchwassers für das Fabrikationsprogramm machen sich die verschiedenen Inhaltsstoffe unterschiedlich bemerkbar. Bei den Auslaugungen insbesondere aus Industriemüllkippen gehen stets so ziemlich alle schädigenden Bestandteile in Lösung, so daß das Wasser auch für einen untergeordneten Betriebszweig keine Verwendung mehr finden kann.

Die beiden folgenden Beispiele sollen zeigen, welche Wege zur Feststellung der Beeinträchtigungen von Grundwasesr durch Müllstapelung führen und in welchem Umfange Schädigungen auftreten.

Beispiel A. Am Rande des Industriegebietes einer Stadt liegt eine Müllkippe in einer ehemaligen Kiesgrube mit einer seitlichen Ausdehnung quer zum ankommenden Grundwasserstrom von etwa 300 m. Sie wurde in zwei Teilstücken verfüllt, wovon ein beträchtlicher Anteil des Mülls in den angeschnittenen Grundwasserspiegel verkippt wurde. Innerhalb von 13 Jahren wurden dort insgesamt etwa 500 000 m³ Müll deponiert. Um die Müllkippe herum liegen etwa auf einem Viertelkreisbogen von 500 m Radius und 700 m seitlicher Ausdehnung zur Kippe mehrere Industriebetriebe mit eigenen Betriebswasserversorgungsanlagen. Das anströmende Grundwasser trifft die Mülldeponie durchströmend auf dieses Gebiet. Etwas seitlich und oberstrom befindet sich die Brunnengalerie eines Wasserwerks, die unbeeinflußt blieb.

Geologisch ist dieser Fall insofern interessant, als die spätdiluvialen Schichten von 15 m Stärke, aus denen die Industrie- und die Wasserwerksbrunnen ihr Wasser entnehmen, durch eine etwa 2 m starke wasserundurchlässige Tonschicht von den darunterliegenden, durchschnittlich bis zu 40 m Tiefe reichenden Sand- und Kiesschichten des Frühdevons getrennt sind. Da beide Schichten stark wasserführend sind und aus dem tiefer gelegenen Grundwasserstrom noch eine andere nahegelegene Brunnenreihe Wasser entnimmt, waren auch schon innerhalb der beiden unbeeinflußten Grundwasserströme beträchtliche Unterschiede festzustellen. Obwohl diese Differenzen direkt nichts mit den Verunreinigungen aus der Mülldeponie zu tun haben, da sich diese nur auf das obere Grundwasserstockwerk beziehen, lagen z. B. im oberen Horizont, wo er nicht beeinträchtigt ist, im Mittel die Gehalte an Chloriden dreimal, an Sulfaten siebenmal und an Nitraten drei- bis fünfmal höher. Dies hat sich auch in weiteren zwölf Jahren nach Eintritt des Schadenfalls nicht geändert (16).

Für den oberen Grundwasserträger ergaben sich im Laufe der Zeit folgende Tatbestände:

Etwa zehn Jahre nach dem Beginn der Müllagerungen wurden die ersten Verschlechterungen der Grundwasserqualität bei den Betriebsbrunnen an der einen Randseite des betroffenen Sektors insbesondere durch Verhärtung festgestellt. Zwei Jahre später wurde eine angrenzend gelegene Brauerei so stark betroffen, daß das Grundwasser für diesen Betriebszweig nicht mehr brauchbar war und die Brunnen stillgelegt wurden. Ein halbes Jahr später griff die Verunreinigungszone auf die Brunnen der 300 m entfernten Färberei I so stark über, daß deren Wasser für Färbereizwecke nicht mehr zu verwenden war. Kurze Zeit nach Außerbetriebsetzung der Förderpumpen dieses Werkes dehnte sich die Verunreinigungszone abermals um 300 m auf die Brunnen des Zweigbetriebes der Färberei II aus. Das Werk I nahm hierauf die Grundwasserförderung wieder auf, um den Verunreinigungsstrom abzulenken, jedoch ohne

das Wasser verwenden zu können. Diese Hilfsmaßnahme hatte aber wenig Erfolg, denn die Verunreinigungen im Färbereibetrieb II nahmen weiter zu.

Zur Klärung der Schadensfälle und zum Nachweis, daß die Müllschüttung Ursache der Verunreinigung war, wurden neben den bestehenden zahlreichen Beobachtungs- und Betriebsbrunnen um die Müllkippe herum weitere Beobachtungsbrunnen niedergebracht. Durch Wasserspiegelmessungen wurden die Wasserstandshöhengleichen ermittelt, woraus sich die Hauptzuströmungsrichtung des Grundwasserstromes ergab.

Die chemischen Analysen und deren Auswertung in mehreren parallelen und gefächerten Schichtprofilen, vor der Deponie beginnend bis zu den betroffenen Brunnen, zeigten neben Temperaturanstiegen in unmittelbarer Nähe der Kippe deutlich die Verunreinigung des Wassers durch Auslaugungen. Außerdem konnte an Hand der Analysen festgestellt werden, daß innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren in dem älteren, früher geschütteten Müllteil die Verrottung weiter fortgeschritten sein mußte und daß andererseits die Auslaugungen aus dem jüngeren Abschnitt sich noch verstärkt hatten. Dies ergab sich dann auch aus den Analysen der Bohrkerne von der Müllkippe selbst.

Ohne auf Einzelheiten eingehen zu wollen, sollen zur Veranschaulichung des Umfanges der Auslaugungen die markantesten Analysenwerte des unbeeinflußten Grundwasserstromes den Maximalwerten aus verschiedenen Brunnen und ohne zeitliche Beziehung zueinander gegenübergestellt werden.

	Unbeeinflußter Grundwasserstrom	Maximalwerte der verunreinigten Brunnenwässer
Gesamthärte, DG	11 — 13	57
Karbonathärte, DG	1,1 — 1,5	26
Bleibende Härte, DG	8 — 11	42
Chloride, mg/l	31 — 49	300
Sulfate, mg/l	61 — 113	600
Nitrate, mg/l	28 — 56	630

Selbstverständlich schwanken diese Werte in erheblichen Grenzen, je nach der Entnahme aus dem Grundwasservorkommen und der Verdünnung durch die Zuströmung aus den unbeeinflußten Randgebieten. Nach weiteren zehn Jahren glichen sich die Wasserqualitäten einander wieder weitgehend an, so daß sich die Auswirkungen der Verunreinigung des Grundwasserträgers praktisch über zwei Jahrzehnte erstrecken. Die bakteriologischen Befunde der Brunnenwässer waren auf Grund der guten keimzurückhaltenden Eigenschaften des Untergrundes auch in der Zeit der stärksten Beeinträchtigung stets zufriedenstellend. Die Kosten, die durch eine Ersatzwasserbeschaffung für die betroffenen Betriebe entstanden sind, gingen in die Hunderttausende (15).

Beispiel B. Einem Wasserwerk am Rande eines Siedlungsgebietes sind innerhalb des Einzugsbereiches der Fassungsanlagen in einer Entfernung von 800 bis 1500 m drei Müllkippen vorgelagert, die zum Teil mitten in der Bebauung liegen. Mit diesen Mülldeponien werden ehemalige Kiesbaggerseen verfüllt, die bis zu 7 m ins Grundwasser reichen. Von diesen ist eine bereits seit längerer Zeit mit etwa 30 000 m³ Müll verfüllt und begrünt. Die nächstgelegene und die am weitesten entfernte wurden noch verfüllt. Etwa 50 000 m³

bzw. 15 000 m³, fast ausschließlich Industriemüll, sind dort ohne Sicherungsmaßnahmen bereits eingebracht worden. Außerdem befinden sich noch mehrere, zum Teil stillgelegte Kiesbaggerungen mit insgesamt etwa 10 ha offenen Grundwasserspiegeln in diesem Einzugsgebiet des Wasserwerks, die jedoch nicht mit Fremdstoffen verfüllt werden. Geologisch handelt es sich wieder um gut wasserführende diluviale Kiese von 15 bis 25 m Mächtigkeit, die auf tertiären Feinsanden und Tonen gelagert sind.

Die fünf Brunnen des Wasserwerks sind durchschnittlich 10 bis 11 m unter die Geländeoberkante niedergebracht und bestehen aus vier verschiedenen Bauarten, wovon einer gleichzeitig Sammelbrunnen ist, in den die anderen Brunnen durch Heberleitungen einspeisen. Durch die unterschiedliche Gestaltung ergeben sich verschiedenartige Zuströmungsbedingungen zu den Brunnen, so daß zwei Brunnen ausschließlich Wasser der unteren Entnahmезone fördern, einer auch geringere Anteile des ganzen beanspruchten Querschnitts erhält und zwei weitere überwiegend oberflächennahes Grundwasser entnehmen.

Aus den chemischen Analysen des Wasserwerks, die sich sowohl auf die qualitativen Eigenschaften jedes einzelnen Brunnenwassers als auch auf das Mischwasser beziehen und über 20 Jahre geschlossen vorliegen, konnten der Beginn der Verfüllung der bereits eingeebneten Müllkippe und auch der nächstgelegenen durch plötzliche Anstiege in den Konzentrationen der Inhaltsstoffe zeitlich sehr gut übereinstimmend nachgewiesen werden. Ferner wurde an Hand von Untersuchungsbefunden der Wässer aus den benachbarten, unverfüllten Kiesgruben ein erhebliches Konzentrationsgefälle von den Müllkippen zu diesen festgestellt.

Interessant ist vor allem folgende Auswertung der chemischen Analysenreihen. Aus den vorgenannten unterschiedlichen Zuströmungsbedingungen zu den verschiedenen Brunnentypen konnten die Schwerpunkte der Einzugsbereiche in bezug auf ihre Höhenlage zum beanspruchten Grundwasserstreifen ermittelt werden. Die auf diesen Wirkungslinien des jeweiligen Zuflusses zu den einzelnen Brunnen aufgetragenen Streubereiche der verschiedenen Inhaltsstoffe zeigt nachstehende Darstellung. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich diese starken Änderungen innerhalb eines Grundwasserstreifens von nur 6 bis 7 m Stärke abspielen, in dem z. B. die Nitrate nach der Tiefe zu um das 7- bis 13fache zunehmen, während die Sulfate eine Abnahme auf 50 bis 70 % aufweisen und ein Zurückgang des Eisens und Mangans fast auf 0 festzustellen ist.

Alle Untersuchungsergebnisse zeigten, daß die im zeitlichen Gesamtbild festgestellten plötzlichen und dann stetig fortschreitenden Anstiege der Konzentrationen der Inhaltsstoffe sich mehr und mehr besorgniserregend für das Wasserwerk auswirken. In seuchenhygienisch-bakteriologischer Hinsicht ist auch in diesem Falle durch die gute Reinigungswirkung des Grundwasserträgers keine Verschlechterung eingetreten. Es können aber zu einem nicht vorauszusehenden Zeitpunkte, besonders durch die Tendenz der Anstiege der Nitrat- und Sulfatwerte, die gesundheitsschädlichen Grenzen (18) erreicht werden, wenn weitere Müllagerungen im Einzugsgebiet des Wasserwerks erfolgen. Vor allem aber würde damit auch die in Aussicht genommene notwendige Erweiterung des Wasserwerks in Frage gestellt sein.

Wenn auch abgelagerter Industrie- und Stadtmüll praktisch nicht wieder entfernt werden kann, so ist hinsichtlich künftiger Müllagerungen nach dem Grundsatz des § 34 (2) des am 1. März 1960 in Kraft getretenen Bundes-

wasserhaushaltsgesetzes (19 bis 21) zu verfahren, wonach Stoffe nur so gelagert werden dürfen, daß eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers usw. nicht zu besorgen ist. Demnach ist Voraussetzung für solche Mülldeponien, daß Maßnahmen entsprechend dem Stande der Erkenntnisse und der Technik getroffen werden, die eine Beeinträchtigung ausschließen.

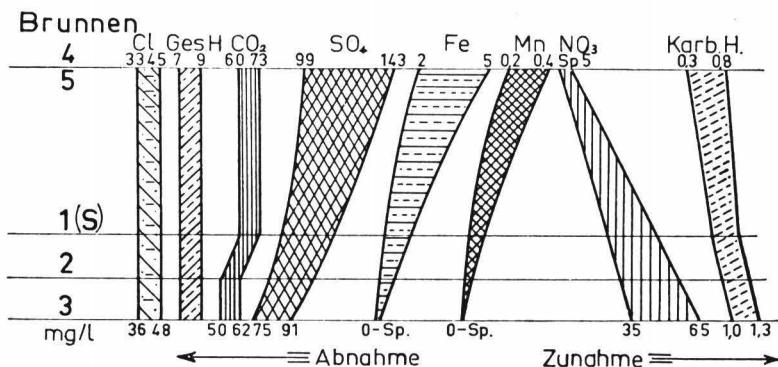


Abb. 3. Die Konzentrationsänderungen innerhalb eines Grundwasserstreifens von 6 bis 7 m.

Möglichkeiten zur Behebung oder Minderung der Verunreinigungen von Grundwasservorkommen durch Müllstapelplätze

Die Behebung einer eingetretenen Beeinträchtigung des Grundwassers durch eine Müllkippe ist fast nie oder nur unter sehr hohem Kostenaufwand möglich. Eine Beseitigung der Verunreinigungsquelle durch Ausräumung des Stapelgutes ist deshalb nur bei kleineren Deponien durchführbar. Aber auch nach der Ausräumung der Kippe kann sich die Sanierung des Grundwasserstroms noch sehr lange Zeit hinziehen, bis die in den Untergrund eingedrungenen Stoffe vom Grundwasser ausgelaugt und abtransportiert sind.

Wenn die Müllkippe nicht beseitigt werden kann, gibt es praktisch nur zwei Möglichkeiten zur Beeinflussung des Grundwassersstromes.

1. Durch eine Spundwand vor der Verunreinigungsstelle den Grundwasserstrom wenigstens teilweise aufzuhalten und um die Kippe herum abzulenken. Dies ist jedoch in wirtschaftlichen Grenzen nur dort möglich, wo das Grundwasser nur in geringer Tiefe beeinträchtigt wird und durch die geologischen Verhältnisse nach der Tiefe zu einer starke Durchmischung und Diffusion unterbunden wird.
 2. Entlastungsbrunnen zwischen der Müllstapelung und den bedrohten Brunnen, um die stark verunreinigten Auslaugungen in ihrer konzentriertesten Form abzupumpen. Die weitere Verdünnung durch die seitliche Zuströmung kann dann die Beeinträchtigungen eher auf ein erträgliches Maß herabsetzen. Gleichzeitig erhebt sich dann wieder die

Frage, wie stark und in welchem Umfange durch die abgepumpten verunreinigten Grundwässer der zur Aufnahme bestimmte Vorfluter belastet wird.

Die Tieferlegung der Brunnen, unter Verrohrung des oberflächennahen Grundwassereinzugs, ist nur dann erfolgversprechend, wenn die geologischen Verhältnisse eine wesentliche Vertiefung zulassen, die eine ausreichende Sicherheitszone zwischen dem verunreinigten Grundwasserstrom und dem neuen Entnahmebereich gewährleistet. Bei verschiedenen Grundwasserstockwerken, die durch eine wasserundurchlässige Schicht getrennt sind, ist nur dann mit Sicherheit im darunterliegenden Stockwerk keine Beeinträchtigung zu erwarten, wenn feststeht, daß die Trennschicht vollkommen ausgebildet ist und nicht durch die Beanspruchung des tieferen Grundwasserträgers Wässer aus dem oberen Stockwerk nachdringen.

In den meisten Fällen wird man zur Aufgabe der betroffenen Brunnen gezwungen sein und durch Neubohrungen außerhalb des Auslaugungskegels Ersatz schaffen müssen. Durch die Stillegung der verunreinigten Brunnen und den dann fehlenden Absenkungstrichter, der gleichsam die Reinigungswirkung eines Entlastungsbrunnens durch Entnahme der stark verunreinigten Wasserschichten ausübt, werden in der Strömungsrichtung weiter abgelegene Brunnen betroffen, die bisher durch seitlich zuströmendes Grundwasser nicht oder weniger verunreinigtes Wasser erhalten hatten. Sie werden, allerdings abgemildert, den Auslaugungsstrom erhalten.

Maßnahmen bei Neuanlagen von Müllstapelplätzen zur Vermeidung von Schädigungen

Die folgenden Maßnahmen sollen Wege zeigen, unter denen bei der notwendigen Umsicht eine sachgemäße Sicherung der Grund- und Oberflächenwässer gewährleistet werden kann.

Vorweg seien die Punkte zu nennen, die stets durchgeführt werden müssen. Eine ordnungsgemäße Neuanlage bedarf einer rechtzeitigen Planung von mehreren Jahren vor dem Beschickungsbeginn nicht nur hinsichtlich ihrer Lage und der Ermittlung der geologischen und geohydrologischen Verhältnisse, sondern auch in bezug auf den Landschafts- und Nachbarschaftsschutz.

Bei der Auswahl der Örtlichkeit ist zu berücksichtigen, ob in der etwaigen Grundwasserstromrichtung unterhalb des für die Müllstapelung vorgesehenen Platzes Einzelbrunnen oder Wasserversorgungsanlagen gelegen sind oder Räume für diese Zwecke in der langfristigen Raumplanung vorgesehen wurden. Ist das der Fall, so sollte man doch auf solche Räume verzichten. Denn die nachfolgend genannten Maßnahmen können die Gefahr einer möglichen Beeinträchtigung nicht völlig ausschließen.

In Verbindung mit der Ortswahl müssen gleichzeitig die geologischen und geohydrologischen Untersuchungen in Angriff genommen werden. An Hand von Wasserspiegelmessungen aus benachbarten und im weiteren Umkreis gelegenen alten Brunnenschächten oder Teichen mit angeschnittenem Grundwasserspiegel sind um die zukünftige Müllkippe herum, soweit irgend erreichbar, die Grundwasserstandshöhengleichen festzustellen, aus denen sich dann die allgemeine örtliche Grundwasserströmungsrichtung ermitteln läßt.

Empfehlenswert ist ferner auch eine chemische und bakteriologische Be-standsauftnahme der verschiedenen Grundwasserentnahmemöglichkeiten, was in bestimmten Fällen auch für verschmutzte Vorfluter zweckmäßig sein kann. Diese Ermittlungen können noch nach Jahren für eine Beweisführung von unschätzbarem Wert sein. Brunnen, die lange Zeit stillgelegen haben, müssen vor der Entnahme der Wasserprobe längere Zeit abgepumpt werden, um ein einwandfreies Bild über die Beschaffenheit des zuströmenden Grundwassers zu erhalten. Aus Teichen und Seen sollten die Proben aus verschiedenen Tiefen entnommen werden, damit unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der Inhaltsstoffe in der Tiefe erfaßt werden. Daraus kann unter Umständen auf bereits bestehende Verunreinigungsquellen, z. B. alte, jetzt nicht mehr bekannte Müllkippen, geschlossen werden.

Soweit vorhanden, sollten außerdem die Bohrprofile dieser Brunnen oder sonstige Geländeauschlüsse erfaßt werden. Sie vervollständigen zusammen mit den notwendigen örtlichen Bohrungen an der Müllkippe selbst das Bild über die geologische Beschaffenheit des Untergrundes und ermöglichen Rückschlüsse auf die hydrologischen Verhältnisse.

Bei Steinbrüchen ist generell festzustellen, ob und wie schnell die Niederschläge durch Klüfte und Spalten versickern oder ob die Höhenlage ihres Wasserspiegels mit dem allgemeinen Grundwasserspiegelgefälle übereinstimmt oder nicht. Eine wesentlich höhere Wasserspiegellage läßt im allgemeinen den Schluß zu, daß der Steinbruch dicht ist. Selbstverständlich dürfen diese Beobachtungen sich nicht auf einmalige örtliche Erhebungen oder Aufmessung stützen, sondern müssen über längere Zeit laufend durchgeführt werden, wobei die Verdunstung berücksichtigt werden muß. Durch einen Salzversuch oder Isotopenmarkierung kann bei festgestellter Klüftigkeit die Fließrichtung der versickernden Wässer festgestellt werden, die jedoch nicht immer gleichsinnig mit der Gefällsneigung des Geländes verlaufen muß, sondern auch an einer ganz unvermuteten Stelle wieder in Erscheinung treten kann.

Die Vorbereitung einer Müllstapelung

Der Nachbarschafts- und Landschaftsschutz

Nach Festlegung der Ortslage der Mülldeponie ist möglichst schnell, und zwar vor Beginn der Bekippung für einen ausreichenden Nachbarschafts- und Landschaftsschutz zu sorgen, vor allem, wenn sie in der Nähe von Siedlungen angelegt werden soll. Die Maßnahmen sollen hauptsächlich der Vermeidung von Staub- und Geruchsbelästigung, der Staubaufwirbelung und des Weitertransportes des aufgewirbelten Staubes und der Geruchsstoffe durch direkten Windeinfall oder entstehende Wirbel dienen, die beim Auskippen des Mülls, seiner Ausbreitung (Planierung) und beim Einwalzen auftreten.

Als geeignetstes Mittel zur Bekämpfung dieses Mißstandes hat sich immer noch ein Begrünungsgürtel erwiesen, der nach Windstärke und -häufigkeit und nach der Lage der Besiedlung zur Kippe unterschiedlich sein kann. Der Begrünungsgürtel, der die ganze Kippe umgeben soll, ist nur dann wirksam, wenn er rechtzeitig eine ziemlich geschlossene Umfriedung mit genügender Dichte und Höhe ergibt. Deshalb muß auch möglichst frühzeitig vor der Inanspruchnahme mit der Begrünung begonnen werden. Zweckmäßig ist eine

mehrreihige Bepflanzung in zueinander versetzter Anordnung mit schnellwüchsigen Bäumen, wie z. B. Pappeln und Fichten mit einem buschigen Unterholz aus Strauchwerk (Haselnuß, Rot- und Weißdorn usw.). Durch eine geeignete Mischung von Laub- und Nadelbäumen kann den trockenen Zeiten im Winter, wenn die Laubhölzer kahl sind, Rechnung getragen werden. Bei der Bepflanzung empfiehlt es sich, die stärksten und bestentwickelten Bäume in der Müllkippe abgewandten Seite einzupflanzen, so daß die Baumreihen nach dem Steinbruch zu in ihrer Größe abnehmen. Die Abtreppung nach der Müllkippe zu soll bewirken, daß auf der dem Winde zugewandten Seite die gestaffelten Baumreihen über dem dichtbelaubten Unterholz nachgeben und so einen elastischen Fächer bilden, der die Winde geschmeidig nach oben lenkt. Die Geländeneigung oder ein Taleinschnitt bei Steinbrüchen müssen entsprechend berücksichtigt werden. Eine Düngung des Grünstreifens z. B. mit ausgesiebtem Feinmüll dürfte zweckmäßig sein.

Die Aufwendungen für einen solchen Begrünungsgürtel sind bei der meist jahrelangen, bei größeren Stapelplätzen Jahrzehnte währenden Benutzung aus hygienischen und ästhetischen Gründen notwendig und können durch den Holzertrag nach diesem Zeitraum wieder ausgeglichen werden.

Die Ableitung der Niederschlagswässer

Bei der Verfüllung eines Müllstapelplatzes werden die Niederschlagswässer, die auf das eigentliche Kippgelände fallen, von dem Müll aufgenommen. Die Anfeuchtung des meist trockenen Mülls, die gesteigerte Verdunstung durch die poröse Oberfläche und die zusätzliche Verdunstung infolge der Wärmeentwicklung bei den bakteriologischen und chemischen Prozessen bei der Verrottung benötigen ganz erhebliche Wassermengen.

Genauere Untersuchungen über den Verbrauch von Wasser beim Rohmüll liegen leider nicht vor, doch zeigt die Praxis, daß der Müll im allgemeinen ein Vielfaches der mittleren Niederschläge in der Bundesrepublik verarbeiten kann. Jahrzehntelang lagernde Müllberge zeigten bei ihrer Einebnung, daß sie in ihrer Struktur, mit Ausnahme der Randzone, völlig trocken und nur teilweise verrottet waren. Dies war zum Großteil auf nicht ausreichende Durchfeuchtung zurückzuführen. Allerdings muß dazu gesagt werden, daß es sich um bergartige Aufschüttungen handelte, wo der größte Prozentsatz der Niederschläge an der Oberfläche abgeflossen sein wird. Im gleichen Sinne sind auch Beispiele bekannt, wo in wattenförmigen, dichten Steinbrüchen, die fast zur Hälfte mit Wasser gefüllt waren, der Müll die ganze Wassermenge aufnehmen konnte, wobei die Oberfläche der Schüttung immer noch mit Lastkraftwagen befahrbar war, also keine schwammige Masse bildete.

Trotz dieser Beispiele müssen vorsorglich zur Ableitung der Niederschlagswässer Maßnahmen getroffen werden, in besonderem Umfange dort, wo zu befürchten ist, daß sie nicht vom Müll verarbeitet werden können, sondern mit Verunreinigungen angereichert wieder abfließen. Wenn bei geneigtem Gelände ein größeres Einzugsgebiet oberhalb der Müllkippe liegt und die Niederschlagswässer in die Bodenmulde der Kippstelle einfließen, müssen diese in Gräben abgefangen und um den Stapelplatz herumgeleitet werden. Diese Maßnahme ist schon im Hinblick auf Wolkenbrüche, die zur Überschwemmung der Kippe führen können, stets notwendig. Es empfiehlt sich aber, wenn keine anderen Wasserreserven vorhanden sind, die Niederschläge seitlich in einem Erdbecken zu speichern, um Wasser zur Müllbrandbekämpfung in trockenen Zeiten zur

Verfügung zu haben. Zweckentsprechende Vorkehrungen zur zeitweiligen Einleitung dieser Wässer in die Kippe für die notwendige Anfeuchtung des Mülls zur Staubbekämpfung sowie zur besseren Setzung und Verdichtung können den Betrieb erleichtern.

Bäche, die möglicherweise durch mit Müll aufzufüllende Taleinschnitte führen, müssen verrohrt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Rohrweiten wesentlich größer dimensioniert werden müssen, als die maximale Wasserführung des Baches ergibt, um bei Wolkenbrüchen Rückstau und Durchsickerung des Mülls zu verhindern. Eine solche fugendichte Rohrleitung muß zum Schutz gegen das Eindringen von Auslaugungswässern in einer starken, gestampften Lehmpackung gelagert sein. Eine Beschädigung der Rohre beim Einbringen des Mülls und bei seiner Verdichtung durch Walzen ist immerhin möglich, denn auch Haarrisse genügen schon zur Verunreinigung des Bachlaufes. Nach Möglichkeit sollte man jedoch auf eine solche Kippstelle verzichten oder den Bach umleiten.

Die Verminderung angestauter Niederschlagswässer, z. B. in nachweislich dichten Steinbrüchen, ist nur dann erforderlich, wenn die Gefahr besteht, daß die Wassermengen durch den eingekippten Müll nicht mehr voll aufgenommen werden können und über die Begrenzung des Kippgeländes verunreinigt abfließen. In diesem Falle ist vor der Beschickung die entsprechende Wassermenge, solange sie noch nicht durch den Müll verunreinigt ist, abzupumpen und sachgerecht einem Vorfluter zuzuleiten.

Die Sicherung der Kippensohle

Hierbei sind grundsätzlich zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Die Kippung auf den gewachsenen Boden über einem Grundwasserspiegel,
- b) die Kippung in den offenen Grundwasserspiegel.

Wenn auch generell gesagt werden kann, daß eine Müllstapelung bei einwandfreier Betriebsweise die auf sie niederfallenden Regenmengen verarbeiten kann, so sind doch für den Anfang der Müllbeschickung, wenn sich der Ausgleich zwischen Verdunstung, Umsetzungsprozessen und den Niederschlägen noch nicht in vollem Umfange eingestellt hat, Sicherungsvorkehrungen zu treffen. Sie würden allerdings später, wenn die Stapelhöhe eine Stärke von mehreren Metern erreicht hat, nicht mehr im vollen Umfange notwendig sein. Die unteren Mülllagen können aber, besonders wenn zum Teil sperriges Stapelmaterial anfällt und der Kippbeginn in Zeiten erhöhter Niederschläge fällt, die Wassermengen nicht mehr halten und so durch Auslaugung und Versickerung das Grund- und Oberflächenwasser verunreinigen.

Deshalb ist die Sohle der Kippstelle stets mit einer lückenlosen, dichten und möglichst gestampften oder gewalzten Lage aus wasserundurchlässigem Material (Lehm, Ton usw.) von mindestens 50 cm Stärke bei günstigen Untergrundverhältnissen und trockener Einbringung abzudecken. Bei Grobkießen oder Schotterböden ist die Lehmlage stärker auszubilden. Sie soll an den Rändern um einige Meter über die jeweilige seitliche Begrenzung der Stapelfläche hinausragen. Durch wulstartige Verstärkung der Lehmlage in dieser Randzone (siehe Abb. 4) werden die an den Flanken der Müllschüttung ablaufenden Niederschläge aufgefangen und halten durch den jeweiligen Überschuß an Feuchtigkeit auch in trockenen Zeiten den Lehm dicht und unterbinden weitgehend die Rissebildung. Nötigenfalls müßte diese Randzone befeuchtet

werden. Diese Sohlenabdeckung ist bei muldenförmigen Bodenvertiefungen entsprechend an den Wänden hochzuführen, und zwar so, daß der Lehmschurz der Verfüllung stets vorausseilt.

Bei einer Kippung des Mülls ins Grundwasser, wie z. B. bei Kiesbaggerseen oder Steinbrüchen mit anstehendem Grundwasser, ist in gleicher Weise die Sohle zu dichten, nur müssen dort mit erhöhter Sorgfalt noch stärkere Lehmpackungen eingebbracht werden, da eine ausreichende Kontrolle über die wirkliche Beschaffenheit der Dichtung nur schwer durchgeführt werden kann. Unter Umständen kann mit einer durch das Wasser gezogenen Walze bei einigermaßen ebenen Sohlen viel zur Verbesserung beigetragen werden. Diese Sohlen- und Seitendichtungsarbeiten an einer Kippstelle erfordern zwar einige Aufwendungen, doch sind sie unbedingt zum Schutze der Grundwasservor kommen erforderlich.

A u f t e i l u n g d e s K i p p g e l ä n d e s

Größere Müllkippen, sowohl bei der trockenen Einbringung als auch bei Versenken zu Beginn der Verfüllung ins anstehende Grundwasser, sind zweckmäßigerweise durch aufgeschüttete Trenndämme aus Bauaushub oder Bauschutt in Längs- und Querrichtung zu unterteilen. Diese Trenndämme, die gegen Untersicherung noch auf der Sohlen- und Seitendichtungslehmlage gegründet sein müssen, sind ebenso an ihren Böschungen zum Müll wieder zu dichten. Diese Unterteilung des Kippgeländes in einzelne Parzellen, die nacheinander verfüllt werden, hat folgende betriebliche und wirtschaftliche Vorteile:

- a) Besserer Überblick und Kontrolle über eine sachgerechte Einbringung des Mülls.
- b) Schnelleres Herauswachsen der Müllschüttung, vor allem bei einer Verkip pung in einen See.
- c) Stärkere Verdichtung durch häufigeres Befahren der einzelnen Müllschichten auf engem Raume.
- d) Geringere und ständig sich verändernde offene Müllflächen im Hinblick auf Ungeziefer und Staubaufwirbelung.
- e) Bessere Möglichkeiten zur Müllbrandbekämpfung, da die Trenndämme gleichzeitig Brandsperren darstellen.
- f) Günstigeres Verhältnis von Niederschlagsmenge und Müllmenge.
- g) Schnellere Erreichung der endgültigen Verfüllungshöhe, dadurch frühzeitigeres Abdecken und Begrünung des verfüllten Kippenteils.
- h) Wirtschaftlichere Verteilung der Dichtungskosten für Sohle und Seitenwände, für Abdeckung und Begrünung.
- i) Günstigere Ausnutzung einer Planierraupe.

Unter diesen Gesichtspunkten sollte eine Mülldeponie oder ein Abschnitt einer Stapelfläche unter einem Hektar Fläche bleiben.

Der Betrieb eines Müllstapelplatzes

Die meisten Fehler, die zur Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser führen, werden durch eine unsachgemäße Betriebsweise der Deponie verursacht. In den häufigsten Fällen wird ziemlich planlos vor Kopf gekippt, wobei jede Wagenladung systemlos an der augenblicklich angenehmsten Ent

ladestelle abgekippt wird und die Eigenschaften des Mülls und seine Verdichtung unberücksichtigt bleiben.

An dieser Stelle sei ein typisches Beispiel geschildert, das zu starken Beeinträchtigungen an einem Vorfluter führte, die durch einfache Mittel behoben werden konnten. Ein ehemaliger Steinbruch mit augenscheinlich gesunden Felswänden, der keine angestauten Niederschlagswässer zeigte, wurde vom Rand her mit Müll bekippt. Hierbei wurde das Stapelgut in die Tiefe von über 20 m von oben entladen. Die Niederschlagswässer konnten sich auf der Kippfläche und dem lose geschütteten, relativ steilen Müllkegel auf einem etwa 50 m langen Weg sehr stark mit Auslaugungsstoffen anreichern, ehe sie in die unverfüllte Sohle gelangten. Es war übersehen worden, daß die Steinbruchsohle aus den Zeiten, als der Steinbruch noch im Betrieb war, eine Entwässerungsmöglichkeit besaß. Sie führte durch die stehengebliebene Felsbarre in das angrenzende Nachbortal, wo die Müllauslaugungswässer im nahegelegenen Bach ein sehr starkes Abwasserpilztreiben (*Sphaerotilus natans* und *Beggiaatoa alba*) in Form von schleimigen Bärten und Rasen auf Steinen und Holzwerk verursachten und den Bach auf weite Strecken selbst für Tränzkzwecke für das Vieh unbrauchbar machten. Durch den Einsatz einer Planierraupe, die nach Schaffung einer Zufahrtsrampe den Müll schichtenweise auf der Steinbruchsohle verteilte und einwalzte, versiegte der Abfluß dann innerhalb kürzester Frist, und die Pilzdecken starben infolge des Nahrungsentzuges ab.

Der Betrieb einer geordneten Müllkippe sollte, wie auch die nachstehenden Systemskizzen zeigen, folgenden Aufbau aufweisen:

1. Nach der Vorbereitung des Landschaftsschutzes und nach der Dichtung der Sohle soll der Müll in relativ dünnen Schichten in gleichmäßigem Fortschreiten über die in Angriff genommene Parzelle ausgebreitet werden.
2. Die Schichthöhen sollten im Maximum 2 m nicht übersteigen und möglichst horizontal eingebracht werden, um die Niederschläge nicht an Tiefpunkten zu sammeln.
3. An den Rändern ringsum ist der Müll etwas höher aufzuschütten, damit die Niederschläge auf der Stapelfläche gehalten und ohne seitlichen Abfluß vom Deponiergut verarbeitet werden.
4. Der Einsatz einer Planierraupe ist erforderlich, um ein ebenes Planum zu schaffen und die Müllwagen durch den Planiergerät Fahrer einzuweisen.
5. Durch die Planierraupe wird ein Planum geschaffen, welches die Müllfahrzeuge nicht in eine engbegrenzte Fahrspur zwingt und eine gleichmäßige Verdichtung des ganzen Müllkörpers zur Folge hat.
6. Erdaushubmassen und Bauschutt, die nicht mit dem normalen Müll gemischt werden sollen, können auf diese Weise getrennt gelagert und als Trennschicht auf die einzelnen Mülllagen aufgebracht werden.

Hiermit wird folgendes bezweckt:

- a) Die relativ rasch erneuerte Oberfläche ist nicht allzu lange den Niederschlägen ausgesetzt und nimmt diese gleichmäßiger auf. Damit wird eine ausgeglichener Durchfeuchtung erzielt.
- b) Gleichzeitig wird eine maximale Verdichtung erreicht, die die weitere Einsickerung der Niederschläge verlangsamt.
- c) Außerdem sind im verdichteten Müll die hygrokopischen und kapillar gebundenen Wassermengen erheblich größer, so daß die unteren Schichten

immer weniger Sickerwasser erhalten. Gleichzeitig wird durch die Erhöhung der kapillaren Steighöhe die Verdunstung des nicht zu chemischen Umsetzungen benötigten Wassers gesteigert.

- d) Die Kapazität der Müllkippe wird durch die dichte Lagerung wesentlich vergrößert; man kann gegenüber dem lose geschütteten Müll mit nahezu einer Verdoppelung der Aufnahmefähigkeit rechnen. Daneben steigt die Temperatur im Müllkörper erheblich, die ihrerseits wieder mehr Wasser verdunsten lässt.
- e) Durch die schichtenweise Trennung des unbrennbares Materials (Erdaushub, Bauschutt) vom Müll wird neben der Bekämpfung der Ungezieferplage sowie der Geruchs- und Staubbelaßigung eine horizontale Feuertrennebene geschaffen, die die Möglichkeit eines Übergreifens auf die gesamte Deponie unterbindet. Die Verdichtung auf einen geringen Hohlräumgehalt vermindert weiterhin das Vorhandensein von genügendem Sauerstoff zur Selbstentzündung, die durch die gleichmäßige Durchfeuchtung außerdem gehemmt ist. Durch zusätzliche lotrechte Trennlagen aus inertem Material können Müllbrände noch mehr begrenzt werden.

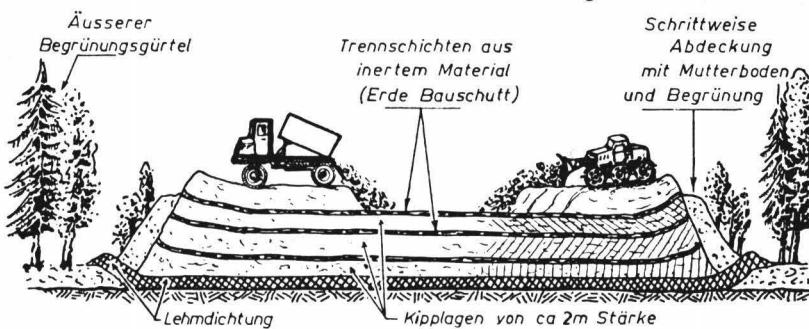


Abb. 4. Anordnung und Aufbau einer Müllkippe im Schnitt.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte kann der Verfüllungsvortrieb nach zwei Arten — frontal und ringförmig — durchgeführt werden.

Bei dem **frontalen Vortrieb**, der meistens angewandt wird, werden die Schichten mit einer senkrecht zur Verfüllungsrichtung fortschreitenden Stirnfläche eingebbracht, und die Entladeplätze der Müllwagen wandern von der einen Seite zur anderen. Durch den fächerförmigen Weg der Wagen kann eine allgemeine Verdichtung erreicht werden, doch wird sie am unteren Ende stets geringer sein. Bei dieser Vortriebsweise ist besonders darauf zu achten, daß am Ende der Bekippungsfläche nicht sogleich mit der Aufbringung der nächsten Lage begonnen wird, was dort gleichbedeutend mit einer doppelten Lagesstärke wäre, sondern stets wieder vom Ausgangspunkt her mit der neuen Lage begonnen wird. Dadurch ist eine jede Müllschicht etwa gleich lange zur Aufnahme der Niederschläge offen und ein kontinuierliches Einbringen der Zwischenschicht gewährleistet.

Bei der **ringförmigen Vortriebsweise** wird das Stapelgut in konzentrischen Ringen vom Rand her eingelagert. Die einzelne Terrassenbreite kann dabei auf etwa zwei Fahrzeuglängen begrenzt werden (Zurückstoßen und Wenden der Fahrzeuge und Aufbringen der inerten Erdmassen für die Zwischenschichten im bereits verfüllten Planum). Durch geeignete keilförmige Verteilung des Stapelgutes durch die Planierraupe (keine stürzende Front)

kann eine ständig wechselweise fortschreitende Übergangsrampe zur darunterliegenden Schicht ausgebildet werden. Hierdurch werden die Fahrzeuge in einen Ringverkehr gezwungen, der zu einer verstärkten und gleichmäßigeren Verdichtung beiträgt. Verkehrstechnisch kann damit auch bei dichter Wagenfolge und bei Stoßbetrieb die Übersichtlichkeit des Betriebsablaufes günstig gestaltet werden. Nach Vollendung des äußeren Bankettringes kann dann innerseitig anschließend eine weitere Ringzone in Angriff genommen werden und gleichzeitig durch Einebnen der inzwischen abgeladenen Sand- und Schuttmassen die Zwischenschicht auf der dahinterliegenden Fläche des äußeren Ringes aufgebracht werden. Die weniger verdichtete Zone liegt in diesem Falle im Zentrum der Kippe, doch erscheint dies weniger bedeutsam, da durch die Ausbildung der Abfahrtsrampenflächen zur unteren Schicht und die keilförmige Einbringung praktisch eine Verdichtung in dünnen, schrägliegenden Lagen darstellt.

Letztere Methode erscheint bei der Verfüllung von angeschnittenen Grundwasserspiegeln (Kiesgruben, Steinbrüche usw.) besonders empfehlenswert, da die durch den Müll aufzunehmenden Wassermengen konzentrisch zusammengefaßt werden. Der Ringverkehr kann aber erst nach Vollendung der äußeren Randzone aufgenommen werden, da bei der Schaffung des ersten Planums vor Kopf gekippt werden muß. Die jeweilige Schüttung in den anstehenden Wasserspiegel soll dabei nur wenig über ihn herausragen und je nach der Setzung

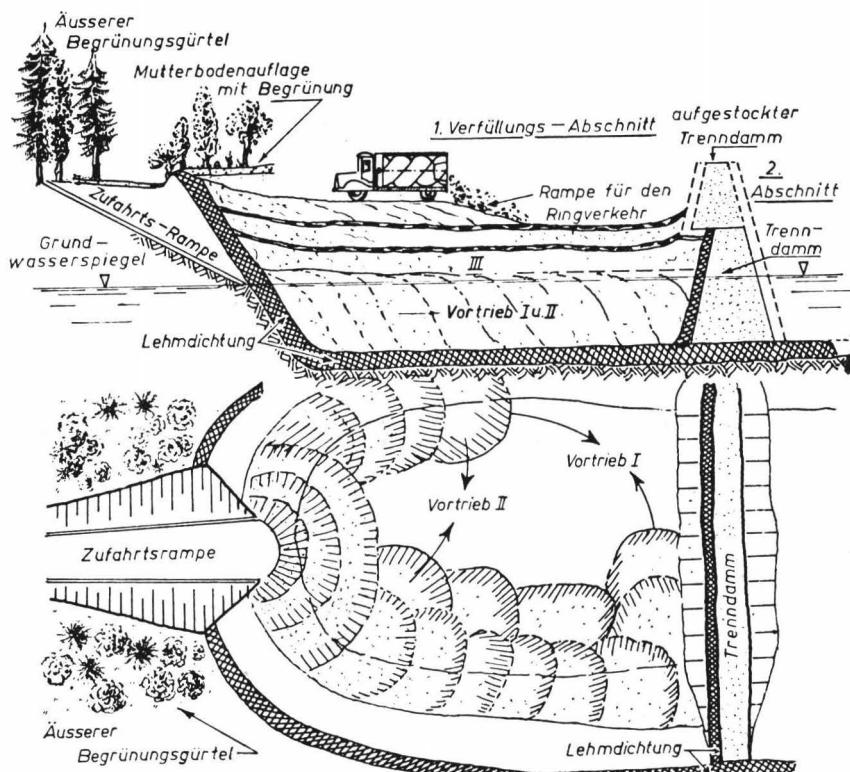


Abb. 5. Draufsicht und Schnitt durch einen ringförmigen Vortrieb der Verfüllung einer Müllkippe im angeschnittenen Grundwasser.

durch das Befahren der Fahrzeuge etwas erhöht werden. Bei der Errichtung des äußeren Randbanketts ist besonders darauf zu achten, daß je nach der Steilheit der Böschung und damit der Dichtungshaut die Fahrzeuge nicht zu nahe an der Böschung entlang fahren, damit durch die plötzliche Druckbelastung die gequollene Lehmschicht nicht nachgibt und abreißt, was die gesamte Dichtungsmaßnahme unwirksam machen, aber nicht sichtbar in Erscheinung treten würde.

Für einen Trenndamm im anstehenden Grundwasser wäre noch zu sagen, wie auch aus der Skizze hervorgeht, daß man ihn aus Stabilitätsgründen und um ihn nicht zu stark ausführen zu müssen bzw. um Erdmassen für die Zwischenschichten zu sparen, zweckmäßig in zwei Teilabschnitten ausführt (siehe Abb. 5). Die für die Aufstockung des Dammes über den Wasserspiegel notwendige Dammfußverbreiterung wird dabei zum Teil auf den verdichteten Müllkörper aufgesetzt. Hierbei darf der Anschluß der Dichtungslehmhaut unter der Dammfußverbreiterung der Aufstockung nicht übersehen werden. Die Lehmschürze im aufgehenden Teil der Aufstockung kann aber etwa ab 2 m über dem Wasserspiegel schwächer gehalten werden, vor allem dann, wenn in der Zwischenzeit in der danach zu verfüllenden Nachbarparzelle die Dichtungsmaßnahmen durchgeführt worden sind und somit etwaige Durchsickerungen durch den Trenndamm in einen nicht mehr vom Grundwasser durchströmten Seenteil gelangen.

Nach beendeter Verfüllung ist die gesamte Müllfläche mit Mutterboden oder Sand oder mit ausgesiebtem Feinmüll vermischt abzudecken und zu bepflanzen oder sonstwie landwirtschaftlich zu nutzen. Eine gute Durchwurzelung befestigt die Oberfläche und gewährleistet eine weitgehende Ausnutzung der Niederschläge für das Pflanzenwachstum.

Zusammenfassung

Die Ausführungen sollen zeigen, daß die konkurrierenden Beziehungen zwischen den Siedlungs- und Industrieabfällen und dem Schutz des Grund- und Oberflächenwassers in ein tragbares Verhältnis zueinander gebracht werden können. Die gegenwärtigen und sich in Zukunft noch steigernden Schwierigkeiten bei der Gewinnung von einwandfreiem Trinkwasser zwingen immer mehr, alle Gefahren der Beeinträchtigung weitgehend auszuschalten. Dies setzt z. B. bei der Müllbeseitigung in Deponien Maßnahmen voraus, die bisher nicht oder nur in sehr geringem Umfange durchgeführt wurden. Die Planung einer Müllkippe muß deshalb schon frühzeitig mit den Ermittlungen der Bodenverhältnisse und der Grundwasserspiegellage einsetzen. Nach Festlegung des Stapelplatzes ist unmittelbar mit den Nachbarschafts- und Landschaftsschutzanpflanzungen zu beginnen. Aus den geologischen und geohydrologischen Verhältnissen ergeben sich dann die notwendigen Sicherungsmaßnahmen für den Untergrund. Für den Kippbetrieb müssen Anweisungen für die Beschickungsfolge, die Lagenstärken und den Vortrieb aufgestellt werden, die aber auch überwacht werden müssen, damit eine sachgemäße Unterbringung des Stapelgutes gewährleistet ist. Nur unter diesen Bedingungen wird man von nun an noch Müllstapelplätze einrichten und betreiben können.

Schrifttum

1. POPP, C., Die festen städtischen Abfallstoffe. Verlag Oldenbourg, 1931.
2. THIESING, H., und E. NAUMANN, Beseitigung und Aufarbeitung fester Abfallstoffe. Ergebnisse d. angewandten physikalischen Chemie, III. Bd., Akadem. Verl., Leipzig 1935.

3. STRAUB, H., Die jahreszeitliche Verteilung des Hausmülls. Städtehygiene (1953), S. 49.
4. SEIDENKRANZ, W., Probleme unkontrollierter Abfallbeseitigung. Städtehygiene (1959), S. 118.
5. SCHMASSMANN, H., Geordnete Kehrichtablagerung (Planung, Gewässerschutz, Heimatschutz). Kehrichttagung 1955, Basel, S. 39, Verb. z. Schutze d. Gewässer i. d. Nordschweiz.
6. BRAUN, R., Das Kehrichtproblem in der Schweiz. Plan, Schweiz. Zeitschr. f. Landes-Regional- u. Ortsplanung (1956).
7. JAAG, O., Die Notwendigkeit des Gewässerschutzes und unser Ziel der Abwasserreinigung in der Schweiz. Schweizer Baublatt (1952), Nr. 38.
8. — —, Die Verschmutzung der Oberflächenwasser, eine Gefahr für das Grundwasser. Schweiz. Verein von Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbulletin (1952), Nr. 6.
9. — —, Die zweckmäßige Müllbeseitigung, eine Aufgabe der Gemeinden. Müllverwertung — Neue Zürcher Zeitung, Beilage Technik vom 18. 6. 1958.
10. ALLENSPACH, H., Die technischen Verfahren der Müll- und Klärschlammbehandlung. Müllverwertung — Neue Zürcher Zeitung, Beilage Technik vom 18. 6. 1958.
11. STEHR, E., Krankengeschichte eines Wasserlaufes. Städtehygiene (1957), S. 45.
12. HAUPT, H., Schädlicher Einfluß von Aschenablagerungen auf Grundwasser. GWF (1935), S. 526.
13. DENNER, J., Trümmerschuttablagerungen und Schutzgebiete für Wassergewinnungsanlagen. GWF (1951), S. 183.
14. TIGGES, R., Zur Problematik der Müllbeseitigung in einem Landkreis. Kommunalwirtschaft (1960), S. 398.
15. LANG, A., und H. BRUNS, Über die Verunreinigung des Grundwassers durch chemische Stoffe. GWF (1940), S. 6.
16. RÖSSLER, B., Beeinflussung des Grundwassers durch Müll- und Schutttablagerungen. Vom Wasser (1950/51), XVIII, S. 43, Chemie-Verlag.
17. — —, Report on the investigation of leaching of a sanitary landfill (Bericht über die Grundwasserbeeinflussung durch einen Müllstapelplatz). State Water Poll. Contr. Board, Sacramento, Public. Nr. 10 (1954).
18. KRUSE, H., Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa. Schriftenreihe d. Vereins f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene Nr. 14, Fischer Verlag (1959).
19. NAUMANN, E., Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz). Bundesgesetzblatt (1957), Teil I, S. 1110.
20. — —, Das Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz). Bundesgesundheitsblatt (1959), S. 269.
21. PREUNER, R., Das Wasserhaushaltsgesetz und seine Auswirkungen auf die Müllablage. Städtehygiene (1960), S. 193.
22. BEYER, Rechtliche Möglichkeiten zur Verhinderung und Beseitigung von Müllanschüttungen. Deutsches Verwaltungsblatt (1959), S. 768.
23. LANGER, W., Müllkompostierung oder Müllverbrennung. Bundesgesundheitsblatt (1958), S. 1.
24. HÖSEL, G., Das Müllproblem in der Ortshygiene. Bundesgesundheitsblatt (1960), S. 49.
25. Aktuelle Probleme der Müllbeseitigung, Müllaufbereitung und Müllverwertung. Zürcher Symposium 1955, Schriftenreihe GWF Wasser — Abwasser Nr. 5, Verlag Oldenbourg 1957.
26. STRELL, M., und G. Götz, Die Biogaserzeugung aus Abfallstoffen mit natürlichem Feuchtigkeitsgehalt. Gesundheits-Ingenieur (1952), S. 229.
27. TOPE, O., Bakterien und Ungeziefer im Müll und auf Müllhalden. Städtehygiene (1957), S. 197.
28. PFEIFFER, E., Anleitung für die Kompostfabrikation aus städtischen und industriellen Abfällen. Gustav Fischer Verlag 1957.
29. Sammlung, Aufbereitung und Verwertung von Siedlungsabfällen. Taschenbuch der Arbeitsgemeinschaft für kommunale Abfallentschafft (AkA), Baden-Baden 1960.

Über die Wirkung der neuzeitlichen Kontaktinsektizide auf die Tiere des Süßwassers

Von

D. LÜDEMANN und H. NEUMANN

(Mit 2 Abbildungen im Text)

In der vorliegenden Arbeit sind die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt, die von den Verfassern im Rahmen eines Sonderauftrages des Bundesgesundheitsamtes durchgeführt wurden. Das Thema des Sonderauftrages lautete: Der Einfluß neuzeitlicher Kontaktinsektizide auf die Biozönosen der Gewässer. Es wurde gestellt, da der Verbrauch von chemischen Schädlingsbekämpfungsmitteln im Pflanzenschutz ständig zunimmt und die Gefahr einer Verunreinigung der Gewässer durch diese Stoffe größer ist denn je. Besonders bei großangelegten forstwirtschaftlichen Bekämpfungsmaßnahmen können derartige Stoffe leicht in Teiche, Bäche, Seen und Flüsse gelangen und die dort lebenden Organismen gefährden. Nicht unerwähnt bleiben sollen auch die wasserhygienischen Fragen, die der Großeinsatz von Pflanzenschutzmitteln aufwirft. Insbesondere sei hierbei an die vielen Talsperren gedacht, denen Trinkwasser entnommen werden muß und in deren Einzugsgebiet zum Schutze der Pflanzenkulturen häufig große Mengen von Insektiziden eingesetzt werden.

Im in- und ausländischen Schrifttum verstreut finden sich bereits zahlreiche Arbeiten, in denen über die Wirkung von Insektiziden auf Süßwasserorganismen berichtet wird. Zusammenstellungen dieser Literatur bringen beispielsweise MEINCK und STOUFF (1956), STEINER und GRUCH (1959) und LIEBMANN (1960). Wenn wir es trotzdem gewagt haben, dieses Thema in Angriff zu nehmen, so deshalb, weil wir bei unseren Literaturstudien feststellen konnten, daß breit angelegte und methodisch einheitlich durchgeführte Untersuchungen auf diesem Gebiete bisher noch nicht unternommen wurden. Für die Zwecke der angewandten Hydrobiologie kam es uns zunächst auf die Klärung der folgenden Fragen an:

1. Bei welchen Konzentrationen wirken die einzelnen Kontaktinsektizide auf die Tiere des Süßwassers giftig?
2. Können die im Süßwasser gelösten Insektizide mit Hilfe einfacher bio- logischer Verfahren nachgewiesen werden?
3. Wie lange behalten die im Vorfluterwasser gelösten Insektizide ihre volle Wirksamkeit?

Der Schwerpunkt unserer Bemühungen lag vor allem bei der ersten Frage. In zahlreichen, sorgfältig durchgeführten Versuchen stellten wir die akute

Toxizität der in Deutschland gebräuchlichen Kontaktinsektizide gegenüber den fischereiwirtschaftlich bedeutsamen Süßwassertieren fest. Später beschäftigten wir uns dann damit, eine einfache Methode zum Nachweis von Insektiziden im Süßwasser zu entwickeln. Anschließend stellten wir mit Hilfe dieses Verfahrens Versuche an über die Dauer der toxischen Wirksamkeit von im Vorfluterwasser gelösten Insektiziden.

Wir untersuchten alle Kontaktinsektizide, bei deren Anwendung die Möglichkeit einer Verunreinigung der Gewässer besteht. Es sind dies die insektiziden „chlorierten Kohlenwasserstoffe“: DDT, Lindan, Toxaphen, Chlordan, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, Endrin und Thiodan; sowie die „phosphorhaltigen, organischen Insektizide“: Parathion (= E 605), Chlorthion, Diazinon, Malathion, Systox, Metasystox und Dipterex. Unter diesen Stoffen nehmen DDT, Lindan, Parathion, Thiodan, Endrin und Toxaphen eine besondere Stellung ein, da sie die weiteste Verbreitung gefunden haben und bei ihnen daher die Gefahr der Gewässerverunreinigung besonders groß ist. — Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu kommen, arbeiteten wir nur mit den reinen Wirkstoffen. Handelspräparate wurden von uns nicht geprüft. Bei der Vielzahl dieser Produkte wären die Untersuchungen zwangsläufig ins Uferlose gegangen und praktisch nicht durchführbar gewesen. Gegen die Verwendung von Handelspräparaten sprach auch, daß bei ihnen die Giftigkeit der insektiziden Wirkstoffe mehr oder weniger von ihrer Zubereitungsform, der sogenannten Formulierung, abhängig ist. Die Beistoffe der handelsüblichen Schädlingsbekämpfungsmittel können die Toxizität der Wirkstoffe auch gegenüber Wasserorganismen erheblich beeinflussen. Besonders die Emulgatoren wären hier zu nennen. Wie wir durch vorbereitende Versuche feststellen konnten, können sie sogar für sich allein schon recht giftig wirken. Bei der Durchführung unserer Versuchsreihen verzichteten wir daher auch darauf, die Wirkstoffe mit Hilfe von Emulgatoren anzusetzen. Wir gingen in allen Fällen nur von den alkoholischen bzw. acetonigen Stammlösungen der Insektizidwirkstoffe aus. Durch die Verwendung der reinen Wirkstoffe war es uns möglich, die Giftigkeit der einzelnen Substanzen genau festzustellen und vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Allerdings lassen sich die von uns ermittelten Toxizitätswerte nicht unmittelbar auf die entsprechenden Handelspräparate übertragen. Diese enthalten die betreffenden Wirkstoffe oft nur in relativ geringer Menge, und ihre Giftigkeit wird, wie schon erwähnt, durch die Beistoffe erheblich beeinflußt. Um eine Umrechnung vornehmen zu können, müßte man wenigstens die genaue qualitative und quantitative Zusammensetzung der jeweils in Frage kommenden Präparate kennen.

Bei der Wahl der zu untersuchenden Tierarten ließen wir uns sowohl von fischereiwirtschaftlichen wie auch von labortechnischen Gesichtspunkten leiten. Hauptobjekte unserer Untersuchungen waren einsömmerige Karpfen (K_1) und *Chironomus plumosus* (Zuckmücken)-Larven. Außerdem führten wir toxikologische Versuche mit erwachsenen Individuen von *Tubifex tubifex* (Schlammröhrenwurm), *Dreissena polymorpha* (Dreieckmuschel), *Cyclops strenuus* (Hüpferling), *Carinogammarus roeselii* (Flohkrebs), *Asellus aquaticus* (Wasserassel) und *Cambarus affinis* (Amerikanischer Flusskrebs) durch; sowie an Larven von *Corethra plumicornis* (Büschenmücke) und *Bufo bufo* (Erdkröte). Kürzlich testeten wir auch Regenbogenforellen und Hechte. Von den Hechten, Forellen und Karpfen konnten wir aus finanziellen und labortechnischen Gründen natürlich nur die jüngeren Tiere untersuchen. Wir verwendeten

für unsere Versuche 1500 einsömmerige Spiegelkarpfen (Durchschnittsgewicht 3,9 g) und je 400 einsömmerige Hechte und Regenbogenforellen (Durchschnittsgewichte 4,9 bzw. 22,3 g). Die Giftempfindlichkeit der älteren Tiere dürfte zwar etwas geringer sein, doch ist es durchaus nicht verkehrt, für Testzwecke die jeweils empfindlichsten Entwicklungsstadien der einzelnen Tierarten heranzuziehen.

Bei unseren Untersuchungen gingen wir methodisch stets in der gleichen Weise vor. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden alle Versuche unter möglichst einheitlichen Bedingungen durchgeführt. Die Temperatur (sie lag zwischen 18 und 20 °C), der pH-Wert, die Härte und der O₂-Gehalt der Versuchslösungen wurden möglichst konstant gehalten und regelmäßig kontrolliert. Die Versuchsdauer wurde zeitlich genau begrenzt. Sie betrug meist genau 24 Stunden. Eine Ausnahme machten wir nur mit den Karpfen, Tubificiden und Dreisernen. Bei den Karpfen dehnten wir die Versuchsdauer auf 48 Stunden und bei den giftunempfindlichen Tubificiden und Dreisernen sogar auf 96 Stunden aus. Die Versuche noch länger auszudehnen, wäre wenig sinnvoll gewesen, da es wenig wahrscheinlich ist, daß in offenen Gewässern die Tiere länger als 24 bis 48 Stunden einer für sie schädlichen Insektizidkonzentration ausgesetzt sein können. Nach Beendigung der Versuche kamen die Versuchstiere, sofern sie überlebt hatten, in reines Wasser und wurden noch einige Tage beobachtet. Parallel zu jeder Versuchsreihe liefen Kontrollversuche. Diese ergaben stets, daß weder die Lösungsmittel der Insektizide noch die sonstigen Versuchsbedingungen für sich allein einen Einfluß auf die Sterblichkeit der Testobjekte haben konnten.

Das Hauptziel unserer Untersuchungen war, die bei 24- bzw. 48-stündiger Versuchsdauer noch unwirksamen Konzentrationen, die schädigenden Konzentrationen und die letal wirkenden Konzentrationen der zu untersuchenden Kontaktinsektizide festzustellen. Wenn möglich, versuchten wir auch denjenigen Konzentrationsbereich festzulegen, in welchem innerhalb der vorgesehenen Versuchsdauer nur ein Teil der Testtiere abstarb, während andere normal überlebten. Diesen Konzentrationsbereich bezeichneten wir als den „Schwellenbereich“. Bei unseren beiden wichtigsten Untersuchungsobjekten, dem Karpfen und der Chironomidenlarve, bestimmten wir darüber hinaus auch die im Schwellenbereich liegende „mittlere letale Konzentration“, die sogenannte Letalkonzentration 50, kurz LC 50 genannt. Die LC 50 ist diejenige Giftkonzentration, bei welcher innerhalb einer bestimmten Zeit und gleichbleibenden Versuchsbedingungen 50 % der Versuchstiere sterben. Die Bestimmung der LC 50 nahmen wir unter Benutzung der Ergebnisse zahlreicher Versuchsreihen rechnerisch vor. Wir bedienten uns dazu eines statistischen Verfahrens, der sogenannten Probitanalyse. Bei den übrigen von uns untersuchten Tierarten haben wir auf eine Bestimmung der LC 50 verzichten müssen, da uns entweder die betreffenden Tierarten nicht in genügend hoher Individuenzahl zur Verfügung standen oder das Tiermaterial für eine derartige Prüfung nicht geeignet war. Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, daß der Begriff der LC 50 nicht gleichgesetzt werden sollte mit dem der LD 50, d. h. der Dosis, bei welcher 50 % der Versuchstiere sterben. Es bestehen hier wesentliche Unterschiede, die leider nicht immer beachtet werden. Bei der Bestimmung der LD 50, wie sie beispielsweise in der pharmakologischen Praxis ausgeübt wird, sind die durch Injektion oder Verfütterung in den Körper des Tieres gelangten Giftmengen genau bekannt. Bei der Bestimmung der LC 50 bleiben dagegen die von dem

Versuchstier aufgenommenen Giftmengen unbekannt, da die Tiere ja während der gesamten Versuchsdauer die Gifte aus der Versuchslösung resorbieren können. Die LC 50 ist also nicht nur von Art, Alter und Gewicht der Versuchstiere abhängig, sondern auch von der Versuchsdauer. Außerdem noch von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Versuchslösung, vor allem von der Temperatur und dem O₂-Gehalt.

Die wichtigsten Ergebnisse der von uns durchgeführten Toxizitätsteste sind in Abbildung 1 zusammengestellt. Sie enthält einerseits die niedrigsten von uns festgestellten schädigenden Konzentrationen, die sogenannten „Schwellenwerte“, und andererseits die „unbedingt letalen Konzentrationen“ (bei *Chironomus* und dem Karpfen auch noch die LC 50-Werte). Schon ein kurzer Blick auf Abbildung 1 zeigt, daß sich die von uns untersuchten Tierarten in ihrer Empfindlichkeit gegenüber den einzelnen Kontaktinsektiziden erheblich voneinander unterscheiden. Doch lassen sich auch an manchen Stellen gewisse Gemeinsamkeiten herauslesen. Als Beispiel hierfür sei zunächst über die Insektizidempfindlichkeit der einjährigen Karpfen, Regenbogenforellen und Hechte berichtet. Die Versuche ergaben, daß diese Tiere und in ähnlicher Weise auch die Erdkrötenlarven auf bestimmte Kontaktinsektizide sehr empfindlich reagierten. Bemerkenswerterweise handelte es sich dabei aber stets um insektizide „chlorierte Kohlenwasserstoffe“. Die Toxizitätswerte lagen für diese Stoffe fast ausnahmslos unter 1,0 bzw. 0,1 mg/l. Bei den insektiziden „organischen Phosphorverbindungen“ lagen sie dagegen meist höher, zum Teil weit über 1,0 mg/l. Eine Ausnahme machte bei den Regenbogenforellen und den Hechten nur das phosphorhaltige Insektizid Malathion, dessen Giftigkeit die der giftigsten insektiziden „chlorierten Kohlenwasserstoffe“ erreichte; bei den Krötenlarven in entsprechender Weise das Chlorthion und das Parathion. Sieht man von diesen Sonderfällen ab, so zeigen unsere übrigen Untersuchungsergebnisse

Tierart und Versuchsdauer	DDT mg/l	Lindan mg/l	Torapfen mg/l	Chlordan mg/l	Heptachlor mg/l	Aldrin mg/l	Dieldrin mg/l	Endrin mg/l	Thiodan mg/l	Parathion mg/l	Chlorthion mg/l	Diazazon mg/l	Malathion mg/l	Systox mg/l	Metrosystox mg/l	Diphenotex mg/l	
<i>Tubifex</i> 96 Std	100,0 >100,0	1,0 10,0	1,0 10,0	1,0 10,0	1,0 10,0	10,0 100,0	10,0 >10,0	1,0 10,0	>1,0 10,0	1,0 10,0	>1,0 10,0	1,0 100,0	1,0 100,0	1,0 100,0	1,0 100,0	1,0 100,0	
<i>Dreissena</i> 96 Std	>100,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	>1,00,0	>1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	1,00,0	
<i>Cyclops</i> 24 Std	1,0 >1,0	1,0 >1,0	1,0 >1,0	1,0 >1,0	1,0 >1,0	1,0 >1,0	0,1 >1,0	0,1 >1,0	1,0 >1,0	1,0 >1,0	0,5 >1,0	0,5 >1,0	5,0 1,0	5,0 1,0	8,0 8,0	0,5 1,0	
<i>Carinogammarus</i> 24 Std	0,001 0,01	0,001 0,1	0,001 1,0	0,001 0,5	0,005 1,0	0,001 0,15	0,001 0,005	0,001 0,1	0,001 0,1	0,001 0,1	0,005 0,1	0,001 0,1	0,001 0,05	0,001 1,0	>0,01 0,2	0,01 1,0	
<i>Asellus</i> 24 Std	0,005 0,1	0,005 0,1	0,005 0,1	0,005 0,1	0,003 0,05	0,001 0,05	0,001 0,01	0,005 0,01	0,001 0,01	0,001 0,05	0,005 0,05	0,001 0,1	0,005 1,0	0,05 2,0	0,2 1,0	0,6 0,5	
<i>Cambarus</i> 24 Std	0,025 0,1	0,02 2,0	0,05 3,0	0,05 4,0	0,02 4,0	0,01 2,0	0,01 1,0	0,01 1,0	0,01 1,0	0,05 0,2	0,02 0,1	0,05 2,0	0,05 200	0,50 10,0	1,0 >10,0	1,0 15,0	
<i>Corethra</i> (Larven) 24 Std	0,01 0,05	0,1 0,3	0,1 0,2	0,1 0,15	0,01 0,6	0,01 0,3	0,001 0,1	0,001 0,2	>0,01 0,2	0,01 0,2	0,5 1,0	0,5 1,0	0,1 1,0	1,0 >2,0	1,0 >2,0	1,0 >2,0	
<i>Chironomus</i> (Larven) 24 Std	0,01 0,02	>0,01 0,06	0,1 0,31	>0,005 0,07	0,1 0,15	0,1 0,25	0,1 0,5	0,1 0,17	0,001 0,011	0,001 0,011	0,001 0,014	0,005 0,039	0,005 0,11	>0,005 0,015	>0,005 0,017	<1,0 1,0	
<i>Karpfen (K1)</i> 48 Std	0,05 0,057	0,2 0,28	0,05 0,056	0,4 1,16	0,1 0,38	0,1 0,65	0,04 0,067	0,003 0,004	0,003 0,011	0,006 0,02	0,006 0,02	3,0 3,5	3,0 4,1	5,0 5,2	15,0 29,4	75 15,2	1000 2000
<i>Regenbogenforelle</i> (Sez. 24 Std)	0,05 0,2	0,1 0,3	0,05 0,2	0,6 1,0	0,4 0,6	0,15 0,2	0,01 0,008	0,004 0,001	0,008 0,01	0,008 0,02	0,8 2,0	>0,25 0,5	0,4 0,5	0,01 0,1	1,0 4,0	5,0 7,5	0,8 1,0
<i>Hecht</i> (Sez. 24 Std)	0,005 0,05	0,001 0,2	0,01 0,1	>0,005 0,05	<0,01 0,04	0,005 0,2	0,005 0,05	0,0002 0,001	0,0002 0,005	0,001 0,30	>1,0 0,4	0,08 2,0	0,5 2,0	>0,01 <1,0	0,1 4,0	>0,5 4,0	
<i>Erdkröte</i> (Larven) 48 Std	0,1 0,15	0,3 0,4	0,05 0,08	0,1 2,0	0,3 1,0	0,15 0,25	0,04 0,06	0,004 0,006	0,004 0,015	0,001 0,4	0,01 0,01	0,01 2,0	1,0 3,0	1,0 2,0	100 400	10,0 40,0	

Abb. 1. Zusammenstellung der „Schwellenwerte“ und der „unbedingt letalen Konzentrationen“.

doch sehr deutlich, daß die insektiziden „chlorierten Kohlenwasserstoffe“ für die Karpfen, Regenbogenforellen, Hechte und Erdkrötenlarven wesentlich giftiger sind als die „organischen Phosphorverbindungen“. Als besonders giftig erwiesen sich Endrin, Thiodan, Toxaphen, DDT und Dieldrin. Die Toxizitätswerte lagen für einige dieser Stoffe weit unter 0,01 mg/l. Etwas weniger giftig wirkten Aldrin, Lindan, Chlordan und Heptachlor. Bei den insektiziden „organischen Phosphorverbindungen“ sei vor allem auf die relativ geringe Giftigkeit von Parathion, Systox, Metasystox und Dipterex hingewiesen. Es scheint zwischen der Wasserlöslichkeit der Insektizide und ihrer Toxizität gegenüber den Fischen ein umgekehrt proportionales Verhältnis zu bestehen. Auch in den durch sie verursachten Vergiftungsbildern unterschieden sich die Angehörigen der beiden Wirkstoffgruppen voneinander. Für die Vergiftungen mit insektiziden „chlorierten Kohlenwasserstoffen“ war die starke, langandauernde Unruhe der Versuchstiere typisch. Die Atemfrequenz war sehr stark erhöht. Tiere, die bereits deutlich geschädigt waren, also etwa die Seitenlage eingenommen hatten, konnten sich durch Umsetzen in sauberes Wasser nur noch selten erholen. Bei den insektiziden „organischen Phosphorverbindungen“ dagegen erholteten sich selbst schwer geschädigte Tiere meist innerhalb weniger Stunden, wenn man sie in Frischwasser überführte. Der Vergiftungsverlauf war bei diesen Stoffen durch eine zunehmende Betäubung der Versuchstiere gekennzeichnet. Nach einem kurzen Erregungsstadium begannen die Tiere zu taumeln und fielen wenig später auf die Seite. Ihre Atemfrequenz verringerte sich erheblich. Die Versuchsfische trieben schließlich mit weit aufgerissenen Mäulern nahezu regungslos in der Versuchslösung umher, und erst nach langer Zeit trat unmerklich der Tod ein. Es ist also durchaus möglich, schon an Hand des Vergiftungsbildes die Gruppenzugehörigkeit eines Kontaktinsektizides zu erkennen. Dies gilt für den Karpfen, die Regenbogenforelle und mit Einschränkung auch für die Krötenlarven. Die einsömmerigen Hechte dagegen ließen diese Unterschiede nicht so klar erkennen, obwohl gerade sie besonders insektizidempfindlich waren. Die Hechte gehören nach unseren Erfahrungen neben den Regenbogenforellen zu den giftempfindlichsten Süßwassertieren. Sie waren viel weniger widerstandsfähig als die Karpfen und Krötenlarven (siehe Abb. 1).

Wirkten bei den Fischen die „chlorierten Kohlenwasserstoffe“ erheblich toxischer als die „phosphorhaltigen Insektizide“, so konnten wir bei den von uns untersuchten Wirbellosen einen derartigen deutlichen Unterschied nicht feststellen. Als weitgehend insektizidunempfindlich erwiesen sich *Tubifex* und *Dreissena* (siehe Abb. 1). Insektizidkonzentrationen von 0,1 mg/l waren auch bei mehrtägiger Versuchsdauer für diese Tiere stets unschädlich. Bei einer Konzentration von 1,0 mg/l waren nur Lindan, Toxaphen und Endrin für die Tubificiden deutlich giftig. Die übrigen Insektizide wirkten erst bei 10 bzw. 100 mg/l schädigend. Gering war auch die Insektizidempfindlichkeit von *Cyclops*. Bei 0,1 mg/l wirkte nur Endrin giftig. Die meisten übrigen Wirkstoffe wurden in Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 mg/l wirksam. Eine sehr hohe Empfindlichkeit zeigten dagegen *Carinogammarus* und *Asellus*. Diese Tiere könnten daher durchaus — ähnlich wie *Daphnia* — als Testorganismen verwendet werden. Der „Schwellenwert“ lag für viele Insektizide schon bei 0,001 bzw. 0,005 mg/l. Stark giftig wirkten DDT, Lindan, Endrin, Thiodan. Relativ wenig giftig waren Systox, Metasystox und Dipterex. Eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Insektiziden zeigten erstaunlicherweise auch die roten

Chironomidenlarven. Besonders giftig wirkten Chlordan, Endrin, Malathion, DDT, Parathion und Dipterex. Die „LC 50-Werte“ dieser Stoffe lagen zwischen 0,01 und 0,05 mg/l. „Chlorierte Kohlenwasserstoffe“ und „Phosphorsäureester“ unterschieden sich also nicht wesentlich in ihrer Toxizität. Die *Chironomus*-Larve muß neben *Carinogammarus*, *Daphnia*, *Asellus* und den Culicidenlarven zu den insektizidempfindlichsten wirbellosen Süßwassertieren gerechnet werden. Etwas weniger empfindlich reagierten dagegen *Corethra*-Larven und erwachsene Individuen von *Cambarus*. Bei einer Konzentration von 0,1 mg/l wirkten alle „chlorierten Kohlenwasserstoffe“ und Parathion auf *Corethra* stark giftig. Bei der gleichen Konzentration wurde *Cambarus* vor allem durch DDT, Endrin—Parathion, Chlorthion und Diazinon geschädigt. Systox, Metasystox und Dipterex wirkten nur wenig giftig.

Von unmittelbarem praktischem Interesse ist die Frage, welche Kontaktgifte für die Tierwelt des Süßwassers als besonders verderbenbringend anzusehen sind. Um diese Frage besonders augenfällig zu beantworten, haben wir in Abbildung 2 die Wirkung der Kontaktinsektizide bei einer Konzentration von 0,1 mg/l zusammengestellt. Es sei betont, daß diese Konzentrationsstufe durchaus nicht willkürlich ausgewählt wurde. Maßgebend waren hierfür vielmehr zwei Gesichtspunkte: Zunächst mußte es eine Insektizidkonzentration sein, die gegebenenfalls auch in freien Gewässern als Folge von Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen erreicht werden kann. Außerdem sollte es eine Konzentrationsstufe sein, bei welcher die unterschiedlichen Toxizitäten der Insektizide besonders deutlich zum Ausdruck kommen. Schon eine kurze Betrachtung von Abbildung 2 zeigt, daß einige Kontaktinsektizide bei 0,1 mg/l eine sehr große Wirkungsbreite besitzen. Es sind dies vor allem die „chlorierten Kohlen-

Tierart und Versuchsdauer	DDT	Lindan	Toxaphen	Chlordan	Heptachlor	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Thiodan	Parathion	Chlorthion	Diazinon	Malathion	Systox	Metasystox	Dipterex
<i>Tubifex</i> 96 Std	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Dreissena</i> 96 Std	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Cyclops</i> 24 Std	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Carinogammarus</i> 24 Std	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Asellus</i> 24 Std	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
<i>Cambarus</i> 24 Std	+	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
<i>Corethra</i> (Larven) 24 Std	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	—	—	—	—
<i>Chironomus</i> (Larven) 24 Std	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
<i>Karpfen</i> (KD) 48 Std	+	—	+	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Regenbogenforelle</i> (Setzlinge) 24 Std	±	±	±	—	—	±	+	+	+	—	—	+	—	—	—	—
<i>Hecht</i> (Setzlinge) 24 Std	+	±	+	+	±	±	+	+	+	—	±	—	±	±	±	—
<i>Erdkröte</i> (Larven) 48 Std	±	—	+	±	—	—	+	+	—	+	—	—	—	—	—	—

Abb. 2. Die toxische Wirksamkeit der Kontaktinsektizide bei einer Konzentration von 0,1 mg/l.

Zeichen: + = alle Versuchstiere wurden abgetötet bzw. schwer geschädigt; ± = die Versuchstiere wurden zum Teil abgetötet bzw. geschädigt; — = keine Schadwirkung.

wasserstoffe“: Endrin, Thiodan, DDT, Dieldrin, Toxaphen und Aldrin. Schon in sehr niedrigen Konzentrationen schädigten sie die meisten der von uns untersuchten Süßwasserorganismen, vor allem die Fische. Parathion, Chlorthion, Diazinon und Malathion wirkten dagegen hauptsächlich auf die Fischnährtiere giftig. Am wenigsten schädlich waren Systox, Metasystox und Dipterek. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die meisten insektiziden „chlorierten Kohlenwasserstoffe“ sind für Fische und Fischnährtiere gleichermaßen giftig. Diese Gifte sollten daher in der Nähe offener Gewässer nicht verwendet werden. Die insektiziden „organischen Phosphorverbindungen“ dagegen sind zwar für die Fische etwas weniger toxisch, doch können die Fischnährtiere, soweit sie zu den Arthropoden gehören, durch diese Stoffe erheblich geschädigt werden. Die Fischbevölkerung eines Gewässers könnte in diesem Falle schon allein durch den Entzug ihrer Nahrungsgrundlage in Mitleidenschaft gezogen werden. Auch die Anwendung von Parathion, Chlorthion, Diazinon und Malathion sollte daher unter gewissenhafter Beachtung der üblichen Vorsichtmaßregeln erfolgen. Als weniger gefährlich für die Tierwelt des Süßwassers sind Systox, Metasystox und Dipterek anzusehen.

Für die Beurteilung der Schädlichkeit eines Insektizides reicht unseres Erachtens die bloße Kenntnis der Toxizitätswerte nicht aus. Es muß auch bekannt sein, wie lange die im Vorfluter gelösten Giftstoffe ihre Wirksamkeit behalten. Mit einigen der wichtigsten Insektizide, es waren dies DDT, Lindan, Toxaphen und Parathion, haben wir daher entsprechende Versuche angestellt. Hierzu wurden genau abgewogene Mengen der genannten Kontaktinsektizide in je 8 Liter Wasser aus der Havel aufgelöst. In dieser Art stellten wir uns vier Versuchsreihen nebst den zugehörigen Kontrollen her. Der Wirkstoffgehalt betrug in jeder Versuchslösung 10 mg pro Liter. Die Insektizidlösungen der beiden ersten Versuchsreihen wurden dauernd belüftet. Sie unterschieden sich aber insofern, als die Versuchslösungen der Reihe 1 mit reinem schwarzem Havel schlamm versetzt worden waren, während Reihe 2 keinen Schlammzusatz enthielt. — Die Versuchsreihen 3 und 4 wurden nicht belüftet. Reihe 3 wurde wiederum mit Schlamm angesetzt, Reihe 4 ohne Schlamm. Die Versuchsdauer betrug drei bis vier Monate. In regelmäßigen Abständen testeten wir in dieser Zeit den Giftigkeitsgrad der einzelnen Versuchslösungen. Als Testobjekte verwendeten wir Nauplien von *Artemia salina* L. und erwachsene Guppys. Die Brauchbarkeit der Nauplien des Salinenkrebschens *Artemia salina* zu Testzwecken hatten wir vorher im Zuge einer kleineren Untersuchung erprobt. Die Verwendung der *Artemia*-Nauplien bietet den Vorteil, daß diese Testobjekte das ganze Jahr hindurch jederzeit in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Man braucht nur die im Handel erhältlichen getrockneten Artemieneier in Salzwasser zu bringen und verfügt schon nach 16 bis 20 Stunden über die frischgeschlüpften Nauplien. Die Empfindlichkeit der *Artemia*-Nauplien liegt gegenüber den meisten Insektiziden zwischen 0,1 und 1,0 mg/l. Sie ist also geringer als die der Daphnien. Bei der alleinigen Verwendung von *Daphnia* muß man aber dafür den Nachteil in Kauf nehmen, daß diese Tiere zu bestimmten Zeiten des Jahres nicht in ausreichender Anzahl zu erhalten sind.

Die ersten Testversuche wurden einige Stunden nach dem Ansetzen der vier Versuchsreihen unternommen. Sie zeigten, daß Verdünnungen der Versuchslösungen, die einem Wirkstoffgehalt von 1,0 bzw. 0,1 mg/l entsprachen, auf die *Artemia*-Nauplien und Guppys innerhalb von 24 Stunden stark giftig

oder tödlich wirkten. In der Folge wurden von uns diese beiden Verdünnungsstufen regelmäßig getestet. Nach einiger Zeit war bei bestimmten Versuchslösungen die Toxizität zurückgegangen oder gar vollkommen geschwunden, bei anderen hingegen blieb sie unvermindert stark erhalten. Die einzelnen Versuchsreihen unterschieden sich hierin deutlich voneinander. Bei den beiden Versuchsreihen, die mit einem Schlammzusatz versehen worden waren, konnten wir eine stetige Abnahme der Wirksamkeit der Insektizide feststellen. Bei der Versuchsreihe ohne Belüftung blieb die Giftigkeit allerdings länger bestehen als bei der Versuchsreihe mit Belüftung. Unter anaeroben Bedingungen wirkten die Versuchslösungen erst nach ungefähr 80 Tagen nicht mehr giftig. Unter aeroben Bedingungen, also bei der Versuchsreihe mit Schlammzusatz und Belüftung, verloren die beigegebenen Insektizide erheblich schneller ihre giftigen Eigenschaften. Lindan wurde nach 9, DDT und Parathion nach 16 und Toxaphen nach 22 Tagen unwirksam. Bei den beiden Versuchsreihen, die keinen Schlammzusatz erhalten hatten, blieb die Giftigkeit der Insektizide bis zur Beendigung der Versuche (nach 113 Tagen!) fast unvermindert stark erhalten. Zwischen der belüfteten und der unbelüfteten Reihe ließen sich keine nennenswerten Unterschiede feststellen.

Für die Praxis ergibt sich aus unseren Versuchen folgendes: Die von uns untersuchten vier Insektizide können im Süßwasser unter bestimmten Bedingungen unwirksam werden. Dieser Prozeß nimmt aber selbst im günstigsten Falle, also bei Bedingungen, die denen der Versuchsreihe mit Schlammzusatz und Belüftung entsprechen, noch relativ viel Zeit in Anspruch. Denn es muß berücksichtigt werden, daß im Laufe von zwei bis drei Wochen auch bei niedrigen Insektizidkonzentrationen schon viele Wasserorganismen geschädigt werden können. Es ist daher immer wieder zu empfehlen, den Einsatz von Kontaktinsektiziden in der Nähe von Gewässern möglichst zu vermeiden.

Schrifttum

- LÜDEMANN, D., und H. NEUMANN, Versuche über die akute toxische Wirkung neuzeitlicher Kontaktinsektizide auf einsömmerige Karpfen. *Z. f. angew. Zool.* 47, 1 (1960), 11—33.
- —, und — —, Versuche über die akute toxische Wirkung neuzeitlicher Kontaktinsektizide auf Süßwassertiere. 2. Beitrag. *Z. f. angew. Zool.* 47, 3 (1960), 303—321.
3. Beitrag (Chironomidenlarven). *Z. f. angew. Zool.* 47, 4 (1960).
4. Beitrag (Hechte und Regenbogenforellen). *Z. f. angew. Zool.* (im Druck).
- —, und — —, Studien über die Verwendung von *Artemia salina* L. als Testtier zum Nachweis von Kontaktinsektiziden. (Im Druck.)
- MEINCK, F., H. STOUFF und H. KOHLSCHÜTTER, Industrie-Abwässer. G. Fischer, Stuttgart, 3. Auflage (1960), 560 S.
- STEINER, P., und W. GRUCH, Zur Toxikologie der Insektizide. Literaturübersicht 1. Teil: Dien-Gruppe. Berlin 1959, 118 S.

Erfahrungen mit zehnjähriger Nagetierbekämpfung auf einem veterinär-medizinischen Institutsgelände

Von

K. BECKER

(Mit 5 Abbildungen im Text)

In den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg sind die Ansichten über die wirksamste Art der Ratten- und Mäusebekämpfung mehrfachem Wandel unterworfen gewesen. Als Mittel stehen zur Wahl, den Nagern den Zugang zu ihren Nahrungs- und Unterschlupfplätzen zu nehmen oder sie durch Anwendung von Giften und Fallen auszurotten. Praktische Erfahrungen haben gezeigt, daß die durch Giftauslegungen charakterisierten sogenannten allgemeinen Rattenbekämpfungen (2) keine Lösung des Problems sind, wenn nicht die Grundstücksbesitzer selbst auch dazu beitragen, daß sich auf dem unter ihrer Obhut befindlichen Anwesen keine Ratten erneut ansiedeln. Es mußte deshalb das Bestreben der beratenden Institutionen sein, dem Grundstücksbesitzer Mittel und Methoden an die Hand zu geben, mit denen er auf dem Wege der Selbsthilfe neuauftretenden Rattenbefall erfolgreich tilgen kann.

Die nach 1945 vorgenommenen öffentlichen Rattenbekämpfungsaktionen haben bei unsachgemäßer Handhabung der Giftköder leider vielfach zu Haustiervergiftungen geführt. Um diese unliebsamen Nebenwirkungen zu vermeiden, wurde ein Ausweg darin gesehen, die Gifte in Rattenfutterkisten auszulegen (7). Im Prinzip sind Vorkehrungen dieser Art schon lange bekannt. Sie wurden aber als Dauereinrichtungen erst in den letzten Jahren wieder empfohlen, als nach Einführung der neuen Streugifte, zuerst des Alpha-Naphthylthioharnstoffs (ANTU), später der Antikoagulantien, die Voraussetzungen dafür gegeben waren, die Giftköder so herzustellen, daß sie lange wirksam bleiben und über Monate ihre Anziehungskraft auf Ratten behalten. Außerdem kann man die Köder mit diesen Giften so feinkörnig anrichten, daß sie nicht mehr verschleppt, sondern an Ort und Stelle gefressen werden müssen. Dadurch sind wiederum Vergiftungsgefahren für Haustiere praktisch ausgeschaltet und Kontrollen der Bekämpfungsmaßnahmen erleichtert.

Als zweite Möglichkeit, Ratten auch ohne Haustierverluste wirksam zu bekämpfen, wurde die Methode des Fallenfangens weiter ausgebaut. Es ist das Verdienst der Bayerischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in München gewesen, hierin eine große Initiative entfaltet zu haben (5, 6). Das Ergebnis war die Entwicklung neuer Fallentypen, welche über die alt-

bekannten Schlagbügelfallen hinaus mannigfachen Anforderungen genügen. Erwähnt seien nur die Sturzdeckel- und Zwangspäßfallen (Abb. 3 und 4), welche vielseitige Verwendungsmöglichkeiten haben.

Ist nun ein Grundstück durch Giftanwendung oder Fallen von Ratten und Mäusen befreit, so besteht doch immer die Gefahr der Neubesiedlung durch zugewanderte Individuen. Hiergegen helfen bautechnische Maßnahmen, die dazu dienen, den Nagern die Möglichkeit zum Anlegen von Nistplätzen zu nehmen oder ihnen den Zugang zum Futter zu verwehren. Eine Fülle geeigneter Vorschläge dieser Art stehen seit langem zur Verfügung (1, 4, 8). Leider haben sie bisher nur wenig Beachtung gefunden, obwohl durch technische Sicherungen Nager am wirksamsten ferngehalten werden können.

Es ist leicht einzusehen, daß die Anwendung der Fallenfang- und Giftkastenmethode für solche Anwesenbesitzer ihre Bedeutung haben, die Nutztiere in größerer Zahl halten, bieten doch gerade Tierhaltungen in der Regel auch die besten Lebens- und Unterschlupfmöglichkeiten für Ratten. Erfahrungen über eine langfristige Anwendung dieser Bekämpfungsmethoden sind bisher nur spärlich bekanntgeworden, so daß man bei einschlägigen Umfragen häufig recht gegenteilige Meinungen über ihre Wirksamkeit zu hören bekommt. Aus diesem Grunde dürfte der Bericht über eine mehr als zehnjährige Nagetierbekämpfung auf einem Institutsgelände, das den Charakter eines landwirtschaftlichen Betriebes hat, immer noch aktuell sein.

Ansang 1950 wurden wir von einem veterinär-medizinischen Institut in Berlin beauftragt, geeignete Vorschläge für eine wirksame Rattenbekämpfung zu machen. Nach vorausgegangenen schlechten Erfahrungen wurde zur Bedingung gestellt, nach Möglichkeit keine Giftköder zu verwenden. In den Jahren vorher war das Gelände im Rahmen der von der Gesundheitsbehörde angeordneten allgemeinen Rattenbekämpfungen auch behandelt worden; diese Maßnahmen hatten aber auf lange Sicht zu keiner fühlbaren Entlastung von der herrschenden Plage geführt, so daß nach anderen Bekämpfungsmöglichkeiten Ausschau gehalten werden mußte.

Das Versuchsgelände

Das Institut bedeckt eine Fläche von reichlich 4 ha. Sie ist von trapezförmiger Gestalt. Im W wird sie von einer hohen Mauer, im N, O und S von Straßenzügen begrenzt. Das Gelände selbst ist mit zahlreichen Stallungen bebaut, an die sich vielfach Tierausläufe anschließen. Außerdem sind noch Labor- und Verwaltungsgebäude vorhanden sowie Wohnhäuser für das Personal. Zwischen den Gebäuden befinden sich parkartig gestaltete Gartenanlagen. Der bauliche Zustand der festen Häuser und Baracken ließ anfangs in vieler Hinsicht sehr zu wünschen übrig, so daß Ratten und Mäuse praktisch in alle Gebäude eindringen konnten. Die Beheizung der festen Häuser erfolgt zentral vom Hauptgebäude aus; die dafür benötigten Rohrleitungen sind in unterirdischen Gängen verlegt.

Mit seinen vielen Unterschlupfmöglichkeiten und der überall reichlich vorhandenen Nahrung war das Gelände ein idealer Lebensraum für Ratten. Nach den anfangs zahlreich vorhandenen Fraß- und Kotspuren zu urteilen, mußten sie auch in großer Zahl dort anwesend sein. Zur Bekämpfung der Plage wurde vorgeschlagen, zunächst mit einer größeren Zahl von Schlagbügelfallen

fallen den größten Teil der Tiere abzufangen. Dabei mußten gleichzeitig die Schwerpunkte des Befalls kenntlich werden, wo anschließend entsprechende bauliche Vorkehrungen getroffen werden sollten, damit kein Neubefall eintritt. Wie sich später zeigte, wurden die dringendsten Maßnahmen des bautechnischen Rattenschutzes nur zögernd durchgeführt. Dies hatte allerdings den Vorteil, daß ihre späteren Auswirkungen gut überwacht werden konnten.

Eine weitere Voraussetzung für den Erfolg der vorgeschlagenen Maßnahmen ist die verständnisvolle Mitarbeit des gesamten Personals, besonders der Hof- und Stallarbeiter. Sie wurden deshalb angewiesen, jedes Auftreten von Ratten sofort zu melden, damit unverzüglich zweckdienliche Gegenmaßnahmen ergriffen werden könnten. — Die praktischen Bekämpfungsarbeiten wurden von Herrn Oberpräparator H. WEBER in gewissenhafter Weise durchgeführt.

Bekämpfung der Ratten

Von Mitte April 1950 bis Oktober 1953 wurden die Ratten fast ausschließlich mit Fallen gefangen. Nur gelegentlich wurde ein Hund zum Rattenfang hinzugezogen oder Gaspatronen zur Durchgasung von Bauten verwendet. Im Verlauf der Arbeiten stellte sich heraus, daß das Gelände ständig Zuzug aus der Umgebung erhält und deshalb nicht rattenfrei gehalten werden kann. Im Sommer 1953 zeigte sich außerdem, daß einige Rattenpärchen dem Fallengriff entgangen waren und sich unbemerkt einnisteten. Unter 60 Tieren, die bis zum Dezember 1953 gefangen wurden, befanden sich 35 Jungratten. Sie waren die Nachkommen von vier, höchstens fünf Pärchen gewesen. Um solche Vorkommnisse zukünftig auszuschalten, wurden im Herbst desselben Jahres 15 Giftfutterstellen so eingerichtet, daß sie keine Gefahr für die Verstüftiere darstellen. Ihre Zahl wurde später noch vergrößert.



Abb. 1. Anzahl der mit Fallen gefangenen und tot aufgefundenen Wanderratten und Haustratten von Mitte April 1950 bis Oktober 1960.

Der Erfolg der eingeleiteten Bekämpfungsmaßnahmen geht aus Abbildung 1 hervor. In ihr sind alle Ratten enthalten, die mit Fallen gefangen oder nach Einführung der Giftfutterkisten im Oktober 1953 tot aufgefunden wurden. Bis Juni 1951 wurden 286 Wanderratten erbeutet, und von da ab hielt sich der Befall gleichbleibend in niederen Grenzen. Ausnahmen machten nur

die Jahre 1952, 1953 und 1955. Der Grund für den Befallsanstieg im Jahre 1953 wurde oben schon erwähnt. Auch 1952 und 1955 befanden sich unter den registrierten Ratten einige Jungtiere, die offenbar auf dem Gelände geboren wurden. Sonst handelte es sich ausschließlich um geschlechtsreife Tiere, die von außerhalb zuwanderten, aber ehe sie sich festsetzen und fortpflanzen konnten, den Bekämpfungsmaßnahmen erlagen.

Eine Überraschung war der Fang einer Haustrate im November 1950. In der Folgezeit wurden noch weitere Haustratten gefangen, wobei der Schwerpunkt des Befalls in einem Stall lag. Von hier aus streuten die Tiere in die Häuser der unmittelbaren Nachbarschaft. Durch probeweise ausgelegte unvergiftete Köder und anschließend aufgestellte Fallen konnte nachgewiesen werden, daß u. a. als Verbindungswege die Heizungsgänge benutzt wurden. Ungeklärt blieb die Frage, auf welchem Wege die Haustratten auf das Gelände gekommen sind. Jedenfalls erfolgte kein Neubefall, nachdem die letzten Tiere dieser Art im Juni und Juli 1952 in die Fallen gingen.

Bekämpfung der Hausmäuse

Als nach einjährigen Bemühungen die Rattenplage weitgehend eingedämmt werden konnte, wurde an mehreren Stellen Klage über stärkeres Mäuseauftreten geführt. So wurde ab Mai 1951 auch mit der systematischen Bekämpfung dieses Schädlings begonnen. Alle mäuseverdächtigen Räume (z. B. Stroh- und Heuböden, Futterkammern u. dgl.) wurden mit Mäusefallen abgestellt. Es zeigte sich, daß durch die fast wöchentliche Ergänzung der Futtervorräte laufend neue Mäuse eingeschleppt werden. Deshalb stehen jetzt in den Stallungen und Wirtschaftsgebäuden ständig fangbereite Fallen, um den Zugang schnell unschädlich zu machen. Auf den Futterböden sind dafür feste Köderstellen eingerichtet worden, weil die Aufstellung von Fallen dort praktisch nicht durchführbar ist. Aber auch in den Gebäuden ohne Tierhaltung treten gelegentlich Hausmäuse auf. Als Einschlupf dienen ihnen hier Lücken im Mauerwerk, wo Rohrleitungen verlegt sind und die Durchbrüche nicht fest verputzt wurden.

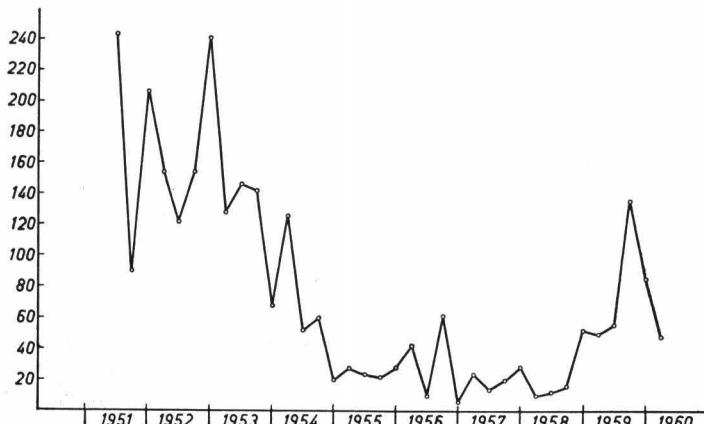


Abb. 2. Anzahl der gefangen Hausmäuse vom Mai 1951 bis März 1960.

Die Fangergebnisse zeigen eine relativ große Fluktuation (Abb. 2). Sie ist darauf zurückzuführen, daß sich Hausmäuse in isolierten Bereichen landwirtschaftlicher Betriebe oft unbemerkt schnell vermehren können und gewöhnlich erst dann als lästig empfunden werden, wenn ihre Zahl bereits erheblich angewachsen ist.

Zulauf

Seit 1951 wurde offenbar, daß der Rattenbefall auf dem Institutsgelände ständigen Zugang aus der Umgebung erhält. Abgesehen von einigen Jungtieren aus den Jahren 1952/53 und 1955 wurden nur geschlechtsreife Wanderratten in den Fallen gefangen oder in der Nähe der Giftköderstellen tot aufgefunden. Soweit es sich um Fallenfänge handelte, wurden die Tiere auch hauptsächlich außerhalb der Gebäude gefangen. Sie kamen also gar nicht so weit, sich in den Ställen oder Häusern fest anzusiedeln. Außer der Größe der Tiere sprach auch ihre wechselnde Häufigkeit im Auftreten für Zuwanderung, denn in der kalten Jahreszeit traten sie regelmäßig weniger häufig in Erscheinung als in den Sommer- und Herbstmonaten. Es war deshalb die Frage zu klären, aus welcher Richtung die Zuwanderung der Tiere erfolgte.

Ende November 1951 gelang eine Direktbeobachtung. Etwa auf der Mitte der das Institut im Osten begrenzenden Straßenseite wurden auf das Gelände zuführende Rattenspuren im Schnee beobachtet, die sich bis unter die Veranda eines jenseits der Straße liegenden Wohnhauses zurückverfolgen ließen. In dort aufgestellten Fallen wurden anschließend neun große Ratten gefangen.

Wie aus den Fangzahlen und Fangorten der später erbeuteten Ratten hervorging, konnte aber die Hauptmasse der Zuwanderer nicht aus östlicher Richtung das Institutsgelände erreichen. Sie traten nämlich hauptsächlich in seinem westlichen Teil längs der Abschlußmauer auf. Hier befindet sich ein Holz- und Kompostplatz, der eine gewisse Anziehungskraft auf die Tiere ausübt, wenngleich sie dort kaum etwas zu fressen finden. Trotzdem wurden gerade hier die meisten Freilandfänge gemacht. Die dort ständig stationierten Fripofallen und Köderstellen werden dementsprechend auch das ganze Jahr über aufgesucht. Da es unwahrscheinlich ist, daß die Tiere über die Mauer steigen, auch jenseits der im Nordwesten verlaufenden Straße keine Grundstücke liegen, die Rattenbefall aufweisen, konnte der Zuzug nur vom Süden her über die Straße erfolgen. Nachforschungen in einer dort gelegenen physikalisch-technischen Versuchsanstalt ergaben dann, daß der Herd tatsächlich in ihren weitläufigen Anlagen zu suchen ist. Dort mit wenig Nachdruck durchgeführte Fänge ergaben über die Jahre verteilt folgende Fangzahlen: 1951 — 9; 1952 — 26; 1953 — 27; 1954 — 24; 1955 — 25; 1956 — 10; 1957 — 10; 1958 — 36; 1959 — 39. Es waren dies Wanderratten aller Altersstufen. Die zwischen den beiden Instituten gelegene Straße ist mit ihren Gehsteigen 26 m breit und sehr verkehrsreich. Laufspuren waren deshalb bei Schneelage nicht anzutreffen; trotzdem besteht nach Lage der Gesamtsituation kein Zweifel, daß die in dem Veterinärinstitut gefangenen erwachsenen Wanderratten über die Straße zuwandern. Dies ist um so überraschender, als nach allgemeinen Erfahrungen Ratten nur selten offene und noch dazu abends beleuchtete Straßen überqueren (3). Es gibt aber Ausnahmen von dieser Regel. Als Beweis kann gelten, daß im Laufe der Jahre zweimal überfahrene ausgewachsene Wanderratten mitten auf der Straße tot angetroffen wurden.

Eine weitere Quelle der Zuwanderung stellt die Kanalisation dar. Ein Nachweis dafür wurde in zwei Fällen geführt. Im Mai 1952 wurde festgestellt, daß die in einem Stall gefangenen Ratten durch ein offenes Abflußrohr in das Haus gelangten. Nachdem das Rohr verschlossen wurde, erfolgte kein Neubefall.

Interessanter ist das zweite Beispiel. Im Herbst 1957 wurde beim Laubharken im Grüngürtel an der Ostseite des Geländes ein Erdbau mit vier Löchern freigelegt. Die Ausgänge wurden sofort mit Zwangspäßfallen besetzt. In der Zeit vom 27. September bis 30. November fingen sich darin fünf Wanderratten im Gewicht zwischen 175 und 320 g, die mit Ausnahme des Tieres vom 27. September alle den Bau verlassen wollten. Da sich in der Folgezeit keine weiteren Tiere fingen, wurden die Gänge eingeebnet, bis am 26. April 1958 zwei frische Ausgänge zu sehen waren. Erdauswürfe waren wieder nicht vorhanden. Bei anhaltenden Regenfällen gab das Erdreich auf einer Fläche von etwa 3 qm an einzelnen Stellen nach, so daß sich Vertiefungen bildeten. In die Eingänge zu dem Erdbau wurden abermals Zwangspäßfallen gestellt, in denen sich am 29. April und 25. Mai je eine Wanderratte beim Verlassen, am 30. Mai eine beim Versuch, in den Erdbau einzudringen, gefangen wurden. Am 25. Juni wurde wieder eine Ratte beim Verlassen des Erdbaus gefangen. Dann trat Ruhe ein, bis sich im November 1958 erneut eine Ratte beim Austritt aus dem Erdbau fing. Dasselbe wiederholte sich schließlich am 15. April und 31. Mai sowie am 20. August 1959.

Aus noch vorhandenen Plänen des Instituts ist nicht ersichtlich, daß direkt unter dieser Stelle Kanalröhren liegen. Es besteht aber die Möglichkeit, daß hier eine Rohrabbzweigung blind endet, die zu einer ehemaligen, heute verschütteten Sickergrube zur Ableitung von Regenwasser führte.

Erfahrungen mit verschiedenen Fallentypen

Im ersten Jahr standen für die Bekämpfung der Ratten nur 20 Schlagbügelfallen der bekannten Art und zwei Fripofallen zur Verfügung. Es zeigte sich bald, daß beide Typen durchaus fangsicher sind. Mit den Schlagbügelfallen wurden aber meist nur jugendliche Ratten bis zu einem Gewicht von etwa 150 g gefangen. Ältere Ratten entgehen diesen Fallen oft. Gelegentlich werden sie dann bei der Kontrolle nur mit einem Büschel Haare oder mit Blutspuren behaftet, zugeschlagen angetroffen. Ratten, welche in dieser Weise schlechte Erfahrungen gemacht haben, meiden in Zukunft solche Fallen. Als nachteilig hat sich weiter herausgestellt, daß Schlagbügelfallen keine lange Lebensdauer haben. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sie im Freien verwendet werden. Werden die Fallen in Stallgassen aufgestellt, gehen sie auch leicht mit Futter-, Stroh- und Dungtransporten verloren. Die Pflege von Schlagbügelfallen erfordert nicht nur viel Zeit, sie müssen auch oft ergänzt werden.

Als wesentlich vorteilhafter haben sich für die Verhältnisse in landwirtschaftlichen Betrieben Sturzdeckelfallen erwiesen (Abb. 3). Sie sind nicht so klein, daß sie bei normaler Bewirtschaftung leicht übersehen werden könnten, und gehen deshalb auch nicht so leicht verloren. Sie stellen keine besonderen Anforderungen an ihre Wartung und sind trotzdem außerordentlich fangsicher. Alte Ratten, die sich in Schlagbügelfallen nur schwer fangen lassen, werden mit ihrer Hilfe sicher erreicht. Nicht selten befinden sich mehrere zu gleicher

Zeit in ihnen. Es wurde deshalb im Laufe der Zeit in jedem Stallgebäude mindestens eine solche Falle aufgestellt, womit ein großer Teil der zulaufen den Ratten sofort abgefangen werden konnte.

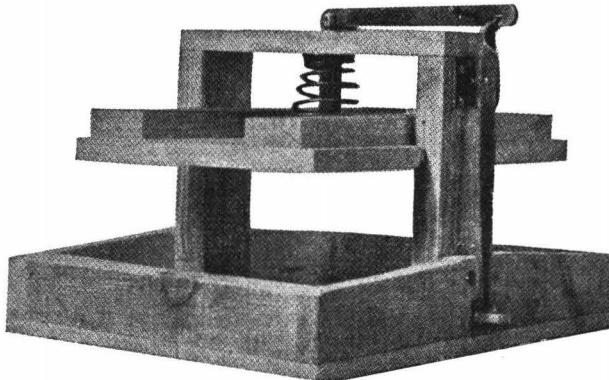


Abb. 3. Sturzdeckelfalle (Fripofalle) zum Fang von Ratten, gespannt.

Zum Vergleich wurden zeitweilig auch Durchlauffallen vom Typ der bekannten Kaninchenfalle verwendet. Wenn diese so groß gehalten sind, daß sie auch von älteren Ratten gern betreten werden, sind sie schon unhandlich, in ihrer Herstellung recht teuer und doch nicht so fangsicher wie die Sturzdeckelfallen. Überdies haben Kastenfallen den unangenehmen Nachteil, daß die gefangenen Ratten anschließend noch getötet werden müssen, was nicht jedermann's Sache ist.

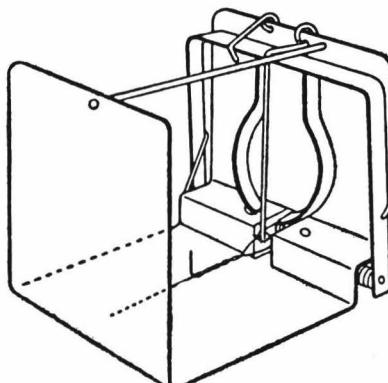


Abb. 4. Zwangspäßfalle nach RÖTH zum Fang von Ratten, gespannt und gesichert.

Bei besonderen Gelegenheiten haben sich Zwangspäßfallen (Abb. 4) hervorragend bewährt. Überall dort, wo Ratten durch enge Löcher schlüpfen müssen oder auf schmalen Pfaden wechseln, auf denen es kein Ausweichen gibt, lassen sich diese Fallen leicht anbringen. Sie fangen dann auch ohne Köder sehr zuverlässig. Das geschilderte Beispiel von dem Erdbau im Grüngürtel des Instituts mag hierfür zur Illustrierung dienen.

Zur Bekämpfung der Mäuse wurden die ihrer Größe angepaßten Schlagbügelfallen und korbähnliche Reusenfallen (Abb. 5) verwendet. Beide Fallen-

typen haben sich in der Praxis gut bewährt. Allerdings muß auch hier betont werden, daß die Schlagfallen ihrer Kleinheit wegen außerordentlich schnell verlorengehen und deshalb oft ersetzt werden müssen. Korbfallen unterliegen diesem Schicksal weniger leicht, bieten jedoch den Nachteil, daß die gefangenen Mäuse abgetötet werden müssen. Dies kann aber durch Untertauchen in einem Wassereimer schnell erreicht werden.

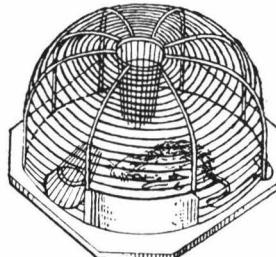


Abb. 5. Korbfallen zum Fang von Hausmäusen.

Ist der Raum, in dem sich die Mäuse aufhalten, durch Vorratsstapel, Regale o. a. stark verbaut, so kann sich die restlose Bekämpfung eines Mäusebefalls oft lange Zeit hinziehen. Da die Fallen meist nur an den begehbarer Außenfronten aufgestellt werden können, kommen die weiter abseits oder in der Tiefe der Vorräte lebenden Mäuse mit ihnen nur selten in Berührung. Als Beispiel hierfür soll das Fangergebnis in einem Hühnerauslauf von 17 qm Größe herangezogen werden. In ihm waren aus Platzmangel Kaninchenställe aufgestellt, zu deren Schutz gegen Witterungseinflüsse eine Wand aus Torfmullballen diente. Es fingen sich am:

21. August 1959	10 Hausmäuse	27. August 1959	2 Hausmäuse
22. August 1959	9 Hausmäuse	28. August 1959	—
23. August 1959	9 Hausmäuse	29. August 1959	—
24. August 1959	5 Hausmäuse	30. August 1959	1 Hausmaus
25. August 1959	5 Hausmäuse	31. August 1959	1 Hausmaus
26. August 1959	2 Hausmäuse		
		zusammen	44 Hausmäuse

Weiter wurden gefangen im:

September 1959	21 Hausmäuse	Januar 1960	1 Hausmaus
Oktober 1959	23 Hausmäuse	Februar 1960	1 Hausmaus
November 1959	10 Hausmäuse	März 1960	3 Hausmäuse
Dezember 1959	8 Hausmäuse		

Unter den gefangenen 44 Hausmäusen des August befanden sich nur fünf Elterntiere (drei Männchen, zwei Weibchen); alle übrigen waren wahrscheinlich ihre Nachkommen aus verschiedenen alten Würfen. Bis die letzte Maus gefangen wurde, vergingen immerhin acht Monate. Bei der geringen Ausdehnung des Raumes macht dieses Beispiel besonders deutlich, wie zeitraubend es sein kann, starken Hausmausbefall zu tilgen, wenn man nicht dem relativ kleinen Aktionsraum (9), den die Tiere einnehmen, durch einen entsprechend dichten Fallenbesatz Rechnung tragen kann, damit jede Maus möglichst schnell mit einer Falle in Kontakt kommt.

Giftfutterkisten

Als sich im Oktober 1953 herausstellte, daß einige zugelaufene Ratten dem Fallenring entgangen waren, hielten wir es nunmehr für notwendig, zusätzlich Giftfutterstellen einzurichten. Zunächst wurden 15 der üblichen Futterkisten so aufgestellt, daß sie keine Gefahr für die Versuchstiere darstellten. Sehr nachteilig war, daß gerade an den Stellen, die stark von Ratten belauft wurden, weder Fallen noch Giftfutterkisten aufgestellt werden konnten, ohne zerstört zu werden. Deswegen regten wir im November 1955 an, innerhalb der Tierausläufe (besonders bei den Schweinen) sowie auf den Böden über den Stallungen, wo Heu, Stroh und andere Futterarten gelagert werden, ummauerte Köderstellen einzurichten. Diesem Wunsch wurde nach und nach entsprochen, so daß sich bis April 1959 32 feststehende Köderstellen innerhalb und außerhalb der Gebäude auf dem Gelände verteilt befanden. Sie wurden mit einem Köder aus Weizenschrot beschickt, dem als Gift ein Cumarinpulver untermengt war. Je nach den vorhandenen Möglichkeiten wurden die Stellen in kürzeren oder längeren Abständen kontrolliert, wobei sie gesäubert und neu mit Futter beschickt wurden. Nach der fehlenden Futtermenge zu urteilen, sind manche dieser Stellen, besonders in den Tierausläufen, fleißig besucht worden. Sie müssen dementsprechend auch ihre Wirkung gehabt haben.

Um zu prüfen, ob das ausgelegte Gemenge auch nach längerem Liegen noch eine ausreichende Köder- und Giftwirkung auf Ratten ausübt, wurde von einer im Oktober 1953 an der Außenwand eines Kaninchenstalles eingerichteten Köderstelle am 14. April 1954 das Material entnommen und im Labor geprüft. Es war durch seinen sechs Monate langen Aufenthalt im Freien zusammengedrückt. Der Köder wurde unverändert zwei wild gefangenen Wanderratten vorgesetzt, die zusätzlich ihr Normalfutter (ein Gemisch aus Hafer, Mais, Weizen und Milch sowie Kartoffeln) weiter bekamen. Bereits nach drei Versuchstagen zeigten sich auf dem Boden der Versuchskäfige einige Blutspuren, und am 19. April waren beide Tiere tot.

Wenn die Wirksamkeit des Köders auch lange Zeit erhalten bleibt, so wurde er doch in den Giftkästen wenigstens alle drei Monate erneuert, um die Gewißheit zu haben, daß er bei Neuzulauf sicher angenommen wird. Diese Maßnahme hat sich offenbar bewährt.

Zur Bekämpfung von Hausmäusen eignen sich Giftfutterkästen nur beschränkt. Dies ist nicht allein darauf zurückzuführen, daß Mäuse gegenüber Antikoagulantien resistenter sind. Die Kisten lassen sich praktisch nicht so dicht stellen, daß jede Maus Gelegenheit hat, sie zwecks Futteraufnahme zu besuchen.

Auswirkungen des bautechnischen Rattenschutzes

Als nach Ablauf des ersten Bekämpfungsjahres die Hauptmasse der auf dem Institutsgelände anwesenden Ratten abgefangen war, ergab sich, daß die Schädlinge nur dann wirksam unter Kontrolle gehalten werden können, wenn ihnen die Möglichkeit zum Anlegen von Nistplätzen genommen oder der Zugang zum Futter verwehrt wird.

Im Februar 1951 wurde unter dem Fußboden in einem Schafstall eine Rattenbrutstätte erheblichen Ausmaßes festgestellt. Nach Ausräumen des Dunges wurde der Hohlraum unter dem Fußboden begast und anschließend der

Fußboden selbst repariert. Seitdem haben sich dort nie wieder Ratten angesiedelt.

Eine Gefahrenquelle besonderer Art stellen die unterirdisch angelegten Gänge für die Rohrleitungen der Fernheizung dar. Gelingt es den Ratten, dort einzudringen, können sie leicht über diese Verbindung von einem Gebäude in das nächste wechseln, wenn die Zuführung der Rohrleitungen von den Gängen in die Häuser nicht rattendicht ist. In einem Stall befand sich zu Beginn der Bekämpfungsaktion noch ein Verbrennungsofen alter Konstruktion, der nach Bedarf nur einmal wöchentlich in Betrieb gesetzt wurde. Zahlreiche Ratten kamen durch den dort offen mündenden Heizungsgang, um sich von den abgelegten Tierkadavern zu ernähren. Nachdem die Ratten weggefangen waren, wurde der Heizungsgang mit einer Eisentür verschlossen. Seitdem blieben der Heizungsofen und die von dort zu den Ställen führenden Heizungsgänge rattenfrei.

Ein Stallgebäude für Kaninchen litt lange Zeit unter Rattenbefall. Die Ratten drangen über den Heizungsgang in das Haus und benutzten dann die Lüftungsschächte, um von einem Stockwerk in das nächste zu gelangen. Nachdem die Öffnung zu dem Heizungsgang verschlossen und die Luftsächte mit engmaschigem Drahtgitter abgedichtet wurden, ist auch dieses Haus rattenfrei geblieben.

T a b e l l e 1

Anzahl der von 1950 bis 1960 innerhalb und außerhalb der Gebäude erbeuteten Ratten.

Jahr	Innerhalb der Gebäude	Außerhalb der Gebäude	Summe	Innerhalb der Gebäude %
1950	111	116	227	48,9
1951	67	6	73	91,8
1952	29	5	34	85,3
1953	41	19	60	68,3
1954	13	6	19	68,4
1955	10	26	36	27,8
1956	8	6	14	57,2
1957	6	19	25	24,0
1958	3	27	30	10,0
1959	1	20	21	4,8
1960	—	6	6	0,0

Dieser Art Beispiele könnten noch viele angeführt werden. Sie alle zeigen, daß oft nur unbedeutende Aufwendungen notwendig sind, um einer lange Zeit als lästig empfundenen Rattenplage wirksam zu begegnen. Es kommt lediglich darauf an, die Ursache des Befalls richtig zu erkennen und anschließend zweckdienliche Vorkehrungen zu treffen. Dies erfordert zwar manchmal etwas Fingigkeit, Umsicht und Initiative, die aber durch den anschließenden Erfolg reichlich belohnt werden. Er wird durch eine Gegenüberstellung demonstriert, in der die im Laufe der Jahre in den Gebäuden und im offenen Gelände des Instituts gefangenen oder tot aufgefundenen Ratten getrennt aufgeführt sind

(Tab. 1). Im Jahre 1950 sind die Ratten noch gleichmäßig über das ganze Institut verteilt. Bis 1954 waren sie noch stark in den Häusern vertreten. Dann setzte eine regere Bautätigkeit ein, in deren Verlauf zunächst die älteren und stärker beschädigten Häuser ausgebessert wurden. Ratten konnten dann nicht mehr in sie eindringen und wurden dementsprechend immer weniger in den Ställen erbeutet, bis es schließlich so weit gekommen ist, daß sie zur Zeit überhaupt nicht mehr in den Gebäuden auftreten.

Allgemeine Erfahrungen

Es stehen heute so viele Möglichkeiten für die restlose Tilgung eines Rattenbefalls zur Verfügung, daß es, theoretisch gesehen, gar keine Plage dieser Art mehr zu geben brauchte. Tatsächlich ist auch im Verlauf der letzten fünf Jahre der Rattenbefall in den Städten und wahrscheinlich ebenfalls auf dem Lande erheblich zurückgegangen. Dieser Erfolg hängt sicherlich nicht nur mit den zur Anwendung gelangenden besseren Giftködern und ihrer inzwischen verfeinerten Auslegetechnik zusammen, sondern weitgehend auch mit der fortlaufenden baulichen Instandsetzung der Gebäude, einer geregelten Abfallbeseitigung und in den Städten mit dem rapiden Rückgang der Kleintierhaltung. Im privaten Bereich jedes einzelnen Bürgers und in Kleinbetrieben läßt sich auch in der Regel ohne viel Mühe ein rattenfreier Zustand aufrechterhalten. In Großbetrieben dagegen ist dieses Ideal oft nicht so leicht zu verwirklichen. In dem hier geschilderten Fall z. B. hatte das Institut unter dauernder Zuwanderung von Ratten zu leiden und bedurfte deshalb ständiger Überwachung. Es war schon viel gewonnen, als die Richtung, aus der hauptsächlich Neubefall erfolgte, erkannt wurde und die Bekämpfungsmaßnahmen darauf konzentriert werden konnten, die zuwandernden Ratten möglichst schnell durch Fallen und Giftfutterkisten zu beseitigen. Schließlich hatten auch bau-technische Maßnahmen dazu geführt, den Lebensraum der Ratten weiter einzuschränken und sie dadurch den Gebäuden fernzuhalten.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Hausmausbekämpfung. Im Laufe der Jahre hatte sich wiederholt gezeigt, daß eine wirksame und nachhaltige Vernichtung dieser Nager oft größere Schwierigkeiten macht als die Bekämpfung von Ratten. Während die meisten Wanderratten aktiv das Institutsgelände aufsuchen, werden die Hausräume mit Futtermittellieferungen passiv eingeschleppt. Dies geschieht meist unbemerkt und wird erst dann deutlich, wenn der Befall durch starke Vermehrung einzelner Individuen erhebliche Ausmaße angenommen hat. Der Bekämpfung stellen sich dann große Widerstände entgegen. Aus naheliegenden Gründen verbietet sich die Anwendung von Giften in Vorratslägern oft von selbst, und die Vernichtung mit Fallen beansprucht viel Zeit und Umsicht seitens der Lagerhalter. Um eine Mäuseplage gleich im Keim zu ersticken, ist deshalb die strenge Überwachung neu einzulagernder Futtermittel erforderlich. Aber auch auf eine zweckmäßige Anlage der Vorratsstapel selbst ist großer Wert zu legen. Wenn sich herausstellt, daß doch einige Mäuse eingeschleppt werden, sind sie nur dann mit einigen Erfolgsaussichten zu bekämpfen, wenn Fallen und, wo dies angängig ist, auch Giftköder in geringen Abständen über den ganzen Raum verteilt ausgelegt werden. In unserem Falle hatte es sich als außerordentlich vorteilhaft erwiesen, wenn in den Vorratskammern ständig fangbereite Schlagbügel- und

Reusenfallen aufgestellt waren. Zu einer echten Plage ist es dann nie gekommen.

Die wesentlichste Voraussetzung für eine wirksame Nagetierbekämpfung in einem größeren landwirtschaftlich genutzten Betrieb ist die interessierte Mitarbeit aller in ihm beschäftigten Personen. Ohne deren Hilfe ist es nicht möglich, das Auftreten eines Ratten- oder Mäusebefalls rechtzeitig genug zu erkennen. Läßt man es aus Nachlässigkeit oder Unkenntnis erst zu einer massiven Plage kommen, ist ihre Tilgung in der Regel mit großem Aufwand verbunden, der oft genug fremde Hilfe erfordert, während bei frühzeitigem Eingreifen jeder Neubefall auf dem Wege der Selbsthilfe in relativ kurzer Zeit zu beseitigen ist.

Schrifttum

1. BECKER, K., Technische Maßnahmen zur Rattenabwehr. *Ges.-Ing.* 70 (1949), 129—133.
2. — —, Über die Organisation öffentlicher Rattenbekämpfungen. *Schädlingsbekämpfung* 45 (1953), 85—93.
3. DAVIS, D. E., The Characteristics of Rat Populations. *Quart. Rev. Biol.* 28 (1953), 373—401.
4. HEINZ, H. J., Rattensicherung alter und rattensichere Bauweise neuer Gebäude. *Städtehygiene* 2 (1951), 146—158; 3 (1952), 44—51.
5. MEHL, S., Die Bekämpfung der Ratten mit Fallen. *Pflanzenschutz* 1 (1949), 175 bis 179 (auch Merkblatt Nr. 55 der Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, 1950).
6. — —, Anleitung zum Selbstherstellen von Rattenfallen. Merkblatt Nr. 5 der Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München 23, 1951.
7. — —, Gefahrlose Rattenbekämpfung mit Rattenfutterkisten und Cumarin-Fraßködern. Merkblatt Nr. 8 der Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München 23, 1954.
8. VICK, F., Der bautechnische Rattenschutz. *Schädlingsbekämpfung* 43 (1951), 1—7, 25—36, 49—57.
9. YOUNG, H., R. L. STRECKER and J. T. EMLEN, Localization of activity in two indoor populations of house mice, *Mus musculus*. *J. Mammal.* 31 (1950), 403—410.

Über die gesundheitliche Bedeutung einiger halogenierter Kohlenwasserstoffe und ihre Bestimmung in der Raumluft

Von

G. A. HUNOLD und W. PIETRULLA

Aliphatische Kohlenwasserstoffe der Methan-, Äthan- und Äthylenreihe, in denen der Wasserstoff zum Teil oder ganz durch Chlor ersetzt ist, zeigen ein hohes Lösevermögen gegenüber Fetten, Olen, Harzen u. ä. und besitzen in ihrer Mehrzahl die Eigenschaft, nicht brennbar zu sein. Die Kenntnis dieser günstigen Eigenschaften veranlaßte die Industrie, die Erzeugung solcher synthetischen Verbindungen zu steigern und für diese Stoffe immer wieder neue Verwendungsgebiete zu erschließen. Hierbei muß aber in Betracht gezogen werden, daß es auch einige Chlorkohlenwasserstoffe gibt, die bei Gegenwart von Metallen oder von Licht und Feuchtigkeit zur Abspaltung von Salzsäure neigen. So kann es, wie eingehende Untersuchungen von E. BISALSKI¹⁾ gezeigt haben, bei einem Temperaturintervall von 120 bis 750 °C zur Bildung merklicher Mengen von hochgiftigem Phosengas kommen. Bei Einführung eines glühenden Kupferdrahtes in die Dämpfe verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe hat sich ergeben, daß Chloroform starken, Methylenchlorid, Dichloräthylen, Trichloräthylen und Dichloräthan deutlichen und Tetrachloräthylen (Perchloräthylen), Tetra-, Penta- und Hexachloräthan schwächeren Phosgengeruch hervorrufen. Aber nicht nur diese Zersetzungprodukte, sondern vor allem die Halogenkohlenwasserstoffe selbst können infolge ihrer hohen Flüchtigkeit bei Einatmung der mit diesen Stoffen verunreinigten Raumluft schwere Vergiftungen verursachen. Durch ihre narkotische Wirkung und Affinität zu den Lipoiden des menschlichen Körpers vermögen sie eine Schädigung der Nerven und Ganglienzellen und besonders der Leber hervorzurufen.

Im folgenden sollen die Bedeutung der gebräuchlichsten Halogenverbindungen der Methan-, Äthan- und Äthylenreihe sowie Verfahren zu ihrer Bestimmung in der Raumluft mitgeteilt werden.

Methanderivate

Die Monohalogenide *Monochlormethan* (Methylchlorid) und *Monobrommethan* (Methylbromid) sind im Gegensatz zu den übrigen halogenierten Kohlenwasserstoffen bei Zimmertemperatur gasförmig. In physiologischer Hinsicht unterscheiden sie sich durch ihre scheinbar vorübergehende Wirkung. Auf Grund ihrer chemischen Konstitution sind sie jedoch sehr starke Nervengifte.

1) BISALSKI, E., *Angew. Chem.* 37 (1924), 314.

Das Monochlormethan, CH_3Cl , ist ein farbloses Gas, das hauptsächlich in der Kälteindustrie zum Betreiben von Gefriermaschinen benutzt wird. Kurze Einatmung geringer Mengen bewirkt Kopfschmerzen, Müdigkeit, Schwindel. Diese Symptome verschwinden schnell wieder an der frischen Luft. Bei längerer Einwirkung folgen rauschartige Zustände, Apathie, Schwäche in den Beinen, Sehstörungen. Der Tod tritt unter Krämpfen im Koma ein. Auffallend ist, daß zwischen Einwirkung und Schädigung eine Latenzzeit besteht.

Monobrommethan, CH_3Br , ist ebenfalls bei Zimmertemperatur ein Gas, das sich leicht zu einer farblosen, bei $3,6^\circ\text{C}$ siedenden Flüssigkeit verdichten läßt, die schwach ätherisch riecht. Das ebenfalls farblose Gas hat keine eigene Warnwirkung. Flüssiges Methylbromid ist ein starkes Lösungsmittel für die meisten Lacke und Kunststoffe und vermag Gummi und Leder zu zerstören. Es kann besonders bei Anwesenheit von Wasserdampf auf blanke Metalloberflächen korrodierend wirken; Leichtmetalle, die mit flüssigem Methylbromid in Berührung kommen, werden stark angegriffen. Methylbromid ist gefährlicher als Blausäure und sollte deshalb nur in druckfesten Stahlflaschen oder druckfesten Blechbüchsen aufbewahrt und versandt werden. Flüssiges Methylbromid kann auf der Haut schwer heilende Verbrennungen hervorrufen. Gasförmiges Methylbromid führt, insbesondere bei längerer Einatmung, zu Lungenödem infolge Abspaltung von Bromwasserstoff. Durch den Blutkreislauf wird Methylbromid außerdem zu den Gehirnzellen befördert und führt dort, oftmals erst nach Tagen oder Wochen, zu schweren Schädigungen, die tödlich sein können. Als erste Symptome einer Methylbromidvergiftung wären zu nennen: Kopfschmerzen, Gleichgewichtsstörungen, Sprach- und Sehstörungen. Anzeichen einer schweren Vergiftung sind zusätzlich Atemnot, Lungenödem, körperliche Unruhe mit ungeordneten Bewegungen, Krämpfe und schließlich Bewußtlosigkeit. Oft treten derartige Symptome nicht sofort auf, sondern erst nach mehreren Stunden, Tagen oder Wochen. Da eine Warnwirkung fehlen kann, ist es sehr wichtig, jede Aufnahme von Methylbromid zu vermeiden.

In früheren Jahren wurde Methylbromid vielfach als Feuerlöschmittel für Handfeuerlöscher verwendet²⁾. Zahlreiche Unglücksfälle, die sich beim Füllen oder Entleeren der Geräte ereignet hatten, gaben den Anlaß, dieses Löschmittel durch weniger gefährliche Stoffe zu ersetzen. So berichtete z. B. vor längerer Zeit das British Medical Journal von einem 21jährigen Mann, der beim Entleeren und Reinigen von Bromidlösichern sich etwas Methylbromid über die Kleider und in die Augen gespritzt hatte und an den Folgen einer Methylbromidvergiftung am nächsten Tag gestorben war³⁾.

In Amerika und seit einigen Jahren auch in Deutschland wird Methylbromid als Begasungsmittel zur Vernichtung von Getreideschädlingen zum Zweck des Vorratsschutzes und zur Bodenentseuchung gegen Nematoden in größerem Umfang benutzt. Wegen der starken Gifigkeit dieses Mittels müssen bei der Anwendung besondere Vorsichtsmaßnahmen⁴⁾ eingehalten werden. So wurde das Laboratorium für chemische Toxikologie des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene durch einen Erlaß des Bundesministers des Innern mit der Aufstellung von Richtlinien über Vorsichtsmaßnahmen bei der Anwendung von Methylbromid zur Schädlingsbekämpfung beauftragt.

²⁾ HUNOLD, G. A., Gesundheitsingenieur 81 (1960), 84; Die Berufsgenossenschaft (1960), 133.

³⁾ MÖBIUS, K., Städtehygiene 8 (1951), 216.

⁴⁾ HUNOLD, G. A., und W. PIETRULLA, Arbeitsschutz (1960), 102.

Dichlormethan (Methylenchlorid), CH_2Cl_2 , ist eine leicht flüchtige, farblose Flüssigkeit, die bei 40°C siedet. Dichlormethan ist ein Narkotikum von verhältnismäßig rasch vorübergehender Wirkung und relativ geringer Giftigkeit, weshalb es als „Solaesthin“ zur Rauschnarkose in der Medizin Eingang gefunden hatte. Eine technische Bedeutung hat es als Lösungsmittel. Dichlormethan gehört zu den am wenigsten giftigen Stoffen der aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffverbindungen, jedoch darf nicht verkannt werden, daß es sich an offener Flamme zersetzt unter Bildung von reizenden und stark giftig wirkenden Produkten.

Trichlormethan (Chloroform), CHCl_3 , ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die bei 61°C siedet. Vergiftungsmöglichkeiten können auftreten bei der Fabrikation, beim Abfüllen, in der chemischen Technik und bei der Narkose in der Medizin. Als Lösungsmittel spielt es keine bedeutende Rolle. Seine Wirkungsweise ist als Narkosemittel hinreichend bekannt. Längere Einatmung der Dämpfe führt zu Herzschlag und Atemstillstand. Als Nachwirkungen bei akuter Vergiftung seien Magenstörungen, Herzschädigungen, Zuckerausscheidung, Blutveränderungen und degenerative Verfettung der Leber (Gelbsucht) erwähnt. Chronische Vergiftungerscheinungen sind: Verdauungsstörungen, Erbrechen, Abmagerung, allgemeine Nervosität, Schlaflosigkeit und Depressionen.

Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), CCl_4 , auch kurz „Tetra“ genannt, ist eine farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $76,8^\circ\text{C}$. Es wird als Lösungs- und Extraktionsmittel, als Entfettungs- und Reinigungsmitel sowie als Feuerlöschmittel (Tetralöscher)² verwendet. Die süßlich riechenden Dämpfe wirken reizend, sind weniger narkotisch, aber weit giftiger als Chloroform. Tetrachlormethan zeigt eine ausgesprochene Lipoidlöslichkeit und entfaltet nach einer gewissen Latenzzeit eine Giftwirkung auf die Zellen der Leber und Niere. Es wird von den Lungen leicht aufgenommen und von der äußeren Haut leicht resorbiert. Diese physiologischen Eigenschaften wirken sich bei unsachgemäß Anwendung von Tetralöschern lebensgefährlich aus, wenn z. B. brennende Menschen angespritzt werden, weil neben der Einatmung der giftigen Gase auch Tetrachlormethan selbst durch die Brandwunden noch schneller in den Körper gelangen kann. Die Gefahr einer weiteren Vergiftung besteht ferner dann, wenn Tetrachlormethan noch zum Löschen bereits glühender Bestandteile benutzt wird. Hierbei erfolgt eine pyrogene Zersetzung des Lösungsmittels unter Bildung giftiger Spaltprodukte wie Chlorwasserstoff, Phosgen und Chlor. Eine weitere Gefahr bedeutet die Eigenschaft des Tetrachlormethans, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auf Eisen korrodierend zu wirken. Hierbei können besonders ältere Handfeuerlöschgeräte leicht undicht werden, so daß Tetrachlormethandämpfe in die Raumluft gelangen.

Schließlich sei noch eine Halogenverbindung der Methanreihe, das Monochlormonobrommethan, kurz erwähnt, das gleichfalls als Feuerlöschmittel benutzt wird.

Chlortromethan, CH_2ClBr , das in den sogenannten CB-Handfeuerlöschern Verwendung findet, ist eine farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit mit dem Siedepunkt von 68°C . Die toxischen Eigenschaften dieses Stoffes entsprechen etwa denen von Tetrachlormethan, jedoch sind sie in der Wirkung schwächer. Bei der pyrogenen Zersetzung von Chlortromethan bilden sich in geringerem Maße als bei Tetrachlormethan giftige Dämpfe. Auch bei den CB-

Löschern kann es bei unsachgemäßer Handhabung zu gefährlichen Vergiftungen kommen.

Äthanderivate

Das Tetrachloräthan, $\text{CHCl}_2\text{---CHCl}_2$, ist das giftigste Lösungsmittel unter den aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffverbindungen. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Acetylcellulose und Fette. In der Flugzeugindustrie und zur Herstellung von Kunstseide, Filmen und künstlichen Perlen wurde es viel verwendet. Tetrachloräthan ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch, die bei 146 °C siedet. Bei kurzdauernder Einwirkung kommt es zur Reizung der Atemwege, Kopfschmerz, Übelkeit, Magenbeschwerden und Schädigungen der sensiblen Hautnerven (Taubheitsgefühl, Kribbeln). Längerdauernde Einwirkung führt zusätzlich zu Leberschädigungen mit Gelbsucht, die in schweren Fällen als akute Leberatrophie mit Todesfolge verlaufen; auch Herz und Nieren werden angegriffen.

Dichloräthan (Äthylendchlorid), $\text{CH}_2\text{Cl---CH}_2\text{Cl}$, ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 84 °C. Es entzündet sich an offenen Flammen, unterhält die Verbrennung aber nicht (Flammpunkt +13 °C). Dichloräthan wird als Reinigungsmittel für Pelze und in der Technik als Extraktionsmittel benutzt. Es verursacht heftige lokale Reizungen, erzeugt Hornhauttrübungen und wirkt stark narkotisch. Die tödliche Dosis ist geringer als bei Chloroform.

Monobromäthan (Äthylbromid), $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{Br}$, wird in der chemischen Industrie als Alkylierungsmittel benutzt. Es ist ein Narkotikum von kurzdauernder Wirkung, aber mit sekundären Nachwirkungen mit Herzschädigung. Bei chronischer Einwirkung sind bei Arbeitern in der Technik Nervenentzündungen (Neuritiden) beobachtet worden. Monobromäthan ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, die bei 38,5 °C siedet.

Ein Äthanderivat, das außer einem Chloratom noch ein Hydroxyl enthält, das Monochloräthanol, auch Äthylchlorhydrin genannt, $\text{CH}_2\text{Cl---CH}_2\text{OH}$, ist als schweres Nerven- und Stoffwechselgift mit Latenzzeit gekennzeichnet und besitzt gleichzeitig die Eigenschaften eines Reizstoffes. Monochloräthanol ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Acetylcellulose und wird in der Lack- und Farbenindustrie, bei der Wachstuchfabrikation, in der Papierindustrie sowie in der pharmazeutischen Industrie verwendet. Als Reinigungsmittel wird es zum Entfernen von Teerflecken benutzt. Vergiftungen können durch Inhalation und auch durch Hautresorption auftreten. Als Symptome sind zu nennen: Übelkeit, Erbrechen, Schmerzen im Kopf und in der Herzgegend. Bei tödlichem Verlauf wurden Hirn- und Lungenödem beobachtet. Monochloräthanol ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 129 °C.

Äthylenederivate

Die chlorierten Äthylenederivate sind als ungesättigte Verbindungen weniger stabil und auch weniger giftig als die entsprechenden gesättigten Äthanderivate. Es ist anzunehmen, daß sie im Organismus leichter abgebaut werden.

Bei chronischen Vergiftungen wurden Leberschädigungen in dieser Gruppe nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet. Im letzteren Falle handelte es sich meist um ein technisches Trichloräthylen, das als Verunreinigung einige Prozente des sehr giftigen Tetrachloräthans enthielt.

Das Trichloräthylen, $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$, vielfach nur als „Tri“ bezeichnet, findet umfangreiche Verwendung als Lösungs- und Reinigungsmittel. Es wird in Metallbetrieben als Entfettungsmittel und in chemischen Reinigungsbetrieben zur Fleckenentfernung benutzt. „Trichloran“ ist ein für die medizinische Verwendung nach besonderem Verfahren gereinigtes und stabilisiertes Trichloräthylen. Es wird als Inhalationsanalgetikum in der kleinen Chirurgie und in der Geburtshilfe sowie auch in der Zahnheilkunde verwendet. Trichloräthylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, die bei 87°C siedet. Die Aufnahme von Dämpfen hat zu zahlreichen Vergiftungen Anlaß gegeben. Kurzdauernde Einatmung geringer Mengen führt zu Taumeln, Übelkeit und Erbrechen. Auf der Haut kann es Blasen bilden. Auch können Dämpfe vielseitige Störungen des Nervensystems und Schädigungen der Sehnerven verursachen. Gewöhnung ist bei Arbeitern vielfach beobachtet worden. Es kommt nicht selten eine sogenannte „Trisucht“ vor, da die vorsichtige Einatmung Euphorie und leichte Rauschzustände erzeugt. Schwere Schädigungen können vor allem bei warmem Wetter oder erwärmtem Trichloräthylen vorkommen.

Das Tetrachloräthylen, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, auch „Perchloräthylen“ genannt, wird vielfach als Ersatz für Trichloräthylen empfohlen, da letzteres eine niedrigere Dampfspannung hat und weniger leicht verdampft als Trichloräthylen. Auf Grund dieser Eigenschaften ist aus hygienischen Gründen Tetrachloräthylen überall dort dem Trichloräthylen vorzuziehen, wo eine zeitweise offene Anwendung unvermeidlich ist. Tetrachloräthylen ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 121°C siedet. Tetrachloräthylen soll nach K. B. LEHMANN⁵⁾ stärker narkotisch wirken und akut giftiger sein als Trichloräthylen. Dagegen ist es bei chronischer Einatmung weniger gefährlich als letzteres. Die Vergiftungserscheinungen sollen denen des Trichloräthylens ähnlich sein.

Schließlich sei noch ein Lüftungstechnischer Hinweis für Trichloräthylen- und Tetrachloräthylenanlagen gegeben. Die Entlüftung eines Raumes, in dem Trichloräthylen- oder Tetrachloräthylendämpfe auftreten, soll wegen der Schwere der Dämpfe vom Boden aus, die Zuführung von Frischluft möglichst von oben her erfolgen. Wirksamer als eine allgemeine Raumlüftung ist es, die Dämpfe durch Absaugen unmittelbar an der Entstehungs- bzw. Austrittsstelle zu erfassen und abzuführen, bevor sie in erheblichem Maße in die Raumluft gelangen. Die Absaugstelle soll möglichst tiefer liegen als die Atmungsorgane der zu schützenden Arbeiter, damit sich diese stets in einem Zustrom von Frischluft befinden.

Analytische Erfassung von Dämpfen halogenierter Kohlenwasserstoffe in der Raumluft

Die Kenntnis der vorhergehend behandelten toxikologischen und physikalischen Eigenschaften ist notwendig zur Festlegung höchstzulässiger Konzentra-

⁵⁾ LEHMANN, K. B., und F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel, S. 236. Verlag Springer, Berlin 1938.

tionen am Arbeitsplatz (MAK-Werte) und zur Entwicklung geeigneter Verfahren zur Bestimmung dieser Stoffe in der Raumluft⁶⁾. Die durch die MAK-Werte angegebenen Konzentrationen sollen nach den bisherigen Erfahrungen bei täglich achtstündiger Arbeitszeit keine Gesundheitsschädigungen hervorrufen. Die angegebenen Zahlen bedeuten die Anzahl Kubikzentimeter des Gases oder Dampfes je Kubikmeter Luft von 20 °C bei einem Druck von 760 mm Hg am Arbeitsplatz. Sie sind Näherungswerte, die vor allen Dingen anregen sollen, die am Arbeitsplatz vorhandenen Luftverunreinigungen chemisch oder physikalisch zu bestimmen und ihre Auswirkung auf den Gesundheitszustand der arbeitenden Menschen kritisch zu werten. Hierbei darf nicht vergessen werden, daß die MAK-Werte nur richtungweisend sind. Es ist stets zu erstreben, daß die Luft am Arbeitsplatz immer möglichst wenig störende oder schädliche Arbeitsstoffe enthält, d. h., daß ihre Konzentration unter dem angeführten Wert bleibt. Durch zweckmäßige Lüftung am Arbeitsplatz oder andere technische Maßnahmen läßt sich dieses bei den meisten Stoffen erreichen.

Die Analysenverfahren müssen in angemessener Zeit die zu ermittelnden Dämpfe in der Größenordnung, wie sie der MAK-Wert angibt, einwandfrei erfassen. Ferner sollen die Verfahren einfach durchführbar sein und zweckmäßig keine kostspieligen Apparate erfordern, damit die Kontrolle der Betriebsluft auch von Industrieunternehmen mit geringeren finanziellen Möglichkeiten durchgeführt werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung einiger Chlorkohlenwasserstoffe in der Raumluft — es sind dies Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachloräthan, Dichloräthan, Monochloräthan, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen — können kolorimetrische Methoden herangezogen werden, deren Prinzip auf der sogenannten Pyridin-Alkali-Reaktion beruht, einer Reaktion, die mit dem zuerst von K. FUJIWARA⁷⁾ beschriebenen Test für den qualitativen Nachweis von Chloroform identisch ist.

Wird nämlich eine geringe Menge eines Chlorkohlenwasserstoffs unter bestimmten Versuchsbedingungen mit einem Gemisch aus Pyridin und Alkali im Wasserbad bei höherer Temperatur zur Reaktion gebracht, dann tritt in den meisten Fällen eine Färbung auf, die je nach Art und Konzentration der vorliegenden Halogenkohlenwasserstoffverbindung rot, rotviolett oder rotbraun ausfallen kann; mit einigen Chlorkohlenwasserstoffen werden auch Gelbfärbungen erzielt, wie z. B. mit Dichloräthan und Monochloräthan.

Viele Forscher haben sich später bemüht, diese als „Fujiwara-Reaktion“ bekanntgewordene Farbreaktion quantitativ zu gestalten und als Bestimmungsmethode für aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe nutzbar zu machen. Bei der in unserem Laboratorium vorgenommenen experimentellen Überprüfung der zahlreichen Modifikationen zeigte sich bald, daß die Fujiwara-Reaktion in ihrer „klassischen“ Form für den Nachweis und die Bestimmung anderer Chlorkohlenwasserstoffe als Trichlormethan (Chloroform) meist nicht zum Erfolg führt⁸⁾. Der positive Ausfall der Farbreaktion hängt in starkem Maße von der Konzentration des Alkalins ab, wie z. B. beim Tetrachlormethan; andererseits kann auch, wie beim Trichloräthylen, eine Vertiefung der Färbung durch Wasserzusatz erst nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches erreicht

⁶⁾ Vgl. HUNOLD, G. A., Zbl. Arbeitsmed. 9 (1959), 229.

⁷⁾ FUJIWARA, K., Sitzber. u. Abh. naturforsch. Ges. Rostock 6, 33.

⁸⁾ HUNOLD, G. A., Arch. Gewerbeopath. u. Gewerbehyg. 14 (1955), 77; HUNOLD, G. A., und B. SCHÜHLEIN, Z. anal. Chem. 179 (1961), 81.

werden. Für die Reproduzierbarkeit der Werte ist es wiederum von Bedeutung, daß das Reaktionsgemisch in nur einer Phase vorliegt.

Als Arbeitsvorschriften sind Standardmethoden bekannt, die von N. STRAFFORD, C. R. N. STROUTS und W. V. STUBBINGS⁹⁾ herausgegeben worden sind (ICI-Methoden). Diese Methoden wurden im hiesigen Laboratorium überprüft; ihre Zuverlässigkeit konnte bestätigt werden. Die zur Bestimmung von Trichloräthylen in der Raumluft von HUNOLD angegebene Methode⁸⁾ wurde überarbeitet. Das Verfahren wurde empfindlicher gestaltet und die Zeitdauer der Probenahme bzw. Absorption der zu prüfenden Luft verkürzt. Für Tetrachloräthylen wurde, da ein quantitatives Nachweisverfahren für diesen Stoff hier nicht bekannt war, eine Arbeitsvorschrift auf der Grundlage der Pyridin-Alkali-Reaktion ausgearbeitet.

Zur Probenahme wird die zu untersuchende Luft mit Hilfe einer Saugvorrichtung durch 10 ml reines Pyridin geleitet, das sich in einem Absorptionsgefäß besonderer Konstruktion befindet. Die in den ICI-Methoden vorgeschriebenen Strömungsgeschwindigkeiten, die mit 45 und 90 Liter/Stunde angegeben sind, liegen verhältnismäßig hoch und bedingen dadurch offenbar einen Verlust des zu bestimmenden Chlorkohlenwasserstoffs während der Absorption, so daß nur etwa 90 % der zu bestimmenden Verbindung wiedergefunden werden. Dieses Verfahren bietet jedoch den Vorteil der schnelleren Durchführung; außerdem können Konzentrationsschwankungen in der Raumluft durch häufigere Probenahmen an verschiedenen Stellen des Raumes eher erfaßt werden. Wird dagegen die Strömungsgeschwindigkeit auf nur 2 Liter/Stunde herabgesetzt und die Absorptionsflüssigkeit während des Durchleitens der Prüfluft mit Eis-Kochsalz-Mischung unterkühlt, dann lassen sich die Werte im Mittel auf 99 % steigern. — Zur Ausführung der Farbreaktion wird die Absorptionsflüssigkeit mit der erforderlichen Menge Alkali versetzt und die Mischung im Wasserbad auf 70 ° bzw. 100 °C erhitzt. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Reaktionszeit wird die Farblösung gekühlt, mit destilliertem Wasser versetzt und die Extinktion in einem Elektrophotometer gemessen.

Die Pyridin-Alkali-Reaktion hat den Vorteil, Raumluftgehalte einer Reihe der gesundheitsschädlichen Halogenkohlenwasserstoffe in direkter Arbeitsweise exakt zu erfassen. Für die damit nicht bestimmbar Stoffe dieser Gruppe von Halogenverbindungen steht eine universelle Methode zur Verfügung, die auf der thermischen Spaltung und Umsetzung zu den Halogenwasserstoffen beruht. Untersuchungen des Laboratoriums auf der Grundlage von Vorschlägen verschiedener Forscher haben zur Ausarbeitung einer verhältnismäßig einfachen, jedoch exakten Form dieser Methode⁴⁾ geführt, die gestattet, geringe Raumluftkonzentrationen der vorstehend behandelten Verbindungen

Monobrommethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Chlorbrommethan, Dichloräthan, Monobromäthan, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen zu bestimmen.

Hierzu wird ein Strom der zu untersuchenden Luft mit konstanter Geschwindigkeit durch ein Verbrennungsrohr aus Quarzglas geleitet, das durch elektrische Widerstandsheizung auf etwa 1000 °C geheizt ist. Für Bestimmungen in der Größenordnung der MAK-Werte eignet sich am besten eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 Liter/Minute, die durch eine elektrische Saug

⁹⁾ The Determination of Toxic Substances in Air. W. Heffer & Sons Ltd., Cambridge, England, 1956.

einrichtung (Vakuumpumpe oder Gebläse) 10 Minuten lang aufrechterhalten wird. Zur Absorption des im Quarzrohr entstandenen Halogenwasserstoffes dient eine 0,1 n Natriumhydroxydösung, die sich in zwei anschließenden Halbmikrowaschflaschen befindet. Bis hierhin ist die Ausführung der Verbrennungsmethode für alle genannten Verbindungen gleich. Da es sich nur um Chlor- oder Bromverbindungen handelt, ergeben sich zwei unterschiedliche Formen der weiteren Bearbeitung: Eine Chlorionen- oder eine Bromionenbestimmung. Beide müssen recht empfindlich sein, da sehr geringe Konzentrationen der Halogenkohlenwasserstoffe in der Raumluft zu erfassen sind und demzufolge auch geringe Konzentrationen an Halogenionen in den Absorptionswaschflaschen erhalten werden, wenn nicht längere Durchströmungszeiten in Kauf genommen werden sollen.

Nach unseren Untersuchungen ist für die empfindliche Chlorionenbestimmung am besten das nephelometrische Verfahren von WICKBOLD¹⁰⁾ geeignet. Danach wird die alkalische Absorptionslösung mit Salpetersäure angesäuert und mit einem Lösungsgemisch verschiedener Nitrate (Natrium-, Magnesium-, Aluminium- und Silbernitrat) versetzt, so daß eine stabilisierte kolloide Suspension von Silberchlorid entsteht. Der Gehalt an Chlorionen ergibt sich durch eine photoelektrische Trübungsmessung unter Zuhilfenahme einer Eichkurve. Da die MAK-Werte der Chlorkohlenwasserstoffe von unterschiedlicher Höhe sind, ergeben sich bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit und gleicher Strömungszeit der durch das Verbrennungsrohr gesaugten Luft auch verschieden hohe Chlorionengehalte, sofern in diesem Konzentrationsbereich gearbeitet wird. Um vergleichbare Trübungsmessungen im empfindlichsten Bereich durchführen zu können, werden entsprechende Verdünnungen und Entnahmen aliquoter Teile durchgeführt. Die erfaßbaren absoluten Chlorionenkonzentrationen liegen im Bereich von 0,4 bis 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$, wenn mit einer Schichtdicke von 50 mm gemessen wird.

Zur empfindlichen Bromionenbestimmung eignet sich die Methode von WILLIAMS¹¹⁾, die unter Zuhilfenahme einer Arbeit von HÖFER¹²⁾ von uns modifiziert worden ist⁴⁾. Die in der Absorptionslösung enthaltenen Bromionen werden mit einer 0,005 n Natriumthiosulfatlösung jodometrisch bestimmt. Noch 50 μg Bromionen können sicher erfaßt werden. Bei Anwendung der Verbrennungsmethode zur Bestimmung des besonders gefährlichen Monobrommethans (Methylbromid) bei einer Raumluftkonzentration im Bereich des MAK-Wertes (20 ppm = 80 mg/m³) ergibt sich diese Menge.

Wie auch die Pyridin-Alkali-Methode ist das Verbrennungsverfahren nicht spezifisch für einen einzelnen Halogenkohlenwasserstoff. Allerdings erfaßt die Pyridin-Alkali-Methode nur aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe, während mit der Verbrennungsmethode auch aromatische Halogenverbindungen, z. B. o-Dichlorbenzol, bestimmbar sind. In der Luft enthaltene Halogenwasserstoffe und freies Halogen können durch vorgesetzte Absorptionseinrichtungen entfernt werden. Wenn nach einer der beiden Methoden mehrere Halogenkohlenwasserstoffe gleichzeitig erfaßt werden, so ist dies für die hygienische Beurteilung nicht von Nachteil, da alle diese Stoffe mehr oder weniger gesundheitsschädlich sind. Derartige Störungen der Bestimmung eines Stoffes können also nicht zu einer Unterbewertung vorhandener Gefahren

¹⁰⁾ WICKBOLD, R., Angew. Chem. 69 (1957), 532.

¹¹⁾ WILLIAMS, D., Analyt. Chemistry 17 (1945), 295.

¹²⁾ HÖFER, P., Gesundheitsingenieur 74 (1953), 224.

führen. Andererseits besteht in den meisten Fällen aus der Kenntnis der die Luftverunreinigung verursachenden Prozesse Klarheit darüber, mit welchen dampfförmigen Stoffen in der Raumluft zu rechnen ist.

Die Verbrennungsmethode eignet sich auch gut zur Überprüfung anderer Verfahren der Luftanalyse. So wurde sie von uns benutzt, um einige Dräger-Prüfröhrchen, die zur Bestimmung einiger der wichtigsten gesundheitsschädlichen Halogenkohlenwasserstoffe vorgesehen sind, auf ihre Eignung zur hygienischen Luftanalyse zu untersuchen.

Sämtliche Meßergebnisse bei der Untersuchung der Prüfröhrchen „Trichloräthylen 0,1“, „Methylbromid 5 a“ und „Tetrachlorkohlenstoff 10 a“ an eingestellten Luftproben, die die betreffenden Halogenkohlenwasserstoffe im Konzentrationsbereich ihrer MAK-Werte enthielten, waren zufriedenstellend. Die Resultate lagen stets innerhalb der angegebenen Fehlertoleranzen von $\pm 25\%$, eine Genauigkeit, die bei hygienischen Luftuntersuchungen völlig ausreicht.

Fluorgehalte in Apfelblättern als lufthygienischer Test in Anwohnerschutzfragen

Von

H. ZINKERNAGEL

Vegetationsschäden durch Rauch sind bekanntlich in den meisten Fällen auf den Schwefeldioxydgehalt der Abgase zurückzuführen. Das hat folgenden Grund: Dieser besonders als Pflanzengift wirkende Stoff entsteht überall dort, wo feste oder flüssige Feuerungsmaterialien verbrannt werden, wie Kohle oder Öle, die immer einen gewissen Schwefelgehalt aufweisen. Daneben kommen als Hauptquellen für Schwefeldioxyd die Röstprozesse von Metallsulfiden und die Abgase von Hüttenwerken, Glashütten und Werken der chemischen Industrie in Betracht. Dieser Schadstoff ist also weit verbreitet. Über die dabei gemachten Erfahrungen und Beobachtungen sowie über die zur Klärung der Zusammenhänge zwischen dem Grad der Luftverunreinigung und deren Auswirkung angestellten Untersuchungen ist in mannigfachen Veröffentlichungen berichtet worden.

Abgasschädigungen an der Pflanzenwelt sind nun keineswegs immer durch Schwefeldioxyd bedingt. Auch Fluorverbindungen sind bisweilen die Ursache für derartige Beeinflussungen, weil Fluor und seine Verbindungen für die Vegetation noch schädlicher sein können als Schwefeldioxyd. Fluorverbindungen sind zwar längst nicht so häufig in der Außenluft vorhanden wie Schwefeldioxyd; immerhin kommen sie in den Abgasen von Superphosphat- und Glasfabriken, Emaillierwerken, Ziegeleien, Tonwaren- und Porzellanfabriken und auch von Metallhütten vor. Hinsichtlich des diesbezüglichen Schrifttums sei auf die Arbeiten von BREDEMANN (3) und GARBER (6) verwiesen.

Im folgenden soll über einen interessanten Rauchschadensfall berichtet werden, der während der Vegetationsperiode 1959 aufgetreten ist und der durch botanische Untersuchungen und chemische Blattanalysen geklärt werden konnte.

Als Quellen für die offensichtlich pflanzenschädlichen Abgase kamen nach der Lage der Betriebe zum Ort der Schädigung ein Berg- und Hüttenwerk und/oder ein Eisenwerk und/oder ein Stahlwerk in Betracht. Diese drei Betriebe erstreckten sich in ebenem Gelände von Süden nach Norden über 1500 m in 350 m Breite zwischen einem Fluß und einer Gleisanlage. Während die Felder westlich der Werke landwirtschaftlich genutzt wurden, ist das Gelände in den anderen Himmelsrichtungen mehr oder weniger dicht bebaut. Gegenüber dem nordöstlichen Teil des Industriegebietes erhebt sich ein Hügel von etwa 50 m Höhe, dessen Nord- und Südhang ebenfalls besiedelt waren.

Beschwerden über Pflanzenschäden waren bereits im Jahre 1958 von den Bewohnern östlich der Industriewerke vorgebracht worden. Es sollte sich dabei um plötzlich, häufig über Nacht, aufgetretene Blattbeschädigungen der verschiedensten Kulturgewächse gehandelt haben. Da 1959 ähnliche Einwirkungen zu befürchten waren, ist zur Klärung des Sachverhalts das fragliche Gelände und auch weiter entferntes Gebiet dreimal während der Wachstumsperiode 1959 besichtigt worden. Damit war die Möglichkeit gegeben, das Wachstum der Pflanzenwelt zu verfolgen und eventuelle Veränderungen festzustellen. Neben der Beobachtung des Habitus und des Entwicklungszustandes der Ge-

wächse wurden bei den einzelnen Besichtigungen an verschiedenen Punkten des fraglichen Geländes Proben von Pflanzenmaterial für spätere Untersuchungen im Laboratorium entnommen. Da die Mehrzahl der Örtlichkeiten von früheren Untersuchungen her bereits bekannt war, wurden die Proben, soweit möglich, an den gleichen Stellen entnommen, um die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Beobachtungsjahre miteinander vergleichen zu können. Das Probematerial stammte vorwiegend von Apfelbäumen, die eine mehrmalige Probeentnahme gestatteten und die überall in den Gärten anzutreffen waren. Die Blattentnahme erfolgte tunlichst immer von der den Industriewerken zugekehrten Kronenseite aus der gleichen Höhe über dem Erdboden. Zu Vergleichszwecken wurden Apfelblätter entnommen, die in 1500 bis 3000 m Entfernung von dem Industriegebiet wuchsen, wo eine Einwirkung von Abgasen ausgeschlossen war. Außerdem wurde, wenn andere Pflanzen außergewöhnliche Veränderungen aufwiesen, auch von diesen Material zur späteren Untersuchung eingesammelt.

Bei der ersten Begehung des Geländes im Mai 1959 zeigten die Kraut- und Holzgewächse der Kultur- und Wildflora in den ostwärts an das Industriegebiet grenzenden Gärten nirgendwo ins Auge fallende Abweichungen vom normalen Wuchs. Baum- und Strauchobst hatte Frucht angesetzt. Verfärbungen und Fleckenbildungen waren an dem diesjährigen Laub nirgends sichtbar. An den vorjährigen Trieben von Nadelhölzern konnten folgende Feststellungen getroffen werden: In einer Entfernung von 350 bis 600 m östlich bzw. nordöstlich der Industriewerke waren an *Pinus*-Büschen die Nadeln braunspitzig, Rot- und Blaufichten und Douglasien hatten an den südwestlichen und auch an den westlichen Seiten der Baumkronen oft nadellose vorjährige Triebe, deren Knospen jedoch in dem Beobachtungsjahr normal ausgeschlagen hatten. Hier hatte also offensichtlich im vergangenen Jahr eine Einwirkung schädlicher Abgasbestandteile stattgefunden, die nur an den nicht laubwerfenden Coniferen noch sichtbar war, die Triebe aber nicht zum völligen Absterben gebracht hatte, da die Knospen noch intakt geblieben waren und austrieben. Die Abgasquelle war, da die Triebe nur an bestimmten Kronenseiten der Bäume nadellos waren, in westlicher und südwestlicher Richtung von den betroffenen Gärten zu suchen.

An der Pflanzenwelt in den anderen Richtungen von der Industrie, die wegen der Windverteilung weit weniger als der Osten und Nordosten von den Abgasen beaufschlagt wurden, waren keine derartigen Beschädigungen wahrnehmbar.

Bei der Begehung im Juni konnten in der Zwischenzeit eingetretene schwere Beschädigungen der Vegetation in den gleichen Gärten beobachtet werden, in denen im Mai Einwirkungen des Vorjahres festgestellt worden waren. Jedoch waren nicht nur die Nadelhölzer davon betroffen, deren diesjährige Nadeln entweder schmutzig-rötlich verfärbt waren oder deren diesjährige Triebe vertrockneten. Auch Obstbäume und -sträucher, wie Aprikosen, Pfirsich, Apfel, Zwetschen, Weinstöcke, oder Laubgehölze, wie Flieder, sowie die Flora auf dem Erdboden, wie Nutz- und Wildgewächse oder Blumen, wiesen mehr oder minder starke Fleckenbildungen auf dem Laub auf. Bei Pappelbäumen war es bereits zu Blattfall gekommen. An den Früchten von Kirschbäumen konnten eingesunkene, geschrumpfte Stellen besonders am apikalen Ende wahrgenommen werden. Diese Pflanzenschäden erstreckten sich bis zu einer Entfernung von etwa 500 m östlich bzw. nordöstlich der Industrie-

werke. Auch auf der Höhe des eingangs erwähnten Hügels war die Einwirkung an Luzerne, Schlehenbüschchen und an einem jungen Zwetschenbaum festzustellen. Der letztgenannte Baum hatte sein lebhaft rotbraun verfärbtes Laub weitgehend abgeworfen. In den Siedlungsgärten am Nordhang des Hügels und bis 500 m nordwärts des Industriegebietes ließen sich an den soeben genannten Laub- und Nadelgehölzen Beschädigungen beobachten. Veränderungen an der Vegetation in den Grundstücken der übrigen näheren und weiteren Umgebung von dem Industriegelände ließen sich nicht feststellen. In der Zeit zwischen der Mai- und Junibesichtigung hatten sich also die Abgase nur in dem Sektor zwischen Osten und Norden von den Industriewerken nachteilig auf die Pflanzenwelt ausgewirkt.

Bei der Begehung im August machte sich die während der Wachstperiode 1959 herrschende langandauernde Trockenheit an den verschiedensten Gewächsen durch Vertrocknungserscheinungen, herbstliche Blattverfärbungen, Laubfall oder verminderten Wuchs bemerkbar. Trotzdem ließen sich die im Juni beobachteten Pflanzenschäden noch klar erkennen. So waren die damals verfärbten diesjährigen Nadeln von Fichten weitgehend abgefallen. Laubgehölze, wie Apfel-, Aprikosen- und Zwetschenbäume, trugen teilweise noch das gefleckte Blattwerk, teilweise hatten sie es abgeworfen und neue Triebe ausgebildet. Bei der Flora auf dem Boden hatten sich die Schäden weitgehend verwachsen. Die Garten- und Feldgewächse in der übrigen näheren und weiteren Umgebung der Industriewerke zeigten keine weiteren Besonderheiten im Wachstum und in der Entwicklung.

Da in dem Schadensgebiet neue Beschädigungen an Blättern nicht festgestellt werden konnten, hatte eine erneute schädigende Einwirkung offensichtlich nicht stattgefunden.

Das bei den drei örtlichen Besichtigungen angetroffene Einwirkungsgebiet der Industrieabgase erstreckte sich in östlicher bis nördlicher Richtung von dem Industriegelände bis zu einer Entfernung von etwa 500 m.

Da die Wirkung schädlicher Rauchgase weitgehend von den vorherrschenden Winden abhängig ist, wurden die Beziehungen zwischen der Lage des Schadensgebietes und der Windverteilung in dieser Gegend während der Wachstumsperiode untersucht. Die Registrierungen ergaben, daß West- und Südwestwinde im Monatsmittel im Sommer vorherrschten (25 %). Infolgedessen stammten die pflanzenschädigenden Abgase aus dem Industriegebiet und gelangten in vorwiegend nordöstlicher bis östlicher Richtung in das betroffene Siedlungsgebiet. Die auch in nördlicher Richtung festgestellten Pflanzenschäden dürften durch die infolge des erwähnten Hügels bedingte Abweichung von der Windrichtung verursacht worden sein.

Zur Klärung der Frage, ob die beobachteten Fleckenbildungen auf den Blättern der verschiedenen Gartengewächse durch die Einwirkung saurer Abgasbestandteile zustanden gekommen sind, wurden spektroskopische Untersuchungen von an Ort und Stelle hergestellten Blattfarbstoffextrakten vorgenommen. Man geht bei diesem Untersuchungsverfahren von der Tatsache aus, daß der grüne Blattfarbstoff, das Chlorophyll, unter dem Einfluß saurer Rauchgase in das bräunliche Phäophytin übergeführt wird. Dieses weist bestimmte charakteristische Veränderungen beim Vergleich zum normalen Chlorophyll im Absorptionsspektrum auf. Auf Grund dieser Erkenntnis ist eine Methode entwickelt worden, mit der der Einfluß saurer Rauchgase auf grüne Pflanzenteile ermittelt werden kann (1, 2, 5). Diese eben erwähnte Umwand-

lung des Chlorophylls ist nun 1959 in dem Gebiet, in dem Pflanzenschäden makroskopisch wahrgenommen worden sind, verschiedentlich festgestellt worden, und zwar an dem Laub von Apfel-, Zwetschen- und Aprikosenbäumen und von Weinstöcken. Es hatten also nachgewiesenermaßen saure Rauchgase diese Schäden hervorgerufen.

Zur Feststellung des schädigenden Bestandteils der Abgase wurde zunächst das eingesammelte Blattmaterial der einzelnen Begehungen auf den Schwefelgehalt untersucht, da bei den verschiedenen Prozessen in Berg- und Hüttenwerken, Eisen- oder Stahlwerken stets mit dem Entweichen von Schwefel in Form von SO_2 zu rechnen ist. Die Bestimmung des Gesamt-schwefels in den getrockneten Blättern wurde auf die Weise vorgenommen, daß das Material in geschlossenen Glaskolben über Wasserstoffsperoxydlösung in Sauerstoffatmosphäre elektrisch verascht und der Schwefel in der nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Filtrieren erhaltenen Lösung als Bariumsulfat bestimmt wurde. Als Bezugsgröße für die Berechnung des Schwefelgehaltes der Blätter diente eine bestimmte Blattfläche, da die Aufnahme der schädlichen Gase (zusammen mit der übrigen Luft) in die Pflanze von der Fläche der Blätter abhängig ist (8, 9).

Die chemische Untersuchung ergab folgende Werte:

Probe		mg S in 10 000 mm Blattfläche	Richtung und Entfernung vom Industriegelände
A	Mai	1.9	350 m östlich
	Juni	2.4	
	August	2.4	
B	Mai	1.8	600 m östlich
	Juni	2.3	
	August	3.0	
C	Mai	1.6	350 m nordöstlich
	Juni	2.5	
	August	2.7	
D	Mai	1.6	600 m nordnordöstlich
	Juni	2.6	
	August	2.2	
E	Mai	2.4	200 m nordnordöstlich
	Juni	2.5	
	August	2.4	
F	Mai	1.7	1200 m nordöstlich
	Juni	2.4	
	August	2.5	
G	Mai	2.3	1200 m östlich
	Juni	2.6	
	August	3.0	
H	Mai	2.5	3000 m östlich
	Juni	2.8	
	August	3.0	
I	Mai	1.9	400 m südwestlich
	Juni	2.6	
	August	2.9	
K	Mai	2.2	1200 m südwestlich
	Juni	2.2	
	August	2.6	
L	Mai	1.6	2000 m südsüdwestlich
	Juni	2.5	
	August	3.3	

Die an den elf Entnahmestellen festgestellten Schwefelwerte weisen, wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, im Mai Schwankungen auf, die innerhalb der üblichen Grenzen liegen und die sich mit den Ergebnissen der früher an diesen Ortlichkeiten durchgeföhrten Untersuchungen weitgehend decken. Die im Laufe der Vegetationsperiode zu beobachtenden Erhöhungen der Schwefelwerte waren nach unseren langjährigen Erfahrungen als normal anzusprechen (11). Die Schädigungen der Pflanzenwelt waren also bestimmt nicht auf Einwirkungen schwefeldioxydhaltiger Abgase zurückzuföhren.

Nun ließen eigene während der Besichtigungen gemachte Beobachtungen von Mißbildungen an Kirschfrüchten (siehe auch Literaturzitat 4) sowie Angaben von Bewohnern des Schadensgebietes über Blindwerden von Glasscheiben vermuten, daß die eingetretenen Pflanzenschäden durch Fluor bzw. dessen flüchtige Verbindungen hervorgerufen worden sind. Eine Möglichkeit des Freierdens derartiger Stoffe in die Luft ist bei den Produktionsverfahren der betreffenden Industriewerke, insbesondere beim Beizen im Stahlwerk, durchaus gegeben. Wir haben daher Analysen des eingesammelten Blattmaterials auf den Fluor gehalt nach der Methode von GERICKE und KURMIES (7) durchgeföhr.

Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Probe		mg/‰ in der Trocken-substanz	Probe		mg/‰ in der Trocken-substanz
A	Mai	3.92	D	Mai	—
	Juni	3.84		Juni	5.36
	August	—		August	3.6
B	Mai	0.04	E	Mai	13.78
	Juni	2.71		Juni	10.85
	August	—		August	16.37
C	Mai	—	F	Mai	0.03
	Juni	9.47		Juni	0.02
	August	—		August	—

In dem Material der übrigen fünf Proben ließ sich kein Fluor feststellen.

Es konnte also nur in den Apfelblättern aus dem Gebiet östlich und nordöstlich des Industriegebietes Fluor nachgewiesen werden. Wenn auch die Werte in den drei Entnahmemonaten bei den gleichen Bäumen beträchtliche Schwankungen aufwiesen, die zur Zeit noch nicht zu erklären sind, so bewegen sich alle an der Entnahmestelle E erhaltenen Werte und die Juniwerthe der an den Ortlichkeiten C und D entnommenen Proben in der Größenordnung, in der Fluorschäden aufzutreten pflegen (10). Die beobachteten Pflanzenschäden waren somit auf eine Einwirkung fluorhaltiger Abgasbestandteile zurückzuföhren.

Zusammenfassung

Es wird über einen interessanten Rauchschadensfall berichtet, der durch botanische Erhebungen und chemische Blattuntersuchungen während der Vegetationsperiode 1959 geklärt werden konnte. Die Pflanzenwelt in der Nähe von drei Industriebetrieben, und zwar eines Berg- und Hüttenwerkes, eines Eisenwerkes und eines Stahlwerkes, war in dem Sektor zwischen Nord und Ost

von dem Werkekomplex, also in den bevorzugten Windrichtungen (zwischen Süd und West), bis in etwa 500 m Entfernung durch Einwirkungen industrieller Abgase deutlich geschädigt. Die Auswertung der spektroskopischen sowie der chemischen Blattuntersuchung auf Schwefel- und Fluorverbindungen ergab, daß es sich bei dem schädigenden Agens nicht um Schwefeldioxyd, sondern um Säureschäden verursachende Fluorverbindungen gehandelt hat.

Schrifttum

1. BETHGE, H., Spektralphotometrische Untersuchungen rauchgeschädigter Pflanzen. Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene Nr. 12 (Außenluft- hygiene 1. Folge). G. Fischer Verlag, Stuttgart 1957, 3—22.
2. — —, Spektralphotometrie und Rauchschadendiagnostik. Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene Nr. 13 (Außenluftthygiene 2. Folge). G. Fischer Verlag, Stuttgart 1958, 3—10.
3. BREDEMANN, G., Biochemie und Physiologie des Fluors. Akademie-Verlag, Berlin 1956.
4. BURSCHE, E. M., Vegetationsschäden durch Fluor. Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene Nr. 10 (Beiträge zur Außenluftthygiene). G. Fischer Verlag, Stuttgart 1955, 39—83.
5. BÜSSCHER, M., Spektralphotometrischer Nachweis von Säureschäden an Pflanzen. Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene Nr. 13 (Außenluft- hygiene 2. Folge). G. Fischer Verlag, Stuttgart 1958, 11—20.
6. GARBER, K., Neue Literatur über Rauch-, Staub- und Abgasschäden. Angewandte Bot. 34 (1960), 65—103.
7. GERICKE und KURMIES, Neue Methode zur Bestimmung von Fluor in landwirtschaftlich wichtigen Stoffen. Landw. Forschg. 1951, 46—53.
8. TIEGS, E., Über den Schwefelgehalt der Blätter. Ber. dtsch. bot. Ges. 48 (1930), 58—62.
9. — —, Über den Schwefelgehalt der Blätter von *Helianthus annuus*. Ber. dtsch. bot. Ges. 56 (1938), 26—29.
10. WENTZEL, K. F., Über die Regelung eines Rauchschadenfalles in der Praxis. Allg. Forstzeitschr. 13 (1958), 606—612.
11. ZINKERNAGEL, H., Über den Wert der chemischen Bestimmung des Schwefelgehaltes in Blättern bei Rauchschadendiagnosen. Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene Nr. 13 (Außenluftthygiene 2. Folge). G. Fischer Verlag, Stuttgart 1958, 21—28.

Schwefeldioxydimmissionsmessungen in der Umgebung einer Erz-Sinteranlage

Von

E. LAHMANN

(Mit einer Abbildung im Text)

Einleitung

Die allgemeine Angebotslage auf dem Erzmarkt von preisgünstigen feinkörnigen Erzen und das Erfordernis, die Hochöfen mit möglichst gleichförmigem Material zu beschicken, hat in den letzten Jahren immer mehr Eisenhüttenwerke zur Errichtung von Sinteranlagen veranlaßt. In diesen Betrieben werden die feinkörnigen Anlieferungen zu stückigem Material verarbeitet. Die Sinterung erfolgt vorwiegend auf Bändern, zum Teil auch in Pfannen. Das Erz wird dabei mit Kohlengrus und Zuschlägen gemischt, gezündet und unter Durchleiten von Luft für einige Zeit auf die erforderliche Temperatur gebracht. Hierbei fallen große Abluftmengen an, die naturgemäß einen beachtlichen Gehalt an Staub und Gasen mit sich führen. Weiterer Staub tritt bei verschiedenen Arbeitsvorgängen auf, wie z. B. Abwerfen des gesinterten Materials, Brechen, Klassifizieren, Transport und Verladung, Mahlung der Kohle.

Die moderne Entstaubungstechnik kann jedoch den Staubgehalt der Abluft bis auf Restmengen reduzieren, die sich in der Umgebung derartiger Werksanlagen nicht mehr nennenswert bemerkbar machen. Zur Anwendung kommen vorwiegend mechanische Verfahren; in jüngster Zeit wird auch schon die meist wirkungsvollere elektrostatische Entstaubung erfolgreich eingesetzt bzw. bei Planungen vorgesehen.

Der wesentlichste gasförmige Bestandteil, den die Abluft der Sinterbänder bzw. der Pfannen mitführt, ist Schwefeldioxyd. Es entsteht bei der hohen Sinterungstemperatur aus dem Schwefelgehalt der eingesetzten Erzmischung — sowie in geringerem Maße auch der Kohle — und dem durchgeleiteten Luftsauerstoff. Maßgebend für den SO_2 -Gehalt der Abgase ist demnach der Schwefelgehalt der Erze, welcher recht stark schwanken kann. Meist ist der Pyritanteil in den eingesetzten Erzmischungen ausschlaggebend, da dieses Erz auch nach der vorangegangenen Abröstung in Schwefelsäurefabriken noch einige Prozent Schwefel enthalten kann und hiermit durchschnittliche andere Erze deutlich übertrifft. Da die Gewinnung von Schwefelsäure aus elementarem Schwefel in letzter Zeit sehr an Bedeutung gewonnen hat, ist eine Abnahme des lufthygienisch kritischen Pyritanteiles in Sintermischungen in Zukunft durchaus möglich.

Die Eliminierung von Schwefeldioxyd aus Abgasen der vorbeschriebenen Art ist aus technischen Gründen heute noch nicht spruchreif. Zur Vermeidung lästiger oder gar schädlicher Immissionen in der Umgebung von Sinteranlagen

bietet sich deshalb die Wahl günstiger Abgasableitungsbedingungen an. Meist werden beachtlich hohe Schornsteine errichtet; die Temperatur der Abgase sorgt noch für einen zusätzlichen thermischen Auftrieb. Eine Herabsetzung der SO_2 -Konzentration der Sinterbandabgase kann durch Verdünnung mit Zweitluft, z. B. Abluft von Entstaubungsanlagen, erfolgen.

In diesem Zusammenhang soll auch noch erwähnt werden, daß Sinteranlagen erst in der auf Grund des Änderungsgesetzes der Gewerbeordnung (1) am 4. August 1960 verkündeten Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen nach § 16 der Gewerbeordnung (2) namentlich aufgeführt werden. In der alten Fassung der Gewerbeordnung war das noch nicht der Fall, so daß diese als Abgasemittenten bedeutungsvollen Anlagen rechtlich nur als wesentliche Erweiterungen eines Roheisen gewinnenden Werkes angesehen werden konnten.

Untersuchungsverfahren

Im Rahmen von Untersuchungen der SO_2 -Immissionen in einem größeren Industriegebiet erstreckten sich die Messungen auch auf die Umgebung einer Erzsinteranlage. Zur Anwendung gelangten drei verschiedene Verfahren, welche als die in Deutschland gebräuchlichsten bezeichnet werden können.

1. Verfahren nach STRATMAN (3)

20 bis 30 Liter Luft werden mittels eines Koffergerätes, welches eine Saugpumpe mit Batteriebetrieb, einen Gasmengenmesser und ein Quecksilbermanometer enthält, durch ein mit feinkörnigem Silikagel gefülltes Quarzrörchen gesaugt. Das adsorbierte SO_2 wird in einer Laboratoriumsapparatur bei 380 °C im Wasserstoffstrom ausgetrieben, an einem 700 bis 900 °C heißen Platinkontakt zu Schwefelwasserstoff reduziert und dann mittels der Molybdänblaureaktion photometrisch bestimmt. Die Probenahmen dauerten 8 bis 30 Minuten. SO_3 und H_2S werden miterfaßt. Störend hohe H_2S -Konzentrationen können am Geruch erkannt werden. SO_3 kann durch Vorschalten einer mit Phosphorsäure beschickten Waschflasche eliminiert werden. Es sollte bei den vorliegenden Untersuchungen jedoch miterfaßt werden, wie es auch bei den beiden anderen Verfahren der Fall ist. Normalerweise liegt nur ein geringer Teil des bei Luftuntersuchungen erfaßten Schwefels als SO_3 vor.

2. Wösthoff-Verfahren

Das von der Firma Wösthoff, Bochum, hergestellte Gerät Ultras 3 führt praktisch eine kontinuierliche Leitfähigkeitsmessung der Luft durch. Die Ergebnisse werden als ppm SO_2 ($\text{cm}^3 \text{SO}_2$ je m^3 Luft) ausgedrückt und von einem Schreibgerät registriert. Die Meßwerte werden naturgemäß von anderen ionogenen Bestandteilen der Luft (außer CO_2) beeinflußt, besonders von solchen mit hoher spezifischer Leitfähigkeit (z. B. HCl). Bei den beschriebenen Untersuchungen wurde als Meßflüssigkeit n/5000 H_2SO_4 verwendet. Neuerdings können jedoch Meßflüssigkeiten mit größerer Spezifität auf SO_2 eingesetzt werden, wobei die Leitfähigkeitsmessung erst nach Oxydation von SO_2 zu SO_3 bzw. zu H_2SO_4 erfolgt.

3. Verfahren nach LIESEGANG (4)

Die Glockengeräte nach LIESEGANG sind mit einer Filterpapierhülse versehen, die mit einer alkalischen, glyzerinhaltigen Flüssigkeit getränkt ist. Aus der vorbeistreichenden Luft werden saure Abgasbestandteile während der 100stündigen Expositionszeit der Geräte absorbiert und nach üblichen chemischen Methoden analysiert. Es ergeben sich im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Verfahren keine Konzentrations-, sondern Relativwerte, welche in mg S je Gerät angegeben werden (S-Wert). Zur Auswertung der Ergebnisse muß die Windrichtungsverteilung während der Expositionszeit der Glockengeräte bekannt sein. Die geringen Kosten der Geräte und die Einfachheit des Verfahrens erlauben den gleichzeitigen Einsatz einer größeren Anzahl von Geräten zur Ermittlung des Immissionspegels in einem größeren Gebiet. Kurzzeitige Konzentrationsspitzen und -verteilungen können jedoch nicht erfaßt werden.

Die allgemeinen Wetterverhältnisse während der Untersuchungstage waren vorwiegend günstig für die Erfassung von Immissionen. Für die Messungen mit dem Glockenverfahren nach LIESEGANG waren die recht einheitlichen Windrichtungen bedeutungsvoll. Während der 100stündigen Expositionszeit der Geräte wurden fast ausschließlich Windrichtungen von OSO bis NO gemessen. Es herrschten mäßige bis zeitweilig recht hohe Windgeschwindigkeiten; in etwa 10 m Höhe über Boden wurden maximal 14 m/s gemessen. Bei schwacher Tiefdrucklage (750 bis 758 mm Quecksilbersäule) wurden Temperaturen zwischen 9 und 20 °C und Luftfeuchten zwischen 50 und 95 % registriert. Zu verschiedenen Zeiten, während welcher der Hauptteil der SO₂-Konzentrationsbestimmungen durchgeführt wurde, konnte der Verlauf der Abgasfahne der Sinteranlagen noch am Boden optisch (durch Dunstschleier) und geruchlich (durch einen nicht näher definierbaren „Abgasgeruch“) deutlich beobachtet werden.

Untersuchungsergebnisse

Die Lage der einzelnen Meßstellen und die mit dem Verfahren nach LIESEGANG und STRATMANN erzielten Ergebnisse sind in der nachstehenden Abbildung aufgeführt. An den Standorten der Glockengeräte Nr. 1 bis 4 und des Wösthoff-Gerätes (und in deren Nähe), zum Teil auch an anderen Meßstellen, wurden die Probenahmen nach dem Stratmann-Verfahren mehrfach wiederholt. In der Abbildung 1 sind die Durchschnittsergebnisse angegeben.

Der Verunreinigungsgrad der Luft mit schwefelhaltigen Abgasbestandteilen in der Umgebung der Sinteranlage läßt sich nach den Ergebnissen der Untersuchungsverfahren nach LIESEGANG und nach STRATMANN trotz der sehr unterschiedlichen Methodik etwa gleich beurteilen. Nach früheren Literaturangaben (5) entsprechen in weiten Grenzen S-Werte des Glockenverfahrens von 10 bis 20 einer durchschnittlichen SO₂-Konzentration in der Luft von 0,1 bis 0,2 mg/m³. Da die Probenahmen nach dem Stratmann-Verfahren normalerweise in einem unter dem Winde der Abgasquelle gelegenen Gebiet durchgeführt werden, während die LIESEGANGSchen Glockengeräte meist während eines mehr oder weniger großen Zeitanteils der 100stündigen Expositionszeit nicht mit Abgasbestandteilen beaufschlagt werden, werden die kurzzeitigen Konzentrationsbestimmungen des erstgenannten Verfahrens meist höhere Werte

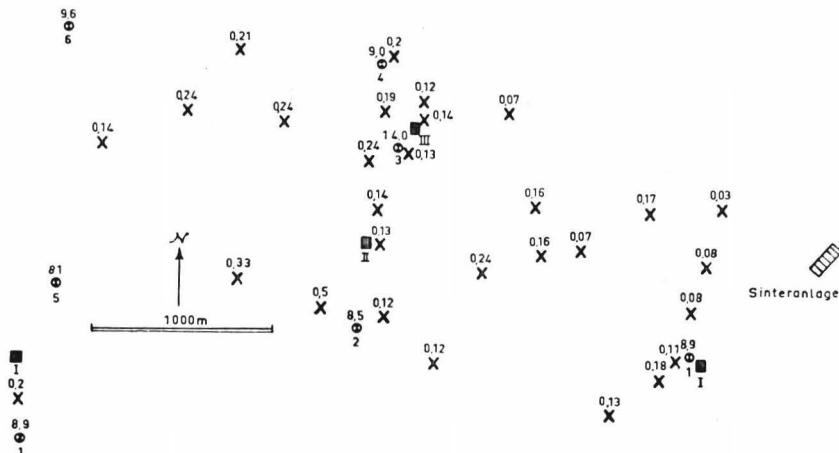


Abb. 1. Meßstellen und Ergebnisse von Außenluftuntersuchungen in der Umgebung einer Sinteranlage.

ergeben, als es der vorstehend angeführten Relation entspricht. Infolge der recht einheitlichen Windrichtungen während der hier beschriebenen Untersuchungen und der damit verbundenen, verhältnismäßig gleichmäßigen Beaufschlagung der Glockengeräte kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung der nach den beiden Verfahren erzielten Ergebnisse festgestellt werden, obwohl die an verschiedenen Tagen erfolgten Probenahmen nach STRATMANN nur einen geringen Zeitanteil der 100stündigen Expositionszeit der Glockengeräte umfassen:

Meßstelle Nr. (Verfahren nach LIESEGANG)	mg S je Glockengerät	mg SO ₂ /m ³ (Durchschnittswert)	
		(Verfahren n. STRATMANN)	
1	8,9	0,11	
2	8,5	0,12	
3	14,0	0,13	
4	9,0	0,20	

Das eigentliche Ziel der Untersuchungen lag nicht in einem direkten Vergleich von verschiedenen SO₂-Bestimmungsmethoden, sondern in der Feststellung der in der Umgebung einer Sinteranlage auftretenden Immissionen. Dabei wurde jedes Verfahren in der ihm eigenen und zweckmäßigsten Weise eingesetzt. Danach soll zur Diskussion stehen, ob die nach verschiedenen Verfahren erzielten Untersuchungsergebnisse unterschiedliche Eindrücke von den Auswirkungen der Abgase vermitteln.

Wenn die mit den Verfahren nach STRATMANN und nach LIESEGANG erzielten Ergebnisse auch einen deutlichen Einfluß der Abgase der Sinteranlage aufzeigten, so ist doch die absolute Höhe der Immissionen für die Umgebung von Industrieanlagen nicht sehr bedeutend. Der höchste S-Wert des LIESEGANGSchen Verfahrens lag bei 14 mg S. Bei häufig deutlich wahrnehmbaren Immissionen (Schwaden, „Abgasgeruch“) und einer Vielzahl von Proben nach

dem Stratmann-Verfahren wurde als mit Abstand höchster Konzentrationswert $0,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (Mittel aus $0,58$ und $0,43 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$) festgestellt. Da die Abgase in beträchtlicher Höhe abgeleitet werden, liegt ihr hauptsächlicher Einwirkungsbereich erst in einer Entfernung von etwa $1,5$ bis $3,5 \text{ km}$ von der Sinteranlage.

Ein ungünstigeres Bild zeigen die mit dem Wösthoff-Gerät erzielten Ergebnisse. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen über Zeiträume von mehreren Stunden jeweils an Stellen durchgeführt, an denen ein Abgaseinfluß optisch oder geruchlich wahrnehmbar war. Während dieser Meßperioden wurden am gleichen Ort Proben nach dem Stratmann-Verfahren entnommen; die Dauer dieser Probenahmen betrug vorwiegend 20 bis 30 Minuten , zum Teil auch nur 8 bis 17 Minuten . Die vom Schreiber des Wösthoff-Gerätes registrierten Werte entsprachen während der Zeitabschnitte dieser gleichzeitigen Messungen einer durchschnittlichen SO_2 -Konzentration von $0,2$ bis $1,0 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$; sie lagen damit dreimal so hoch (und mehr!) wie die mit dem Stratmann-Verfahren erzielten Ergebnisse. Kurzzeitige Spitzenwerte von über $1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft (Maximalwert $2,05 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$) traten mehrfach auf, wobei das Gerät sehr gut auf vorbeistreichende Abgasschwaden reagierte. Die höheren Meßwerte ergaben sich auch hier bei den entfernt gelegenen Meßstellen Nr. II und III (siehe Abbildung). In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, daß während des gleichen Zeitraumes durchgeführte analoge Vergleichsmessungen mit den beiden letztgenannten Verfahren in der Umgebung eines Kraftwerkes eine zufriedenstellende Übereinstimmung ergaben.

Die Ergebnisse der vorbeschriebenen Untersuchungen führen zu folgender Auswertung:

1. In der Umgebung einer Sinteranlage für Eisenerze wurden trotz ungünstiger Wetterverhältnisse und zum Teil sichtbarer Immissionen nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Verfahren nach STRATMANN und nach LIESEGANG keine für Industriegebiete bemerkenswert hohen SO_2 -Immissionen festgestellt. Die beiden Verfahren sind spezifisch für Schwefelverbindungen, bei jedoch recht unterschiedlicher Methodik.
2. Eine reine Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung des SO_2 -Gehaltes der Luft (Verwendung von stark verdünnter Schwefelsäure als Meßflüssigkeit) liefert im Einwirkungsbereich der Abgase von Sinteranlagen zu hohe Ergebnisse. Die Meßergebnisse zeigen, daß diese Abgase einen beachtlichen Anteil anderer ionogener Bestandteile aufweisen, die noch in einer Entfernung von über 2 km von der Sinteranlage gemessen werden können.

Schrifttum

1. Bundesgesetzbl. I, Nr. 54, 781 vom 22. 12. 1959.
2. Bundesgesetzbl. I, Nr. 46, 690 vom 4. 8. 1960.
3. Mikrochimica Acta 1954, H. 6, 668.
4. Gesundheitsingenieur 54 (1931), 705.
5. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 8, Teil II, 581.

Staubrichtungszeiger zur Ortung von Staubquellen

Von

H. KETTNER

(Mit 3 Abbildungen im Text)

Abgesehen von einem allgemein vorhandenen Staubniederschlagspegel, der für verschiedene Landschaften unterschiedlich ist (ländliche Gegend 300 bis 400 g/100 m² und Monat, Villenvorort 300 bis 500 g/100 m² und Monat, Kleinstadt ohne Industrie 400 bis 600 g/100 m² und Monat, Großstadt ohne Industrie 500 bis 700 g/100 m² und Monat), trifft man besonders hohe Staubniederschläge stets an enger begrenzten, industriebeeinflußten Orten an. Übersteigt die Immission des Staubfalles an solchen Orten ein bestimmtes zumutbares Maß, muß dafür Sorge getragen werden, daß die Emission, die diese Immission bedingt, auf ein geeignetes Maß vermindert wird. Ist in der näheren Umgebung einer nicht zumutbaren Immission nur eine Staubquelle vorhanden, dann ist die Frage, woher die Verunreinigung erfolgt, relativ einfach zu beantworten. Dies wird aber schon schwieriger, wenn ein Werk mehrere Staubquellen aufzuweisen hat, und erst recht schwierig, wenn mehrere Werke mit recht unterschiedlichen Emissionen vorhanden sind. Wesentlich ist in solchen Fällen die möglichst exakte Feststellung des Anteils jeder einzelnen Staubquelle an der Verunreinigung. Diese Forderung ist aber durch allgemeine Messungen in einem offenen Auffanggefäß auch unter Zuhilfenahme von Ausbreitungsberechnungen bzw. innerbetrieblichen Erhebungen kaum zu erfüllen. Dies wäre nur dann möglich, wenn alle Quellen spezifische Stäube emittierten, die sich an der Außenluft nicht verändern (Reaktion mit anderen Luftbestandteilen) und die man auch in dem Sammelgefäß als solche noch erkennen könnte. Das gibt es jedoch in der Praxis kaum. Aus diesen Gründen erschien es angebracht, ein Gerät zu konstruieren, mit dem man nähere Aussagen über den Ort und die Größe von Staubquellen machen kann.

Solche Geräte, denen wir den Namen „Staubrichtungszeiger“ gaben, sind gleichzeitig und unabhängig voneinander in mehreren Instituten erfunden worden; veröffentlicht wurden allerdings bisher nur drei Arbeiten, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Das Grundprinzip aller dieser Geräte ist, daß der zu einer bestimmten Zeit aus einer bestimmten Richtung wehende Wind ein Gefäß öffnet bzw. freigibt, in das der gleichzeitig von diesem Winde getragene Staub hineinfällt. Ändert sich die Richtung des Windes, so wird auch das bislang offene Gefäß geschlossen, während sich gleichzeitig ein anderes, der neuen Windrichtung entsprechendes Sammelgefäß öffnet. Die Geräte messen also den Staubfall für jede Richtung getrennt. Das Öffnen und Schließen der Gefäße kann mechanisch oder auch elektrisch erfolgen. Die Höhe des Staubfalls in den einzelnen Richtungsgefäßen wird in erster Linie von der Größe der Staubquelle in der entsprechenden Richtung und von der Häufigkeit des Windes, der von der Staubquelle auf das Meßgerät hin weht,

abhängig sein. Umgekehrt kann auch aus der Höhe des Sektorenstaubfalls und der Windhäufigkeit auf die Größe der Staubquelle geschlossen werden.

MUNGER entwickelte einen recht komplizierten Staubrichtungszeiger mit acht Sektoren (entsprechend der achtteiligen Windrose), dem noch ein neuntes Gefäß für die Messung des allgemeinen, nicht gerichteten Staubes zugefügt wurde. Als „nicht gerichteten“ Staub sah er Staub an, der bei einer Windgeschwindigkeit bis 1,3 m/s anfällt. RICHARDSON und YOCOM stellten zur Sammlung des Staubes 9 bzw. 17 bedeckte Staubsammelgefäße auf einem flachen Tisch voneinander getrennt auf. Die Gefäße entsprachen den in den USA auch für die Sammlung des Staubes allgemein verwendeten Gefäßen. Jeweils ein Gefäß diente auch bei diesem Gerät zur Aufnahme des Staubes, der bei Windstille (unter 1,3 m/s) anfällt. Der Deckel des zu einer bestimmten Windrichtung gehörenden Gefäßes wurde durch einen Motor dann angehoben, wenn der Windrichtungszeiger den entsprechenden Kontakt auslöste. Die letzte Ausführung dieses Gerätes hatte einen elektronischen Windmechanismus. GRUBER und JUTZE verließen die komplizierten und aufwendigen Geräte und kehrten zu einer einfacheren Konstruktion zurück. Ihre Konzeption bestand in einer einfachen transparenten Haftfolie, die auf einem Staubsammelgefäß (Einnachglas) senkrecht aufgespannt wird; der mit dem Winde herangetragene Staub lagert sich an der Haftfolie ab und wird nach einer Expositionszeit von etwa einer Woche photometriert. Die relative Beurteilung der stärksten Staubquelle erfolgt durch Vergleich der Anzahl der Staubteilchen, die sich in der

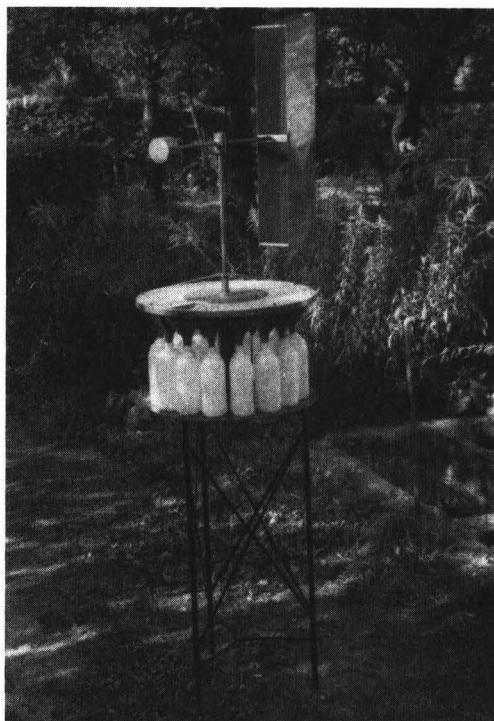


Abb. 1.

betreffenden Richtung auf einer bestimmten Oberfläche angesammelt haben. Zur Erleichterung der Auszählung wurden Standardvergleichsbilder entworfen. Das im Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, entwickelte Gerät ist in den Abbildungen 1 bis 3 wiedergegeben.

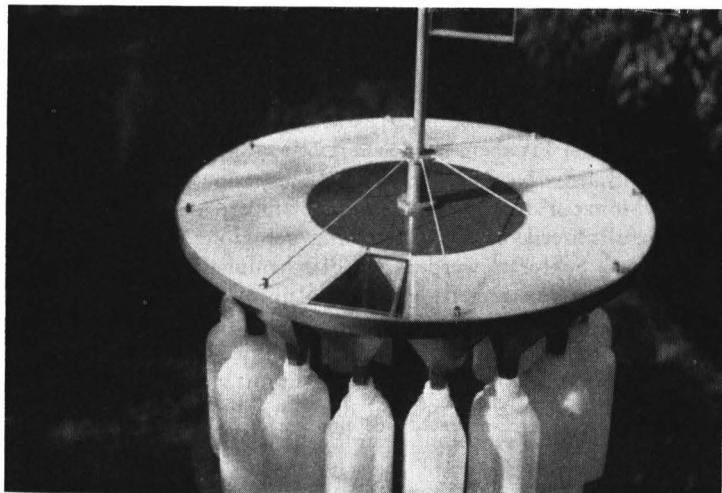


Abb. 2.

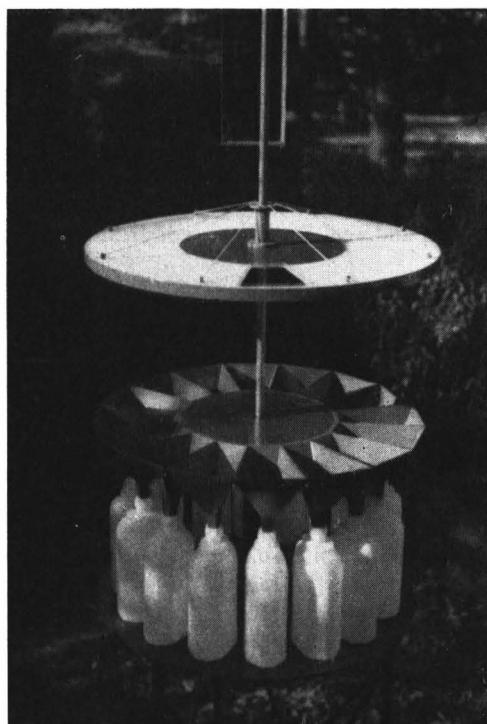


Abb. 3.

Es besteht in der Hauptsache aus einem Oberteil, einem Unterteil und dem Stativ. Das Oberteil ist eine waagerechte runde Platte von 60 cm \varnothing , die von einer Windfahne gedreht wird. Die leicht drehbare Platte trägt einen Ausschnitt ($1/16$ des Kreises), der dem Winde zugewandt ist. Da der Wind auch gleichzeitig als Staubträger auftritt, liegt der Ausschnitt auch in Richtung des anfallenden Staubes. Der untere Teil besteht aus einer gleich großen Platte, in die, entsprechend den 16 Richtungen der Windrose, 16 Trichter eingebaut sind; unter jedem der 16 Trichter steht eine 1,5 Liter fassende Polyäthylenflasche, die entsprechend ihrer Richtung mit N, NNO, NO, ONO usw. beschriftet wird. Die Flaschen werden monatlich ausgewechselt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei der gewählten Ausschnittgröße (etwa 125 cm 2) auch in regenstarken Monaten die am stärksten beaufschlagten Flaschen nicht mehr als zur Hälfte gefüllt werden. Zur Feststellung der Höhe des Staubniederschlages in den einzelnen Sektoren werden die Flascheninhalte einfach in Abdampfschalen bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird ausgewogen, doch können Einzelbestimmungen auf jeden beliebigen Stoff vorgenommen werden. Das Gerät eignet sich auch zur Messung des Staubniederschlages nach der Haftmethode. Hierzu wird ein entsprechend geschnittenes, trapezförmiges Blechstückchen in den Trichter eingelegt, auf das dann die Haftfolie gelegt wird.

Die obengenannte Feststellung des Eindampfrückstandes genügt meistens schon, um die Richtung festzustellen, aus der der meiste Staub kommt. Soll darüber hinaus auch auf die Größe der Staubquelle geschlossen werden, so empfiehlt es sich, die Staubprozente durch die entsprechenden Windprozente der betreffenden Richtung zu teilen. Die Beurteilung der Staubquellengröße muß aber mit Vorsicht geschehen, denn häufig entsprechen die Windrichtungen am Schornsteinkopf nicht den Windrichtungen in Bodennähe, was zu Mißdeutungen führen kann. Auch andere Faktoren, wie die Entfernung der Staubquellen vom Meßgerät, die unterschiedlichen Auftriebe zwischen diesen sowie die Bodenbeschaffenheit u. a., können einen wesentlichen Einfluß auf die gesammelte Staubmenge ausüben. Immerhin ist es mit diesem Gerät möglich, wesentliche Staubquellen zu lokalisieren, gegebenenfalls durch Aufstellen des Meßgerätes an einem anderen Standort, wodurch sich der Winkel zu den Staubquellen ändert.

Die ersten beiden von uns gebauten Geräte haben noch keinen eigenen Windmesser, es wurden lediglich Windbefunde verwertet, die für die allgemeine Großraumlage ermittelt worden sind. In Anbetracht der Wichtigkeit des Problems werden aber die nächsten, bereits in Auftrag gegebenen Geräte mit eigenen Windmessern versehen sein.

Die Frage, ob man bei Windstille den Staub auch noch auffangen sollte, kann verschieden beantwortet werden. Hier wird es wohl in erster Linie darauf ankommen, klarzulegen, was man unter „Windstille“ versteht. Die oben zitierten amerikanischen Verfasser sehen eine Bodenwindgeschwindigkeit von 1,3 m/s immer noch als Windstille an. Nach dieser Definition herrscht Windstille annähernd etwa 80 % des Jahres, was wohl kaum als richtig empfunden werden kann. Geht man in größere Höhen, so nimmt die Windgeschwindigkeit mit der Höhe noch zu; mithin ist in Höhen der üblichen Schornsteinmündungen (etwa 40 bis 150 m) auch dann ein geringer Wind zu erwarten, wenn am Boden nahezu Windstille herrscht. In der Tat sieht man auch kaum eine Rauchfahne, die absolut senkrecht in die Höhe steigt; eine bestimmte, wenn auch geringe Neigung ist immer vorhanden. Jeder Staub, der aus einem

Schornstein austritt, wird also zunächst in eine bestimmte Richtung getrieben; er ist also auch dann gerichtet, wenn er später in Bodennähe senkrecht fällt. Das Problem ist demnach nicht darin zu sehen, daß der Staub keine Richtung hat (nach der dargelegten Auffassung hat er nahezu immer eine), als vielmehr darin, daß die obere Platte mit der Öffnung auf Grund ihrer Trägheit nicht allen Schwankungen des Windes nachgibt. Das kann mitunter dazu führen, daß der in Bodennähe senkrecht fallende Staub in einen Sektor gerät, in den er nicht hineingehört. Zur Vermeidung dieses Fehlers haben wir die Windfahne möglichst groß gewählt und ihre Achse in Präzisionslager gebettet. Die Erfahrungen, die mit dem Staubrichtungszeiger gemacht werden konnten, sind höchst befriedigend; es muß jedoch wie bei allen Staubbildungsmessungen über längere Zeit gemessen werden.

Schrifttum

- MUNGER, H. P., Meteorological Methods of Studying Air Pollution. Presented at the Twelfth International Conference of Pure and Applied Chemistry, New York, 1951.
- —, Area Air Pollution Problems and the Individual Plant. American Industrial Hygiene Association Quarterly 13, 2, June 1952.
- RICHARDSON, R. L., and J. E. YOCOM, The Development of a Directional Air Sampler. East Central Section Meeting of APCA, Sept. 1956. Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.
- GRUBER, CH. W., and G. A. JUTZE, The Use of Sticky Paper in an Air Pollution Monitoring Program. Journal of the Air Pollution Control Association 7 (1957), 2.

Verzeichnis der Autoren

- H. H. ANTZE, Bauassessor, wissenschaftlicher Rat und Professor
Dr. K. AURAND, wissenschaftlicher Rat
Dr. K. BECKER, wissenschaftlicher Rat
Dr. G. BRINGMANN, Privatdozent, wissenschaftlicher Rat und Professor
Dipl.-Ing. K.-H. FRANKE, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Dr. G. GIEBLER, wissenschaftlicher Oberrat
Dr. U. HÄSSELBARTH, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Dr. med. habil. G. HÖSEL, wissenschaftlicher Rat
Dr. G. A. HUNOLD, wissenschaftlicher Rat und Professor
Dr. TH. KEMPF, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Dr. H. KETTNER, wissenschaftlicher Rat
Dr. E. LAHmann, wissenschaftlicher Assessor
Dr. W. LANGER, wissenschaftlicher Oberrat
Dr. D. LÜDEMANN, wissenschaftlicher Rat
Dr. F. MEINCK, Leitender Direktor und Professor
Dr. E. NAUMANN, Erster Direktor und Professor, Leiter des Instituts
Dr. H. NEUMANN, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Dr.-Ing. W. PICHULLA, wissenschaftlicher Rat
Dr. H. SCHMIER, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Dr. L. SCHOLZ, wissenschaftlicher Mitarbeiter
K. STELTER, Regierungsbaurat (Senator für Bau- und Wohnungswesen, Berlin)
Dr. H. ZINKERNAGEL, wissenschaftlicher Oberrat



03WA100150