Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene 52

Aktuelle Fragen der Umwelthygiene

80 Jahre Institut und Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1981

03-CH500452
Standort: Bibliothek 2

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene 52

Aktuelle Fragen der Umwelthygiene

Arbeiten des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes

Umweltbundesamt
Fachbibliothek
Umwelt

Mit einer Einführung von K. Aurand

Herausgegeben von R. Leschber und H. Rühle

Bibliothek
Institut f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene
d. BUNDESGESUNDHEITSAMTES

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1981

Der 1902 gegründete gemeinnützige Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. fördert das gleichnamige Institut des Bundesgesundheitsamtes.

Außerdem tritt er über das Institut mit wissenschaftlichen Veranstaltungen auf den einschlägigen Gebieten der Umwelthygiene und der Gesundheitstechnik an die Öffentlichkeit.

Er gibt für seine Mitglieder die Schriftenreihe und die Literaturberichte für Wasser, Abwasser, Luft und feste Abfallstoffe (Gustav Fischer Verlag, Stuttgart) heraus.

Geschäftsführender Vorstand:

Oberstadtdirektor Hans-Diether Imhoff, Dortmund,
Direktor Dr.-Ing. Annen, Essen,
Direktor Dr.-Ing. Heinz Tessendorff, Berlin.

Geschäftsführung:

Dipl.-Ing. Helmut Schönberg, Postfach, 1000 Berlin 33

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten
© Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany
ISBN 3-437-30366-X

Herstellung: Westkreuz-Druckerei Berlin/Bonn, 1000 Berlin 49

Einführung

K. Aurand

In diesem Jahr jährte sich der Gründungstag der ehemals "Königlichen Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung" zum achtzigsten Male. Die am 1.4.1901 gegründete preußische Anstalt ist heute als Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene eines der sieben Institute des Bundesgesundheitsamtes; aus einer dem Gewässerschutz dienenden Institution wurde in 80 Jahren ein allen Bereichen der Umwelthygiene verpflichtetes Forschungsinstitut (1,2).

Im Januar des kommenden Jahres begeht auch der am 16.1.1902, also kurz nach dem Institut gegründete Förderverein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene seinen achtzigsten Geburtstag. Der Verein ist dem Institut von Beginn an sehr eng verbunden und hat die wissenschaftliche Arbeit stets nach Kräften gefördert. Deshalb sollen beide Jubiläen - wie das bisher schon üblich war - auch in diesem Jahr am 29.10.1981 gemeinsam und mit einer wissenschaftlichen Festveranstaltung gefeiert werden. An diesem Tage soll dabei besonders eines Mannes gedacht werden, der im Gründungsjahr als einer der ersten acht Wissenschaftler in den Dienst der Anstalt berufen wurde, ihr 37 Jahre diente und noch nach seiner Pensionierung bis zu seinem Tode 1956 als Forscher und Hochschullehrer aktiv war:
Professor Dr. Richard Kolkwitz.

Verein und Institut ehren den Ökologen, Physiologen und Pflanzenforscher Richard Kolkwitz, zu dessen wissenschaftlichen Verdiensten das gemeinsam mit Maximilian Marsson entwickelte Saprobiensystem der Gewässer gehört, durch die Verleihung einer "Kolkwitz-Medaille" an drei im Bereich der Umwelthygiene und des Umweltschutzes verdiente Wissenschaftler:

Professor Dr. J. Dreyhaupt, Düsseldorf
Professor Dr. H.-J. Elster, Konstanz
Dr. B. Weimann, Gelsenkirchen

Die Ehrung erfolgt am 29. Oktober im Rahmen eines Kolloquiums, über das im nächsten Heft dieser Schriftenreihe zusammen mit Daten und Informationen über die Arbeitsgebiete des Instituts und seine Mitarbeiter berichtet werden soll.

Das heutige Jubiläum, das wir dank der Unterstützung durch unseren Förderverein in angemessenem festlichen Rahmen begehen, dient neben der Darstellung unserer Arbeitsgebiete im vorliegenden Berichtsband auch der Rückschau auf die Vergangenheit und zwar insbesondere auf die letzten fünf Jahre.

Können wir dabei auf die wissenschaftlichen Leistungen in dieser Zeit mit Befriedigung und Stolz zurückblicken, so erfüllen uns drei Ereignisse aus jüngster Zeit mit tiefer Trauer:
Es sind dies der Tod meines Amtsvorgängers, Professor Dr. Fritz Höffken, am 19.6.1980, der Tod von Frau Professor Dr. Gertrud Müller, der Leiterin der Abteilung Spezielle Umwelthygiene, Humanökologie und Gesundheitstechnik am 30.4.1980 und der Tod des langjährigen Leiters der Abteilung Lufthygiene, Professor Dr. Arnold Heller, am 11.4.1981.

Sie waren dem Institut und dem Verein nicht nur mit ihrer Arbeit sondern auch mit ihrem Herzen verbunden, und das 75jährige Jubiläum des Instituts, das sie maßgeblich mitgestaltet haben und bei bester Gesundheit mit uns feierten, sollte leider keine Neuauflage für sie mehr erfahren.

Wir werden ihrem Andenken wohl am besten gerecht, wenn wir für unsere Arbeit ihr Engagement für das Institut und den Verein als Vorbild nehmen.

Ich danke allen Autoren und insbesondere meinen Mitarbeitern R. Leschber und H. Rühle für die Arbeit, die sie für die Zusammenstellung und Bearbeitung des Bandes aufgewandt haben. Die termingerechte Fertigstellung ist nicht zuletzt dem Einsatz von Frau Reppold bei der Herstellung der Manuskripte zu danken.

Literatur

1. Naumann, E.: 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Schriftenreihe d. Vereins f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. Nr. 18, 94 S., 20 Abb., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1961

2. Höffken, F. u. Heller, A.: Zum 75jährigen Jubiläum -15 Jahre (1961-1976)- Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. WaBoLu-Bericht 35/76, 46 S., Eigenverlag d. Instituts, Berlin, 1976

Inhaltsverzeichnis

K. Aurand
Vorwort

Seite

Schwermetalle in der Umwelt

M. Sonneborn 1
Schwermetallbelastung des Menschen: Vergleich der Aufnahme über Trinkwasser und andere Lebensmittel

E. Meyer 9
Gesetzmäßigkeiten des Eintrags von Schwermetallen in das Trinkwasser durch Rohrwerkstoffe bei unterschiedlicher Wasserbeschaffenheit

Th. Kempf 31
Spurenanalytik von Wässern mittels Ionenaustauschern

H.L. Thron und E. Lahmann 41
Zur lufthygienischen Bewertung von schwermetallhaltigem Staubniederschlag

E. Lahmann 63
Cadmium in Staubniederschlägen

Th. Kempf, Ch. Krause, L. Laskus und M. Sonneborn 73
Untersuchungen zum Vorkommen von Spurenelementen in Tennenbelägen

V. Neumayr, K. Aurand, J. v. Kunowski, und G. Milde 103
Entwicklung der Schwermetallgehalte in langfristig mit Abwasser belasteten Böden

Fragen der Wasserhygiene und Gewässerhygiene — Seite

Z. Filip — 141
Einige Vergleichsuntersuchungen zum Nachweis von Salmonellen in Wasserproben

Z. Filip — 151
Einige Versuchsuntersuchungen zum Nachweis von Fäkalstreptokokken in Wasserproben

W. Bartocha, Z. Filip und K. Seidel — 167
Mikrobiologische Beschaffenheit des Duschwassers in einem Hallenschwimmbad

G. Klein — 177
Beurteilung der Sanierung hypertropher stehender Gewässer

T. Darimont und M. Sonneborn — 187
Nitrat im Trinkwasser der Bundesrepublik Deutschland

Aktuelle Fragen des Abwasserwesens

H. Irmer, W. Janicke und W. Niemitz — 197
Abwasserbehandlung, einzuhaltende Grenzwerte und Abwasserabgabe - Stand der Erkenntnisse und Folgerungen -

H. Irmer und H. Schumann — 217
Grundlagen, praktische Anwendung und offene Probleme bei Abwasser-Probenahmen

J. Arndt, I. Gans und H. Rühle — 231
Erfassung spezieller Radionuklide im Abwasser aus Kernkraftwerken

Lufthygiene | Seite

E. Lahmann 251
Ergebnisse von Kohlendioxyd-Immissionsmessungen in Berlin

E. Lahmann, K. Jander, K.-E. Prescher, G. v. Nieding und M. Wagner 267
Untersuchungen zur lufthygienischen Bedeutung von Stickstoffoxyden - Emissionen - Immissionen- Wohnraumluft - Wirkungen

K. Aurand, N. Englert, Ch. Krause, D. Ulrich und R. Walter 293
Pentachlorphenolhaltige Holzschutzmittel in Wohnräumen;

Bundesgesundheitsamt 315
Abschlußbericht der ad-hoc-Kommission des BGA "Holzschutzmittel (PCP) - Wohnräume"

L. Laskus und D. Bake 321
Untersuchung der Konzentration und der Korngrößenverteilung des hygienisch relevanten Schwebstaubes

W. Fett 344
Relation von Staubniederschlag zur Staubkonzentration im Bereich von Emissionsquellen

G. Menk, K.-E. Prescher und M. Schöndube 349
Erfassung von Schwefelsäure- und Sulfat- Aerosolen in atmosphärischer Luft

H.J. Abraham, R. Nagel und B. Seifert 363
Passivsammler nach dem Diffusionsprinzip als Hilfsmittel zur Bestimmung der individuellen Schadstoffbelastung in Außen- und Innenluft

Bodenhygiene / Grundwasserhygiene — Seite

H. Kußmaul und D. Mühlhausen — 381
Organische Stoffe bei der künstlichen Grundwasseranreicherung

J. Pribyl, G. Milde und M. Kiper — 391
Zur Erfassung von Grundwasserbelastungen durch organische Chemikalien

P. Friesel, V. Neumayr und G. Milde — 401
Untersuchung zum Sorptionsverhalten von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in Böden

R. Oetting, M. Barowsky, K. Aurand und G. Milde — 407
Zur Grundwasserbeeinflussung durch Silicatgelinjektionen im Lockergestein

H. Dizer, Z. Filip und G. Milde — 415
Einfluß langfristiger Verrieselung städtischer Abwässer auf den C- und N-Gehalt und die biologische Mineralisierungsaktivität des Bodens

Allgemeine Hygiene

I. Iglisch — 425
Zur Bedeutung der Entomologie im Bereich der Hygiene

Autorenregister

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Schwermetallbelastung des Menschen: Vergleich der Aufnahme über Trinkwasser und andere Lebensmittel

M. Sonneborn

Es steht außer Zweifel, daß die Gesundheit des Menschen in entscheidendem Maße von der richtig zusammengesetzten Ernährung mitbestimmt wird. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Lebensmittel und die kritische Deutung der Befunde ist daher eine wesentliche Hilfe für die Gesundheitspolitik, aus ihr leiten sich Wege zum praktischen Handeln in Legislative und Exekutive, in der ärztlichen Praxis und in vielen anderen Bereichen ab.

Zwar besteht in der heutigen Wohlstandsgesellschaft ein Überangebot an Lebensmitteln, trotzdem kann von einer optimalen Ernährungssituation der Bevölkerung nicht gesprochen werden. Falsche Verzehrsgewohnheiten, Fehlernährung, bedingt durch Mangel an Vitaminen, Mineralstoffen und Spurenelementen, oder eine Kontaminierung der Nahrungsmittel mit Umweltgiften sind Problemkreise, die noch einer Lösung bedürfen.

Uns stellte sich die Aufgabe, die Qualität des Trinkwassers in der Bundesrepublik Deutschland u.a. auch im Hinblick auf das Vorkommen von Schwermetallen zu beurteilen. Da die Belastung der Bevölkerung beurteilt werden sollte, wurden die Untersuchungen am Zapfhahn des Verbrauchers durchgeführt. Die Situationsanalyse ist als Ergänzung und Erweiterung der Datenbank BIBIDAT des Institutes für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des BGA zu sehen, bei der die Qualität des Trinkwassers im Wasserwerk erfaßt ist, gemessen von verschiedenen Untersuchern und nur durch wenige Analysenparameter charakterisiert.

Für die gesundheitliche Bewertung spielen sowohl die Mengen des oral zugeführten Agens als auch dessen Wirkung auf den menschlichen Organismus eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde wurde versucht, mit den ermittelten Metallkonzentrationen in Trinkwässern über eine Abschätzung der Gesamtmetallzufuhr zu einer Aussage über möglicherweise verursachte gesundheitsschädliche Wirkungen zu gelangen.

Zink

Zu den Elementen im Trinkwasser, die im Rohrleitungsnetz einer starken Änderung unterliegen können, zählen insbesonders Zink, Blei und Cadmium.

Grundwässer, die in Deutschland zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, weisen geringe Zinkgehalte auf, die unter 0,1 mg/l liegen. Die Zinkkonzentrationen der Rohwässer am Wasserwerk liegen maximal bei 0,1 bis 0,2 mg/l, während 43 % der von uns untersuchten Trinkwässer über diesem Bereich liegen. Ursache dafür ist die Korrosion von Zinküberzügen im Rohrleitungsnetz der Hausinstallationen.

Zink ist ein essentielles Spurenelement für den menschlichen Organismus. Toxische Erscheinungen treten bei Aufnahme von 1 - 2 g Zinksalzen (Zinkchlorid oder Zinksulfat) auf, wie es zum Beispiel vorkommen kann, wenn man saure Lebensmittel, wie Salate, Früchte oder Säfte, die in verzinkten Behältern aufbewahrt wurden, zu sich nimmt. Diese Mengen führen zu einer akuten Unpäßlichkeit, die mit Schwindelgefühl, Erbrechen, Kolik und Durchfall einhergeht. Geringere Mengen verursachen nach den heutigen Erkenntnissen keinerlei toxische Schädigungen.

Die Zinkresorptionsrate wird durch die in der Nahrung enthaltene Zinkmenge, durch die Bindungsart des verabreichten Zinks sowie durch sonstige Nahrungsbestandteile, wie andere Metalle, organische Komplexbildner usw., beeinflußt. Zink wird als Oxid, Carbonat oder Sulfat gleich gut resorbiert, wogegen es als Sulfid und als gemischtes Fe-, Zn-, Mn-Oxid praktisch unverändert ausgeschieden wird. Verschiedene Komplexbildner können die Verwertbarkeit von Zink erhöhen oder vermindern.

Der tägliche Bedarf wird auf 2 bis 10 mg geschätzt. Die Zinkzufuhr durch Nahrungsmittel liegt bei 10 bis 15 mg/d. Über das hier ermittelte 80. Perzentil des Trinkwassers von 0,42 mg/l und den Wasserkonsum von maximal 2 l/d ergibt sich für die tägliche Zinkaufnahme über das Trinkwasser ein Wert von 0,84 mg. Gegenüber der Gesamtaufnahme stellt diese Zufuhrmenge nur einen Bruchteil dar. Bestimmte Bevölkerungsgruppen wie Kinder in Wachstumsperioden, Schwangere und Frauen, die orale Kontrazeptiva benutzen, haben jedoch einen erhöhten Zinkbedarf.

Das Trinkwasser erfüllt daher mit seiner Zinkkonzentration viel eher eine gesundheitserhaltende Funktion im menschlichen Organismus, da es eine ausreichende orale Gesamtzinkzufuhr gewährleistet.

Das für Rohrleitungen verwendete Zink kann aber auch Ursache für erhöhte Blei- und Cadmiumkonzentrationen im Trinkwasser sein, da es nach DIN 2444 1,0 % Blei und 0,1 % Cadmium enthalten darf.

Blei

Nach den bisherigen Erkenntnissen kann man dem Blei weder eine gutartige Eigenschaft, noch eine essentielle Funktion im menschlichen Organismus zuschreiben. Obwohl akute Bleivergiftungen selten vorkommen, treten schwerwiegende toxische Veränderungen nach Langzeitexposition täglicher Dosen von weniger als 1 mg Pb auf.

Von dem oral aufgenommenen Blei gelangt nur in kleiner Teil vom Magen-Darm-Trakt ins Blut. Die Resorptionsquote liegt für den Erwachsenen bei 5 % bis 10 %. Kinder resorbieren im Alter zwischen 3 und 8,5 Jahren 53 % des oral aufgenommenen Bleies. Durch Calciummangel oder Vitamin-D-Zufuhr kann die Resorptionsrate erhöht werden.

In Grundwasserproben läßt sich Blei in der Größenordnung von 1 bis 60 µg/l nachweisen. 5,5 % der hier untersuchten Proben liegen über diesem Bereich und sind größtenteils auf die Verwendung von Bleirohren im Rohrnetz zurückzuführen, da z.T. vor allem in älteren Häusern noch Wasserleitungen aus Blei existieren. Untersuchungen über die Abhängigkeit von Blei im Trink-

wasser von dem Baujahr der Wohnhäuser haben gezeigt, daß in Häusern, die vor 1914 erbaut wurden, Trinkwasserwerte bis zu 280 µg Blei/l erreicht werden, während in neueren Häusern der höchste gemessene Wert bei 57 µg Blei/l liegt. Nach Stagnation des Wassers in Bleirohren können die Konzentrationen beträchtlich ansteigen. Die Anzahl der Überschreitungen des Höchstwertes der EG für Blei im Trinkwasser liegen in Deutschland bei 8 %, sofern das Wasser nicht länger in den Leitungsrohren gestanden hat.

Die tägliche Gesamtaufnahme von Blei über die Nahrung liegt in der Größenordnung von 0,3 bis 0,6 mg. Nach WHO-Empfehlung soll jedoch die wöchentliche Gesamtzufuhr 3 mg nicht überschreiten. Bei dem hier gefundenen 80. Perzentil von 0,01 mg/l und einem täglichen Wasserkonsum von 2 l ist die Bleiaufnahme über das Trinkwasser mit 0,02 mg/d gemessen an der hohen Gesamtzufuhr verhältnismäßig gering.

Cadmium

Cadmium zeigt ebenfalls im menschlichen Organismus weder gutartige noch essentielle Eigenschaften. Es ist ein Kumulationsgift und wird nur äußerst langsam ausgeschieden. Beim Menschen rechnet man mit einer gastrointestinalen Absorption von 6 %, die bei Eisen- oder Calciummangel auf 10 % ansteigen kann. Der Beitrag des Trinkwassers zur Gesamtcadmiumaufnahme beträgt bei einem täglichen Wasserkonsum von 2 l ungefähr 2 µg pro Tag. Aus Berechnungen der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des Bundesgesundheitsamtes geht hervor, daß die durchschnittliche über Lebensmittel aufgenommene Cadmiummenge bei 60 - 75 µg/Tag liegt. Der Mensch inhaliert pro Tag in einem Ballungsgebiet ohne spezifische Emittenten ungefähr 225 ng. Es ergibt sich damit eine ungefähre Gesamtbelastung von 66 µg bis 83 µg Cd pro Tag. Die von der WHO angegebene maximal tolerierbare Menge liegt bei 71 µg Cd pro Tag. Dieser Wert wird bei einer durchschnittlichen Gesamtexposition heute in Deutschland bereits erreicht.

Die orale Belastung der Bevölkerung Europas und Nordamerikas an Cadmium über Nahrungsmittel, Trinkwasser und Getränke beträgt 100 bis 500 µg/d. Die Weltgesundheitsorganisation empfiehlt für Erwachsene als duldbare wöchentliche Gesamtaufnahme 400 bis 500 µg Cadmium. Bei einem gefundenen

80 Perzentil von 1 µg/l und einem Trinkwasserverbrauch von etwa 2 l/d ist die Belastung von Cadmium über das Trinkwasser mit ca. 2 µg/d gemessen an der Gesamtaufnahme gering. Vor dem Hintergrund, daß die Itai-Itai-Krankheit in Japan durch eine nur etwa 10fach höhere orale Cadmiumbelastung ausgelöst wurde als sie für die Bevölkerung der europäischen Länder derzeit angenommen wird, erscheint jedoch eine Minimalisierung jedes Cadmiumträgers als notwendig, besonders wegen der kumulierenden Eigenschaften in der Niere des Menschen.

Chrom

Die biologische Rolle des Chroms wurde früher hauptsächlich unter dem Blickwinkel seiner möglichen toxikologischen, biochemischen und hämatologischen Funktionen untersucht. Von den fünf Wertigkeitsstufen des Chroms ist praktisch nur sechswertige Chrom von toxikologischem Interesse. Akute Vergiftungen treten durch den Kontakt mit Chromsäure über die ätzende Wirkung und durch das Trinken von Chromat- und Dichromatlösungen auf. Chromstaub oder Staub chromhaltiger Erze erzeugt spezifische Krankheitsbilder, so zum Beispiel schlecht heilende Geschwüre im Atemtrakt. Sechswertige Chromverbindungen haben bei beruflich exponierten Arbeitern nach Inhalation eine Erhöhung des Lungenkrebsrisikos zur Folge. Sie sind von der IARC in die Liste der kanzerogenen Verbindungen aufgenommen worden, jedoch kommt die IARC in der Bewertung des Krebsrisikos durch anorganische Chromverbindungen zu dem Schluß, daß es keine Hinweise dafür gäbe, von einer allgemeinen Exposition des ubiquitär vorkommenden Chroms im Gegensatz zur beruflichen Exposition ein Krebsrisiko anzunehmen.

Heute wird Chrom wie viele andere Spurenelemente als essentiell anerkannt. Chrom kann in vitro die Aktivität einiger Enzyme stimulieren. Chrom kommt in hohen Konzentrationen in einigen Nucleoproteinfraktionen vor und spielt wahrscheinlich eine Rolle im Nucleinsäuremetabolismus.

Ernährungswissenschaftler begannen, dem Chrom von dem Zeitpunkt an Aufmerksamkeit zu schenken, als sie feststellten, daß Ratten unter Chrommangel eine Verschlechterung der intravenösen Glukosetoleranz aufwiesen.

Die durchschnittliche tägliche orale Chromaufnahme über die Nahrung liegt in Ägypten bei 130 µg/d im Gegensatz zu den USA mit 52 µg/d. In Japan wurde die durchschnittliche Tageszufuhr mit 130 - 140 µg/d bestimmt. Über die Zufuhr von Chrom in Deutschland über die Nahrung liegen keine ausführlichen Berichte vor. Der Chromgehalt fertig zubereiter Mahlzeiten variiert sehr stark, so daß unbeabsichtigt eine chromarme Diät gewählt werden kann.

Auch das Trinkwasser trägt, wie die Ergebnisse unserer Untersuchung zeigen, wenig zur oralen Chromzufuhr bei. Trinkwässer enthalten im Durchschnitt einen Chrom-III-Gehalt von 1,2 µg/l. Chrom-VI-Gehalte sind bei einem Anteil von weniger als 10 % am Gesamtchrom zu vernachlässigen. Bei einem täglichen Konsum von 2 l Wasser nehmen wir in Deutschland mit diesem durchschnittlich 3 - 4 µg/d auf, nur 20 % der Trinkwässer liegen über 5 µg/d.

Untersuchungen in den USA zeigen, daß die Problematik des Chroms eher in einer unzureichenden oralen Chromzufuhr als in einer übermäßigen Belastung zu suchen ist: Dreiwertiges Chrom hat im Trinkwasser an Ratten selbst in Mengen von 25 mg/l über ein Jahr bzw. 5 mg/l während der gesamten Lebensdauer keine toxischen Erscheinungen hervorgerufen. Sechswertiges Chrom wurde bis zu 25 mg/l über ein Jahr von Ratten toleriert. Hunde wiesen keine negativen Auswirkungen nach oraler Zufuhr von 11 mg Cr^{6+}/l über 4 Jahre auf.

Aus diesen Daten kann man schließen, daß bei den derzeitigen Chromgehalten der deutschen Trink- und Oberflächenwässer aus humantoxikologischer Sicht keine Gefährdung besteht.

Quecksilber

Quecksilber kommt in der Umwelt in den verschiedensten Formen, von elementarem metallischen Quecksilber bis zu gelösten organischen und anorganischen Verbindungen vor. Die Entdeckung, daß bestimmte Mikroorganismen die Fähigkeit haben, anorganisches und organisches Quecksilber in die hochtoxische Form des Methylquecksilbers umzuwandeln, macht jede Form des Quecksilbers zu einem gesundheitsgefährdenden Umweltschadstoff.

Untersuchungen mit radioaktiv markiertem Methylquecksilber an freiwilligen Probanden haben ergeben, daß 95 % dieses Stoffes nach oraler Aufnahme absorbiert werden. Metallisches Quecksilber wird im Gegensatz dazu nur zu 0,01 % resorbiert, anorganische Quecksilbersalze zeigen in Tierversuchen eine 15 %ige Resorption.

Eine Untersuchung der Quecksilbergehalte in Trinkwässern aus den verschiedenen Bundesländern ergab, daß 99 % aller Ergebnisse unter der Hälfte des zur Zeit gültigen Trinkwassergrenzwertes von 4 µg/l. Geht man von einem Durchschnittsgehalt von 1,5 - 2 µg/l aus und rechnet mit einem Konsum von 2 Litern pro Tag, ergibt sich eine tägliche Belastung von 4 - 6 µg/d über das Trinkwasser. Nach Angaben der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des Bundesgesundheitsamtes sind wir durch die Nahrung mit täglich ungefähr 29 µg Quecksilber belastet. Insgesamt ergibt sich eine orale Aufnahme von 35 µg/d bzw. 0,5 µg/kg.d. Der von der WHO/FAO empfohlene tolerierbare Grenzwert von 300 µg pro Woche, d.h. 40 µg pro Tag wird also nahezu erreicht. Eine Quecksilberbelastung, die sich durch erhöhte Blutquecksilberwerte, jedoch ohne weitere klinische Symptome auszeichnet, tritt bei einer jahrelangen oralen Aufnahme von 5 µg/kg auf. Dieses würde für einen im Durchschnitt 70 kg schweren Erwachsenen allerdings einer täglichen Belastung von 350 µg/d und für ein durchschnittlich 20 kg schweres Kind einer Belastung von 100 µg/d entsprechen. Somit liegt bei der derzeitigen oralen Belastung der deutshen Allgemeinbevölkerung mit Quecksilber ein ausreichender Sicherheitsfaktor vor.

Ausblick

Somit sieht man auf den ersten Blick an Hand der gezeigten Beispiele zunächst keine gravierenden, schädigenden Einflüsse durch Schwermetalle in den deutschen Trinkwässern. Dies gilt jedoch nicht für besondere Risikogruppen, z.B. für Kranke oder für Säuglinge. Beim Erwachsenen macht Trinkwasser einen viel geringeren Anteil an der täglichen Nahrung aus als beim Säugling. Ca. 10 % der Nahrung des Erwachsenen ist Trinkwasser. Betrachtet man dagegen die Ernährungssituation des Säuglings, so findet man, daß mindestens 50 bis 60 % der Nahrung des Säuglings im 1. Lebensjahr aus Flüssigkeit besteht.

Als Flüssigkeit dient überwiegend Trinkwasser zur Rehydratisierung von Trockenmilchsubstanzen. Setzt man die tägliche Trinkwasseraufnahme des Erwachsenen und des Säuglings im 1. Lbensjahr in Bezug zum Körpergewicht, so wird der Unterschied noch deutlicher.

An die Verbraucher sollte daher die Empfehlung ergehen, zunächst Trinkwasser aus der Installation ablaufen zu lassen, bevor es, insbesondere für die Zubereitung von Säuglingsnahrung, abgefüllt wird. Dies bringt vor allem bei Bleiinstallationen eine deutliche Reduzierung der oralen Bleiaufnahme, aber ebenso eine Verminderung der Cadmiumbelastung bei entsprechendem Rohrleitungsmaterial.

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Gesetzmäßigkeiten des Eintrags von Schwermetallen in das Trinkwasser durch Rohrwerkstoffe bei unterschiedlicher Wasserbeschaffenheit

E. Meyer

Einleitung

Die Korrosionsvorgänge, die an einem metallischen Werkstoff in einem Medium ablaufen, werden vorwiegend unter den Gesichtspunkten der Veränderung des Werkstoffs gesehen. Dies ist jedoch nur ein Aspekt des Vorgangs, der andere besteht in der Veränderung des Mediums. Konsequenterweise definiert die DIN 50 900 (1) den Begriff des Korrosionsschadens als "Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines Systems durch Korrosion". Ein Trinkwasserverteilungssystem hat die Aufgabe, ein Lebensmittel zum Verbraucher zu transportieren. Die erste Anforderung, die man an das Fortleitungssystem stellen muß, ist die, daß der Lebensmittelcharakter des Trinkwassers bis zum Zapfhahn des Verbrauchers erhalten bleibt. Die Vorgänge im Fortleitungssystem dürfen die Qualität des Trinkwassers nicht unzulässig beeinträchtigen.

Andererseits sind die in der Hausinstallation üblichen metallischen Werkstoffe gegenüber Trinkwasser thermodynamisch nicht stabil, sie reagieren mit Bestandteilen des Trinkwassers und bilden Korrosionsprodukte. Diese Korrosionsprodukte sind in gewissem Umfang löslich. Insofern ist ein Übergang von Schwermetallen aus dem Werkstoff auf das Trinkwasser naturgesetzlich bedingt. Im Zusammenhang mit der Entstehung der Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaft über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (2), in der Richtwerte bzw. Grenzwerte für bestimmte Schwermetalle in Trinkwasser festgelegt wurden, hat dieser Übergang ein besonderes Interesse gefunden.

Die Bestimmung der Gesetzmäßigkeiten des Übergangs von Schwermetallen aus den gebräuchlichen Installationswerkstoffen auf einer empirischen Basis war Ziel eines Forschungsvorhabens, das vom Bundesminister für Forschung und Technologie im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprogrammes Korrosion und Korrosionsschutz gefördert wurde. Projektträger des Programms ist die DECHEMA.

Durchführung und Untersuchungen

Der überwiegende Teil der Ergebnisse wurde an 18 Versuchsanlagen gewonnen, die bei verschiedenen Wasserversorgungsunternehmen installiert wurden. Der schematische Aufbau einer typischen Versuchsanlage ist in Abb. 1 gezeigt. Die Versuchsanlagen bestanden aus 10 Rohren unterschiedlicher Beschaffenheit, die parallel zu einander immer mit frischem Wasser durchströmt wurden. Hierdurch wurde erreicht, daß eine wechselseitige Beeinflussung der Rohre ausgeschlossen war und daß die Rohre immer mit Wasser von innerhalb der vom Wasserwerk vorgegebenen Schwankungsbreiten konstanter Beschaffenheit durchströmt wurden. Die Auswahl der Wässer erfolgte so, daß die verwendeten typisch für viele der in Deutschland zur Verteilung kommenden Wässer sind. In einigen Fällen wurden jedoch auch paarweise Wässer verwendet, die sich nur darin unterscheiden, daß ein bestimmter Stoff dosiert oder entzogen wird. So kann der Einfluß dieses Aufbereitungsschrittes auf das Korrosionsverhalten festgestellt werden.

Eine typische Versuchsanlage bestand aus sechs verzinkten Stahlrohren, einem ungeschützten Stahlrohr, einem PVC-Rohr und zwei Kupferrohren. Die verzinkten Stahlrohre unterschieden sich in Details, wie Cadmiumgehalt oder Oberflächenbeschaffenheit. An Kupferrohren wurden harte und weiche verwendet. Die Versuchsergebnisse an den unterschiedlichen verzinkten Stahlrohren unterschieden sich nur geringfügig voneinander, ebenso wie die an den beiden Kupferrohren, so daß im folgenden jeweils nur die Ergebnisse an einem der Rohre dargestellt werden.

Nähere Einzelheiten über die geringen zwischen den verschiedenen Rohren gefundenen Unterschiede sind an anderer Stelle (3) berichtet worden. Über-

einstimmend damit wurde von Burgmann et al. (4) über Versuchsergebnisse berichtet, aus denen hervorging, daß eine Vorbehandlung der Oberfläche der Verzinkungsschicht nur einen vorübergehenden Einfluß auf den Zinkeintrag in das Trinkwasser hatte.

Die Betriebsbedingungen orientierten sich an denen in der Hausinstallation. Dazu wurde die Durchströmung über Magnetventile am Auslaß mit einem Zeitschaltwerk so gesteuert, daß überwiegend Stagnation vorlag. Die Rohre wurden in der Betriebsphase jeweils 1 Minute mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s durchflossen, hierauf folgte eine Stagnation von 9 min. Dauer. Dieser Vorgang wurde über 16 Stunden wiederholt, gefolgt von einer durchgehenden Stagnationsphase von 8 Stunden Dauer. In Abständen von etwa vier Monaten wurde ein anderer Rhythmus eingestellt, der die zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Schwermetallübergangs erforderlichen Stagnationszeiten beinhaltete. Am Ende einer Stagnationszeit wurde die Probenentnahme durch vollständige Entleerung des Rohrinhaltes in Flaschen aus Hart-PE durchgeführt.

Die Untersuchungen sind Teil eines größeren Forschungsprogrammes unter der Federführung des Staatl. Materialprüfamtes Nordrhein-Westfalen, über das Kruse (5) berichtet hat. Aus diesem größeren Programm liegen Untersuchungsergebnisse vor, die Rückschlüsse auf den Zustand der Rohroberfläche in den von uns betriebenen Versuchsanlagen zulassen, und die in einigen Fällen durch eigene Untersuchungen ergänzt wurden.

Ergebnisse an Versuchsanlagen

Die Verzinkungsschicht in verzinkten Stahlrohren löst sich im Laufe der Betriebszeit auf. Die Kinetik dieser Auflösungsvorgänge ist in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden (6, 7, 8). Die im Trinkwasser infolge der Auflösung auftretenden Zinkkonzentrationen sind abhängig von der Wasserbeschaffenheit, der Verweilzeit des Wassers im Rohr und dem Abtragungszustand des Rohres. Der Abtragungszustand wiederum ist von den Betriebsbedingungen wie Fließgeschwindigkeit und Häufigkeit des Wasserwechsels abhängig.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Zinkgehaltes von der Stagnationsdauer in einem Rohr DN15 in einem harten Grundwasser mit einem pH-Wert von 7,0 und einem m-Wert von 5,2 mol/m^3. Der hier dargestellte Verlauf ist charakteristisch für den Verlauf der entsprechenden Kurven in allen verwendeten Wässern. Anfangs erfolgte ein rascher Anstieg der Werte, bereits nach zwei Stunden sind 2/3 des Maximalwertes erreicht. Mit wachsender Stagnationsdauer nähert sich die Kurve einem Sättigungswert. Diser Sättigungswert nimmt nach anfänglich hohen Werten mit wachsender Betriebszeit allmählich ab. Die Abnahme ist nur zum Teil auf die Bildung von Korrosionsprodukten an der Oberfläche zurückzuführen. Im wesentlichen beruht die Abnahme auf der zunehmenden Freilegung der Legierungsphase infolge Abtragung der Reinzinkphase.

Die Abhängigkeit der Zinkkonzentration von der Stagnationsdauer kann direkt auf reale Hausinstallationen übertragen werden. Für die Abhängigkeit von der Betriebszeit gilt dies nicht, da in den Versuchsanlagen ein relativ häufiger Wasserwechsel erfolgte und infolgedessen ein rascher Abtrag stattfand. Für reale Hausinstallationen kann angenommen werden, daß sich der Vorgang über einen drei bis sechsmal längeren Zeitraum erstreckt.

Der Vergleich der an den Versuchsanlagen gewonnenen Meßwerte ergab als wesentliche Einflußgröße von seiten der Wasserbeschaffenheit auf den Eintrag von Zink in das Wasser den pH-Wert und den m-Wert. Abb. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Zinkkonzentration und dem pH-Wert. Es ergibt sich im wesentlichen ein linearer Zusammenhang. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß für die überwiegende Zahl der Wässer der pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung eingestellt ist. Bei höheren pH-Werten liegt dementsprechend auch ein geringerer m-Wert und eine geringere Konzentration an Calciumionen vor, so daß mehrere Parameter sich gleichzeitig gleichsinnig verändern.

Bei einer genauen Bestimmung der Abhängigkeit der Gehalte an Korrosionsprodukten nach Stagnation von der Wasserbeschaffenheit ist der Anstieg des pH-Wertes in der Lösung durch den Korrosionsvorgang zu berücksichtigen. Dieser Anstieg ist bei Wässern mit hohem m-Wert geringer als bei solchen mit niedrigem m-Wert, so daß verständlich wird, daß bei Wässern mit glei-

chem Ausgangs-pH-Wert in den Wässern mit höherem m-Wert auch höhere Gehalte an Zink festgestellt werden. Dies erklärt die deutliche Abweichung des mit SI = -0,9 gekennzeichneten Punktes von der Kurve.

Die Abweichung des Punktes für das Wasser mit einem pH-Wert von 9 von der annähernd linearen Anordnung der übrigen Punkte in Abb. 3 hat eine andere Ursache. Im Gegensatz zu den anderen Wässern liegt hier das Zink nicht in ionisch gelöster Form vor, sondern kolloid dispers vor. So zeigt z.B. eine Membranfiltration durch ein Filter mit 0,45 /um Porengröße, daß bei dem Wasser mit dem pH-Wert 9 und einem m-Wert von 0,6 mol/m^3 98% der Korrosionsprodukte vom Filter zurückgehalten werden, während dies in den anderen untersuchten Wässern nur für etwa 1% gilt. Würde man nur den ionisch gelösten Teil in das Diagramm eintragen, so ergäbe sich eine Fortsetzung des annähernd linearen Verlaufs der Kurve auch bis zu diesem pH-Wert.

Es liegt nahe, dieses qualitativ andere Korrosionsverhalten auf den sehr geringen m-Wert des Wassers zurückzuführen. Es ist jedoch aus den Versuchen nicht abzusehen, welcher Wert des m-Wertes mindestens gegeben sein muß, wenn dieses Korrosionsverhalten vermieden werden soll, da aus den Versuchen keine Ergebnisse für Wässer mit m-Werten zwischen 1,7 und 0,6 mol/m^3 vorliegen. Insofern ist auch der gestrichelte Teil der Kurve in Abb. 3 willkürlich.

Für diese Bestimmung des Einflusses der Wasserbeschaffenheit auf den Übergang von Korrosionsprodukten in das Trinkwasser aus den Ergebnissen an den einzelnen Versuchsanlagen war sicherzustellen, daß eine vergleichbare Situation hinsichtlich des Werkstoffzustandes angenommen werden konnte. Dies war bei den verzinkten Stahlrohren nach 8 Monaten Betriebszeit der Fall. Zu dieser Zeit kann in allen Anlagen davon ausgegangen werden, daß einerseits auf dem überwiegenden Teil des Rohres noch eine Korrosion der Reinzinkphase erfolgt, sich andererseits aber bereits eine nahezu im stationären Zustand befindliche Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet hat. Für den Vergleich wurde der Sättigungswert verwendet, der nach etwa 8 Stunden Stagnation in den Rohren beobachtet wird.

Bei der Auflösung der Verzinkungsschicht handelt es sich um einen zeitlich begrenzten Vorgang, für den sich die Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit so charakterisieren läßt, daß bei niedrigen pH-Werten höhere Zinkkonzentrationen über einen kürzeren Zeitraum und bei höheren pH-Werten niedrigere Zinkkonzentrationen über einen längeren Zeitraum auftreten. Die Zeit, in der ein Zinkaustrag stattfindet, kann zwischen einigen Jahren und einigen Jahrzehnten liegen.

Da die Verzinkungsschicht auch Anteile von Blei und Cadmium enthält, ist mit ihrer Auflösung auch das in Lösung gehen dieser beiden Metalle zu erwarten. Diese Lösungsvorgänge zeigen jedoch in Bezug auf die Betriebszeit eine andere Abhängigkeit. In der Anfangszeit sind die Blei- und Cadmiumkonzentrationen im Wasser gegenüber der Zinkkonzentration geringer als es dem Anteil dieser Metalle in der Verzinkungsschicht entspricht. Als Ursache für dieses Verhalten darf angenommen werden, daß die elektrochemisch edleren Elemente Blei und Cadmium zunächst einer verminderten Auflösung unterliegen und sich dadurch in den Korrosionsprodukten relativ anreichern. Die Verzögerung der Auflösung von Blei und Cadmium und die Abhängigkeit der Auflösungsvorgänge von der Betriebszeit kommt in Abb. 4 deutlich zum Ausdruck. Hier sind die Gehalte Zink, Blei und Cadmium nach einer Stagnationszeit von 8 Stunden gegen die Betriebszeit aufgetragen. Die Maßstäbe der Ordinaten wurden so gewählt, daß sie im ungekehrten Verhältnis der Anteile in der Verzinkungsschicht zueinander stehen. Eine graphische Darstellung der Meßwerte in gleicher Höhe bedeutet demnach proportionale Auflösung. Die Kurve der Zinkgehalte nimmt von hohen Anfangswerten her stetig ab, während die Werte für Blei und Cadmium zunächst zunehmen und dann erst proportional zur Abnahme der Zinkwerte ebenfalls abnehmen. Die in Abb. 4 gezeigten Werte wurden in einem harten Wasser mit niedrigem pH-Wert gewonnen. Bei Wässern mit höherem pH-Wert ist qualitativ das gleiche Verhalten zu beobachten. Wegen der geringeren Auflösungsgeschwindigkeit der Verzinkungsschicht und der niedrigeren Sättigungskonzentrationen an Zink im Wasser werden auch entsprechend geringere Blei- und Cadmiumgehalte beobachtet.

Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß der Cadmiumanteil von 0,1% im Zinküberzug, der zu diesen Ergebnissen führte, nach der jetzt gültigen DIN 2444 (9) nicht mehr zulässig ist.

Abb. 5 zeigt das Zeitverhalten des Übergangs von Kupferionen aus Kupferrohren ins Trinkwasser bei der gleichen Wasserbeschaffenheit, bei der auch die in Abb. 2 und 4 gezeigten Ergebnisse gewonnen wurden. Die Abhängigkeit von der Betriebszeit zeigt einen überwiegend konstanten Verlauf. Da Kupferrohre eine homogene Werkstoffbeschaffenheit haben, ist diese Konstanz zu erwarten, solange nicht Ablagerungen aus dem Wasser im Laufe der Zeit einen Übergang von Kupfer verhindern, oder eine Umwandlung der Korrosionsprodukte in solche mit einem geringeren Löslichkeitsprodukt erfolgt. In einem Teil der in den Versuchsanlagen verwendeten Wässer konnte eine solche deutliche Reduzierung festgestellt werden.

Die Abhängigkeit des Logarithmus der Kupferkonzentration vom pH-Wert, die sich aus dem Vergleich der in unterschiedlichen Wässern bestimmten Kupferkonzentrationen ergibt, ist in Abb. 6 dargestellt. Auch hier ergibt sich nach 8 Monaten Betriebszeit ein annähernd linearer Zusammenhang. Allerdings ist hier auffällig, daß in mehreren Wässern die Kupfergehalte deutlich nach unten abweichen, so daß die Gerade den Charakter einer Grenzgeraden erhält.

Unter den verwendeten Wässern waren einige, die aus einem anderen durch eine Wasseraufbereitungsmaßnahme entstanden waren. Soweit diese Maßnahmen mit einer Anhebung des pH-Wertes verbunden waren, (Entsäuerung, Teilentcarbonisierung) erwiesen sie sich als wirksam bei der Reduzierung der Korrosionsvorgänge in verzinkten Stahl- wie in Kupferrohren. Beispielsweise führte bei einem Wasser die Erhöhung des pH-Wertes von 6,7 auf 7,7 zu einer Reduzierung der Zinkkonzentrationen im Trinkwasser um den Faktor 8 und zu einer entsprechend längeren Lebensdauer der Verzinkungsschicht. Die gleiche Erhöhung führte in den Kupferrohren zu einer Reduzierung der Kupferkonzentrationen auf die Hälfte. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Anhebung des pH-Wertes ein zuverlässiges Mittel darstellt, um die Veränderung der Wasserqualität bei der Stagnation in Hausinstallationen gering zu halten. Bei den Wässern jedoch, die bereits bei niedrigem pH-Wert an Calciumcarbonat gesättigt sind, ist eine solche Maßnahme nicht möglich. In solchen Wässern treten dann unvermeidlich hohe Gehalte an Korrosionsprodukten auf.

Bei einem großen Teil der von zentralen Trinkwasserversorgungen verteilten Wässer handelt es sich um solche Grundwässer mit hohem m-Wert und hoher Konzentration an Calciumionen, die bei niedrigen pH-Werten an Calciumcarbonat gesättigt sind. Bei diesen Wässern wird gelegentlich Metaphosphat dosiert, um die Ausfällung von Calciumcarbonat zu verhindern. Die Auswirkung einer solchen Dosierung ist in Abb. 7 gezeigt.

In diesem Fall sind jeweils die Gehalte an Zink bzw. Kupfer nach 16 Stunden Stagnation über der Betriebszeit dargestellt. In diesen Wässern mit einem pH-Wert um 6,9 und einem m-Wert um 6 mol/m^3 wurden im ersten Jahr in allen verzinkten Stahlrohren Zinkgehalte um 20 mg/l nach 16 Stunden Stagnation beobachtet. Diese hohen Zinkgehalte laufen parallel mit einem raschen Abtrag der Verzinkungsschicht. Dieser führt dazu, daß in dem Wasser ohne Polyphosphatdosierung bereits nach 2 Jahren die beobachteten Zinkkonzentrationen bei Null lagen. Die Polyphosphatdosierung bewirkt zunächst, daß geringere Zinkgehalte im Wasser festgestellt werden. Dieser Einfluß ist, wie aus den Messungen hervorgeht, bei kurzen Stagnationszeiten deutlicher als nach 16 Stunden. Infolgedessen verbleibt über längere Zeit ein Rest der Verzinkungsschicht auf der Rohroberfläche, der an merklichen Zinkgehalten im Wasser nach Stagnation festgestellt werden kann. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der Untersuchung von Probestücken aus beiden Versuchsanlagen.

Besonders interessant sind die Ergebnisse an den Kupferrohren, die in dem rechten Diagramm in Abb. 7 dargestellt sind. In dem Wasser ohne Polyphosphatdosierung werden zunächst deutlich höhere Kupfergehalte gemessen als in dem mit Dosierung. Nach etwa einem Jahr Betriebszeit nehmen die Werte ohne Dosierung jedoch sehr stark ab, während die Werte mit Dosierung nahezu konstant bleiben. Nach 32 Monaten wurden Probestücke ausgebaut und untersucht. Die visuelle Betrachtung ergab etwa folgendes Bild. Das Rohr ohne Dosierung war immer mit einer durchgehenden Schicht von grünen Korrosionsprodukten bedeckt, während das Rohr mit Dosierung innen braun schimmernd wirkte, d.h. nur mit einer dünnen Kupferoxidschicht bedeckt war. Hiernach läßt sich vermuten, daß die Polyphosphatdosierung eine ständige Auflösung der sich über der Oxidschicht bildenden Korrosionsprodukte bewirkt. Sie hält damit die Rohroberfläche dauernd in dem gleichen Zustand,

so daß über die Betriebszeit konstante Lösungsvorgänge stattfinden können. Dagegen bilden sich in dem Fall ohne Dosierung Korrosionsprodukte, die nach einer Alterung nur noch eine geringere Löslichkeit haben.

Bleirohre wurden in den Versuchsanlagen nicht verwendet, da sie in Neuinstallationen nicht mehr eingebaut werden sollen und Versuchsergebnisse an neuen Rohren daher bedeutungslos wären.

In Altbauten sind noch in erheblichem Umfang Hausinstallationen aus Bleirohren eingebaut. Ebenso ist ein wesentlicher Anteil der Hausanschlußleitungen in Blei ausgeführt. Unter entsprechenden Umständen können diese Bleirohre eine Gesundheitsgefährdung für den Verbraucher darstellen.

Das Ausmaß des Übergangs von Blei auf das Trinkwasser ist, wie bei allen metallischen Werkstoffen von der Wasserbeschaffenheit, den Entnahmegewohnheiten, der Leitungslänge und von dem Alter der Rohre abhängig. Da jedoch seit etwa 45 Jahren nur noch in Ausnahmefällen Bleirohre in der Hausinstallation eingebaut werden und seit etwa 10 Jahren auch Hausanschlußrohre kaum noch in Blei ausgeführt werden, kann davon ausgegangen werden, daß in den Rohren die Deckschichtbildung abgeschlossen ist und diese sich in einem stationären Zustand gegenüber dem Wasser befinden. Die Deckschichten bestehen aus Korrosionsprodukten des Bleis und aus Ablagerungen aus dem Wasser. Entsprechend der Löslichkeit der Bleikorrosionsprodukte geht Blei auf das Trinkwasser über. Von seiten der Wasserbeschaffenheit sind der pH-Wert und die Bindungsformen der Kohlensäure, insbesondere die Konzentration an Carbonationen für das Lösungsverhalten der Deckschichten von entscheidender Bedeutung. Niedrige pH-Werte und niedrige Carbonatkonzentrationen führen zu einer hohen Bleilöslichkeit.

Dementsprechend werden in sauren Wässern mit geringen Konzentrationen an Verbindungen der Kohlensäure die höchsten Bleikonzentrationen festgestellt. Eine Anhebung des pH-Wertes im für Trinkwasser zulässigen Rahmen führt eindeutig zu einer Reduzierung der möglichen Bleigehalte im Trinkwasser und ist auch aus dieser Sicht zu befürworten. Wegen der Möglichkeit der Ausfällung von Calciumcarbonat ist eine Überschreitung des pH-Wertes, bei dem das Wasser an Calciumcarbonat gesättigt ist, nicht möglich. Bei Trink-

wässern mit hohen Calciumkonzentrationen und hohen Konzentrationen an Bindungsformen der Kohlensäure ist dies bereits bei den natürlich vorliegenden pH-Werten um 7 der Fall, so daß hier eine Anhebung des pH-Wertes nicht möglich ist. Wieweit eine Dosierung von Orthophosphat eine deutliche Verringerung der Bleikonzentrationen in Abhängigkeit von anderen Parametern der Wasserbeschaffenheit bewirkt, bedarf noch der Klärung. Es wäre wünschenswert, daß eine Maßnahme zur Verfügung steht, die u.U. auch vorübergehend angewendet werden kann, um die auftretenden Bleikonzentrationen auf auch nach heutiger Ansicht gesundheitlich unbedenkliche Reste zu reduzieren.

Neue theoretische Berechnungen (10) unter Berücksichtigung der Löslichkeit als Bleikarbonatkomplex haben gezeigt, daß die Gesamtlöslichkeit von Blei in praktisch allen Trinkwässern höher liegt als 50 µg/l. Für Wässer mit pH-Werten unter 8 liegt die Sättigungskonzentration über 100 µg/l. Hinzu kommt, daß Blei auch als abgelöste feinste Teile der Korrosionsprodukte mit ausgetragen werden kann.

Die Aufnahme von Blei durch den Verbraucher wird bei gegebener Wasserbeschaffenheit und Anschlußsituation von seinen Verbrauchsgewohnheiten bestimmt. Ein wesentlicher Teil des zum Verzehr entnommenen Wassers wird im Laufe des Tages entnommen. Für dieses Wasser können kürzere Standzeiten in der Installation angenommen werden. Je nach der Abhängigkeit des Bleiübergangs von der Stagnationsdauer sind bei den tagsüber entnommenen Proben geringere Werte zu erwarten als bei den Proben nach Stagnation über Nacht.

Abb. 8 zeigt das Ergebnis einer Untersuchung von Wasserproben aus einer Blei-Hausinstallation, in der an Calciumcarbonat gesättigtes Wasser mit einem pH-Wert von 7,4 und einem m-Wert von 3,4 mol/m^3 verteilt wird. Die Proben wurden immer dann entnommen, wenn auch Wasser zum Verzehr entnommen wurde. Es zeigt sich, daß bei allen Proben, auch den im Laufe des Tages entnommenen stark erhöhte Bleigehalte im Trinkwasser vorliegen. Dies Ergebnis läßt vermuten, daß auch für den Bleiübergang aus Bleirohren in das Trinkwasser eine ähnliche Zeitabhängigkeit besteht, wie sie für Zink in verzinkten Stahlrohren festgestellt wurde. Der Mittelwert der in diesen

Proben festgestellten Bleikonzentrationen liegt bei 170 µg/l. Dies bedeutet, daß bei Dauergenuß des Wassers dieses einen Anteil von etwa 70 % zur Bleiaufnahme des betroffenen Verbrauchers beiträgt (11).

Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (12) von 0,2 mmol/m^3 = 42 µg/l ist so festgesetzt, daß auch bei lebenslangem Gebrauch des Wassers eine Schädigung der menschlichen Gesundheit nicht zu besorgen ist (13). Aus toxikologischer Sicht (14) scheint die Belastung, die sich bei Einhaltung des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung ergibt, für den Erwachsenen noch tolerabel zu sein. Für Klein- und Schulkinder jedoch, die im Verhältnis zum Erwachsenen einen erhöhten Nahrungsmittel- und Wasserbedarf und zudem noch eine höhere Resorptionsquote haben, dürfte bei Ausschöpfung der bestehenden Normen die toxikologisch eben noch vertretbare Grenze der Belastung erreicht sein. Daraus folgt, daß die Bleibelastung der Bevölkerung demgegenüber nicht mehr erhöht werden darf. Dies ist jedoch in dem oben genannten Beispiel der Fall.

Eine besondere Risikogruppe stellen die Säuglinge dar, die mit rehydratisierter Trockenmilch ernährt werden. Abb. 9 zeigt für einen solchen Fall die Bleikonzentrationen im Wasser, das zur Zubereitung von Säuglingsnahrung verwendet wird. Es handelt sich dabei um eine Wohnung im dritten Stock, die mit Bleirohren installiert war. In diesem Wasser liegt der normalerweise festgestellte Bleigehalt nach Stagnation über Nacht bei 90 µg/l. Mehr als die Hälfte dieses Wertes wurde als durchschnittlicher Bleigehalt des Trinkwassers in der Säuglingsnahrung festgestellt. Im Anschluß an diese Untersuchungen ließen die Eltern auf Anweisung das Wasser gründlich ablaufen. Daraufhin wurde durchschnittlich ein Wert von 30 µg/l, d.h. ein Drittel des Wertes nach Stagnation über Nacht festgestellt. Es kann aufgrund von Paralleluntersuchungen angenommen werden, daß etwa dieser Wert sich im ständigen Durchfluß unter den gegebenen Bedindungen einstellt, eine weitere Reduzierung an dieser Zapfstelle ist deshalb nicht möglich.

Die Beispiele zeigen, daß in den Fällen, in denen ein Verbraucher aus Bleirohren mit Trinkwasser versorgt wird, er gesundheitlich nicht unbedenkliche Mengen an Blei aufnehmen kann. Beträgt die durchschnittliche Bleikonzentration mehr als 100 µg/l, kann angenommen werden, daß diese Menge für mehr

als 50 % der gesamten Bleiaufnahme der betroffenen Verbraucher verantwortlich ist (14). Auch wenn nur schätzungsweise 10 % der Bevölkerung hiervon betroffen sind, so stellt das Problem des Übergangs von Blei in Bleirohren derzeit das größte Problem der Qualitätsveränderung des Trinkwasser bei der Verteilung dar.

Literatur

1. DIN 50 900 Teil 1 6/1975 Korrosion der Metalle, Begriffe; Allgemeine Begriffe

2. Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 229/11 vom 30.8.1980

3. Meyer, E.: Gas-Wasser-Abwasser 60 (1980) 353-361

4. Burgmann, G., Friehe, W., Schwenk, W.: bbr 31 (1980) 303-306

5. Kruse, C.-L.: La Tribune du Cebedeau No 427/428 (1979) 251-254

6. Werner, G., Wurster, E., Sontheimer, H.: gwf Wasser/Abwasser 114 (1973) 105

7. Kruse, C.-L.: Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 454

8. Friehe, W., Schwenk, W.: Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 342

9. DIN 2444 7/1978 Zinküberzüge auf Stahlrohren; Qualitätsnorm für die Feuerverzinkung von Stahlrohren für Installationszwecke

10. Schock, M.R.: J.Am. Water Works Ass. 72 (1980) 695-704

11. Ainsworth, R.G. et al.: Water Research Centre Technical Report TR 43, Medmenham 1977

12. Trinkwasser-Verordnung vom 31.1.1975, Bundesgesetzblatt Teil I (1975) Nr. 16 S. 453

13. Begründung zur Trinkwasserverordnung, Bundesratsdrucksache 695/74

14. Ohnesorge, F.K. in "Trinkwasser-Verordnung", Erich Schmidt Verlag, Berlin 1976

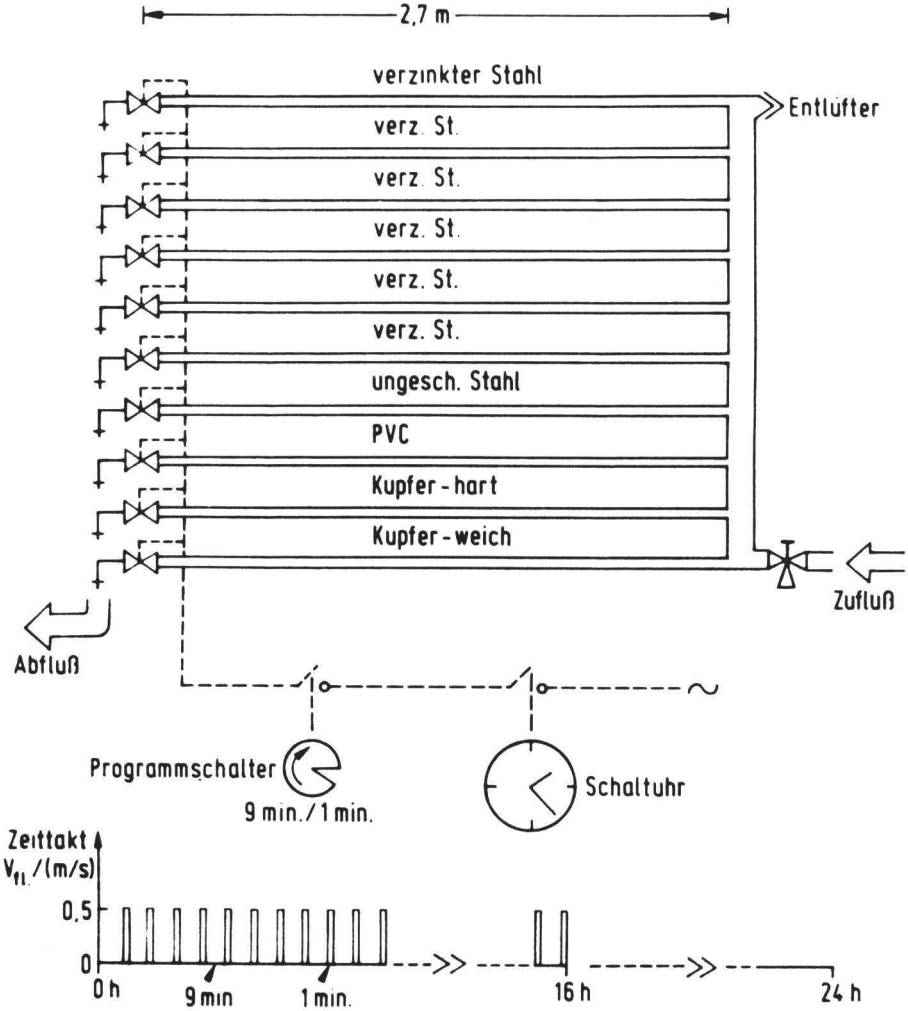


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

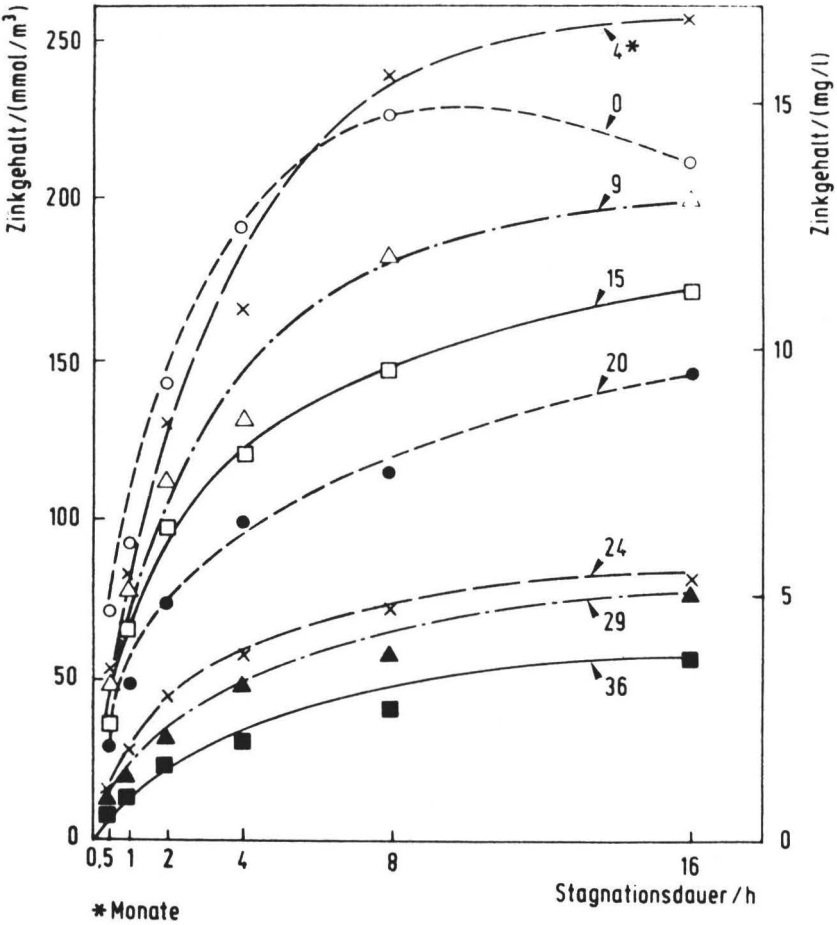


Abb. 2: Abhängigkeit des Zinkgehaltes im Trinkwasser von der Stagnationsdauer in einem verzinkten Stahlrohr nach unterschiedlichen Betriebszeiten. Eigenschaften des Wassers: pH-Wert = 7,0 m-Wert = 5,2 mol/m^3

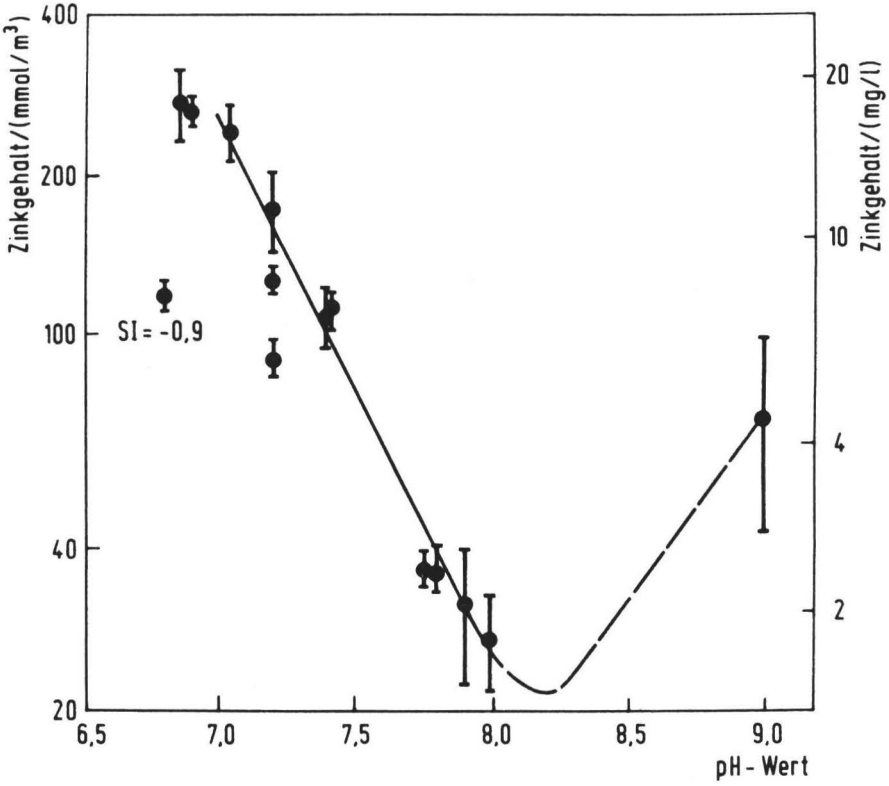


Abb. 3: Mittlere Zinkgehalte in unterschiedlichen Trinkwässern nach 8 Stunden Stagnation, aufgetragen gegen den pH-Wert des Wassers bei Beginn der Stagnation. Die Bestimmung erfolgte jeweils nach einer Betriebszeit von 8 Monaten

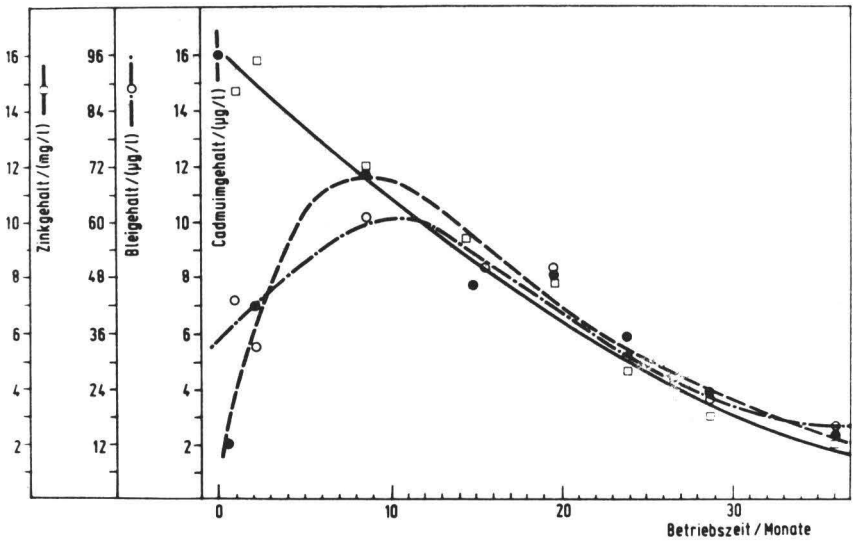


Abb. 4: Abhängigkeit der Gehalte an Zink, Blei und Cadmium im Trinkwasser nach 8 Stunden Stagnation in einem verzinkten Stahlrohr von der Betriebszeit der Versuchsanlage. Die Maßstäbe der Ordinaten stehen im umgekehrten Verhältnis zu den Anteilen der Metalle in der Verzinkungsschicht zu Beginn der Versuche

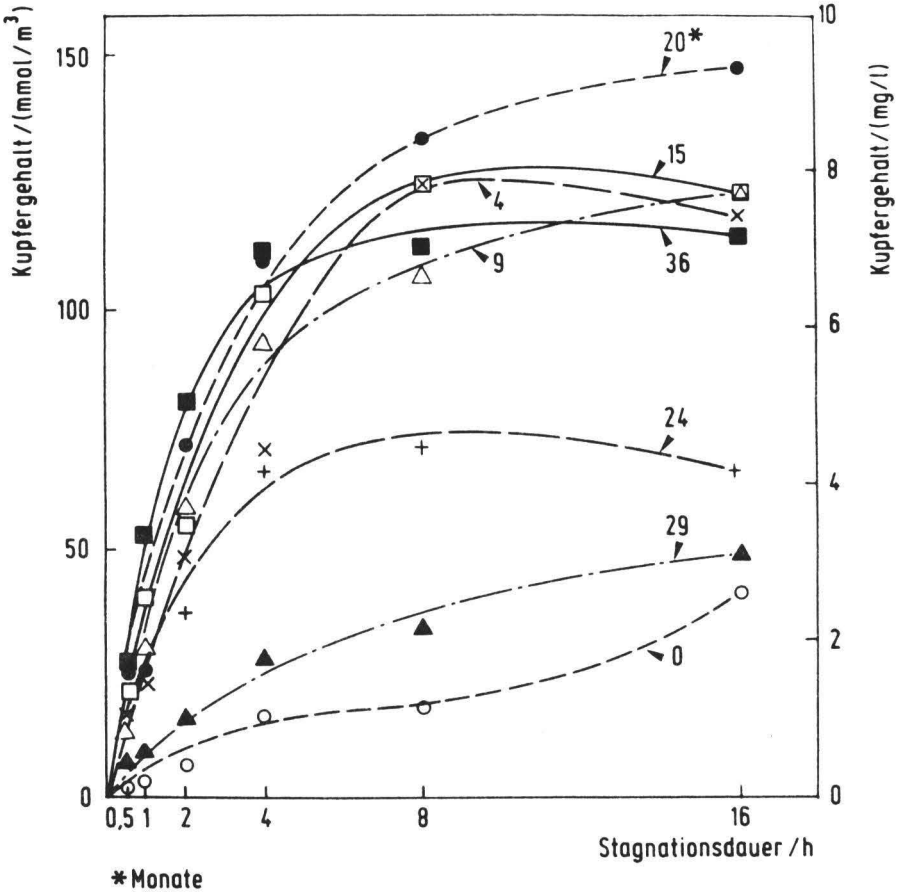


Abb. 5: Abhängigkeit des Kupfergehaltes von der Stagnationsdauer in einem harten Kupferrohr bei unterschiedlichen Betriebszeiten. Eigenschaften des Wassers: pH-Wert = 7,0, m-Wert = 5,2 mol/m3

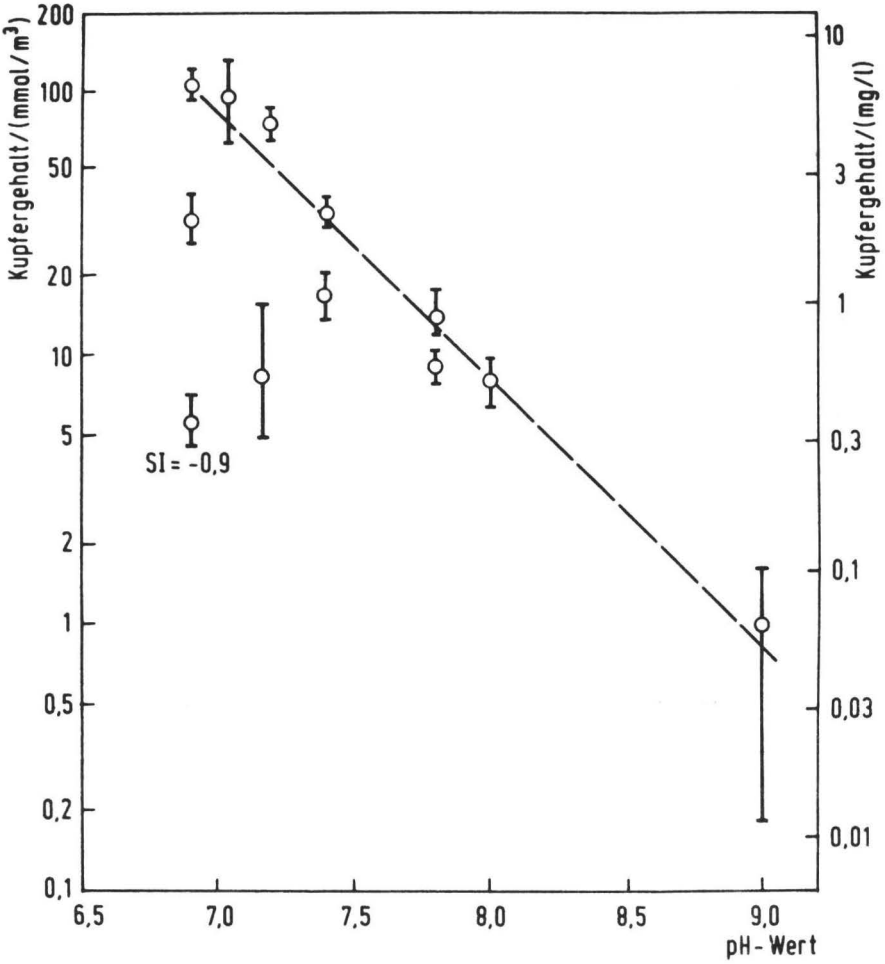


Abb. 6: Mittlere Kupfergehalte in unterschiedlichen Trinkwässern nach 8 Stunden Stagnation, aufgetragen gegen den pH-Wert des Wassers vor Versuchsbeginn. Die Bestimmung erfolgt jeweils nach einer Betriebszeit von 8 Monaten

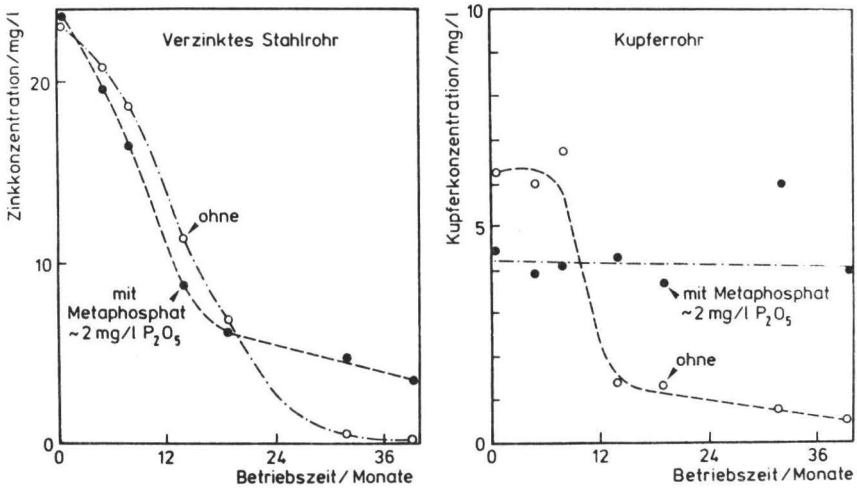


Abb. 7: Wirkung einer Dosierung von ca. 2 mg/l Metaphosphat. Vergleich der Konzentration an Zink (linke Zeichnung) und Kupfer (rechte Zeichnung) nach 16 h Stagnation in Abhängigkeit von der Betriebszeit der Anlage

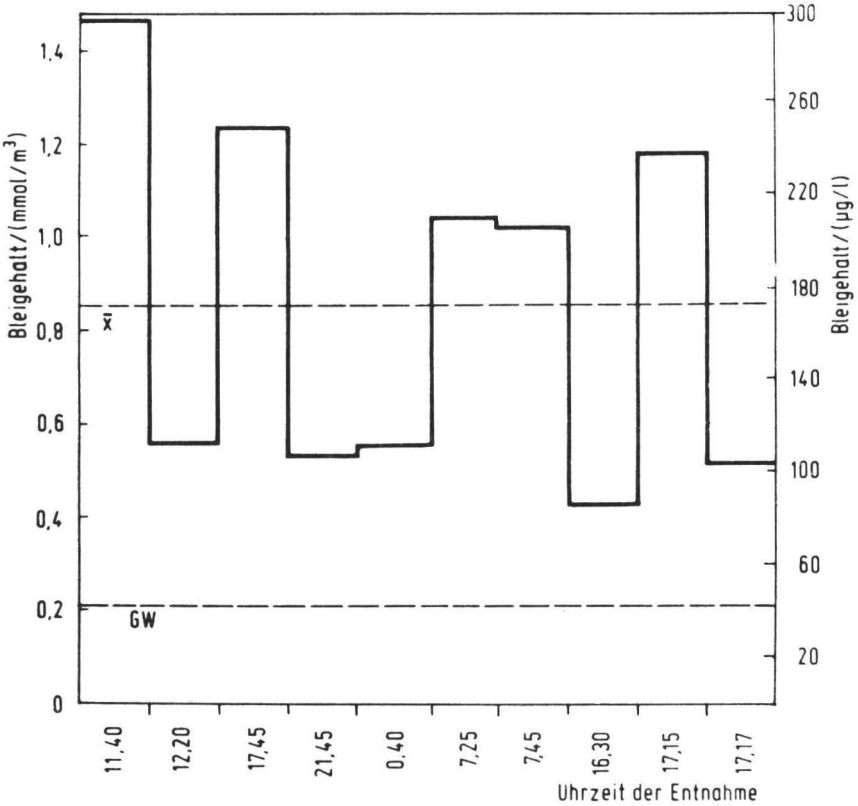


Abb. 8: Bleikonzentration in Trinkwasser aus einer Hausinstallation aus Bleirohren (ca. 80 Jahre alt) aufgetragen über der Uhrzeit der Entnahme. Die Proben wurden jeweils entnommen, wenn auch Wasser zum Verzehr entnommen wurde. Eigenschaften des Wassers: pH-Wert = 7,4, m-Wert = 3,4 mol/m3

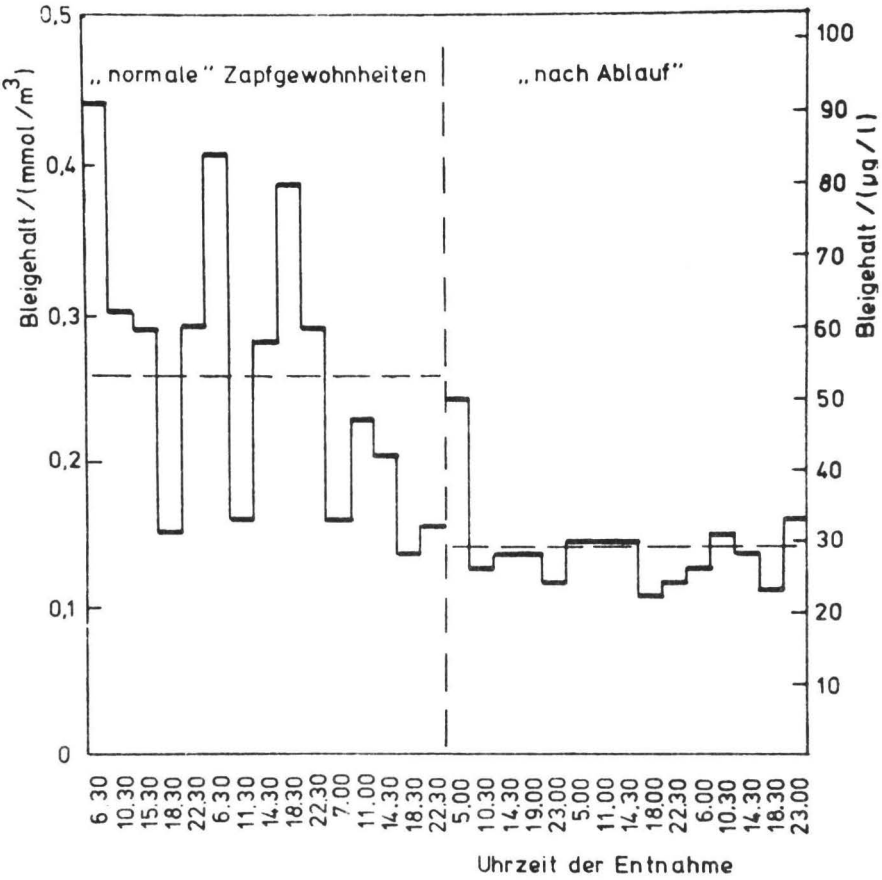


Abb. 9: Bleikonzentration in Trinkwasser, das zur Zubereitung von Säuglingsnahrung bestimmt ist, aufgetragen über der Uhrzeit der Entnahme. Die Hausinstallation besteht aus Bleirohren. Eigenschaften des Wassers: pH-Wert = 7,5, m-Wert = 3,6 mol/m3

Spurenanalytik von Wässern mittels Ionenaustauschern

Th. Kempf

Seit der Anwendung von Zeolithen in Form von Natrium-Aluminiumsilikaten zur Wasseraufbereitung ist die Entwicklung auf diesem Gebiet weiter vorangeschritten.

Synthetische Ionenaustauscher werden heute auch vielfach analytisch eingesetzt zum Konzentrieren, Isolieren und Auftrennen wässeriger Lösungen. Für diese Aufgaben sind eine Reihe spezifischer Austauscher mit guter Trennleistung und hoher Kapazität entwickelt worden, sowohl für anorganische als auch organische Stoffe. Hierbei sei besonders an die Arbeiten von Samuelson, Blasius u.a. erinnert. An einigen Beispielen der Analytik sollen Anwendungen von Austauschern aufgezeigt werden.

In den Vorschriften "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung" wird eine maßanalytische Bestimmung von Sulfaten beschrieben, in dem mittels eines Austauschers alle Kationen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden. Eine eingestellte Bariumchlorid-Lösung wird dem Filtrat im Überschuß zugesetzt und die unverbrauchte Menge komplexometrisch zurücktitriert. Die Differenz zwischen der vorgegebenen und zurücktitrierten $BaCl_2$-Maßlösung ergibt den Sulfat- Gehalt. Ein Verfahren, das mit mehreren Säulen betrieben auch für Serienbestimmungen geeignet ist. Der Beladungszustand ist an der Verfärbung des Austauschers erkennbar, der mit einem Indikator präpariert ist (1).

Als weitere Anwendung eines stark sauren Kationenaustauschers (Lewatit S 100) hat sich die Anreicherung von Spurenmetallen in Flußwässern u.a. bewährt. Etwa 1 Liter einer mit HCl auf pH 2 angesäuerten Wasserprobe wird

über die Austauschersäule gegeben und mit 10 ml verd. Säure eluiert, direkt in die Glasgefäße zur automatischen Messung mittels Atomabsorption. Damit ist eine max. 100fache Konzentration der Analysenprobe möglich. Zudem wird die Störung durch unterschiedliche Konzentrationen an verschiedenen Anionen aus der Probenmatrix ausgeschaltet, da nach der Elution nur ein Anion in definiertem Überschuß vorliegt. Eine mögliche Störung durch Anwesenheit großer Mengen an Alkali- und Erdalkaliionen kann durch den Einsatz selektiver Austauscher ebenfalls beseitigt werden. Eine Differenzierung von Metallen mit mehreren Wertigkeiten, wie z.B. Chrom, ist hierdurch ebenso möglich. Dreiwertiges Chrom wird im Eluat gefunden, dagegen sechswertiges Chrom im Filtrat. Dies ist wegen der unterschiedlichen Toxizität beider Verbindungen interessant (2,3).

Bevor wir uns den Auftrennungsverfahren zuwenden, sei noch ein Beispiel für die Abtrennung von Störionen genannt. Wie bekannt, werden die colorimetrischen Bestimmungen von Fluoriden stark durch Fremdionen gestört, insbesondere durch Kationen. Diese können mittels eines stark sauren Kationenaustauschers entfernt werden, bevor der quantitative Nachweis beispielsweise mittels Lanthan-Alizarin-Komplexan durchgeführt werden kann (4).

Ferner ist der Einsatz von Austauschern für wasserlösliche organische Substanzen möglich und zweckmäßig, um bestimmte Stoffgruppen zu isolieren und danach auftrennen zu können. So wird für die Gruppe der organischen Säuren, die viele Oberflächenwässer stark belasten, folgender mehrstufiger Trennungsgang vorgeschlagen, wie in Bild 1 dargestellt (7).

Hiernach wurde eine im Rhein bei Düsseldorf (Strom-km 746) am 16. Nov. 1973 entnommene Wasserprobe untersucht. Die Proben wurden bei der Entnahme mit Natronlauge versetzt (pH 9,5). Die auf diese Weise stabilisierte Probe von 1 l wurde filtriert (Blauband-Filter) und der Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC) bestimmt: 9,9 mg (A). Durch anschließenden Anionenaustausch (Merk III, stark basisch, Chlorid-Form, Säule Ø 15 x 400 mm und Durchlaufgeschwindigkeit etwa 5 ml/min) wurden unpolare Stoffe, organische und anorganische Kationen abgetrennt: 2,9 mg TOC (B, stets bezogen auf ein Ausgangsvolumen von 1 l). Nachspülen mit dest. Wasser zeigte keine Auswascheffekte an. Die am Austauscher sorbierten Stoffe wurden fünfmal mit insgesamt 480 ml

2 N NH_4OH-Lösung eluiert (Kontrolle der Eluate auf org. C), wobei gleichzeitig eine Anreicherung stattfand. Hierbei wurde ein Gesamtgehalt von 5 mg TOC gefunden.

Die vereinigten Eluate "C" wurden mit 300 ml Diäthyläther ca. sechs Stunden bei pH 2,5 kontinuierlich in einem Perforator extrahiert, wobei in der wässerigen Phase anorganische Säuren und einige stärkere organische Säuren (E_2) zurückbleiben. Der Ätherextrakt wurde mit 220 ml bidest. Wasser in einem Becherglas unterschichtet und unter langsamem Rühren bei Zimmertemperatur in der wässrigen Phase die Erniedrigung des pH elektrometrisch beobachtet. Hierzu wurde tropfenweise 0,02 N NaOH zugegeben, um den pH-Wert auf 8,5 zu halten. Bei Überschreiten eines pH von 9 würden auch Phenole (F) erfaßt werden. Bei dieser "Rückextraktion" wurden nach dem titrimetrisch ermittelten NaOH-Verbrauch 60 μval organische Säuren gefunden (T), einem mittleren Molekulargewicht von etwa 100 entsprechend, wenn man als Umrechnungszahl organische Verbindung/C-Gehalt 2 annimmt.

Die pH--Abhängigkeit der Rückextraktion von 2 Testsubstanzen mit NaOH bzw. H_2SO_4 aus Äther zeigt folgende Tabelle (n. Pribyl).
Die Angaben in Gewichtsprozent.

pH (20°C)	2	3	5	6	7	8	9	11	12
Essigsäure	1.1	1.2	2.9	17.1	65.8	95.0	99.5	99.9	99.9
Phenol	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	3.1	10.1	90.3	98.9
Differenz	0.6	0.6	1.1	15.3	64.0	91.9	89.4	9.6	1.0

Die so isolierten organischen Säuren lassen sich weiter auf einem Kationenaustauscher trennen. Der austitrierte wässerige Extrakt wurde mit ein paar Tropfen verdünnter HCl auf pH 2,9 angesäuert und über einen Kationenaustauscher gegeben (Merck I, stark sauer, Hydrogen-Form, Säule Ø 15 x 400 mm, Durchlaufgeschwindigkeit 2 ml/min). Hierbei wurde ein Teil der Säuren sorbiert, insbesondere Aminosäuren, während ein größerer Teil von 2,0 mg TOC unsorbierbar war (H). Die sorbierten Säuren wurden zweimal mit je 50 ml 2 N HCl eluiert, wobei insgesamt 0,9 mg TOC ermittelt wurden. Die Säulen wurden nach Beendigung jeweils mit bidest. Wasser durchgespült. Bei der Kationentrennung wird der bekannte Effekt ausgenutzt, daß eine Anzahl von Säuren wie z.B. Aminosäuren innerhalb bestimmter pH-Bereiche sich als sor-

bierbare Kationen verhalten und durch Veränderung der Ionenstärke des Lösungsmittels eluierbar sind. Vorwiegend wurden Oberflächenwässer verchiedener Herkunft untersucht, aber auch Uferfiltrat sowie zur Kontrolle Leitungswasser mit und ohne Testsubstanz.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die unter A (vgl. Bild 1) aufgeführten TOC-Werte der filtrierten Originalproben bewegen sich zwischen 1,7 mg/l (Leitungswasser Dahlem) und 9,9 mg/l (Rheinwasser Düsseldorf Nov. 1973). Dem entsprechen etwa die $KMnO_4$-Werte, die zwischen 4,6 mg/l $KMnO_4$ (Bodenseewasser) bzw. 30,9 mg/l $KMnO_4$ (Rheinwasser Düsseldorf) liegen. Die aus den COD- und TOC-Werten gebildeten Quotienten lassen sich auf diese Weise nicht korrelieren. Die Messung der UV-Extinktion (220 bis 240 nm) ist wiederum ein brauchbares Kriterium für die Belastung der Gewässer mit organischen Stoffen, das rein empirisch mit anderen Qualitätseigenschaften in Beziehung gesetzt werden sollte. Während die verschmutzten Gewässer bei 220 nm kaum UV-Durchlässigkeit zeigten, war dies bei den reineren Wasserproben der Fall. Die in den nächsten Kolonnen unter B,C usw. aufgeführten Zahlenwerte beziehen sich auf die in Bild 1 verwendeten Buchstaben des Trennungsganges. Die Werte unter B und C zeigen, daß je nach Herkunft der Wasserproben der Anteil der unpolaren (B) und polaren Substanzen (C) unterschiedlich hoch ist. Die prozentualen Anteile betragen 13 bis 45 % bzw. 39 bis 83 %. Ein Teil der organischen Stoffe ist vom Anionenaustauscher nicht wieder eluierbar - auch unter Anwendung extrem starker Elutionsmittel -, insbesondere bei den organisch stärker belasteten Wässern (D). Es sind Verbindungen, die einen kleinen Bereich des Austauschers bei der Aufgabe verfärben und höher molekular sein dürften. Andererseits konnte nachgewiesen werden, daß eine dem Leitungswasser zugesetzte Menge Na-Benzoat - einem Gehalt von 3 mg entsprechend - im Verlauf des Trennungsvorganges quantitativ wiedergefunden wurde.

Die mit H und I bezeichneten Zahlenwerte betreffen die mittels Kationenaustauscher abgetrennten, unsorbierbaren und sorbierbaren organischen Säuren. Unter "G%" ist der proz. Anteil, den die organischen Säuren am Gesamtgehalt der organischen Wasserinhaltsstoffe (bezogen auf TOC) darstellen, aufgeführt. Dieser liegt teilweise mit 30 bis 40 % verhältnismäßig hoch. T und MG bedeuten die ermittelten Titrationswerte, ausgedrückt in

Mikroval bzw. die daraus errechneten mittleren Molekulargewichte. Diese variieren von 95 bis 132.

Um die allgemeine Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Trennverfahrens besonders hinsichtlich der ersten Stufe zu überprüfen, wurde ein Gemisch von 13 organischen Säuren untersucht. Es sind wasserlösliche Verbindungen, die in Gewässern gefunden werden und verschiedenen Klassen angehören: Fettsäuren, aromatische Säuren, Aminosäuren, Oxysäuren, Di- und Tricarbonsäuren.

Zum Nachweis von anorganischen Anionen in verschiedenen Wasserarten wurden bisher vorwiegend photometrische Analysenverfahren eingesetzt. Neuerdings bietet jedoch die Ionenchromatographie die Möglichkeit, die wichtigsten Anionen in einer Analyse gleichzeitig zu bestimmen (6, 8).

Bei einer Aufgabe von 100 µl einer Wasserprobe werden ohne weitere Vorbehandlung Anionen in Konzentrationen von ca. 1 mg/l noch erfaßt. Das Verfahren ist soweit automatisierbar, daß ein Betrieb ohne ständige Kontrolle möglich ist.

Dieses wurde durch die Entwicklung eines Austauschermaterials (Small u.a.) gefördert, das in Verbindung mit einer optimierten Leitfähigkeitsdetektion nicht mehr durch den ionischen Charakter des Eluenten limitiert wurde. Das Trennmaterial für Anionenbestimmungen ist dabei ein Polystyrolharz mit hoher Quervernetzung von Divinylbenzol. Das Copolymerisat muß absolut kugelförmig mit einem Durchmesser von 50 µm vorliegen. Diese Fraktion wird dann einer speziellen Sulfonierung unterzogen.

Durch ein Harz mit niedriger Kapazität waren die Störungen durch den Eluenten zwar reduziert, da es eine niedrige Leitfähigkeit durch geringe Ionenkonzentrationen ergab. Das reichte jedoch noch nicht für eine direkte Leitfähigkeitsmessung aus. Das Problem löste eine nachgeschaltete Austauschersäule entgegengesetzter Ionenladung vor der Meßzelle. Betrachten wir das Fließ-Schema in einem Ionenchromatographen (Bild 2), so wird der Effekt der zweiten Säule (Suppressorsäule) deutlich.

Mit einer Pumpe wird das Elutionsmittel - im Falle der Anionentrennung z.B. ein Na_2CO_3-$NaHCO_3$ Puffer - durch das gesamte System gefördert. Das Probematerial wird direkt in den Eluentenstrom injiziert. Durch Wechselwirkung mit der Harzmatrix kommen die Anionen der Probe zeitverzögert aus der analytischen Säule. Hier bereits die Anionen mit Leitfähigkeit zu messen, ist schwierig, da bedingt durch die anwesenden Na-Ionen eine Leitfähigkeitsänderung zu gering ist. Die getrennten Anionen kommen nur nacheinander in die Suppressorsäule, die mit einem Kationenaustauscherharz in der Hydrogen-Form gefüllt ist, in der alle Kationen ausgetauscht werden. Durch die Reaktion liegt hinter dieser Säule kein NaOH mehr vor, sondern der Ionenaustausch bewirkt die Bildung von Wasser. Eine Leitfähigkeitsmessung von Anionen in demineralisiertem Wasser ist nun unproblematisch (5), da die übrigen Ionen durch die Supressorsäule "unterdrückt" wurden.

Die Auswahl der Arbeitsbedingungen war bedingt durch die Forderung nach einer Simultanbestimmung der im Wasser nachweisbaren Anionen, die zur Beurteilung der Wasserqualität erforderlich sind. Außerdem sollten sich im Routinebetrieb Proben mit sehr unterschiedlichen Konzentrationen jederzeit ohne Änderung der Arbeitsbedingungen messen lassen.

Die Probenaufgabe erfolgt über einen Probenwechsler, da von Anfang an die vollständige Automatisierung des Verfahrens angestrebt wurde. Die Steuerung des Probenwechslers sowie der Elution, der Regenerierung und der Datenausgabe übernimmt ein Programmsteuerteil. Zur Kontrolle der Analyse werden die vom Temperaturkompensierten Leitfähigkeitsdetektor kommenden Signale zunächst als Chromatogramm registriert. Die eigentliche Auswertung der Analysendaten geschieht in einem on-line-gekoppelten Labordatensystem mit Ausgabe von Retentionszeit und Peakfläche über Teletype als Laborprotokoll und Lochstreifen. Der Lochstreifen dient dabei zur Weiterverarbeitung der Daten und Abspeicherung in einer Wasserdatenbank, in die auch zur gleichen Probe zugehörige andere Parameter, wie Gehalte an Metallen, organische Verbindungen usw., eingegeben werden (6).

Die Bestimmungsgrenzen liegen bei der gewählten Geräteeinstellung für Chlorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat bei etwa 1 mg/l, für Fluorid bei etwa 0,1 mg/l. Prinzipiell kann die Ionenchromatographie zur Abtrennung und

Isolierung organischer Substanzen, insbesondere auch organischer Säuren angewendet werden.

An einigen Beispielen der Wasseranalytik sollte der praktikable Einsatz von Anionen- und Kationenaustauschern zur Konzentrierung, zum Isolieren und Auftrennen anorganischer und organischer Stoffe gezeigt werden.

Literatur

1. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung (Syst.-Nr. D 5). Verlag Chemie, Weinheim (1979)

2. Kempf, Th. u. Sonneborn, M.: Bundesgesundheitsblatt, 23, 4-6 (1980)

3. Korkisch, J.: Analytical techniques in environmental Chemistry. Pergamon Press. Oxford and New York 449-461, 1980

4. Kempf, Th.: Z. Anal. Chem. 244, 113-117 (1969)

5. Small, H., Stevens, T.S. and Baumann, W.C.: Analytical Chemistry 47, 1801-1809 (1975)

6. Kasiske, D. u. Sonneborn, M.: Labor Praxis 4, 76-83 (1980)

7. Kempf, Th. u. Pribyl, J.: gwf-wasser/abwasser 116, 278-281 (1975)

8. Schwendt, G.: Chromatographische Methoden in der anorganischen Analytik Hüthig-Verlag Heidelberg 1980

9. Kempf, Th. u. Sonneborn, M.: Mikrochimica Acta (Wien) I (1981) 207-215

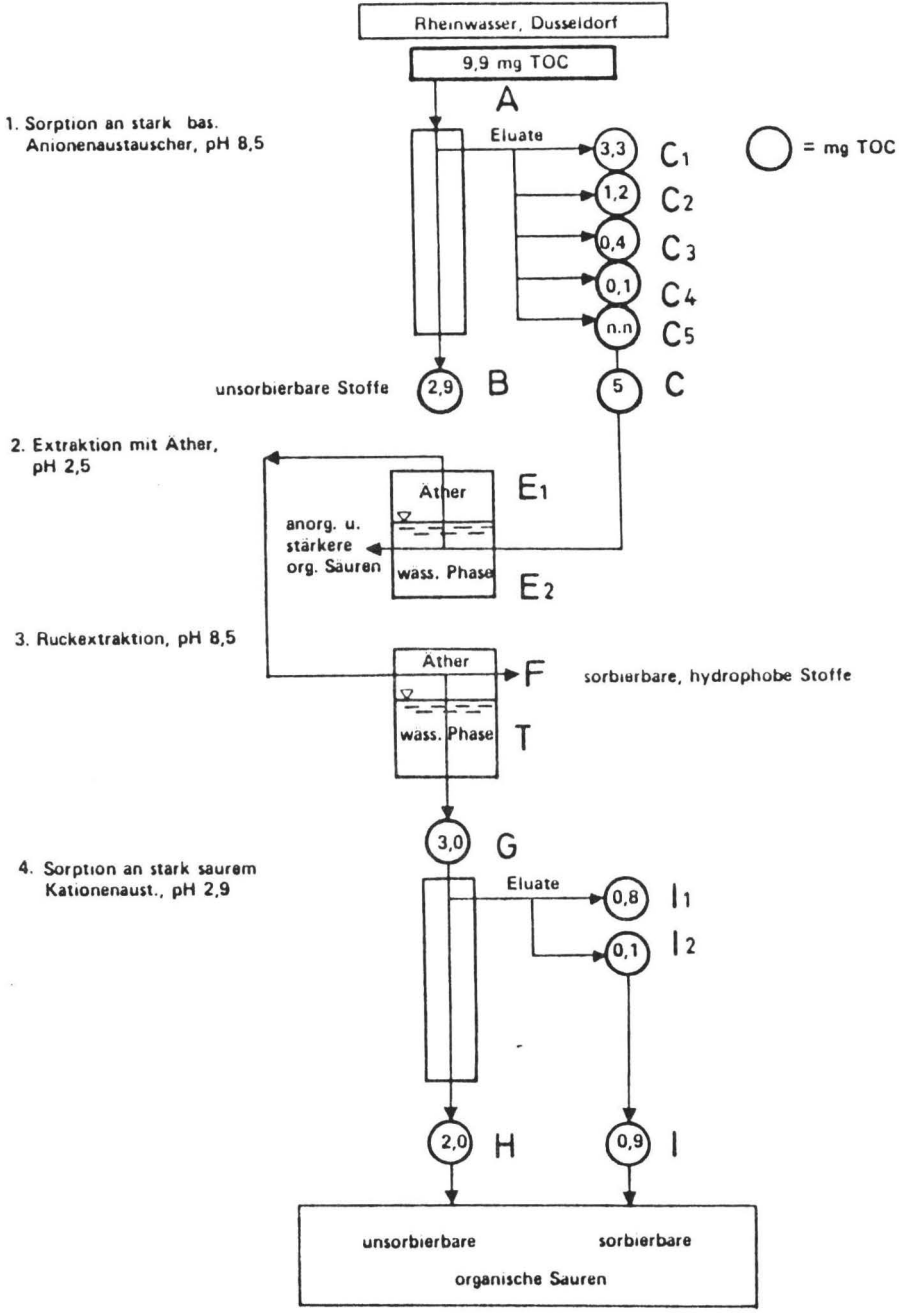


Bild 1. Abtrennung organischer Säuren aus Oberflächenwasser (nach *Kempf-Pribyl*).

KATIONEN SYSTEM

HCl, HNO_3 etc.

ANIONEN SYSTEM

$NaOH$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ etc.

Puffer

Alkali-Metalle
Erdalkali-Metalle
Ammonium
Tert. Ammoniumsalze

Probe

Anorganische Anionen
Organische Säure
Organische Phosphate

Anal. Säule

$Harz\text{-}H^+ + M^+ \rightleftharpoons Harz\text{-}M^+ + H^+$

$Harz\text{-}OH^- + X^- \rightleftharpoons Harz\text{-}X^- + OH^-$

Supp. Säule

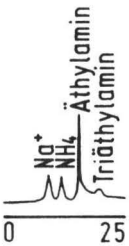
$Harz\text{-}OH^- + HCl \longrightarrow Harz\text{-}Cl^- + HOH$

$Harz\text{-}OH^- + MX \longrightarrow Harz\text{-}X^- + MOH$

$Harz\text{-}H^+ + NaOH \longrightarrow Harz\text{-}Na^+ + HOH$

$Harz\text{-}H^+ + MX \longrightarrow Harz\text{-}M^+ + HX$

Meßzelle



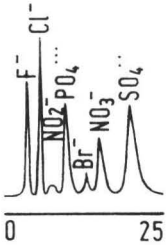


Tabelle 1.

		A	$KMnO_4$	COD/TOC	Extinktion, 1 cm nm			B	C	D	E_2	F	G		H	I	T	MG
Entnahmeort	Datum	mg/l	mg/l		220	230	240	mg	mg	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	µval	
Teltowkanal Lichterfelde	12.3.74	9,5	26,7	0,71	1,820	0,701	0,370	4,1	3,7	1,8	(1,1)		2,6	27	1,6	1,0	40	132
Rhein Düsseldorf	16.11.73	9,9	–	–	–	–	–	2,9	5,0	2,0	(2,0)		3,0	29	2,0	0,9	60	100
Rhein Düsseldorf	14.2.74	6,8	30,9	1,1	1,290	0,442	0,194	2,4	3,4	1,0	(0,9)		2,5	37	1,5	1,0	42	120
Rhein, Düsseldorf Uferfiltrat	14.2.74	4,8	11,6	0,60	1,000	0,305	0,114	2,0	2,4	0,4	(0,5)		1,9	40	1,0	0,9	33	116
Rhein, Düsseldorf Aufbereitet	14.11.74	4,0	6,7	0,35	0,960	0,246	0,062	1,7	1,9	0,4	(0,4)		1,5	38	0,9	0,6	26	117
Bodensee, 0 m Überlingen	11.3.74	2,1	4,6	0,26	0,270	0,095	0,048	0,9	1,0	0,2	(0,2)		0,8	38	0,5	0,3	14	112
Bodensee, –60 m Überlingen	11.3.74	2,0	5,8	0,75	0,270	0,094	0,045	0,9	1,0	0,1	(0,2)		0,8	40	0,5	0,3	15	111
Leitungsw. Dahlem	7.4.74	1,7	5,0	0,76	0,260	0,090	0,040	0,8	0,9	n.n.	(0,2)		0,7	41	0,4	0,3	15	95
Leitungsw. Dahlem + Na-Benzoat.	7.4.74	4,7	–	–	–	–	–	0,8	3,9	n.n.	(0,3)		3,6	–	–	–	66	109
13 org. Säuren aus Tabelle 2	–	6,2	–	–	–	–	–	0,0	6,2	0,0	1,9	0,0	4,3	–	–	–	118	–

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Zur lufthygienischen Bewertung von schwermetallhaltigem Staubniederschlag

H. L. Thron und E. Lahmann

Der Entwurf einer neuen "Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)" (1) enthält erstmals auch Immissionswerte für Blei und Cadmium als Bestandteile des Staubniederschlages. Damit wurde die Messung von Staubniederschlägen im Rahmen der Luftüberwachung auf wichtige, potentiell toxische Staubkomponenten ausgedehnt, nachdem in der bisherigen TA Luft ausschließlich auf den sedimentierenden "Gesamtstaub"-Niederschlag Bezug genommen wurde. Initiativen zur Einführung einer Begrenzung für Niederschläge toxischer Metallstäube sowie entsprechende Immissionswert-Empfehlungen gingen 1978 u.a. auch vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes aus, das auf jahrzehntelange Erfahrungen mit solchen Luftstaubmessungen zurückblicken konnte (2). Die hierfür im einzelnen maßgebenden Erkenntnisse und Begründungen, über die bereits 1978 dem Bundesminister für Jugend, Familie und Gesundheit und dem Bundesminister des Innern berichtet wurde, sollen im folgenden zusammenfassend dargestellt werden.

1. Begründungen der Notwendigkeit zusätzlicher Niederschlags-Begrenzungen

Für die Notwendigkeit, bei Immissionen toxischer Metallstäube (speziell bei Blei und Cadmium) neben der Schwebstaub-Konzentration in der Luft auch und vor allem den Staubniederschlag wirksam zu begrenzen, sprechen vor allem folgende Argumente:

- Die toxischen Metalle können nicht biologisch abgebaut werden und reichern sich daher in immissionsbelasteten Böden zunehmend an. Staubniederschläge treten im Vergleich zu Schwebstaub-Immissionen stärker konzen-

triert in der näheren Umgebung von Emissionsquellen auf, wie aus Immissionsmessungen und aus Ausbreitungsrechnungen für Luftschadstoffe (3) bekannt ist. So können z.B. beim Blei (2,4,12,17) im Einwirkungsbereich langjährig emittierender Einzelquellen - auch kleinerer Anlagen - sowohl die Schwermetall-Niederschläge als auch die entsprechenden Bodengehalte beachtlich hoch liegen, obwohl sich die Schwebstaub-Immissionswerte dabei evtl. noch durchaus im Rahmen der Norm bewegen.

- Blei ebenso wie Cadmium werden vom menschlichen Körper praktisch ausschließlich über Lunge und Magen-Darm-Kanal aufgenommen (5). Zumindest unter nichtgewerblichen Expositionsbedingungen - d.h. bei Gehalten von ≤ 2 $\mu g/m^3$ Blei bzw. $\leq 0{,}04$ $\mu g/m^3$ Cadmium in der Luft (als den für eine neue TA Luft vorgeschlagenen Immissionswerten (1) - und bei Nichtrauchern tritt der pulmonale gegenüber dem enteralen Anteil an der Gesamt-Schadstoffaufnahme in aller Regel stark zurück; er ist unter den genannten Bedingungen bei Pb mit $\leq$ 20 - 25 %, bei Cd mit $\leq$ 10 % zu veranschlagen. Erst nach höheren Immissions-Konzentrationen hin (etwa im Bereich der Maximalen Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert)) gewinnt die pulmonale Aufnahme zunehmend an Bedeutung. Eine wirksame Verminderung der allgemeinen Belastung des Menschen mit Blei und Cadmium muß daher konsequenterweise vorrangig eine Reduzierung der oralen Aufnahme anstreben (z.B. Herabsetzung des Schwermetallgehalts in Nahrung und Getränken; Verhütung der unbeabsichtigten Aufnahme von stark Pb- bzw. Cd-kontaminiertem Bodenstaub durch spielende Kinder usw.).

- Der Schwermetallgehalt im Schwebstaub weist nach den Feststellungen zahlreicher Autoren (vgl. 6) - wenn überhaupt - nur einen relativ losen Zusammenhang mit dem Pb- bzw. Cd-Gehalt im Boden, im Grünlandfutter, in Obst und Gemüse, im Gewebe von Weidetieren usw. als den für die orale Belastung des Menschen letztlich mitentscheidenden Objekten auf; dies gilt vor allem dann, wenn Befunde aus verschiedenen Regionen miteinander verglichen werden. Wesentlich enger ist dagegen die entsprechende Korrelation mit den Immissionsraten im Staubniederschlag; beim Blei steht dabei die Oberflächenkontamination der - zu über 50 % für die Pb-Zufuhr über Lebensmittel verantwortlichen - Kulturpflanzen im Vordergrund, während beim besser löslichen Cadmium die Aufnahme aus stark kontaminierten Böden über die Wurzel mehr ins Gewicht fällt (vgl. 6).

- Stark bleiangereicherter Oberflächenstaub bildet eine wichtige Belastungsquelle speziell für Kleinkinder als einer besonderen "Risikogruppe" (7). Der Bodenstaub kann beim Spielen ingestorisch (via verschmutzte Hände, Spielzeug, Nahrungsmittel u.a.) oder inhalatorisch (Aufwirbelung von Staub auf Spielplätzen usw.) aufgenommen werden (vgl. 8,11).

- Die größere Aussagekraft von Pb- bzw. Cd-Niederschlagsmeßdaten zur Abschätzung von Belastungssituationen für die Bevölkerung gegenüber Schwebstaub-Meßwerten läßt sich u.a. aufgrund der Ergebnisse eigener Felduntersuchungen an Bevölkerungsgruppen im Umkreis der Blei-/Zink-Hütte Nordenham/Unterweser demonstrieren (1975/1976) (8): Hier erwiesen sich Schul- und Kleinkinder aus der unmittelbaren Nahzone um den Emittenten eindeutig als "erhöht bleibelastete Bevölkerungsgruppe" im Sinne der EG-Richtlinie von 1977 (9), obwohl mehrjährige quasi-kontinuierliche Messungen der Blei-Gehalte im Schwebstaub in der genannten Zone durchweg mittlere Immissionswerte weit unterhalb 2 $\mu g\ Pb/m^3$ ergaben, die überdies deutlich niedriger lagen als z.B. bei Messungen in der Innenstadt von Frankfurt/M. (10). Demgegenüber betrugen die Pb-Niederschlagswerte in Nordenham etwa das Vierfache derjenigen in Frankfurt/M. (4), was offensichtlich mit der hohen Pb-Belastung der Kinder aus Nordenham wesentlich besser korreliert. Ähnliche Schlußfolgerungen ergeben sich aus Untersuchungsergebnissen der letzten Jahre über die Schwermetall-Immissionsbelastungen im Raum Oker-Harlingerode (11,17), wo den ebenfalls deutlich erhöhten Blutbleiwerten bei in Hüttennähe wohnenden Kindern zwar stark überhöhte Pb-Staubniederschläge entsprachen, die gemessenen Luft-Pb-Gehalte (Schwebstaub) sich jedoch noch weitgehend im Rahmen der Norm bewegten.

2. Begründung von Immissionswert-Vorschlägen für Blei und Cadmium im Staubniederschlag

2.1 Problemstellung

Aus umwelthygienischer Sicht sollte ein Immissions(grenz)wert für schwermetallhaltige Staubniederschläge grundsätzlich folgenden drei Forderungen genügen:

- Langfristiger Schutz des Bodens vor zunehmender Schwermetall-Anreicherung, insbesondere bei agrar-, weide- und gartenbau-wirtschaftlich genutzten Kulturflächen;
- Vermeidung von direkter und indirekter Kontamination pflanzlicher sowie - via Grünlandfutter - auch tierischer Lebensmittel zur Gewährleistung niedriger Schwermetallgehalte in der menschlichen Nahrung;
- Weitestmögliche Verhütung von Oberflächenkontamination durch schwermetallhaltige Staubniederschläge im Bereich menschlicher Wohnsiedlungen und Erholungsgebiete insbesondere zum Schutz spielender Kleinkinder vor direkter Schadstoffaufnahme über verschmutzte Hände usw.

2.2 Lösungsansatz

Eine günstige Konstellation für eine Modellstudie über die ökologisch-umwelthygienischen Auswirkungen von Blei- und Cadmium-Niederschlägen bot sich im Umkreis der zu Beginn dieses Jahrhunderts in einer bis dahin fast nur agrarwirtschaftlich orientierten, völlig flachen Küstenmarsch-Region in Betrieb genommenen Blei-/Zink-Hütte Nordenham/Unterweser (4,8,12). Die Hütte stellt eine nahezu punktförmige große Einzel-Emissionsquelle dar, die auf einer Seite an die Weser grenzt, im übrigen jedoch von einigen weiteren Industriebetrieben, von weitgestreuten Wohnsiedlungen unterschiedlicher Bebauungsdichte und fast durchweg nur geringer Gebäudehöhen sowie - bis in unmittelbare Werksnähe - von Gartengelände und ausgedehnten Weideflächen umgeben ist. Hervorzuheben ist außerdem die ausgesprochene Verkehrs-Randlage von Nordenham mit relativ geringen Kraftfahrzeug-Durchgangsverkehr.

Veranlaßt durch das zunehmende Auftreten von Immissionsschäden insbesondere bei Weidevieh, die z.T. spektakuläres Ausmaß erreichten, wurden seit 1972 an zahlreichen Punkten um die Hütte herum bis in 12 km Entfernung vom Emissionszentrum umfangreiche zeitlich etwa parallel laufende Untersuchungen durchgeführt, an denen neben dem Land Niedersachsen und anderen Institutionen vor allem die Landwirtschaftliche Versuchs- und Forschungsanstalt (LUFA) in Oldenburg, der Technische Überwachungs-Verein (TÜV) Hannover sowie das Bundesgesundheitsamt in Berlin beteiligt waren. Bestimmt wurden dabei neben den Schwermetallgehalten in Schwebstaub und im Staub-

niederschlag sowie den entsprechenden Schadstoff-Konzentrationen im Boden, in stehenden Gewässern, in Futter- und Lebensmittel-Pflanzen, in tierischen Organen usw. vor allem auch Pb- und Cd-Gehalte sowie weitere Parameter in menschlichem Probenmaterial (Blut, Kopfhaar, Plazentagewebe u.a.) von repräsentativen Bevölkerungsgruppen verschiedenen Alters.

Das dabei zusammengetragene umfangreiche Datenmaterial (4,8,12) ließ eine klare Abstufung der im jeweiligen Medium bestimmten Pb- und Cd-Konzentrationen im Sinne einer kontinuierlichen Zunahme mit geringer werdender Hüttenentfernung erkennen, wobei die resultierenden Isokonzentrations-Linien das Emissionszentrum etwa kreisförmig umschließen. Das legte den Versuch nahe, die eventuellen Schwermetall-Verteilungen in den einzelnen Umweltmedien sowie die bei dort wohnhaften Menschen erhobenen Befunde den in derselben Hüttenentfernung bestimmten Schwermetall-Immissionsraten gegenüberzustellen, um auf dieser Basis quantitative Anhaltspunkte über das Ausmaß evtl. erforderlicher Immissionsbegrenzungen zu erhalten.

2.3 Bestandsaufnahme

Die Ergebnisse der vorerwähnten Einzeluntersuchungen in der Region Nordenham sind als Diagramme in Abb. 1 - für Blei - und in Abb. 2 - für Cadmium - zusammengefaßt.

2.3.1 Bodenuntersuchungen (Messungen LUFA Oldenburg (12,13))

- Blei (Abb. 1):

  Die Gesamt-Pb-Menge pro ha Bodenfläche (0 - 80 cm Tiefe) zeigt ab 6 km Hüttendistanz eine deutlich fortschreitende Überhöhung gegenüber den Vergleichswerten in 9 und 12 km Entfernung, wobei diese allerdings mit 130 kg/ha ihrerseits bereits geringgradig höher liegen als bei entsprechenden "Normalböden" (50-100 kg/ha; vgl. 12,13). In der Oberflächenschicht des Bodens (0-5 cm) ist eine derartige "Pb-Anreicherungsschwelle" in ca. 6 km Hüttendistanz noch klarer zu erkennen (vgl. Abb. 1); erst in größerer Bodentiefe und mit abnehmendem Bleigehalt wird dieser Effekt dann undeutlicher. Direkt bei der Hütte liegen die Boden-Pb-Gehalte etwa um das 20-40fache höher als in 12 km Entfernung.

- Cadmium (Abb. 2):

Der Gesamt-Cd-Gehalt pro ha Bodenfläche steigt in Richtung auf die Hütte hin ähnlich an wie beim Blei; das ist bereits in 9 km Entfernung angedeutet und ab 6 km deutlich ausgeprägt. Der von Kloke (14) für landwirtschaftlich genutzte Kulturböden angegebene Toleranzwert (3 ppm Cd im TG) wird in der Oberflächenschicht (0-5 cm Tiefe) ab $\leq$ 1,5 km Hüttendistanz überschritten, und in direkter Hüttennähe erreicht die Cd-Anreicherung im Boden schließlich das 50-80fache der in 12 km Entfernung gemessenen Cd-Gehalte.

2.3.2 Pflanzen, Lebensmittel, tierische Organe
(Messungen LUFA Oldenburg (12,13)

- Blei (Abb. 1):

Beim Grünfutter-Aufwuchs finden sich erste deutliche Anstiege der Pb-Konzentration mit Überschreitung der etwa 10 ppm Pb im TG betragenden Unbedenklichkeitsgrenzen für Weidevieh (vgl. 6) ab $\leq$ 3 - 6 km Hüttendistanz. Pb-Gehalte oberhalb der kritischen Toleranzgrenze für Rinder bzw. Schafe (40-50 ppm Pb im TG) sind allerdings erst unter 1,5 - 2 km Hüttendistanz zu konstatieren. Auch bei der überschlagsmäßig kalkulierten (13) Pb-Aufnahme des Menschen über die Nahrung (angenommener Verzehr einer Normalration ausschließlich am Ort erzeugter Lebensmittel) ergibt sich eine deutliche Überschreitung des von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) als vorläufig duldbar angesehenen Toleranzwertes von 3 mg Pb pro Person und Woche (15) bei Hüttenentfernungen unter 2 km.

- Cadmium (Abb. 2):

Erste deutliche Erhöhungen der Cd-Gehalte im Grünlandfutter finden sich ab $\leq$ 3 - 4 km Hüttendistanz, wobei die Unbedenklichkeitsgrenze für Weidevieh (nach Hapke ca. 0,6 ppm Cd im TG, vgl. 6) z.T. überschritten wird. Trotz weiteren Anstiegs um etwa das 10fache sind jedoch selbst in direkter Hüttennähe akut tiergefährdende Cd-Konzentrationen ($\geq$ 30 ppm Cd im TG, vgl. 6) nicht zu konstatieren. In guter Übereinstimmung damit steht der Befund, daß im Nierengewebe von Weiderindern aus dem betreffenden Gebiet eine beginnende Zunahme der Cd-Konzentrationen ebenfalls ab etwa

≤ 4 km Hüttendistanz gemessen wurde. Insgesamt fanden sich im Mittel Cd-Konzentrationen im Nierengewebe zwischen 1,6 (in rd. 6 km) und 12 ppm im Frischgewicht (in rd. 1 km Entfernung). Bezüglich der für die Cd-Gesamtbelastung des Menschen maßgeblichen Cd-Aufnahme über die Nahrung wurde von Vetter et al. (13) errechnet, daß bei angenommenem Verzehr von Normalrationen ausschließlich am Ort gezogener Lebensmittel die von der Weltgesundheitsorganisation als vorläufig duldbar angesehenen Werte für die Cadmiumaufnahme (≤ 0,4 - 0,5 mg Cd pro Person und Woche, vgl. 15) ab ≤ 2 - 3 km Hüttendistanz mehr oder weniger deutlich überschritten werden.

2.3.3 Untersuchungsbefunde am Menschen (BGA-Feldstudie 1975/76 bei exponierten Bevölkerungsgruppen; vgl. 4,8,16)

- Blei (Abb. 1):

Bei eigenen Untersuchungen an mehr als 300 6-12jährigen Schulkindern (m+w) aus Nordenham fanden sich im Durchschnitt nur dann signifikant höhere Blut-Pb-Konzentrationen (PbB) gegenüber einem gleichaltrigen Kontrollkollektiv auf Helgoland, sofern die Kinder in ≤ 3 km Hüttendistanz wohnhaft waren; bei Kindern aus hüttenabgelegenen Wohnvierteln in Nordenham fehlte dagegen eine eindeutige PbB-Überhöhung dieser Art. Das aus Wohnungen in ≤ 1 km Abstand von der Hütte stammende Schüler-Kollektiv überschritt mit einem PbB-Medianwert von 22 µg Pb/100 ml Blut sogar deutlich die Toleranzwerte der EG-Richtlinie von 1977 (9). Ähnlich wie PbB ließen auch die Pb-Konzentration im Kopfhaar (PbH) - als weiterer Expositionsparameter für Blei (vgl. Abb. 1) - sowie auch die Konzentration der sog. Freien Erythrozytenporphyrine (FEP) im Blut (als Frühindikator für beginnende Blei-"Wirkungen" im Organismus) eindeutige Überhöhungen gegenüber den entsprechenden Kontrollbefunden auf Helgoland erkennen (nur bei den Kindern aus der Wohnregion in ≤ 2 km Hüttenentfernung).

- Cadmium (Abb. 2):

Die Cd-Konzentrationen im Kopfhaar (CdH) 6-12jähriger Schulkinder beiderlei Geschlechts aus 2-5 km von der Hütte entfernt liegenden Wohnvierteln Nordenhams lagen im Durchschnitt leicht höher als bei einer gleichal-

trigen Kontrollgruppe auf Helgoland (1,9 : 1,1 ppm). Bei Kindern aus direkter Hütten-Nachbarschaft fand sich im Mittel ein weiterer CdH-Anstieg auf 2,5 ppm.

Untersuchungen des Bundesgesundheitsamtes über das Verhalten des Cd-Gehaltes im Plazenta-Gewebe (CdPl) bei insgesamt 376 Wöchnerinnen (vgl.16), bei denen wegen stark differierender Wohnentfernungen von der Blei-/Zink-Hütte Nordenham von einem breiten Spektrum unterschiedlicher Cd-Expositionen auszugehen war, ergaben im Durchschnitt gleichfalls eine signifikante Überhöhung in direkter Hüttennachbarschaft (Hüttendistanz $\leq$1 km).

2.3.4 Schwermetall-Immissionswerte im Staub-Niederschlag und im Luftschwebstaub

(Messungen: TÜV Hannover e.V., LUFA Oldenburg und BGA Berlin; vgl.6,8,12)

- Blei (Abb. 1):

Die Il-Werte der mehrjährig erfaßten Pb-Niederschläge steigen nach der Hütte hin im Durchschnitt von < 100 auf 136 μg Pb/m^2.d (etwa in 6 km Distanz) resp. auf ca. 250 μg Pb/m^2.d (in etwa 3 km Distanz) an. Innerhalb der 1 km-Zone werden schließlich Il-Werte für den sedimentierenden Pb-Staub erreicht, die etwa das 30fache der Vergleichswerte in 12 km Hüttenentfernung betragen (s. Abb. 1).

Weniger dramatisch stellen sich die als Schwebstaub gemessenen Luft-Pb-Gehalte von ihrer Höhe sowie auch von ihrer Zunahme in Richtung Hütte her dar: An 2 automatischen Luftmeßstationen des BGA, die in (a) 2,3 km und (b) knapp 1 km Hüttendistanz fest installiert und über 3 Jahre hinweg kontinuierlich betrieben wurden, fanden sich beim Luft-Pb-Gehalt Jahresmittelwerte zwischen 0,17 und 0,24 (Station a) resp. zwischen 0,31 und 0,98 μg Pb/m^3 (Station b); auch bei den verschiedenen Monatsmittelwerten überstieg nur ein einziger mit 2,1 μg Pb/m^3 (Station b) den 1978 für den TA Luft-Neuentwurf (1) als IWl vorgeschlagenen Pegel von 2,0 μg Pb/m^3 (nicht in Abb. 1!).

- Cadmium (Abb. 2):
  Die Il-Werte für Cd im Staubniederschlag zeigen ebenfalls einen klaren Anstieg in Richtung zur Hütte von im Mittel ca. 3,5 bis auf 4,5 µg Cd/m^2.d (in 4 km Hüttendistanz) bzw. 7,7 µg Cd/m^2.d (in 2 km Entfernung). Innerhalb der 1-km-Entfernungszone schließlich waren sogar durchschnittliche Cd-Immissionsraten von bis zu 37 µg Cd/m^2.d zu verzeichnen.

2.4 Schlußfolgerungen und Ableitung von Grenzwert-Vorschlägen für Blei- und Cadmium-Niederschlagsraten unter umwelthygienischen Gesichtspunkten

Die vorstehenden Ausführungen sowie die Abbildungen 1 und 2 lassen erkennen, daß in der genannten Testregion offenbar sowohl für Blei als auch für Cadmium einige aus umwelthygienischer Sicht "kritische" Entfernungen vom Hauptemittenten bestehen. Diese "Risikoschwellen" seien anschließend nochmals gezielt herausgearbeitet und in Hinblick auf die Ausgangsfragestellung (Immissionswerte für Pb- und Cd- Staubniederschläge) kritisch bewertet. Die einzelnen, unter 2.1 aufgeführten Zielvorgaben sollen dabei zunächst jeweils getrennt abgehandelt werden.

2.4.1 Schutz des Bodens

Obwohl die in Abb. 1/2 eingetragenen Gesamtgehalte an Blei und Cadmium im Boden etwa zur gleichen Zeit wie die entsprechenden Pb- und Cd-Immissionsraten im Staubniederschlag bestimmt wurden (1972/73), lassen sich beide nur mit Einschränkungen direkt aufeinander beziehen, da wegen der geringen Mobilität beider Schwermetalle im Boden das dort vorliegende Konzentrationsprofil ganz wesentlich auch von den vorausgegangenen Immissionen seit Inbetriebnahme der Hütte mitgeprägt wird (13). Relativ am stärksten dürfte sich die aktuelle Immissions-Situation wahrscheinlich in der oberflächlichsten Bodenschicht wiederspiegeln; legt man die hier ermittelten Meßdaten zugrunde (vgl. Abb. 1,2), so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen bezüglich der für einen langfristigen Schutz des Bodens erforderlichen Immissionsraten-Begrenzung bei Pb- und Cd-haltigen Staubniederschlägen:

- Weitestmögliche Vermeidung künftiger Pb- bzw. Cd-Anreicherungen im Boden überhaupt:

  IWl (in $\mu g/m^2.d$) - Pb: 150 -200
  - Cd: 3 -4

- Verhütung künftiger Überschreitungen der Toleranzwerte für landwirtschaftliche Kulturböden, vor allem in der Oberflächenschicht (Pb = 100, Cd = 3 mg/kg TG; vgl. Kloke, 14):

  IWl (in $\mu g/m^2.d$) - Pb: 200 -300
  - Cd: 5 -7,5

2.4.2 Verhinderung von Schwermetall-Kontamination bei Pflanze und Tier

Bei den im Gebiet $\leq$ 3-4 km Hüttendistanz auftretenden Überhöhungen des Blei- und Cadmium-Gehalts im Grünfutter-Aufwuchs ist zweifellos der zeitliche Zusammenhang mit den - 1972/73 am gleichen Ort gemessenen - Staubniederschlägen unproblematischer als bei den vorerwähnten Schadstoffanreicherungen im Boden. Derartige Futtermittel-Kontaminationen sind vor allem als Belastungsquelle für Weide- und sonstige Nutztiere von Belang, wie sich u.a. an der fast parallel laufenden Zunahme des Cd-Gehalts im Nierengewebe (vgl. Abb. 2) sowie natürlich auch an dem - insbesondere 1972 beobachteten - gehäuften Auftreten schwerer Blei-Intoxikationen in Hüttennähe speziell bei Weiderindern ablesen läßt. Schadwirkungen auf die Pflanzenwelt der genannten Region selbst wurden zwar ebenfalls beschrieben (12); gegenüber den sekundären Auswirkungen der genannten Stäube auf Mensch und Tier über die Nahrungskette dürfte ihnen jedoch nur eine relativ untergeordnete Bedeutung zukommen, soweit es die Festlegung künftiger Immissions-Begrenzungen für Pb- und Cd-Niederschlagsraten anbetrifft.

Für die im Hüttennahbereich wohnhafte Bevölkerung haben die genannten Befunde vor allem in Hinblick auf möglichen Eigenverzehr von - an Ort und Stelle selbst angebauten - pflanzlichen Lebensmitteln als potentiell wichtigen Pb- und Cd-Belastungsquellen Bedeutung. In der Tat überschreiten bei Personen aus $\leq$ 2 km Hüttendistanz und angenommener ausschließlicher Nahrungsversorgung durch lokal erzeugte Lebensmittel sowohl die Pb- als auch die Cd-Zufuhr mit dem wöchentlichen "Normal-Nahrungsmittelkorb" ein-

deutig die 1973 von der WHO/FAO veröffentlichten diesbezüglichen Empfehlungswerte (vgl. 15), wie von Vetter et al. (13) überschlagsmäßig errechnet wurde. Die Beobachtung, daß bei den vom BGA untersuchten Personengruppen aus Nordenham und Helgoland (4,8) ab $\leq$ 3 km Hüttenentfernung deutliche Anzeichen einer beginnenden Mehrbelastung des Organismus mit den genannten Schadstoffen zu konstatieren waren (vgl. Abb. 1/2), würde damit prinzipiell in Einklang stehen (vgl. jedoch auch Kap. 2.4.3).

Aufgrund dieser Befunde und Überlegungen ergeben sich somit in Hinblick auf den Schutz der Nahrungskette vor übermäßiger Kontamination mit Schwermetallen folgende Schlußfolgerungen bezüglich künftig erforderlicher Immissionsraten-Begrenzungen im Staubniederschlag:

- Verhütung wesentlicher Kontaminationen beim Grünfutter (samt möglicher Anreicherung im Organgewebe von Weidetieren) sowie bei pflanzlichen Lebensmitteln als Teil der Nahrungskette für den Menschen:
  IWl (in $\mu g/m^2.d$) - Pb: 250 -500
  - Cd: 5 -7,5

2.4.3 Schutz menschlicher Risikogruppen (Kinder; schwangere Frauen)

Wie auch aus anderen Untersuchungen ähnlicher Art an vermehrt Pb-exponierten Bevölkerungsgruppen bekannt ist (4,7,8,11,18), war es im Raum Nordenham speziell die Altersgruppe 3 - 12 Jahre (Klein-, Schulkinder), die bei weitem am häufigsten Blutbleierhöhungen stärkeren Ausmaßes mit abnehmender Wohnentfernung zur Hütte erkennen ließ, einschließlich Überschreitung der Toleranzwerte der EG-Blutblei-Richtlinie (9). Zwar zeigten sich auch bei hüttennah wohnenden Erwachsenen vermehrt Anzeichen erhöhter Pb-Exposition (8), doch bildeten eindeutige Befunde ähnlich den ausgeprägten Blut-Blei-Anstiegen bei den Kinderkollektiven bei ihnen entschiedene Ausnahmen, sofern nicht eine zusätzliche berufliche Bleiexposition vorlag. Verantwortlich für diese im Vergleich zu praktisch allen anderen Altersgruppen wesentlich stärkere Tendenz bei Kindern im Spielalter zu überhöhter Pb-Belastung des Organismus bei Aufenthalt in stark Pb-kontaminierter Umgebung dürfte wohl nach derzeit überwiegender Auffassung der meisten Untersucher (4,7,8,11,18) in erster Linie das unkontrollierte Verschlucken von hoch Pb-haltigem Bo-

denstaub und Schmutz infolge des bei Kindern dieses Alters üblichen häufigen Mundkontakts mit verunreinigten Händen, Spielsachen, Obst, Süßigkeiten usw. sein. Wahrscheinlich spielt vor allem bei älteren Kindern darüber hinaus auch vermehrtes Inhalieren von aufgewirbeltem Pb-reichem Bodenstaub eine gewisse Rolle, z.B. bei Bewegungsspielen in trocken-staubigem Gelände (4,19). Letztlich kann das freilich dahingestellt bleiben, da als bestimmender Expositionsfaktor in beiden Fällen gleichermaßen die an der Bodenoberfläche verfügbare Menge an Pb-haltigem Feinstaub anzusehen ist sowie deren laufende Neukontamination durch sedimentierenden Bleistaub.

Eine wirksame Entschärfung der genannten, für die Risikogruppe Kleinkinder sicherlich wichtigsten Expositionspfade dürfte dementsprechend nur mittels konsequenter Limitierung der Pb-Staubniederschläge gelingen. In Anbetracht des Befundes (vgl. Abb. 1), daß Kinder aus $\leq$ 2 km Hüttenentfernung bereits signifikante Veränderungen bei PbB und auch (partiell) beim FEP-Gehalt im Blut aufwiesen, während diese Effekte bei Kindern aus größerer Hüttendistanz nur angedeutet waren oder fehlten, müßte ein Immissionswert für Pb-Niederschläge nach Möglichkeit unterhalb von 250, mindestens aber unterhalb von 500 μg Pb/m^2.d liegen, um der o.g. Zielvorgabe einigermaßen gerecht zu werden.

Schwieriger ist die Frage zu beantworten, ob und ggf. in welchem Umfang die oben in Zusammenhang mit der Bleibelastung von Kleinkindern in solchen Problemregionen diskutierten speziellen Expositionspfade via direkter Aufnahme von schadstoffangereichertem mobilem Oberflächenstaub auch z.B. für Cadmium Bedeutung haben könnten. Wie sich u.a. bei eigenen Felduntersuchungen in einem anderen stark Pb- und Cd-kontaminierten Belastungsgebiet herausstellte (11), lagen dort bei den erfaßten Klein- und Schulkindern im Gegensatz zu ihren meist vergleichsweise deutlich erhöhten Blut- Pb-Gehalten die Blut-Cd-Gehalte (CdB) in der Regel niedriger als bei den mituntersuchten Erwachsenen. Insgesamt zeigte sich im Mittel eine deutliche, etwa gleichförmige Zunahme von CdB mit steigendem Lebensalter, wie das auch für die Cd-Gewebskonzentrationen in den Zielorganen Niere, Leber u.a. mehrfach nachgewiesen wurde (vgl. 5,20). Welcher gesundheitliche Stellenwert der bei den meisten betroffenen Kleinkindern wohl trotz relativ niedriger CdB-Werte als wahrscheinlich zu postulierenden Mehraufnahme auch von Cd

(neben Pb) beim Spielen in frisch sedimentiertem hoch Cd-kontaminiertem Bodenstaub in Hinblick auf spätere Cd-Gewebskonzentrationen in Körperorganen sowie für evtl. chronische Schadwirkungen im Alter beizumessen ist - auch im Vergleich zu anderen wichtigen Cd-Expositionsquellen wie z.B. dem Zigarettenrauchen (5,11,20) -, muß aus Mangel an derzeit verfügbaren Informationen einstweilen offen bleiben.

Auch bei den in Abb. 2 eingetragenen, signifikant höheren Cd-Gehalten im Plazenta-Gewebe bei Wöchnerinnen aus dem unmittelbaren Hüttenbereich (16) läßt sich nicht ohne weiteres abschätzen, durch welchen Expositionspfad die stärkere Cd-Belastung hauptsächlich bedingt war. Bezüglich der wechselseitigen Zuordnung von Cd-Belastung der Bevölkerung ganz allgemein und Cd-Immissionsraten im Staubniederschlag sind daher dieselben Aussagen angezeigt wie im Abschnitt vorher (Kap. 2.4.2).
Damit ergibt sich aus den vorstehenden Darlegungen für Blei und Cadmium folgende Schlußfolgerung:

- Schutz exponierter Personen vor merklicher Erhöhung der Blei- und Cadmium-Konzentrationen im Körpergewebe und daraus potentiell erwachsender chronischer gesundheitlicher Gefährdungen, unter besonderer Berücksichtigung spezieller Risikogruppen wie Kleinkinder und schwangere Frauen:

  IWl (in $\mu g/m^2.d$) - Pb: 250 -500
  - Cd: 5 -7,5

2.4.4 Zusammenfassende Schlußfolgerungen

Abb. 1/2 zeigen zusammen mit den vorstehenden Ausführungen trotz aller, dem verwendeten Modellansatz immanenten Unschärfe deutlich, daß schon relativ niedrige Pb- bzw. Cd-Niederschlagsraten, die im chronisch exponierten menschlichen Organismus noch nicht von meßbaren Veränderungen begleitet zu sein brauchen, bereits mit einer stetig zunehmenden persistierenden Schadstoffanreicherung in der oberflächlichen Bodenschicht einhergehen können. Dementsprechend werden nachfolgend jeweils 2 Immissionswert-Bereiche unterschieden, nämlich (a) zum Schutz des Bodens gegen Langzeitkontamination durch toxische Schwermetalle, und (b) zur Verhütung überhöhter Pb- resp. Cd-Aufnahme des menschlichen Körpers vor allem bei potentiell besonders gefährdeten Risikogruppen wie Kleinkindern und schwangeren Frauen.

a) Schutz des Bodens vor Anreicherung mit persistierenden Pb- und Cd-Stäuben:

IWl (Pb) = 300 - 250 μg Pb/m^2.d

IWl (Cd) = 2,5 - 7,5 μg Cd/m^2.d

b) Schutz des Menschen vor überhöhter Pb- und Cd-Belastung aus der Umwelt:

IWl (Pb) = 250 - 500 μg Pb/m^2.d

IWl (Cd) = 5 - 7,5 μg Cd/m^2.d

3. Ergänzende Anmerkungen und Diskussion

3.1

Die in Abschnitt 2.4 formulierten IWl-Empfehlungen zur Begrenzung von Pb- und Cd-Niederschlagsraten basieren weitestgehend auf bereits publizierten Meßdaten aus der Region Nordenham (vgl. Lit.-Verzeichnis); diese bedürften allerdings zweifellos in vieler Hinsicht ihrerseits noch der Ergänzung und weiteren Abklärung im Hinblick auf die hier gegebene umwelthygienische Problemstellung. Als mehr oder weniger offene Fragen seien diesbezüglich z.B. aufgeführt:

- die speziellen und z.T. auch wechselnden Eigenschaften der sedimentierenden Stäube hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, Löslichkeit, Verhalten an der Bodenoberfläche und im Boden usw.;

- mögliche wechselseitige Wirkungsbeeinflussungen zwischen verschiedenen Schwermetallen sowie mit begleitenden Immissionen sonstiger Art. Speziell für Nordenham sind neben Pb und Cd z.B. auch die Zinkstaub-Emissionen der Hütte zu erwähnen (12), die sich grundsätzlich sowohl synergistisch als auch antagonistisch zu Blei und Cadmium auswirken könnten;

- die Besonderheiten von Bodenstruktur und -beschaffenheit in der untersuchten Küstenmarsch-Region im Vergleich zu anderen Ökosystemen, deren potentieller Einfluß auf Schadstoff-Akkumulation und -Wiedermobilisierbarkeit, auf das Pflanzenwachstum usw.;

- der im einzelnen kaum zu quantifizierende Einfluß der vorausgegangenen Emissions- bzw. Immissionsgeschichte während der etwa 70jährigen Tätigkeit der Hütte und der benachbarten Industriebetriebe.

3.2

Die hier zur Diskussion gestellten IW1-Vorschläge für Blei und Cadmium im Staubniederschlag sind auf Messungen mit dem Bergerhoff-Gerät (21) bezogen. Vorteil dieser Technik ist zweifellos ihre Unkompliziertheit, verglichen z.B. mit den wesentlich aufwendigeren apparativen Verfahren zur Luftschwebstaub-Messung, doch ist sie andererseits keineswegs frei von Fehlermöglichkeiten und dadurch bedingten u.U. erheblichen Meßwertstreuungen. Gelegentlich wurden diese methodischen Unzulänglichkeiten sogar zum Anlaß genommen, unter zusätzlichem Hinweis auf die unbestreitbare Bedeutung kontaminierter pflanzlicher Lebensmittel als Pb- und Cd-Belastungsquellen für den Menschen, die Forderung zu erheben (Vetter, in (6)), künftig an die Stelle direkter Staubniederschlags-Messungen die systematische Bestimmung von Schwermetallgehalten in Nahrungs- und Futterpflanzenaufwuchs treten zu lassen. Allerdings wird dabei übersehen, daß ausgerechnet bei Kleinkindern - der in Nordenham und anderen Belastungsregionen bezüglich Blei fast immer mit Abstand stärkstbelasteten Altersgruppe (4,5,7,8, 11,18) - weniger die aufgenommene Nahrung als vielmehr der ubiquitär Pb-kontaminierte Oberflächenstaub direkt als Hauptexpositionspfad anzusehen sein dürfte (s. oben). Darüber hinaus ist es bei den vorgeschlagenen Pflanzenanalysen schon vom Prinzip her schwieriger als bei der eben zitierten "klassischen" Staubniederschlagsmessung, überhöhte Meßwerte eindeutig einem bestimmten Emittenten zuzuordnen (z.B. bei Genehmigungsverfahren nach der TA Luft). Der große Wert von Pflanzenanalysen im Rahmen der lebensmittelchemischen Überwachung und Qualitätskontrolle wird dadurch natürlich nicht tangiert.

3.3

Für die zusätzliche Einführung eines IW2-Wertes für Pb bzw. Cd im Staubniederschlag wird derzeit keine dringende Notwendigkeit gesehen. Angesichts der Bedeutung pflanzlicher Futter- und Lebensmittel für die Pb- und Cd-Belastung von Tier und Mensch ist zwar auf die jahreszeitlichen Bedingthei-

ten des Pflanzenwachstums und die dadurch hervorgerufene unterschiedliche Wertigkeit von Immissionsbelastungen im Sommer- und Winterhalbjahr hinzuweisen; allerdings ist sehr fraglich, ob dieser Punkt allein die aufwendige Einführung eines weiteren Immissionswertes neben IW1 tatsächlich rechtfertigen könnte.

3.4

Die Einhaltbarkeit der oben aus umwelthygienischer Sicht begründeten Immissionswerte muß hier unberücksichtigt bleiben. Schwierigkeiten der technischen Realisierbarkeit bei Immissionswerten der angeführten Größenordnung könnten zu Überlegungen über umweltpolitische Ausnahme-Regelungen führen, etwa im Sinne einer - zeitweiligen oder dauernden - Festlegung definierter Hochbelastungsregionen mit verdünnter Siedlungsdichte, Einschränkungen beim Anbau von Nutzpflanzen bzw. bei der Nutzvieh-Haltung und dgl.. Daß jedenfalls langfristige Überschreitungen der o.g. IW1-Empfehlungen so oder so nicht folgenlos bleiben, wird u.a. durch die in den letzten Jahren aus zahlreichen deutschen Mittel- und Großstädten bekannt gewordenen hohen Schwermetall-Gehalte in innerstädtischen Böden deutlich illustriert (22).

Zusammenfassung

Basierend auf früheren Untersuchungsergebnissen des Bundesgesundheitsamtes und anderer Institutionen aus unterschiedlicher Entfernung vom Emissionszentrum einer großen norddeutschen NE-Metall-Hütte werden Meßdaten über die bestehende Blei- bzw. Cadmium-Belastung von Böden, Pflanzenaufwuchs, Weidetieren sowie vor allem von Teilen der ortsansässigen Wohnbevölkerung einerseits den in vergleichbarer Lage zum Emittenten ermittelten Pb- bzw. Cd-Staubimmissionsraten andererseits gegenübergestellt, um daraus allgemeine Immissionsgrenzwert-Empfehlungen für beide Schwermetalle im Staubniederschlag abzuleiten. Wie im einzelnen begründet und diskutiert wird, erscheint zum vorbeugenden Gesundheitsschutz menschlicher Risikogruppen (Kleinkinder; schwangere Frauen; u.a.) vor überhöhter Pb- bzw. Cd-Belastung des Organismus aus der Umwelt eine Begrenzung der genannten Staubniederschlagsraten auf (im Jahresmittel)

250 bis max. 500 $\mu g/m^2.d$ beim Blei,

5 bis max. 7,5 $\mu g/m^2.d$ beim Cadmium

erforderlich. Voller Schutz des Bodens gegen eine weitere Anreicherung mit persistierenden Schwermetallen würde ggf. sogar noch schärfere Immissionswerte notwendig machen.

Danksagung

Für wertvolle Hilfe und Hinweise zum Thema sind wir den Herren Professoren Dr. Vetter, Oldenburg, und Dr. Einbrodt, Aachen, sowie zahlreichen Kollegen und Mitarbeitern aus dem Bundesgesundheitsamt Berlin zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

1. Entwurf der Bundesregierung: Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Ersten Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Deutscher Bundestag, 8. Wahlperiode. Drucksache 8/2751 vom 11.04.1979, S. 19-35

2. Lahmann, E. und Seifert, B.: Blei in Staubniederschlägen. Gesundh.-Ing. 102 (1981) 200-207

3. Fett, W.: Staubniederschlag in der Umgebung einer kontinuierlichen Einzelquelle: Berechnung, Verteilung und Beziehung zur Staubkonzentration. WaBoLu-Berichte (im Druck). Dietrich Reimer Verlag, Berlin 1981

4. Blei und Umwelt II. Beiträge zum Problem der Bleibelastung des Menschen. BGA-Berichte 1/1978. Dietrich Reimer Verlag, Berlin

5. Nordberg, G.F. (Edit.): Effects and Dose-Response Relationships of Toxic Metals. Elsevier, Amsterdam 1976

6. Der Bundesminister des Innern: Medizinische, biologische und ökologische Grundlagen zur Bewertung schädlicher Luftverunreinigungen. Sachverständigenanhörung Berlin, 20. bis 24.2.1978. Hrsg. vom Umweltbundesamt, Berlin 1978

7. Nriagu, J.O. (Edit.): The Biochemistry of Lead in the Environment. Elsevier/ North Holland Biomedical Press, Amsterdam 1978

8. Thron, H.L. et al.: Bleibelastung von Bevölkerungsgruppen. Epidemiologische Untersuchungen in der Nachbarschaft einer Bleihütte und in Kontrollregionen. WaBoLu-Berichte 2/1978. Dietrich Reimer Verlag, Berlin

9. Richtlinie des Rates vom 29. März 1977 über die biologische Überwachung der Bevölkerung auf Gefährdung durch Blei. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 105 vom 28.4.1977, S. 10-17

10. Georgii, H.-W. und Müller, J.: Schwermetallaerosole in der Großstadtluft. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 42 (1974) 39-50. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

11. Aurand, K. und Hoffmeister, H. (Hrsg.): Ad hoc-Felduntersuchungen über die Schwermetallbelastung der Bevölkerung im Raum Oker im März 1980. BGA-Berichte 2/1980. Dietrich Reimer Verlag, Berlin

12. Der Niedersächsische Sozialminister: Umweltschutz in Niedersachsen. Reinhaltung der Luft, Heft 2. Hannover 1974

13. Vetter, H., Mählhop, R. und Früchtenicht, K.: Immissionsstoffbelastung in der Nachbarschaft einer Blei- und Zinkhütte, Berichte über Landwirtschaft 52 (1974) 327-350

14. Kloke, A.: Immissionsbelastete landwirtschaftliche Standorte. Schriftenreihe für ländliche Sozialfragen Heft 84 (1980) 24-44

15. List of maximum levels recommended for contaminants by the Joint FAO/ WHO Codex Alimentarius Commission. Genf 1973 (First Series CAC/FAL 2-1973)

16. Biesewig, G.: Inaug.-Dissertation Medizin. Fachbereiche der Freien Universität Berlin (in Vorbereitung)

17. Der Niedersächsische Sozialminister: Umweltschutz in Niedersachsen. Reinhaltung der Luft, Heft 5. Hannover 1979

18. Rosmanith, J., Einbrodt, H.J. und Gordon, Th.: Beziehungen zwischen Blei- und Zinkniederschlägen und den Schwermetallgehalten (Pb,Zn,Cd) in Blut, Urin und den Haaren bei Kindern. Z. Bakt. Hyg. 1.Abt. Orig. B 161 (1975) 125-136

19. Dresch, W., Einbrodt, H.J. und Schröder, A.: Zur Beurteilung einer möglichen Gesundheitsgefährdung durch bleihaltige Sportplatzbeläge. Sportarzt u. Sportmed. 9 (1976) 216-220

20. Luftqualitätskriterien für Cadmium. UBA-Bericht 4/77. Berlin: Umweltbundesamt, 1977

21. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI 2119, Blatt 2: Messung partikelförmiger Niederschläge. Bestimmung des partikelförmigen Niederschlags mit dem Bergerhoff-Gerät (Standardverfahren). VDI-Verlag, Düsseldorf 1972

22. Müller, K.H.: Der Bleigehalt innerstädtischer Böden als Maß für die Entsorgung von Kraftfahrzeug-Abgasen. Naturwissensch. 66 (1979) 108-109

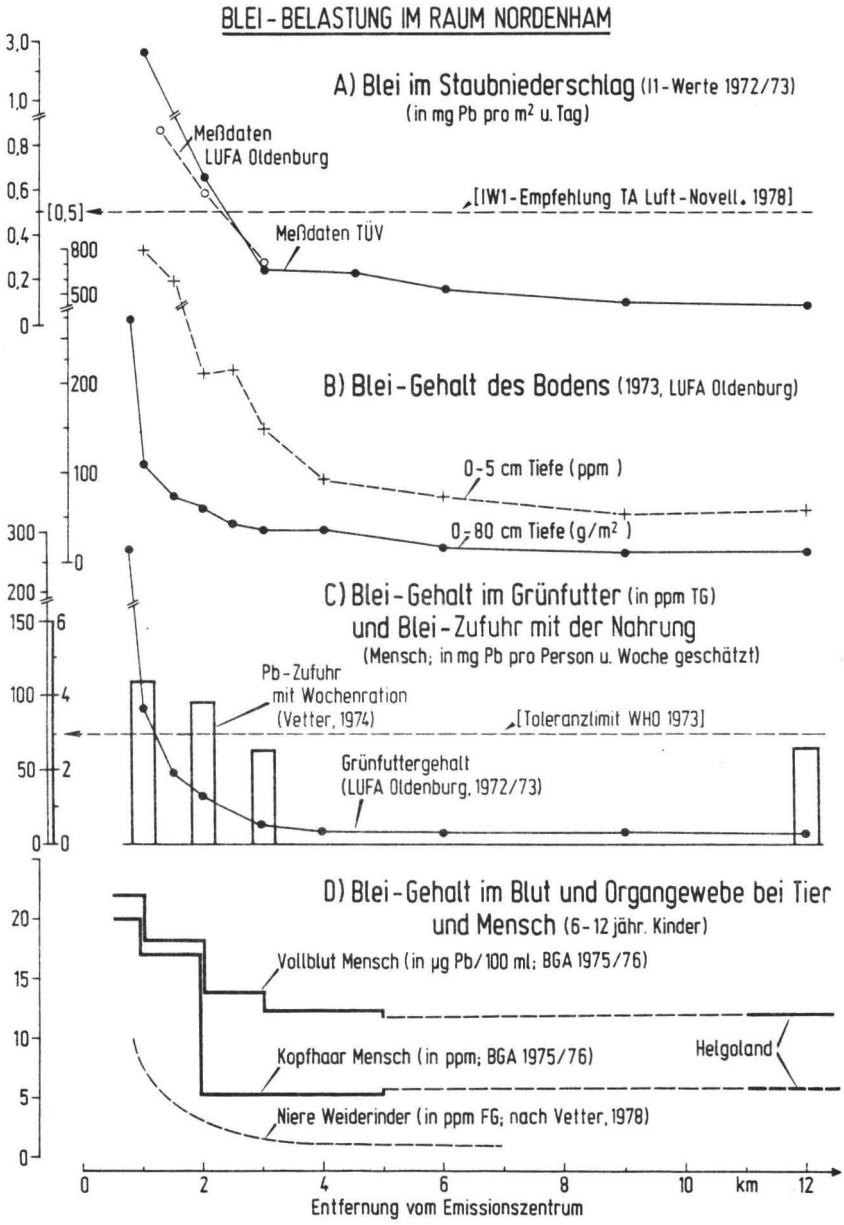


Abb. 1:
Übersicht zur Bleikontamination von Umwelt und Mensch im Raum Nordenham und ihre Relation zur Pb-Immissionsrate im Staubniederschlag.

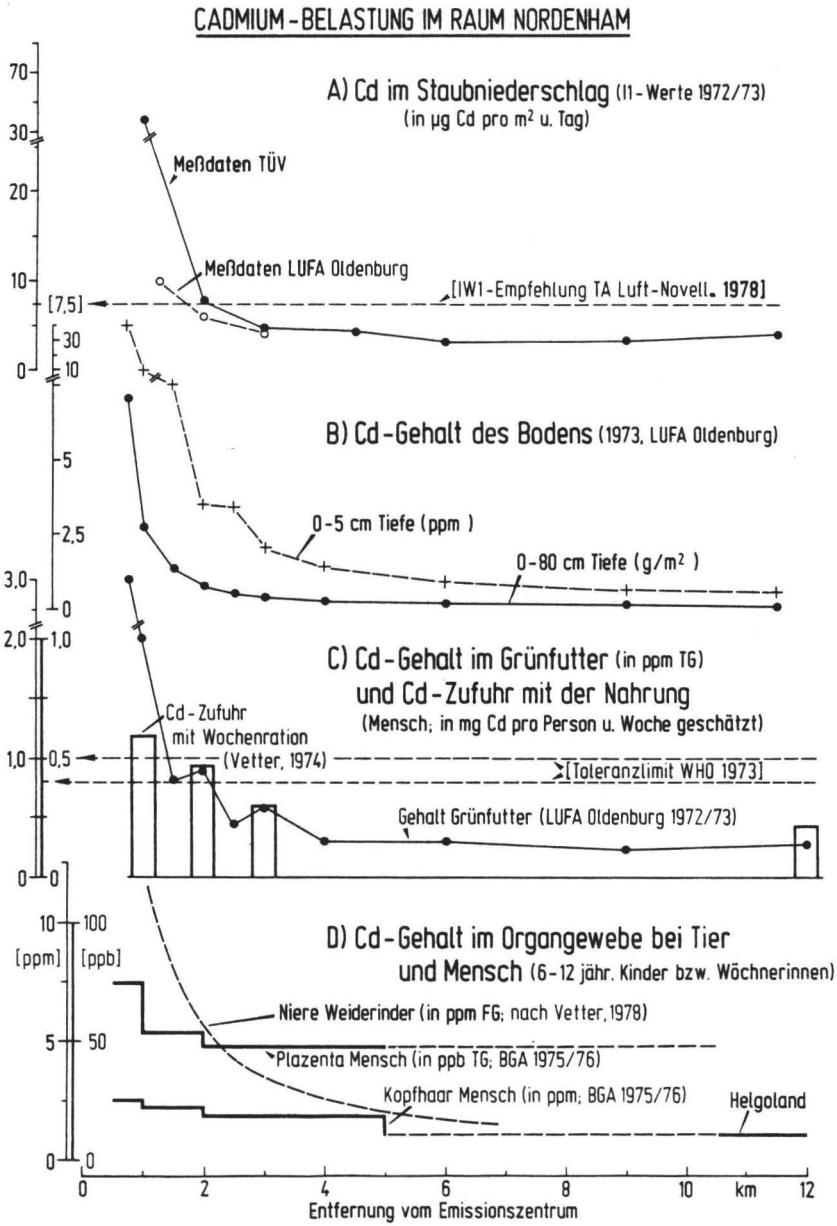


Abb. 2:
Übersicht zur Cadmiumkontamination von Umwelt und Mensch im Raum Nordenham und ihre Relation zur Cd-Immissionsrate im Staubniederschlag.

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Cadmium in Staubniederschlägen

E. Lahmann

Bei der Bewertung von Luftverunreinigungen durch Schwermetalle in der Umgebung industrieller Emissionsquellen wird heute den Niederschlägen gegenüber den Schwebstäuben ein verstärktes Gewicht zugemessen. Mit der Messung von Schwermetall-Niederschlägen wird derjenige Anteil des emittierten Fremdstoffes erfaßt, der durch Bodenkontakte und über verunreinigte Lebensmittel sowie nach Aufwirbelung mit der Atemluft den menschlichen Organismus belasten kann. Die aus dem Emissionsstrom sedimentierenden Schwermetalle werden im Boden nicht biologisch abgebaut; sie können somit akkumulieren und eine "indirekte" Schadwirkung langfristig ausüben.

Dem Cadmium werden - im Vergleich zu anderen Schwermetallen - schon bei recht niedrigen Dosen Schadwirkungen beim Menschen zugeschrieben (1). Dementsprechend werden in dem Entwurf einer Novelle der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft Immissionsbegrenzungen für Cadmium (neben Blei) im Schwebstaub und im Staubniederschlag vorgeschlagen (2). Für den Cadmium-Niederschlag wird dort ein Jahresmittelwert (IW1) von 7,5 $\mu g/m^2$. Tag angegeben. Neben diesem "Immissionswert" wird ein "Schwellenwert" von 2,5 $\mu g/m^2$. Tag für Gebiete genannt, in denen Nahrungs- und Futterpflanzen als besondere Schutzobjekte zu berücksichtigen sind.

Ergebnisse von Cadmium-Bestimmungen in Staubniederschlägen wurden im In- und Ausland nur recht selten und dann noch in oft schwer zugänglichen Institutsberichten wiedergegeben. Hier soll deshalb eine zusammenfassende Darstellung von Meßdaten des Cadmium-Niederschlags gegeben werden, die einer Literaturrecherche und Untersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene entstammt. Es wurden dabei nur Angaben berücksich-

tigt, die zu dem genannten Immissionswert in Beziehung gesetzt werden können; auf Untersuchungsergebnisse von Regenwasser, Schnee, Böden, Pflanzen etc. wurde verzichtet.

Die Tabelle 1 zeigt Meßwerte des Cadmium-Niederschlags aus Deutschland, die Tabelle 2 Werte aus dem Ausland. Die Daten wurden dort wegen des angestrebten Vergleichs mit dem Immissionswert des TA Luft-Entwurfs auf Mittelwerte über die angegebenen Meßzeiten - meist über 12 Monate - beschränkt. Diese Mittelwerte sind jedoch - den Angaben in den zitierten Veröffentlichungen entsprechend - für einen Teil der Untersuchungsprogramme auf einzelne Meßstellen (und dann im Fall größerer Meßstellenzahlen nur mit Angaben der niedrigsten und der höchsten Mittelwerte), für andere Programme hingegen auf Meßgebiete mit einer unterschiedlichen Anzahl von Meßstellen bezogen.

Bei einem Vergleich von Cadmium-Niederschlagsmeßdaten - wie grundsätzlich bei Niederschlagsmessungen - sind Einflüsse auf die Ergebnisse zu berücksichtigen, die sich aus den Angaben in Originalveröffentlichungen oft nicht quantitativ abschätzen lassen:

- Die Form von Auffanggeräten beeinflußt die Strömungsverhältnisse und damit die Staub-Abscheidung im Meßgefäß. Einen weiteren Einfluß auf Abscheidung bzw. Festhalten des Staubes hat eine Vorgabe von dest. Wasser im Auffanggefäß, die bei manchen Verfahren üblich ist (nicht jedoch bei der in Deutschland eingeführten Arbeitsweise (3).

- Die verschiedenen Analysenverfahren für Cadmium haben unterschiedliche Fehlerquellen und Nachweisgrenzen. Diese Tatsache ist in Anbetracht der (schon interessierenden) niedrigen Cadmiumgehalte des Staubes bedeutungsvoll. Das heute dominierende Verfahren ist die Atomabsorptionsspektrometrie.

- Die genauen Aufstellungsorte von Meßgeräten - so die Höhe über Boden und die Entfernung von Emissionsquellen und von luftströmungsbeeinflussenden Hindernissen - werden in Veröffentlichungen meist nicht ausreichend genau beschrieben.

- Die Anzahl von Meßstellen und die Meßstellendichte pro Fläche beeinflussen die Aussagekraft von Untersuchungsprogrammen.

- Meßjahr und Dauer einer Untersuchung wirken sich insbesondere durch wechselnde meteorologische Bedingungen auf die Höhe von Immissionen aus.

In Kenntnis dieser Faktoren sollen die recht heterogenen Angaben in den Tabellen 1 und 2 einer groben Klassifizierung unterzogen werden. Nimmt man den Zahlenwert des Immissionsvorschlages des Entwurfs der TA-Luft-Novelle (2) von 7,5 μg Cd/m^2. Tag zum Maßstab, so liegen in der Regel die Meßwerte aus Land- und Stadtgebieten unter, die aus der Umgebung von Emissionsquellen z.T. recht erheblich über diesem Zahlenwert. Die aus Duisburg berichteten recht hohen Werte können dabei industriellen Quellen zugeordnet werden; bei dem Meßprogramm von 1973 ist überdies offensichtlich ein wenig empfindliches Analysenverfahren eingesetzt worden (Tabelle 1; (12)). Auffallend hohe Werte werden von Solling (15) und von bayerischen Städten (16) berichtet, deren Ursachen hier nicht angegeben werden können. Auch an den Flughäfen in Berlin und Frankfurt traten bei den Untersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene überhöhte Cadmium-Niederschlagswerte auf (5). Sie könnten darauf zurückzuführen sein, daß in den Bremsen von Flugzeugen und in Reifen (als Begleitmetall des Zinkoxid-Zusatzes zum Gummi) Cadmium enthalten ist.

Nur in wenigen stadtfernen Gebieten sowie bei einem Meßprogramm in Berlin lagen die Meßwerte unter 1 μg/m^2. Tag. Der Zahlenwert des Schwellenwertes des Entwurfs der TA Luft-Novelle (2) von 2,5 μg Cd/m^2. Tag wurde bei den meisten Untersuchungsprogrammen überschritten, so auch bei den mehrjährigen Messungen im Villenvorort Berlin-Dahlem.

Bei einer gleichartigen Auswertung von Blei-Niederschlagsmeßwerten waren die Befunde eindeutiger und durchsichtiger (26) als die hier dargestellten Cadmium-Werte. Das mag zum einen vielleicht an untersuchungstechnischen Unzulänglichkeiten liegen, zum anderen aber an einer noch vorhandenen Unkenntnis über Belastungsquellen, die die niedrigen, lufthygienisch interessierenden Immissionswerte für Cadmium beeinflussen.

Zusammenfassung

Anläßlich des Immissionswert-Vorschlages für den Cadmium-Niederschlag von 7,5 $\mu g/m^2$. Tag im Entwurf einer Novelle der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft wurden Meßwerte von Untersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene und nach Angaben in der in- und ausländischen Literatur - insgesamt von 22 Meßprogrammen - zusammengestellt. Der Immissionswert wurde in Stadtgebieten mit wenigen Ausnahmen eingehalten, in der Umgebung von Emissionsquellen jedoch deutlich überschritten. Unter 1 $\mu g/m^2$. Tag lagen nur wenige Befunde in abgelegenen Gebieten. Der im Entwurf der TA Luft-Novelle angegebene "Schwellenwert" von 2,5 μg Cd/m^2. Tag wurde häufig überschritten, so z.B. auch im Villenort Berlin-Dahlen.

Literatur

1. Luftqualitätskriterien für Cadmium. Umweltbundesamt. Berichte 4/77

2. Entwurf der Bundesregierung: Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Ersten Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Deutscher Bundestag, 8. Wahlperiode. Drucksache 8/2751 vom 11.04.1979, S. 19-35

3. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft: Messung partikelförmiger Niederschläge. VDI 2119, VDI-Verlag, Düsseldorf 1972

4. Lahmann, E.: Regenwasser-Kontamination durch Luftverunreinigungen. In: Reinhaltung des Wassers. 10 Jahre deutsch-niederländische Zusammenarbeit. S. 17-31. Erich Schmidt Verlag, Berlin 1979

5. Unveröffentlichte Untersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes

6. Ergenzinger, P.: Die Kontamination der Berliner Staubniederschläge durch Blei und Kadmium. Gutachten für den Senator für Gesundheit und Umweltschutz, Berlin 1980

7. Umweltschutz in Niedersachsen, Reinhaltung der Luft H. 5, hrsg. vom Niedersächsischen Sozialminister, 1979

8. Umweltbelastung im Raum Datteln. Hrsg. vom Minister für Arbeit, Gesundh. u. Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 1977

9. Umweltschutz in Niedersachsen, Reinhaltung der Luft H. 2, hrsg. vom Niedersächsischen Sozialminister, 1974

10. Ruppert, H.: Geochemical investigations on atmospheric precipitation in a medium-sized city (Göttingen, F.R.G.). Water, Air, and Soil Poll. 4 (1975) 447-460

11. Seifert, B.: Schwermetalle in Staubniederschlägen. Ergebnisse von Blei-, Cadmium- und Zinkbestimmungen im Raum Frankfurt/Main. WoBoLu-Bericht 28-75. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin 1975

12. Schneider, W. und Matter, L.: Blei-, Cadmium- und Zinkgehalt in sedimentierenden Stäuben aus atmosphärischer Luft. Mitteilungsbl. GDCh, Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chem. 28, Nr. 1-2 (1974) 3-20

13. Matter, L.: Bariumgehalt in sedimentierenden Stäuben. Städtehyg. 28 (1977) 352-353

14. Vorläufiger Abschlußbericht eines Forschungsvorhabens der Landwirtsch. Unters.- u. Forschungsanstalt, Münster 1978

15. Ulrich, B., Mayer, R. und Khanna, P.K.: Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen im Solling. Schriften aus der Forstlichen Fakultät der Univ. Göttingen und der Niedersächs. Forstl. Versuchsanstalt Bd. 58, J.D. Sauerländer's Verlag, Frankfurt (Main) 1979

16. Lufthygienische Monatsberichte. Bayerisches Landesamt f. Umweltschutz, München

17. Georgii, H.-W., Perseke, C. und Rohbock, E.: Feststellung der Deposition von sauren und langzeitwirksamen Luftverunreinigungen aus Belastungsgebieten. Forschungsprojekt 104 02 600 im Auftrag des Umweltbundesamtes

18. Fleischer, M. und Martin, M.: Untersuchung zur Ermittlung der Vorbelastung durch Blei im grenznahen Bereich des Bliesgaues. Schriftenreihe, hrsg. vom Minister für Arbeit und Sozialwesen des Saarlandes H. 13 65-89

19. Auermann, E., Dässler, H.-G., Künzel, K., Jacobi, J. und Kneuer, M.: Bewertung des Cadmiumgehaltes im Sedimentations- und Schwebstaub als Faktoren der Kontamination der Biosphäre. Die Nahrung 22 (1978) 335-345

20. Däßler, H.-G. und Börtitz, S.: Schadstoffanalytik von Sedimentationsstäuben als Mittel zu Überwachung der Umweltbelastung. Wiss. Ztschr. Techn. Univ. Dresden 28 (1979), H. 6, 1609-1611

21. Duhameau, W. and Noel, R.: Five years of recording the atmospheric fall-out in the industrial region of Liège. Studies in Environm. Science 1. Atmosph. Pollution 1978. Proceedings 13th Internat. Colloquium, Paris, 29-32

22. Andersen, A., Hovmand, M.F. and Johnsen, I.: Atmospheric heavy metal deposition in the Copenhagen area. Environm. Pollution 17 (1978) 133-151

23. Imboden, D.M., Hegi, H.R. and Zobrist, J.: Atmospheric loading of metals in Switzerland. EAWAG News No. 4 (1975) 5-7

24. Beavington, F.: Trace elements in rainwater and dry deposition around a smelting complex. Environm. Pollution 13 (1977) 127-131

25. Donagi, A., Canor, E., Shenhar, A. and Cember, H.: Some metallic trace elements in the atmospheric aerosols of the Tel-Aviv urban area. J. Air Pollution Contr. Assoc. 29 (1979) 53-54

26. Lahmann, E. und Seifert, B.: Blei in Staubniederschlägen. Gesundh.-Ing. 102 (1981) 200-207

Tabelle 1: Ergebnisse von Cadmium-Niederschlagsmessungen in Deutschland

Meßgebiet	Meßzeit	Anzahl der Meßstellen	µg Cd/m². d Jahresmittel	Bemerkungen	Literatur
Berlin-Dahlem [4]	1965	1	3,7		
	1966		2,7		
	1967		3,2		
	1968		2,9		
	1969		4,4		
	1970		2,8		
	1971		2,3		
Berlin [5]					
verschiedene Stadtteile	Apr.-Aug.1977 Dez.1977- Jan.1978	9	1,7-4,0 2,4-4,8		
Flughafen-Tegel	Apr.-Aug.1977 Dez.1977- Febr.1978	6	2,8-23 5,0-37		
Raum Oberhausen, Mülheim, Düsseldorf, Leverkusen, Grevenbroich	Apr.-Aug.1977 Dez.1977- Febr.1978	8	1,9-3,4 1,5-5,0		
Frankfurt					
Innenstadt	Apr.-Aug.1977 Dez.1977- Febr.1978	2	2,2;2,7 2,3;3,8		
Flughafen	Apr.-Aug.1977 Dez.1977- Febr.1978	6 5	1,3-3,2 1,7-7,7		
Kellenhusen (Ostsee)	Apr.-Aug.1977 Dez.1977- Febr.1978	1	0,82 1,2		
Berlin [6]	Okt.1978, Jan., Apr., Juni 1979	200-300	0,98	Gesamtmittel	
Oker/Harlingerode [7]	1969/1970	über 30	25;27;33;40;47 bis 303;374;386;532; 559	Mittelwerte über 24 1-km²-Flächen bei Meßwerten von deren 4 Eckpunkten	
	1973/1974		12;12;16;22;23 bis 171;188;198; 248;267		
	1977/1978		22;27;72;92;93 bis 185;210;229;276; 307		
Datteln [8]	1970	30	46	Mittelwerte über 4 km² in der Umgebung einer Zink-elektrolyse-Anlage	MAGS-Bericht Datteln
	1971		18		
	1972		24		
	1973		10		
	1974		6		
	1975		7		
	1976		6		
Nordenham [9]	1971/1972				
von Hüttenwerk aus					
im 1-km-Umkreis			24,7	24 Einzelwerte	
in 1,5-2,0 km Entfernung			5,7	59 "	
in 3,0 " "			3,9	45 "	
in 4,5 " "			3,4	47 "	
in 6,0 " "			2,2	20 "	
in 9,0 " "			2,2	20 "	
in 12,0 " "			1,6	13 "	

Göttingen [10]	Mai u. Okt.1972	5	1,1	Mittel über 10 Proben	
Raum Untermain [11] (Frankfurt, Offenbach, Hanau)	Okt.1972-März 1973	142	4,2	95%-Wert:12,3	
Duisburg [12]	Jan.-Juni 1973	133	Höchstbelastete Meßstellen: 91,7;71,7	Nur 3% der Monatsmittel lagen mit 30-230 µg/m². d über der Nachweisgrenze des Meßverfahrens	
Duisburg [13]	Sept.1976-Sept.1977	1	15		
Dortmund [14]	Juni 1973-Dez. 1975	48	1,1;1,3;1,5;1,6;1,6 bis 6,2;6,7;5,7;6,8;91	Mittelwert über 30 Monate. Angabe der je 5 höchsten und tiefsten Werte (außer 8 x nicht nachweisbar)	Landwirtschaftskammer Westf.Kartei 9047 Tgb.-Nr. B 381/78
Hagen		22	1,2 bis 3,9;4,1;4,5	10 x n.n.	
Solling [15]	Nov.1974-Okt.1975	1	9,6	Mehrfachprobenahmestelle	
München [16] (Aidenbachstr.,Deutsches Museum, Kölner Platz, Pullach)	1978	4	21,5;62;17;29		
	1979		10,7;16,9;16,2;6,4		
Aschaffenburg	1978	1	19,7		
	1979		13,6		
Schleswig [17]	Sept.1979-Aug. 1980	1	1,4		
Hamburg		1	3,7		
Braunschweig		1	1,1		
Essen		1	3,6		
Jülich		1	2,1		
Deuselbach (Bayer.Wald)		1	0,9		
Kleiner Feldberg (Taunus)		1	1,9		
Frankfurt (Main)		1	1,9		
Hof (Saale)		1	2,4		
Hohenpeissenberg (Alpenvorland)		1	3,3		
Bliesgau (Saarland), [18] ländliches Gebiet	Mai-Okt.1980	8	0,6;0,8;1,0;1,1;1,5;1,6;1,7;2,8	Halbjahresmittel	
Mitteldeutschland [19] 52 Städte u. Gemeinden	1975-1976	63	5,2	95%-Wert:12,5	
darunter: belastete Gebiete			10,9	95%-Wert:24,3	
Mitteldeutschland [20]	1977				
Buntmetallhütte I					
1,5 km Entfernung		1	22,3		
4,0 " "		1	9,3		
5,0 " "		1	24,3		
14,5 " "		1	3,7		
Buntmetallhütte II 2 km Entfernung		2	63,3;28,0		
Chemiekombinat u.Kraftwerk I 15 km Entfernung		1	1,3		
Kraftwerk II 2 km Entfernung		1	7,0		

Tabelle 2: Ergebnisse von Cadmium-Niederschlägen im Ausland

Meßgebiet	Meßzeit	Anzahl der Meßstellen	Mittelwerte /ug Cd/m². d	Bemerkungen
Ardennen, Belgien [21] (44 Gemeinden)	1972-1976	110		
"Weiße Station" Membach			0,4	
37-km²-Meßgebiet			über 5	
Maximum nahe Emissionsquelle			260	
Raum Kopenhagen [22]	1973/1974 (12 Monate)			
Innenstadt		8	2,1	
Vorstadtgebiete		6	2,4	
Landgebiete		3	0,93	
Schweiz [23] (über das Land verteilt)	1973/1974	7	1,6	
Wollongang, Australien [24]	Jan. 1974-Jan. 1975			
Schwermetallhütte (Kupfer, Eisen)				
100 m von der Kupferhütte		1	52	
380 m " " "		1	47	
610 m " " "		1	19	
1,9 km vom Stahlwerk		1	8,2	
2,3 km " "		1	5,5	
Innere Vororte		8	< 5	
Äußere Vororte		5	< 5	
Landgebiet		1	<5	
Tel Aviv [25]		14	0 - 2,7	

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Untersuchungen zum Vorkommen von Spurenelementen in Tennenbelägen

Th. Kempf, Ch. Krause, L. Laskus und M. Sonneborn

1. Problemstellung und Vorgehensweise

Bereits von einigen Jahren berichteten EINBRODT (1974) und DRESCH et al. (1976) über die gesundheitliche Bedeutung von bleibelasteten Sportplatzbelägen. Aus diesen Untersuchungen geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob es sich bei den betroffenen Plätzen um eine urspüngliche Zusammensetzung des Haldenmaterials oder um eine nachträgliche Kontamination von bleihaltigem Schwebstaub handelte.

Von uns durchgeführte Untersuchungen von Sportplätzen (Tennenbelägen) und Spielsänden befaßten sich außer mit dem Bleigehalt auch mit der Analyse einer Reihe weiterer Elemente (SONNEBORN, 1978; THRON et al., 1978; AURAND und HOFFMEISTER, 1980). Dabei wurden erhöhte Konzentrationen an Blei, Cadmium und Zink nur in der näheren Umgebung industrieller Emissionsquellen gefunden.

Die in jüngster Zeit im Großraum Köln/Aachen von verschiedenen Untersuchern durchgeführten chemischen Analysen von Tennenbelägen auf Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink führten zu der Schließung einiger besonders belasteter Sportplätze. Dieses spektakuläre Vorgehen erreichte über die Tagespresse einen Großteil der Bevölkerung in der Bundesrepublik Deutschland und führte zu einer allgemeinen Verunsicherung.

Zur Klärung der damit aufgekommenen Spekulationen über die mögliche weitreichende Gesundheitsbelastung von Sportlern wandte sich das Bundesgesund-

heitsamt erneut diesem Thema zu. Aus zeitlichen und finanziellen Gründen beschränkten wir uns bei unseren Untersuchungen von Sportplätzen vorwiegend auf den Berliner Raum und auf Materialien, die beim Sportplatzbau als Tennenmaterial Verwendung finden. Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen wählten wir stichprobenartig 12 Sportplätze aus. Weiterhin analysierten wir in Berlin im Handel erhältliche Tennenmaterialien (Firmenmaterialien).

Die Proben wurden zunächst im Labor getrocknet und anschließend durch ein Siebverfahren fraktioniert. Zur weiteren chemischen Analyse wurden nur die Feinfraktionen bis zu 0,2 mm Korngröße eingesetzt, die somit etwa dieselbe obere Korngröße aufwiesen wie der atmosphärische Schwebstaub - 0,15 bis 0,2 mm - (JAENICKE und JUNGE, 1967). Partikel bis zu dieser Größe können nach physiologischen Untersuchungen mit Testaerosolen (ARMBRUSTER et al., 1979; STAHLOFEN et al., 1980) sowohl inhaliert als auch im menschlichen Atemtrakt deponiert werden.

Die fraktionierten Proben wurden einmal mit Salzsäure behandelt und zum anderen mit Salpetersäure aufgeschlossen. Der Salzsäureauszug gibt einen Anhaltspunkt über die im Magen-/Darmtrakt lösliche Konzentration von Schadstoffen, mit Hilfe des Salpetersäureaufschlusses ist eine Aussage über den Gesamtschadstoffgehalt möglich.

Die Lösungen wurden auf folgende Parameter hin untersucht: Arsen, Beryllium, Blei, Bor, Cadmium, Calcium, Chrom, Eisen, Magnesium, Natrium, Nickel, Quecksilber und Zink.

2. Methodenbeschreibung

2.1. Siebverfahren

Die angelieferten Proben wurden zunächst durchmischt. Anschließend wurden jeweils 50 g in einem Becherglas eingewogen und über 24 Stunden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Danach wurde das Trockengewicht der Probe festgestellt.

Zur Korngrößenanalyse der Substanzen stand eine Siebmaschine mit den folgenden Abstufungen der Siebböden zur Verfügung:

1	mm	Maschenweite
0,63	"	"
0,5	"	"
0,2	"	"
0,15	"	"
0,1	"	"

Es wurde jeweils die gesamte getrocknete Probenmenge ohne weitere Vorzerkleinerung fraktioniert. Die Siebzeit betrug für jede Fraktionierung 15 Minuten. Die Fraktionen wurden anschließend einzeln ausgewogen und jeweils die Summe der Feinfraktionen (0.1, 0.15 und 0.2 mm) zur chemischen Analyse bereitgestellt. Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

2.2. Salzsäure-Auszug

Je 5 g des staubförmigen Materials wurden mit jeweils 100 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen. Nach 8 Stunden Schütteln wurde die feste Phase abzentrifugiert und der Überstand zur Analyse verwendet.

2.3. Salpetersäure-Aufschluß

Je 5 g des staubförmigen Materials wurden mit jeweils 20 ml 65%iger Salpetersäure aufgenommen. Nach 4stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, zentrifugiert und der Überstand analysiert.

2.4. Kationenanalyse mittels induktiv gekoppelter Plasmaemissionsspektrometrie

In dem HCl-Auszug bzw. der Aufschlußlösung wurden die Elemente (außer As und Hg) mittels induktiv gekoppelter Plasmaemissionsspektrometrie (ICP) gemessen. Zur Anwendung gelangte ein Plasmaemissionsspektrometer mit simultaner Mehrkanalmeßeinrichtung (Fa. Philips, PV 8490). Die Konzentra-

tionen wurden über Vergleichslösungen bekannter Konzentrationen ermittelt.

Die Bestimmungsgrenzen und Standardabweichungen der ICP-Methode sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

2.5. Arsenbestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie

Die Bestimmung von Arsen in den aufgeschlossenen Bodenproben wurde nach der Hydridmethode durchgeführt. Hierzu werden die Arsen-Verbindungen in einem Teflonreaktionsgefäß mit verdünnter alkalischer Natriumborhydrid-Lösung ($NaBH_4$) zu gasförmigem Arsenhydrid (AsH_3) umgesetzt. Die $NaBH_4$-Lösung wird mittels Schlauchpumpe innerhalb von etwa 1 Minute zudosiert. Das entwickelte Gas wird mit einem Argonstrom in eine beheizte offene Quarzküvette (850°C) gespült, die sich im Strahlengang eines Atomabsortionsspektrometers (AAS) befindet. Die Absorption und somit auch die Konzentration von Arsen wird an Hand von Standards bei einer Wellenlänge von 197 und einer Spaltbreite von 0,4 mm flammenlos gemessen (Fa. Beckman AA - 448). Als Lichtquelle wurde eine elektrodenlose Lampe EDL (10 W) eingesetzt. Die Meßsignale wurden über einen Schreiber (100 mV, 0.2 in/min) ausgewertet.

Nach dieser Methode kann Arsen noch in einer Konzentration von 0.004 mg As/l (bei Einsatz von 4 ml der Probenlösung) nachgewiesen werden. Bei einer Konzentration von 0.04 mg As/l ergibt sich eine Standardabweichung von $s = \pm 0.5$ % oder $\pm$ 0.0012 mg As/l bei $n = 6$.

2.6. Quecksilberbestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie

Die nach 2.2. und 2.3. erhaltenen Lösungen wurden mit dem Amalgamzusatz von Perkin Elmer (MS 20 plus) und der Atomabsorptionsspektrometrie auf Gesamtquecksilber (organisch und anorganisch) untersucht.

Dazu wurden 65 ml der HCl-sauren Probelösung mit Mischsäure (1,5%ige HNO_3/ 1,5%ige H_2SO_4, 1:1) auf 10 ml aufgefüllt und zur Oxidation der organischen Quecksilberverbindungen mit einer $KMnO_4$-Lösung im Überschuß versetzt.

Wegen der höheren Quecksilber- und Säurekonzentrationen der HNO_3-Aufschlußlösungen werden hiervon nur 250 µl Aliquot eingesetzt, auf 10 ml mit Mischsäure aufgefüllt.

Die weiteren Arbeitsschritte der Analyse (Freisetzung des Quecksilbers mit $SnCl_2$, Amalgamierung und Überführung in die Meßküvette) werden automatisch durch die MS-20-Einheit gesteuert. Die Gehalte wurden über Vergleichslösungen bekannter Konzentration ermittelt.

Die Nachweisgrenze lag bei diesen Bedingungen bei 1 ng Hg absolut bzw. bei 0,01 µg Hg/g Einwaage. Für die HNO_3-Aufschlüsse lag die Nachweisgrenze bei 2 ng Hg asolut bzw. bei 0,16 µg Hg/g Einwaage.

Die Präzision von Tag zu Tag wurde mit diesen Staubproben nicht bestimmt. Sie wird jedoch routinemäßig bei einem Standardurin durchgeführt und beträgt ± 6 %.

3. Ergebnisse

Die Analysenergebnisse unserer Untersuchungen sind in den Tabellen 3 - 8 im Anhang aufgelistet. Eine graphische Darstellung der Konzentrationswerte der hygienisch besonders relevanten Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink zeigen die Abbildungen 1 - 10.

4. Diskussion

Die Abteilung Hygiene und Arbeitsmedizin der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen und das Chemische und Lebensmittel-Untersuchungsamt der Stadt Aachen haben für toxische Bestandteile von Tennenbelägen sogenannte Orientierungswerte aufgestellt. Den betroffenen Lieferfirmen und Behörden sind diese Daten bekannt. Die Bundesregierung äußerte die Auffassung, daß diese Werte als vorläufige Orientierungswerte für den Bau neuer Tennensportanlagen als geeignet erscheinen (Bundesregierung 1981). Die Orientierungswerte sind in den Abbildungen 1 - 10 ebenfalls eingetragen. Wie aus den Abbildungen 1 bis 10 hervorgeht, liegen die untersuchten Sportplätze (Tab. 3 - 5) mit einer Ausnahme und alle Firmenmaterialien (Tab. 6 - 8) erheblich unter diesen Werten.

Bei einem Sportplatz wurde sowohl die reine Deckschicht (Probe 9) wie üblich und eine Deckschichtprobe genommen, die weniger sorgfältig mit einer größeren Schaufel ca 2 cm tief abgetragen wurde. Dadurch entstand eine Mischprobe aus Deck- und Unterschicht (Probe 11). Die Ergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt. Während die reine Deckschicht Werte in derselben Größenordnung aufweist wie die übrigen Proben, überschreiten die Werte der Mischprobe diese beträchtlich und liegen zum Teil sogar über den Orientierungswerten. Offensichtlich ist in diesem Falle das Untergrundmaterial wesentlich schwermetallreicher als das Deckmaterial. Bei der Probenahme ist daher genau darauf zu achten, daß man auch das Material gewinnt, welches man untersuchen will.

Die Orientierungswerte von Arsen und Blei werden in der Deckschicht (Probe 9) nahezu um den Faktor 2 überschritten. Die Zinkkonzentration liegt erheblich (Faktor 100) über den errechneten Mittelwerten der übrigen Materialien. Lediglich die Meßwerte für Cadmium und Quecksilber bewegen sich in der Größenordnung der Werte der übrigen Tennenbeläge.

Ein Vergleich unserer eigenen Untersuchungen an Tennenmaterialien mit uns bekannten Gutachten über toxische Bestandteile in Tennenbelägen zeigt die in Tabelle 10 niedergelegten Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Gutachten 1 - 5 liegen, soweit ein ähnlicher Aufschluß durchgeführt wurde, in etwa gleicher Größenordnung. Nach unten abweichende Werte weisen lediglich das Cadmium in Gutachten Nr. 4 und das Quecksilber in Gutachten Nr. 2 auf.

5. Abschließende Bewertung

Die vorläufigen Orientierungswerte für Tennenbeläge wurden in Anlehnung an vorhandene Grenzwerte für Schwebstaub und Staubinhalation ermittelt und wurden anhand von Staubimmissionsuntersuchungen auf Sportplätzen hochgerechnet. Sie sollen eine unnötig erscheinende Belastung durch diese Elemente verhindern.

Bei allen zu dem Thema bisher durchgeführten Untersuchungen konnte kein Hinweis auf eine tatsächliche Gesundheitsgefährdung erbracht werden, die auf eine erhöhte Belastung von Spurenelementen in Sportplatzbelägen zurückzuführen gewesen wäre.

Weitergehende, flächendeckendere Untersuchungen werden zeigen, ob diese Meinung auch weiterhin Bestand hat, oder ob eventuell wesentlich höhere Gehalte dieser Elemente in Tennenbelägen in Einzelfällen doch zu einer Gesundheitsgefährdung führen können.

Literatur

1. Armbruster, L., Breuer, H., Ioos, E. und Neulinger, G.: Aufnahme von Staub in den Atemtrakt, dessen Ablagerung in der Lunge und die Problematik der Messung des einatembaren Gesamtstaubes und des lungengängigen Feinstaubes - Teil II: Die Ansaugfunktion. Silikosebericht Nordrhein-Westfalen, Bd. 12 (1979) 237-244

2. Aurand, K. und Hoffmeister, H. (Hrsg.): Ad hoc-Felduntersuchungen über die Schwermetallbelastung der Bevölkerung im Raum Oker im März 1980. BGA-Berichte 2/1980, Dietrich Reimer Verlag, Berlin, 1980

3. Bundesregierung: Gesundheitsgefährdende Stoffe in Oberflächenbelägen bei Tennensportplätzen. Drucksache 9/308 vom 06.04.1981

4. Dresch, W., Einbrodt, H.J. und Schröder, A.: Zur Beurteilung einer möglichen Gesundheitsgefährdung durch bleihaltige Sportplatzbeläge. Sportarzt und Sportmedizin 9 (1976) 216-220

5. Einbrodt, H.J.: Beim Spielen durch Blei vergiftet. Umwelt 3 (1974) 20

6. Jaenicke, R. und Junge, C.E.: Studien zur oberen Grenze des natürlichen Aerosols. Beitr. Phy. Atmos. 40, Heft 1/2 (1976) 129-143

7. Sonneborn, M.: Bleigehalt im Trinkwasser und im Spielsand als Belastungsquelle für die Bevölkerung. In: Blei und Umwelt II, BGA-Berichte 1/1978, Dietrich Reimer Verlag, Berlin 1978

8. Stahlofen, W., Gebhart, J. und Heyder, J.: Experimental Determination of the Regional Deposition of Aerosol Particles in the Human Respiratory Tract. Am. Ing. Hyg. Ass. Journ. 6 (1980) 385-398a

9. Thron, H.L., Englert, N., Krause, Ch., Sonneborn, M. und Hecht, K.: Über das Verhalten des Blutbleispiegels bei Jugendlichen während körperlicher Anstrengung in Pb-kontaminierter Umgebung. In: Blei und Umwelt II, BGA-Bericht 1/1978, Dietrich Reimer Verlag, Berlin 1978

Probe-Nr.	Feucht-Gewicht g	Trocken-Gewicht (105°C, 24h) g	Verteilung in %						
			< 0,1	< 0,15	< 0,2	< 0,5	< 0,63	< 1	> 1
1	50	41,7	34,5	6,4	5,3	17,5	5,1	11,9	19,3
2	"	42,7	30,8	6,1	5,2	18,6	6,6	13,9	18,8
3	"	41,7	21,7	9,4	10,9	31,2	7,0	10,6	9,2
4	"	44,2	23,4	5,2	4,8	14,5	5,4	12,9	33,8
13	"	41,6	31,2	14,5	7,7	17,2	4,8	9,9	14,7
7	"	44,1	9,3	7,5	6,2	14,8	6,2	15,9	40,1
8	"	40,6	30,5	5,5	4,2	18,4	6,9	17,9	16,6
12	"	42,0	41,1	6,0	5,0	16,3	6,5	17,9	34,2
9	"	41,2	31,1	12,9	10,2	13,1	3,6	8,0	21,1
11	"	44,6	7,6	2,2	1,8	5,8	2,2	5,6	74,8
18	"	41,8	17,0	3,6	2,9	13,1	5,3	14,8	43,3
15	"	42,7	20,0	10,7	7,5	19,6	6,3	12,4	23,5
16	"	41,3	42,2	12,2	6,6	19,3	5,1	8,3	6,3
17	"	44,8	15,6	7,0	7,4	18,1	7,0	13,5	31,4
5	"	40,3	28,7	5,6	4,3	20,9	8,3	18,1	14,1
6	"	41,5	20,0	8,8	7,8	21,8	9,3	18,1	14,2
10	"	40,6	32,7	5,5	4,2	17,8	5,9	13,1	20,8
14	"	42,1	31,7	7,9	6,0	19,4	6,5	13,2	15,3
19	"	44,8	9,3	4,8	3,4	13,3	6,1	17,2	45,9
20	"	44,1	13,3	4,3	3,7	14,4	5,9	13,2	45,2
21	"	46,6	–	–	–	–	–	–	–
22	"	48,1	11,7	4,0	3,8	16,6	5,2	11,2	47,5
23	"	45,8	4,2	2,4	2,9	6,4	2,6	7,9	73,6
24	"	45,2	4,2	3,1	1,8	6,2	2,6	6,6	75,5
26	"	45,5	4,4	3,5	4,6	18,4	8,2	18,2	42,7
27	"	45,6	5,7	4,8	5,5	20,5	6,6	14,1	42,8
25	46	46,0	–	–	–	–	–	–	–
28	47	46,8	–	–	–	–	–	–	–
29	50	48,4	2,5	0,6	0,6	2,7	1,0	2,7	89,9
30	"	44,9	2,4	2,0	3,1	21,6	7,1	17,1	46,7

Tabelle 1: Korngrößenanalyse an Proben von Sportplatzbelägen (Probe Nr. 1 – 18) und von Tennenmaterialien (Probe Nr. 19 – 30)

	Bestimmungsgrenze [/ug/l]	relative Standard-abweichung [%]
B	10	1,2
Be	1	1,3
Ca	100	0,5
Cd	10	1,0
Cr	15	1,3
Fe	10	1,2
Mg	50	0,8
Na	100	0,5
Ni	15	1,6
Pb	50	2,1
Zn	50	1,5

Tabelle 2: Bestimmungsgrenzen und Standardabweichungen der Plasmaemissions-Spektrometrie (ICP)

Probe-Nr.	Ort / Verein	Probenart	Bemerkung
1	Zehlendorf - Z I	Ziegelmehl/DIBO	1978, Platz
2	Zehlendorf - Z I	Ziegelmehl/DIBO	1980, Platz 6
3	Zehlendorf - Z I	Ziegelmehl/DIBO	1980, Platz 9
4	Zehlendorf - Z I	Hochofenschlacke	Aachener Rothe Erde
13	Zehlendorf - Z I		1980, Platz 9
5	Steglitz - S I		
6	Zehlendorf - Z II	Ziegelmehl/DIBO	1979, Platz 7
7	Zehlendorf - Z III		Tennisplatz
8	Zehlendorf - Z III		Neubelag/Vorrat
12	Zehlendorf - Z III		Sportplatz
9	Zehlendorf - Z IV		Deckschicht
11	Zehlendorf - Z IV		Mischprobe
18	Zehlendorf - Z IV		Vorrat 1980
10	Zehlendorf - Z V	Ziegelmehl/DIBO	
14	Wilmersdorf - W I		
15	Wilmersdorf - W II		Aschenbahn
16	Wilmersdorf - W II		Tennisplatz
17	Wilmersdorf - W II		Fußballplatz

Tabelle 3 : Sportplatzuntersuchungen — Probenbeschreibung

Probe	1	2	3	4	13	7	8	12	9	11	18
As	4,6	5,2	2,6	4,0	6,2	4,0	5,0	3,3	17,4	73,3	4,2
B	15	22	8	26	23	11	49	13	33	73	27
Be	0,6	0,6	0,4	0,3	0,8	1,1	1,1	1,8	1,1	< 0,1	0,1
Ca	$8,6.10^3$	$8,7.10^3$	$5,4.10^3$	$4,9.10^3$	$10,7.10^3$	$4,6.10^3$	$24,8.10^3$	$14,8.10^3$	$4,8.10^3$	$<0,5.10^3$	$11,1.10^3$
Cd	0,8	0,7	1,1	0,8	1,7	1,8	0,4	0,7	2,4	7,7	0,5
Cr	2,7	5,3	2,5	2,1	7,2	2,5	10,1	1,9	3,9	7,5	6,0
Fe	896	888	867	908	1737	819	1363	830	1323	2611	1028
Hg	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,34	< 0,01
Mg	$1,6.10^3$	533	< 20	< 20	$1,1.10^3$	< 20	$1,4.10^3$	< 20	828	< 20	< 20
Na	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	$4,3.10^3$	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200
Ni	3,8	3,6	4,6	3,4	10,1	10,0	2,0	9,3	8,7	27,4	3,4
Pb	96	30	51	80	153	33	18	57	1399	4663	12
Zn	135	36	907	85	183	119	46	171	649	2240	54

Tabelle 4. 1 : Elementgehalte in Sportplatzbelägen nach Extraktion

mit 0,1 N HCl (in mg / Kg)

Probe	15	16	17	5	6	10	14
As	4,1	7,0	7,2	4,1	3,9	4,7	4,4
B	10	19	23	11	12	13	16
Be	0,7	0,8	0,6	0,6	0,5	0,9	0,6
Ca	$30,9.10^3$	$8,2.10^3$	$3,9.10^3$	$5,7.10^3$	$5,6.10^3$	$8,0.10^3$	$4,2.10^3$
Cd	< 0,3	1,2	1,6	1,6	0,9	1,0	1,0
Cr	1,1	7,1	2,2	3,8	4,3	5,1	3,0
Fe	368	1183	856	791	828	982	943
Hg	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mg	580	589	< 20	71	< 20	556	164
Na	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200
Ni	4,0	4,3	7,5	4,8	3,8	5,1	5,8
Pb	< 5	54	40	55	47	63	76
Zn	128	116	98	136	63	97	153

Tabelle 4. 2 : Elementgehalte in Sportplatzbelägen nach Extraktion mit 0,1 N HCl (in mg / Kg)

Probe	1	2	3	4	13	7	8	12	9	11	18
As	9,0	6,6	5,3	4,5	16,7	16,0	11,3	19,2	61,5	163,0	7,8
B	42	50	52	37	55	51	66	80	48	104	49
Be	1,1	0,6	0,6	0,3	2,1	2,5	1,3	3,4	0.9	1,4	0,2
Ca	$12,4.10^3$	$11,5.10^3$	$7,4.10^3$	$6,4.10^3$	$12,1.10^3$	$8,8.10^3$	$28,9.10^3$	$13,6.10^3$	$5,6.10^3$	$0,8.10^3$	$14,4.10^3$
Cd	5,2	4,8	4,8	3,6	8,0	9,5	4,7	9,6	8,6	23,2	4,1
Cr	36,8	26,3	21,3	21,5	48,8	31,0	34,6	41,1	34,7	66,2	33,3
Fe	$12,2.10^3$	$12.2.10^3$	$11,5.10^3$	$8,9.10^3$	$18,6.10^3$	$21,0.10^3$	$11,5.10^3$	$23.6.10^3$	$18,2.10^3$	$44,7.10^3$	$9,9.10^3$
Hg	4,7	7,0	1,5	2,5	3,4	8,7	4,3	2,2	8,6	46,9	2,4
Mg	$4,0.10^3$	$3,9.10^3$	$2,7.10^3$	$1,0.10^3$	$3,9.10^3$	$6,6.10^3$	$3,9.10^3$	$2,0.10^3$	$3,0.10^3$	$1,5.10^3$	$1,0.10^3$
Na	< 200	480	422	< 200	< 400	3468	235	< 400	< 400	< 500	< 200
Ni	26,3	28,0	30,3	21,2	48,8	59,8	31,3	71,2	46,2	123,7	24,4
Pb	97	65	109	132	235	163	55	261	1760	6581	76
Zn	132	54	905	83	293	186	54	313	1949	7919	59

Tabelle 5. 1 : Elementgehalte in Sportplatzbelägen nach Aufschluß mit HNO_3 konz. (in mg / kg)

Probe	15	16	17	5	6	10	14
As	19,7	13,5	18,0	6,9	5,3	9,6	12,2
B	68	49	53	43	35	63	40
Be	2,3	1,0	1,7	0,7	0,5	1,5	1,0
Ca	$28,5.10^3$	$9,7.10^3$	$5,0.10^3$	$10,2.10^3$	$10,4.10^3$	$12,9.10^3$	$5,8.10^3$
Cd	9,3	4,7	8,5	4,6	4,0	6,5	4,8
Cr	46,3	26,3	30,0	23,2	22,7	36,5	25,8
Fe	$24,1.10^3$	$10,8.10^3$	$17,7.10^3$	$9,0.10^3$	$9,1.10^3$	$15,5.10^3$	$11,2.10^3$
Hg	2,2	1,6	1,3	4,3	2,9	5,4	1,5
Mg	$2,1.10^3$	$5,0.10^3$	$1,8.10^3$	$4,0.10^3$	$2,8.10^3$	$5,1.10^3$	$2,4.10^3$
Na	< 400	< 200	< 400	947	385	666	< 200
Ni	63,9	28,8	45,7	28,2	22,1	38,2	28,4
Pb	154	122	151	85	73	122	115
Zn	221	162	191	148	68	141	198

Tabelle 5. 2 : Elementgehalte in Sportplatzbelägen nach Aufschluß mit HNO_3 konz. (in mg / kg)

Probe-Nr.	Vertrieb	Lieferfirma	Probenart	Bemerkung	Probennehmer
19	Fa. H. Tietz, Baustoffe	Balsam u. Co. KG, Steinhagen	Haldenrot 0/3	G*	Fa. Tietz
20	"	"	"	G*	"
21	Fa. Burgdorf	D. Boretius, Hamburg	DIBO Tennismehl (Ziegelmehl)		WaBoLu
22	"		Lavalith		"
23	Fa. Graf, Am Juliusturm	Gelsenrot, H. Seeland, Gelsenkirchen	Gelsenrot 0/15	dynam. Schicht	"
24	"	"	"	"	"
26	"	"	Gelsenrot 0/3	Deckschicht G*	"
27	"	"	"	"	"
25	"		Porlith Lava	dynam. Schicht	"
28	"		"	"	"
29	Berliner Kieszentrale	K. G. Schmidt, Aachen	Aachener Rothe Erde grob	G*	Fa. Schmidt
30	"	"	Aachener Rothe Erde fein	G*	"

G*): Gutachten der Hersteller liegen vor

Tabelle 6: Tennenmaterialuntersuchungen – Probenbeschreibung

Art	Haldenrot 0/3		DIBO	Lavalith	Gelsenrot 0/15		Gelsenrot 0/3		Aachener Rothe Erde grob	fein
Probe	19	20	21	22	23	24	26	27	29	30
As	5,3	4,2	2,7	< 0,2	6,7	6,6	5,5	4,6	11,5	9,8
B	16	14	48	2	7	6	8	5	13	81
Be	1,0	1,1	1,0	1,1	1,3	1,0	0,9	0,9	0,7	0,4
Ca	$17,1.10^3$	$17,5.10^3$	$27,3.10^3$	$5,3.10^3$	$7,4.10^3$	$7,2.10^3$	$4,1.10^3$	$4,1.10^3$	$15,3.10^3$	$14,3.10^3$
Cd	0,5	0,7	< 0,3	1,7	1,3	1,1	1,4	2,6	2,1	1,5
Cr	3,6	3,7	10,6	1,0	1,8	1,6	1,0	0,9	4,0	2,2
Fe	1385	1559	971	321	1336	1228	540	362	2143	1331
Hg	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	<0,01	< 0,01	0,05	< 0,01
Mg	759	867	1320	< 20	752	848	232	< 20	$5,4.10^3$	$2,3.10^3$
Na	200	400	< 200	$11,7.10^3$	2160	2180	$6,2.10^3$	$6,2.10^3$	< 200	970
Ni	9,2	9,5	< 2,0	[illegible],3	8,9	8,2	6,7	4,8	11,4	7,6
Pb	< 5	< 5	< 5	32	27	27	31	24	62	24
Zn	123	120	26	32	79	107	57	79	161	123

Tabelle 7: Elementgehalte in Tennenmaterialien nach Extraktion mit 0,1 N HCl (in mg/kg)

Art	Haldenrot 0/3		DIBO	Lavalith	Gelsenrot 0/15		Gelsenrot 0/3		Aachener Rothe Erde grob	fein
Probe	19	20	21	22	23	24	26	27	29	30
As	22,1	23,2	13,9	< 0,8	51,4	56,9	47,0	47,0	66,7	45,3
B	118	116	107	70	144	144	114	117	183	120
Be	3,7	3,8	2,6	4,8	4,6	4,7	4,9	6,0	4,0	3,1
Ca	$18,6.10^3$	$19,2.10^3$	$35,8.10^3$	$18,8.10^3$	$11,5.10^3$	$12,2.10^3$	$13,9.10^3$	$14,9.10^3$	$17,2.10^3$	$19,7.10^3$
Cd	5,0	5,3	0,6	6,6	8,7	9,3	7,2	8,5	11,5	6,5
Cr	44,3	44,4	38,3	16,2	43,4	46,4	29,5	34,9	64,6	35,2
Fe	$26,3.10^3$	$26,8.10^3$	$13,1.10^3$	$19,2.10^3$	$36,1.10^3$	$38,2.10^3$	$28,9.10^3$	$31,5.10^3$	$47,0.10^3$	$27,8.10^3$
Hg	0,6	3,1	0,7	1,4	1,0	7,8	1,0	1,1	1,7	3,4
Mg	$4,1.10^3$	$4,2.10^3$	$4,2.10^3$	$14,4.10^3$	$6,6.10^3$	$6,9.10^3$	$9,4.10^3$	$10,9.10^3$	$8,7.10^3$	$6,7.10^3$
Na	$1,2.10^3$	$2,0.10^3$	$1,3.10^3$	$22,7.10^3$	$4,2.10^3$	$4,4.10^3$	$9,0.10^3$	$10,6.10^3$	$3,6.10^3$	$3,9.10^3$
Ni	47,2	48,8	16,3	36,1	55,3	56,7	47,3	52,4	83,1	43,7
Pb	44	42	< 5	86	108	119	92	127	136	43
Zn	207	245	67	124	149	157	109	102	215	161

Tabelle 8: Elementgehalte in Tennenmaterialien nach Aufschluß mit HNO_3 konz. (in mg/kg)

		mg/kg atembarer Feinstaub (HNO_3-Aufschluß)	Orientierungs-wert in mg/kg
Arsen	Deckmaterial (Probe Nr. 9)	61,5	35
	Mischprobe (Probe Nr. 11)	163,0	
Blei	Deckmaterial (Probe Nr. 9)	1760	1000
	Mischprobe (Probe Nr. 11)	6581	
Cadmium	Deckmaterial (Probe Nr. 9)	8,6	100
	Mischprobe (Probe Nr. 11)	23,2	
Quecksilber	Deckmaterial (Probe Nr. 9)	8,6	100
	Mischprobe (Probe Nr. 11)	46,9	
Zink	Deckmaterial (Probe Nr. 9)	1949	20000
	Mischprobe (Probe Nr. 11)	7919	

Tabelle 9: Vergleich zwischen den Gehalten des besonders belasteten Sportplatzes (Probe 9 und 11) und den vorläufigen Orientierungswerten

Aufschluß	Mittelwert d. untersuchten Materialien in mg/kg atembarer Feinstaubanteil (HNO_3-Aufschluß)	Gutachten 1 in mg/kg (H_2O-Elution)	Gutachten 2 in mg/kg atemb. Feinstaubant. Aufschluß	Gutachten 3 in mg/kg atemb. Feinstaubant. (reduktiver Aufschluß)	Gutachten 4 in mg/kg Aufschluß	Gutachten 5 in mg/kg Aufschluß
Untersuchungslabor	Inst. f. WaBoLu-Hygiene d. BGA, Berlin, 1981	Chem.-u. Lebensmittel-Unt.Amt Aachen, 1978	Chem.-u. Lebensmittel-Unt.Amt Aachen, 1979	Chem.-u. Lebensmittel Unt.Amt Aachen, 1981	Chem.-u. Lebensmittel Unt.Amt Aachen, 1981	Chem.-u. Lebensmittel Unt.Amt Aachen, 1981
Arsen	ca. 10	0,12	17,8/8,1	29,9	12,7	20,7
Blei	ca. 100	0,12	183/156	-	68	-
Cadmium	ca. 8	0,05	4/7	-	<1	-
Quecksilber	ca. 5	-	1,6/0,6	-	-	-
Zink	ca. 150	4	266/422	-	164	-

Tabelle 10 : Vergleich zwischen den Mittelwerten der untersuchten Deckschichtmaterialien und den Analysenwerten vorliegender Gutachten

Abb. 1: Arsen-Gehalte in Sportplatzbelägen

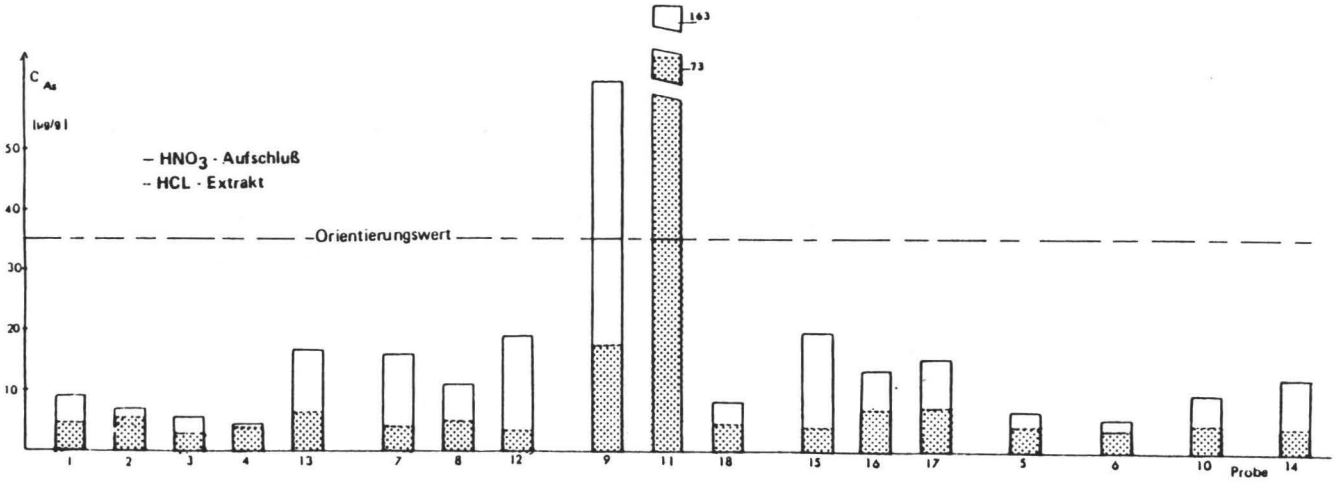


Abb. 2: Arsen-Gehalte in Tennenmaterialien

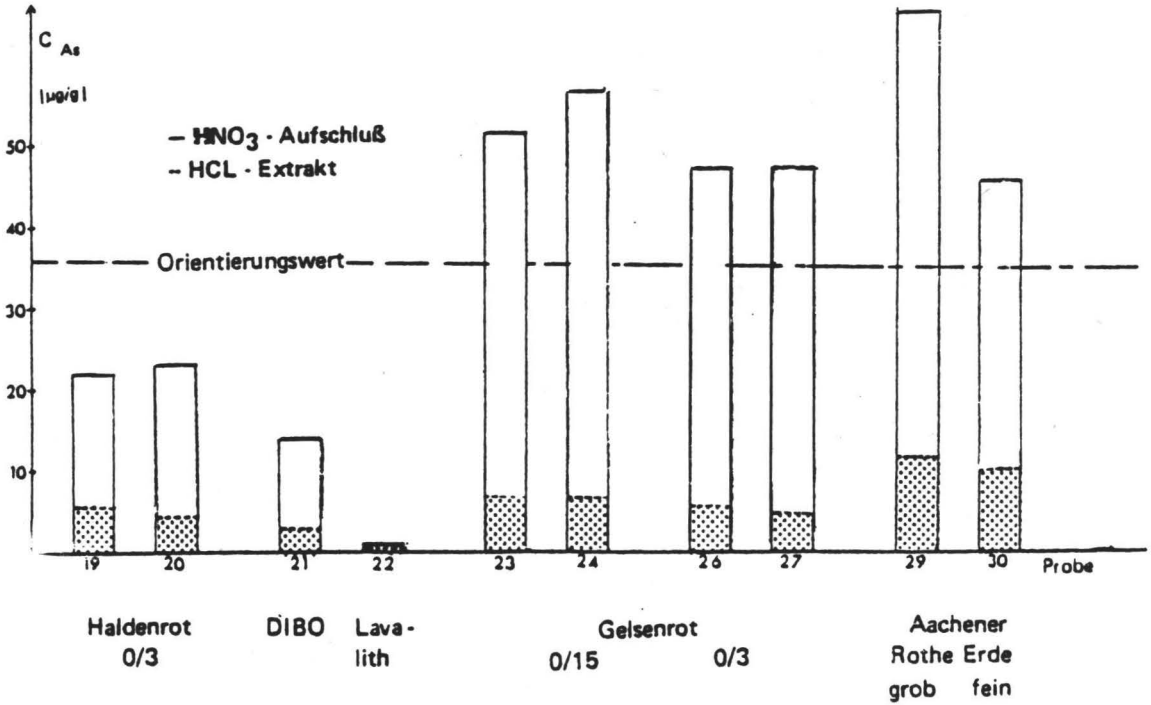


Abb. 3: Blei-Gehalte in Sportplatzbelägen

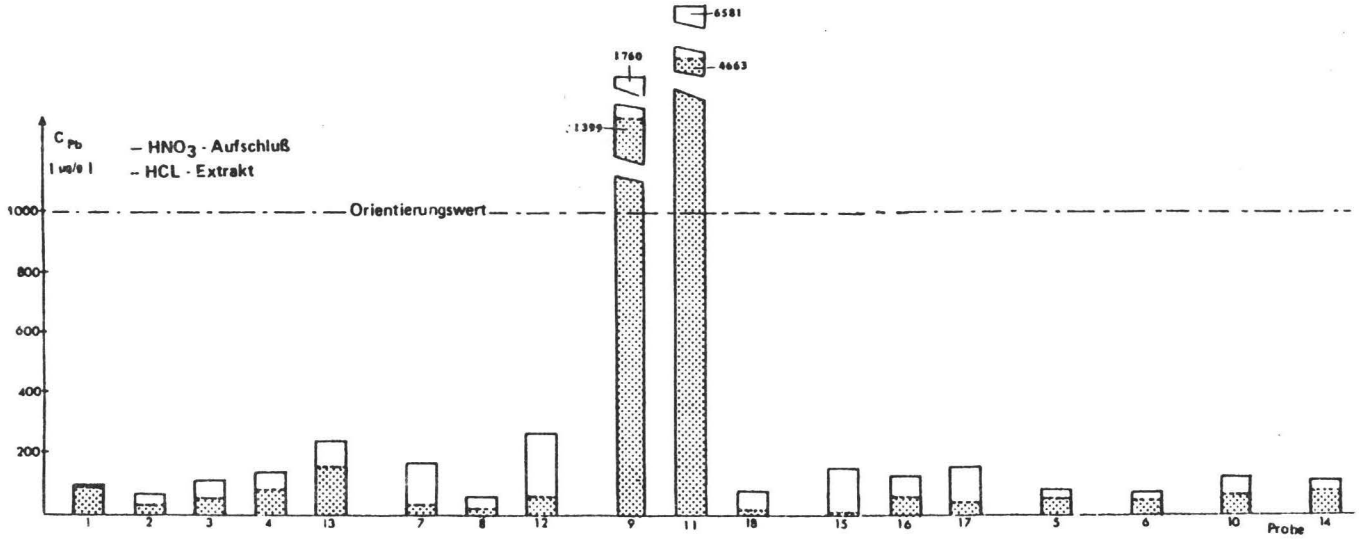


Abb. 4: Blei-Gehalte in Tennenmaterialien

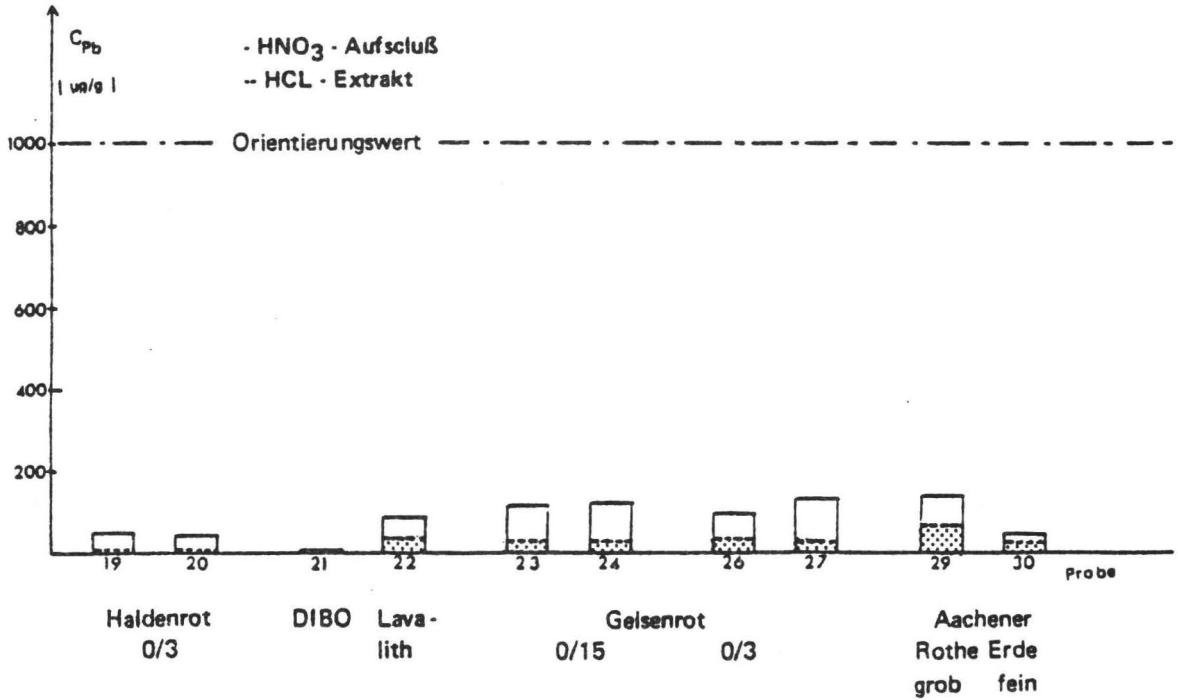


Abb. 5: Cadmium-Gehalte in Sportplatzbelägen

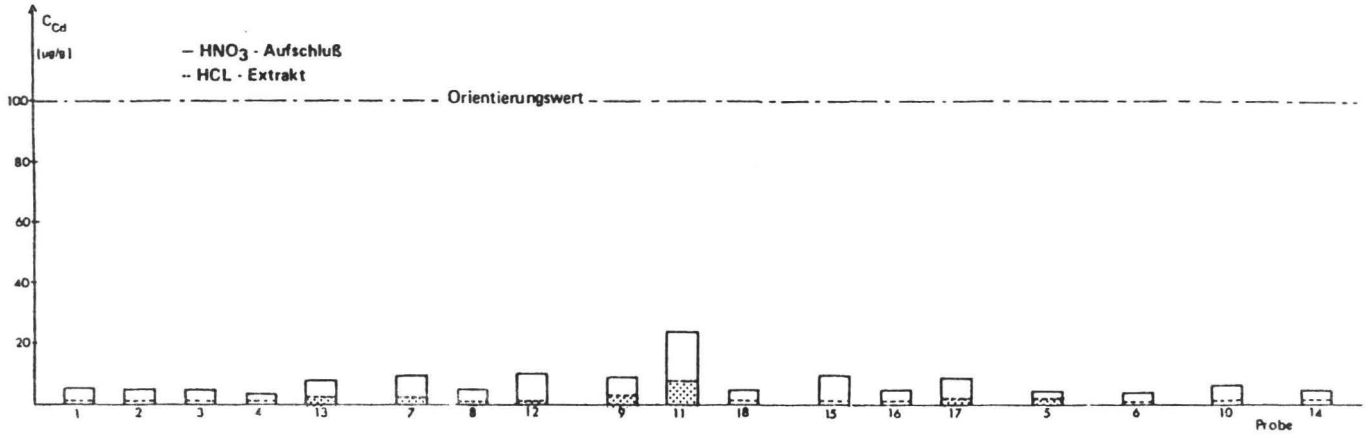


Abb. 6: Cadmium-Gehalte in Tennenmaterialien

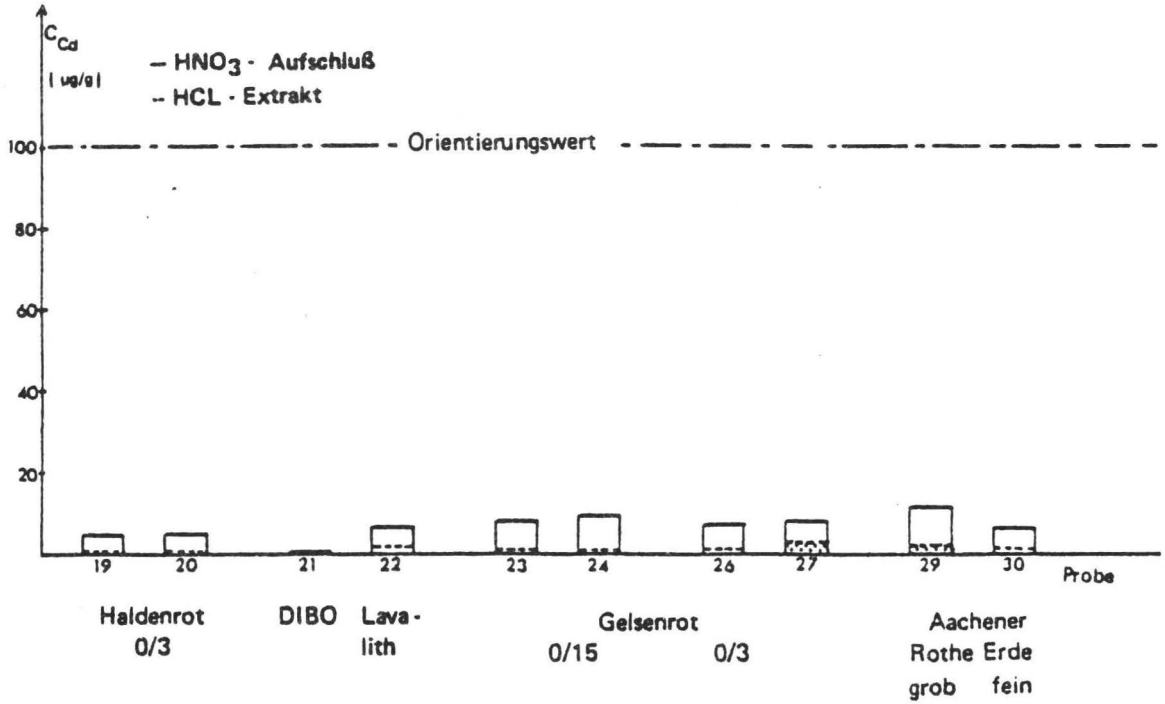


Abb. 7: Quecksilber-Gehalte in Sportplatzbelägen

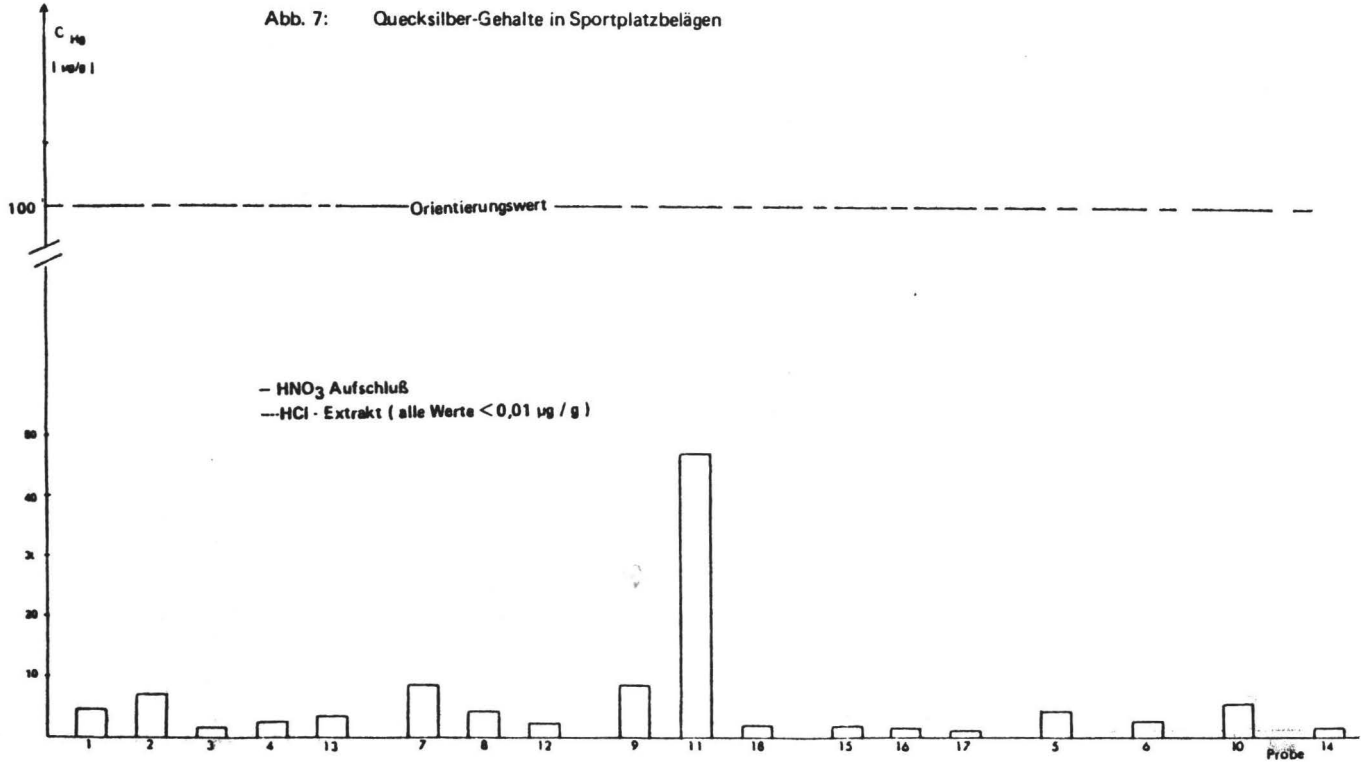


Abb. 8: Quecksilber-Gehalte in Tennenmaterialien

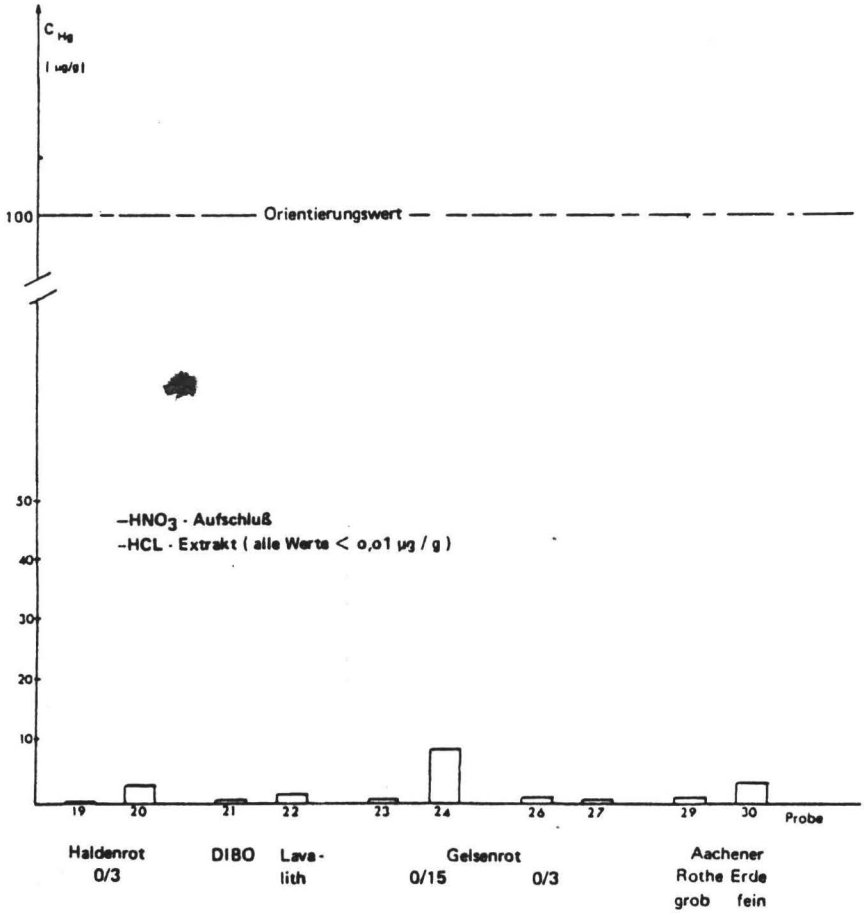


Abb. 9: Zink-Gehalte in Sportplatzbelägen

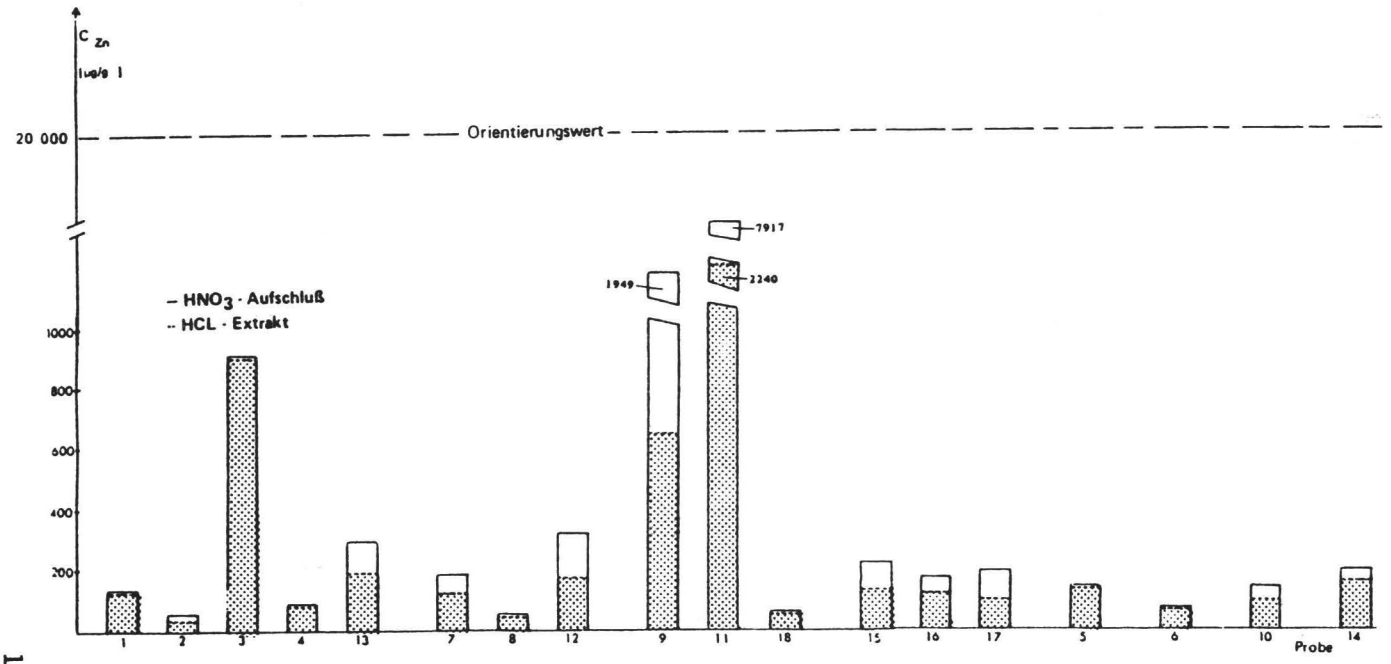
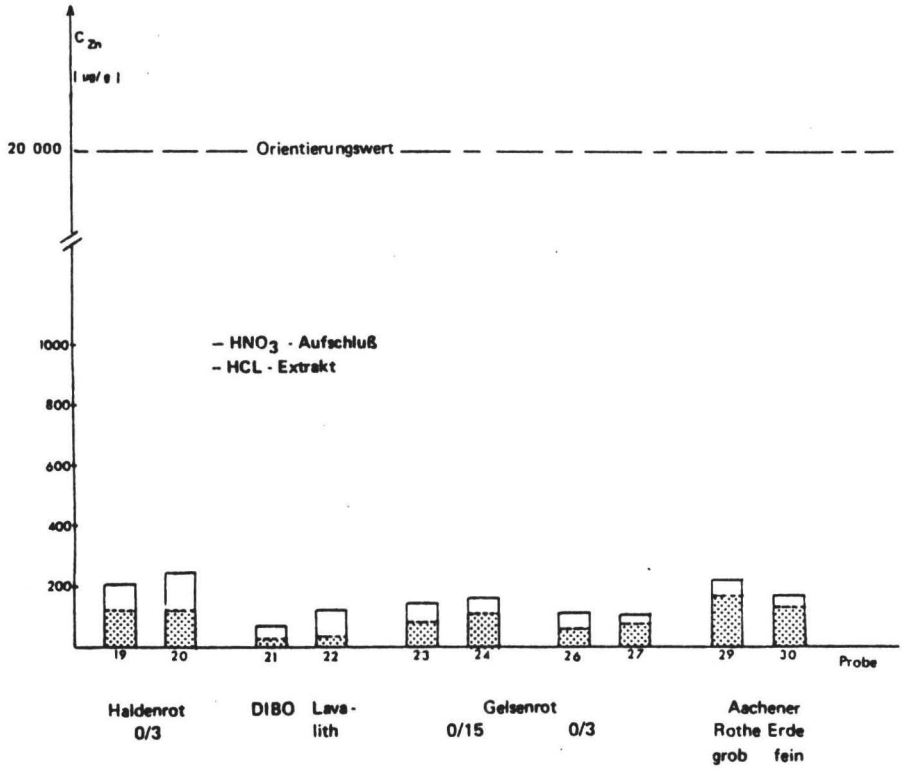


Abb. 10: Zink-Gehalte in Tennenmaterialien



Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Entwicklung der Schwermetallgehalte in langfristig mit Abwasser belasteten Böden

V. Neumayr, K. Aurand, J. v. Kunowski und G. Milde

Insbesondere unter den Gesichtspunkten der Abwasserentsorgung, der Klärschlammnutzung in der Landwirtschaft und der künstlichen Grundwasseranreicherung kommt den Fragen der Belastung, Belastbarkeit und Regenerationsvermögen von Böden eine wachsende Bedeutung zu. Unter der Vielzahl von möglichen Schadstoffen sind es vor allem die Schwermetalle, die von Böden nur in einem begrenzten Angebot verkraftet werden können. Belastungsgrößen dieser Schwermetalle, die über die Filter- und Pufferkapazität von Böden hinausgehen, äußern sich unweigerlich in

- einer erhöhten Pflanzenverfügbarkeit toxisch wirkender Schwermetalle
- einer Hemmung oder Reduzierung der Bodenmikrobiologie
- und einer Beeinflussung der tiefer liegenden Bodenschichten und des Grundwassers.

Zur Teilbeantwortung dieser Fragestellungen können Untersuchungen an langfristig mit Abwasser behandelten "Rieselfeldböden" herangezogen werden.

Untersuchungsobjekt und methodisches Vorgehen

Im Bereich der Rieselfelder Berlin-Karolinenhöhe (Abb. 1) wurden analoge Untersuchungsstandorte von Braunerden aus pleistozänen Hochflächensanden und Parabraunerden aus Geschiebemergel ausgesucht, die jeweils

- von 1900 bis zur Gegenwart mit Abwasser berieselt wurden
- von 1900 bis 1962 berieselt wurden und
- nicht mit Abwasser berieselt wurden (Abb. 2).

Die Rieselfelder werden mit nur mechanisch gereinigtem Abwasser aus städtisch-industrieller Mischbesiedlung beaufschlagt. Im Maximum wurden 20,6 x 10^6 m^3 pro Jahr (1961) verrieselt - eine Menge, die einer durchschnittlichen Rieselwassergabe von 7000 mm entspricht. Seit 1961 sind die Verrieselungsgaben stark gefallen und liegen heute bei etwa 1000 mm im Jahr (Abb. 1).

Um einen reellen Vergleich der Schwermetallgehalte über die einzelnen Bodenprofile durchführen zu können, mußten folgende Grundvoraussetzungen gewährleistet sein:

1. Geologisch vergleichbares Ausgangssubstrat mit ähnlich mineralischem Aufbau und entsprechenden Kornfraktionen.
2. Böden gleicher Genese und vergleichbarem Entwicklungsgrad.
3. Standorte mit ähnlichem oder vergleichbarem Vegetationsbestand und Nutzung.
4. Standorte mit gleichen Klima-, Expositions- und Inklinationsbedingungen.

Die in Abb. 1 ausgewiesenen Standorte erfüllen diese Voraussetzungen und zeigen selbst im Aufbau der Hauptmineralkomponenten (Abb. 3) und in der Tonmineralfraktion (Tab. 1) eine gute Vergleichsbasis.

In den einzelnen Standorten wurden Bohrungen bis in den Grundwasserbereich durchgeführt und Boden- bzw. Sedimentproben horizontorientiert entnommen. Hieraus wurden die Schwermetallgehalte bestimmt und darüber hinaus durch selektive Extraktionsverfahren (1) der Versuch erbracht, die Schwermetalle spezifischen Bindungsformen zuzuordnen. Vergleichend dazu wurden die Schwermetallgehalte des applizierten Abwassers, des Sickerwassers und des Grundwassers ermittelt.

Um die Stoffdynamik der Schwermetalle bei der Abwasserbehandlung besser studieren zu können wurden zusätzlich Perkolationsversuche durchgeführt. Dabei kamen folgende Versuchsanordnungen zum Einsatz:

- Perkolationsversuche einzelner Horizontabschnitte der Böden in kleinen Laborsäulen mit synthetischem Abwasser
- Perkolationsversuche einzelner Horizontabschnitte der Böden in kleinen Laborsäulen mit Abwasser einer Kläranlage

- Perkolationsversuche der Böden in Lysimetern mit Abwasser einer Kläranlage.

Untersuchungsergebnisse

Die Schermetallgehalte des applizierten Abwassers heute sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Ergebnisse aus früheren Jahren liegen nicht vor - es ist jedoch anzunehmen, daß damals die Schwermetallgehalte nicht unter den heutigen lagen. Im Gegensatz dazu ist zu vermuten, daß bedingt durch die rasch wachsende Industrialisierung und das noch wenig entwickelte Bewußtsein der Schadstoffminimierung in der Abwasserabgabe früherer Jahre die Schwermetallgehalte zu dieser Zeit unter Umständen erheblich höher lagen.

Ein erstes, entscheidendes Unterscheidungsmerkmal zwischen mit Abwasser berieselten und nicht berieselten Böden ist der organische Gehalt des Ober- und Unterbodens: während die organischen Gehalte des Oberbodens nicht mit Abwasser berieselter Böden - im Beispiel der Braunerde 4 bis 5 % - im Unterboden kaum nachweisbar sind, zeigen die berieselten Flächen signifikant höhere Gehalte von meist 10 bis 12 % im Oberboden und selbst im B_V-Horizont in einem Tiefenniveau von bis zu 80 cm konnten noch organische Gehalte von bis zu 5 % festgestellt werden. In den berieselten Parabraunerden zeigen sich diese erhöhten Gehalte über die gesamte Mächtigkeit des Oberbodens bis einschließlich Tonverarmungshorizont (A_1) um hier jäh mit dem Tonanreicherungshorizont (B_t) auf Nullwerte zu fallen.

Zeigen die Standorte, die bis 1962 berieselt wurden, zwar eine deutliche Abnahme der organischen Gehalte im Oberboden (um etwa 6 % org. Gehalt), so fallen doch die leicht erhöhten Gehalte im Unterboden (etwa um 4 %) gegenüber den nicht berieselten Standorten auf (Abb. 3).

Ein Vergleich der pH-Wert-Entwicklung (Abb. 4) über die einzelnen Profile kennzeichnet saure Eigenschaften in den Oberböden der nicht und bis 1962 berieselten Böden. Die berieselten Standorte dagegen belegen nur mäßig bis schwach saure Reaktionen in der Braunerde und neutrale Reaktionen in der Parabraunerde.

Die pH-beeinflussenden Faktoren von Böden orientieren sich am Kationenbelag, der Anwesenheit von Karbonaten und leichter löslichen Salzen, der Basensättigung, dem Redoxpotential und dem CO_2-Partialdruck. Die berieselten Standorte kennzeichnen sich durch eine ausgeprägte Natriumarmut und eine hohe Kalziumbelegung der Austauscherstellen. Während sich die nicht und bis 1962 berieselten Standorte als typische Al-Böden mit H + Al-Sättigung bis zu 80 % und einer Basensättigung von ca. 20 bis 40 % zeigen, bewirkt die Abwasserverrieselung eine hohe Basensättigung von teilweise über 90 % und läßt eine charakteristische Ca-Erde (Rieselfeldboden) entstehen.

Aus diesen Voruntersuchungen zur Bestimmung des chemischen Milieus in den untersuchten Böden sind folgende wichtigen Erkenntnisse zu ziehen:

1. der, verglichen mit unbelasteten Böden, um etwa 2 bis 3-fach erhöhte organische Gehalt läßt in den berieselten Böden die Austauschkapazität um fast das 4-fache ansteigen und bietet somit entsprechend ionaren Schwermetallen, allem voran jedoch dem Kalzium, eine entsprechend erhöhte Zahl an Austauscherplätzen,
2. Die nur schwach sauren bis neutralen Reaktionen im Oberboden und z.T. auch im Unterboden der berieselten Standorte führen verstärkt zu Ausfällungen (insbesondere karbonatische Bindungen) und Kopräzipitationserscheinungen.

In den Tabellen 3 bis 8 sind die Schwermetallgehalte der Braunerden und Parabraunerden für einzelne Horizontabschnitte angegeben. Es ist auffallend, daß die Elemente Zink, Cadmium, Chrom und Blei bei allen Standorten ausgeprägte Maxima im Oberboden verzeichnen, wobei in der Regel die höchsten Gehaltswerte bereits im ersten Zentimenter der Bodenprofile in Erscheinung treten. Dies bekundet die wichtige Funktion des humosen Oberbodens als Schadstoffakkumulator im Hinblick auf eine wirksame Filter- und Pufferkapazität eines Bodens.

Im Beispiel der hier vorgestellten Schwermetalle (Cd, Pb, Cr, und Zn) ist festzustellen, daß es bei den berieselten Standorten der Braunerden und Parabraunerden zu erheblichen Anreicherungen vornehmlich im oberen Boden-

abschnitt gekommen ist. Die nach KLOKE (2) empfohlenen, noch tolerierbaren Grenzwerte

- Cd bis 3 mg/kg
- Pb bis 100 mg/kg
- Cr bis 100 mg/kg
- Zn bis 300 mg/kg

werden in den unmittelbar anstehenden Oberböden sowohl in der berieselten Braunerde als auch in der berieselten Parabraunerde überschritten. Die zugehörigen Schwermetallgehalte im Berieselungswasser sind dabei mit Konzentrationen von bis zu

- 17 µg Cd/l
- 326 µg Pb/l
- 86 µg Cr/l
- 2193 µg Zn/l

in Ansatz zu nehmen.

Untersuchungen auf die entsprechend vorliegenden Elementbindungsformen dieser Schwermetalle (Abb. 5, 6 7) zeigen, daß die Anreicherungen vorwiegend über folgende Bindungsmechanismen erfolgen

- Cadmium organische, karbonatische, adsorptive Phase
- Blei organische, oxidische, karbonatische Phase
- Zink organische, karbonatische, oxidierbare und adsorbierte Phase

In den Abb. 8 und 9 sind die Elementgehalte für Eisen, Mangan, Zink, Cadmium, Chrom und Blei für die Braunerdestandorte über die Profile abgetragen.

Während das Eisen nur unbedeutende Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Standorten ausweist, liegen die Zinkgehalte in vergleichbaren Bodenhorizonten im berieselten Boden bis zu 8-fach erhöht vor, wogegen im gleichen Boden die Mangankonzentrationen um das 3- und mehrfache geringer vorliegen. Dies legt klar, daß Zink durch Abwasserberieselung besonders im Oberboden angereichert, Mangan jedoch mobilisiert und ausgewaschen wird.

Die karbonatischen Bindungsformen des Zinks sind zum größten Teil als Kopräzipitat des Kalziums zu werten. Ein großer Teil des im Oberboden der berieselten Flächen festgelegten Zinks (meist mehr als 10 %) ist relativ mobil gebunden und somit pflanzenverfügbar. Bei einer Schädlichkeitsgrenze für Pflanzen von 5 ppm liegen somit die mobilen Zinkkonzentrationen nahe an der Toxizitätsgrenze.

Die Bindungsformen des Mangans (Abb. 10) haben sich im berieselten Boden merklich in Richtung stabiler Bindungen verschoben und dokumentieren hiermit die starke Abreicherungstendenz des Elements. Die mobile Phase des Mangans nimmt im Oberboden teilweise nur 1 % ein, so daß die starke Minimierung der Pflanzenverfügbarkeit zu Manganmangelschäden führen kann.

Hohe Anreicherungsraten gegenüber den unberieselten Standorten finden sich auch bei Cadmium (etwa 8-fach) und bei Blei (etwa 10-fach). Auffallend ist bei Cadmium der hohe Anteil der organisch gebundenen Phase, der sich im berieselten Boden der Braunerde selbst in einem Tiefenniveau von fast 2 m noch bemerkbar macht.

Blei kennzeichnet sich in den berieselten Standorten durch einen merklichen Antieg der organisch gebundenen Phase (bis 30 %), die bis zu einem gewissen Grade die Mobilität des ansonsten sehr unbeweglichen Elementes ansteigen läßt.

Für nahezu alle Schwermetalle auffallend ist die ausgeprägte Regenerationsfähigkeit im Boden nach Einstellung der Rieseltätigkeit. 18 bis 19 Jahre Rieselruhe haben ausgereicht, um Schwermetallverteilungen in den Böden zu erzeugen, die fast vergleichbar sind mit nicht berieselten Böden. Diese Regeneration in Form einer merklichen Schwermetallreduzierung ist vornehmlich einer kontinuierlichen pH-Wert-Einstellung aus dem neutralen Bereich der berieselten Böden in ein saures Milieu und einer allmählichen Rückeinstellung des Redoxpotentials in oxischere Verhältnisse zuzuschreiben. Ein Vergleich der Schwermetallgehalte in der Tonfraktion kleiner 0,002 mm mit den Tongesteinstandards von TUREKIAN und WEDEPOHL (3) ermöglichen eine ungefähre Abschätzung der zusätzlichen anthropogenen Belastung - sie sind in Tabelle 9 gegenübergestellt.

Die Filter- und Pufferkapazität der unterschiedlichen Testböden wurden durch Perkolationsversuche in Laborsäulen und Lysimetern gegenüber Schwermetallen geprüft. In Abb. 11 ist die Beaufschlagungsbilanz der Lysimeter (Tiefe: 2 m, Durchmesser: 1,10 m) mit Abwasser wiedergegeben. Beispielhaft sind die Konzentrationsentwicklungen für Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer des Standortstyps A (Braunerde, nicht berieselt) in den Tiefen 30 cm, 75 cm, 125 cm, 175 cm und 200 cm = Auslauf des Lysimeters (Abb. 12) wiedergegeben und werden der Entwicklung im berieselten Standort (Abb. 13) gegenübergestellt. (Die Sickerwasserprobengewinnung in den Tiefenbereichen bis 175 cm erfolgte über Keramiksaugkerzen).

Bezüglich der Filterleistung der einzelnen Bodenhorizonte auf oben erwähnte Schwermetalle ist vereinfacht festzustellen:

- Mit der Ausnahme von Chrom in allen Horizontbereichen und Blei im Tiefenniveau von 30 cm ist eine generelle Anreicherung der Schwermetalle sowohl im berieselten als auch unberieselten Standort deutlich erkennbar, wobei in der Eliminationsrate der humose Oberboden die stärkste Anreicherung erfolgen läßt.
- Mit Ausnahme des Chroms nimmt die Konzentrationsentwicklung der Schwermetalle mit zunehmender Tiefe ab.
- Die Filterkapazität der einzelnen Horizontabschnitte nimmt mit zunehmender Tiefe deutlich ab.
- In den nicht berieselten Standorten wird Blei offensichtlich im Tiefenniveau bis 30 cm zusätzlich mobilisiert, während das Chrom augenscheinlich in allen Horizontabfolgen - und hier insbesondere mit zunehmender Tiefe wachsend - ausgewaschen wird.
- Die Filterkapazität des berieselten Standortes ist bei Blei und Chrom effektvoller gegenüber den nicht berieselten Böden insbesondere bei Cadmium und Kupfer ist jedoch ein gegenteiliger Trend auszumachen.

In Klein-Laborsäulen wurde die Filterleistung isolierter Bodenhorizonte gesondert überprüft. Ebenfalls für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer werden die Konzentrationsgänge im Bodenmaterial berieselter und nicht berieselter Böden gegenübergestellt (Abb. 14, 15). Im einzelnen

konnten vereinfacht folgende Befunde erarbeitet werden:

- Sowohl für den berieselten als auch für den nicht berieselten Standort zeigt sich der humose Oberboden mit der größten Filterkapazität gegenüber Schwermetallen.
- Die Filterkapazität nimmt in der Regel in der Tiefe ab.
- Chrom zeigt im nicht berieselten Boden als einziges Element der Schwermetallgruppe eine zusätzliche Mobilisation aus der Bodenmatrix, wobei die höchste Freisetzungsrate im Tiefenniveau von 118 cm erfolgt.
- Während die Festlegungskapazität beim berieselten Boden für Chrom und Blei effektivere Werte ausweist reagieren Cadmium und Kupfer in umgekehrter Weise.
- Während die Schwermetallelimination über die Zeit der Perkolation bei Blei und Chrom zunimmt, zeigen Cadmium und Kupfer entweder kaum oder nur stark abgeschwächt diesen Trend. Diese Zunahme der Elimination ist wohl durch den kontinuierlichen pH-Wert-Verschub vom sauren in den leicht alkalischen Bereich, bei gleichzeitigem Rückgang des Redoxpotentials erklärbar.

Zusammenfassung

Der Vergleich von seit 1900 mit Abwasser berieselten Böden mit Böden, die von 1900 bis 1962 mit Abwasser berieselt wurden und nicht berieselten Böden haben gezeigt, daß sich Schwermetalle in zum Teil nennenswerten Maße insbesondere im organischen Oberboden durch Abwasserbehandlung anreichern. Untersuchungen der Böden, die nunmehr seit fast 19 Jahren nicht mehr berieselt wurden, ließen jedoch erkennen, daß in dieser Zeit eine weitestgehende Regeneration stattfand und die Schwermetallkonzentrationen über die Bodenprofile auf Größenordnungen nicht berieselter Böden gefallen sind. Die Hauptursache dieser Regeneration ist in einer kontinuierlichen pH-Wert-Einstellung vom neutralen und den saueren Bereich bei gleichzeitiger Zunahme des Redoxpotentiales zu sehen. Die veränderte Filter- und Pufferkapazität der berieselten Böden zeigt ein differenziertes Verhalten auf die Elimination von Schwermetallen: während beispielsweise berieselte Bodenflächen die Eliminationen von Blei und Chrom begünstigen, wird bei Cadmium und Kupfer eine Verringerung der Effektivität beobachtet.

Literatur

1. Neumayr, V.: Schwermetallspuren und Ursachen ihrer Verbreitung in Grundwässern an der Westküste Schleswig-Holsteins.- unveröffentl. Diss. Univ. Kiel (1979)

2. Zebs: Richtwerte für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden n. Kloke (Stand Mai 1979) Bundesgesundheitsamt, Berlin 1979

3. Turekian, K.K. und Wedepohl, K.H.: Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust.- Bull. Geol. Soc. Ass. Am 72 (1972) 175-192

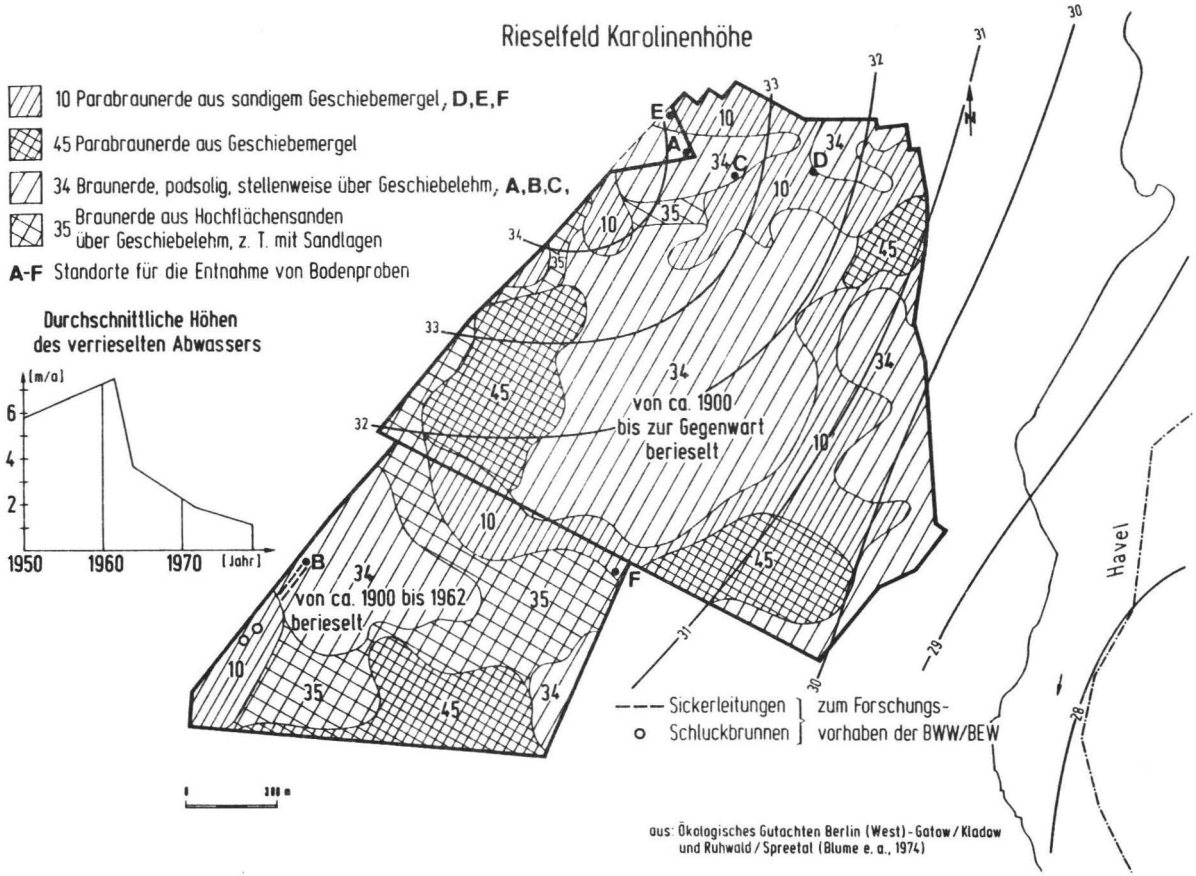
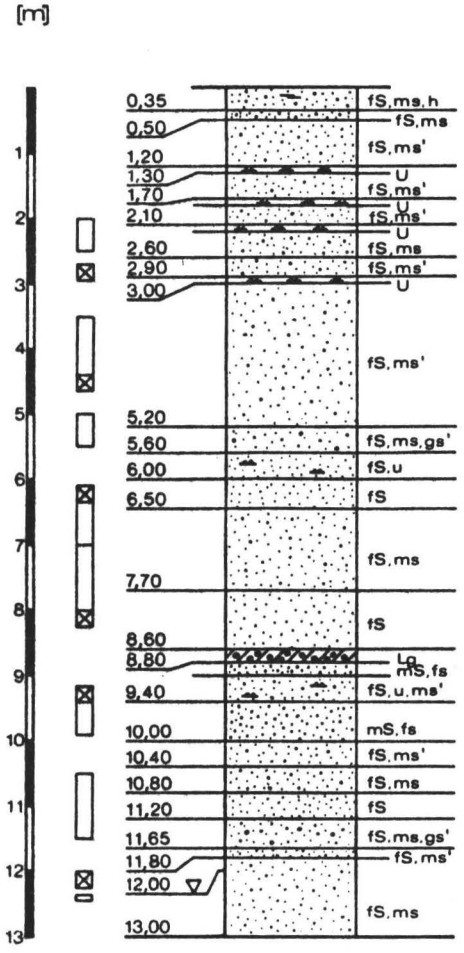
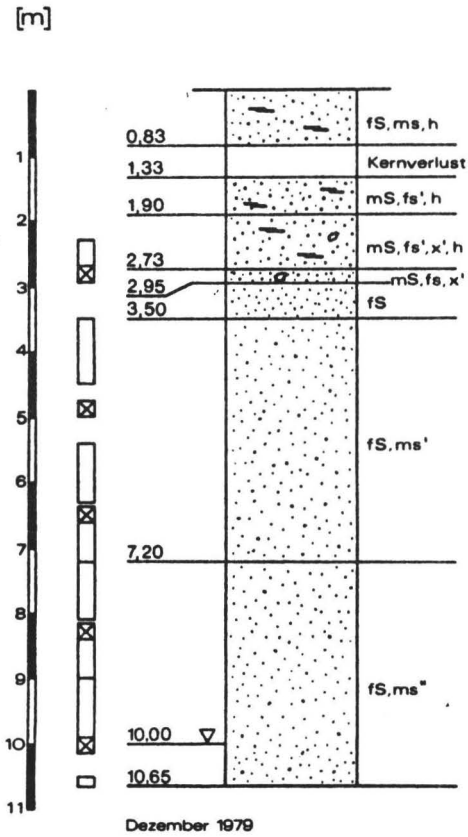


Abb. 1: Rieselfeld Karolinenhöhe, Geologie und Grundwassergleichen



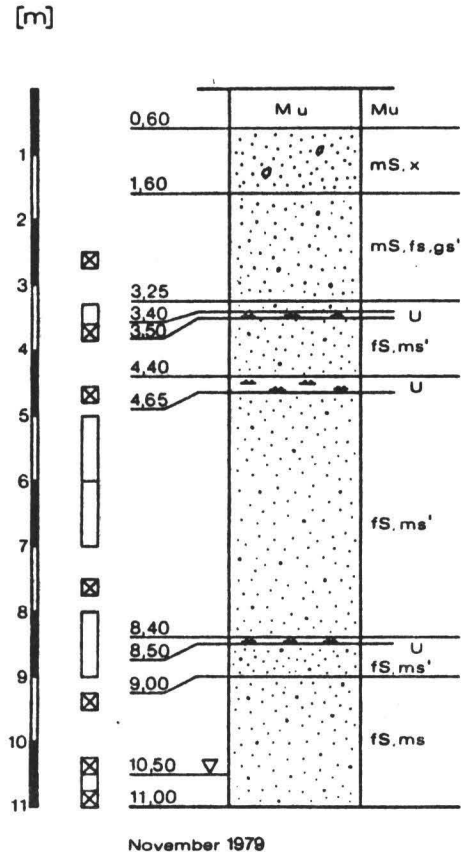
Schichtenverzeichnis Standort A
(Klusmann)

Abb. 2a: Schichtenverzeichnis Standort A (Klusmann)



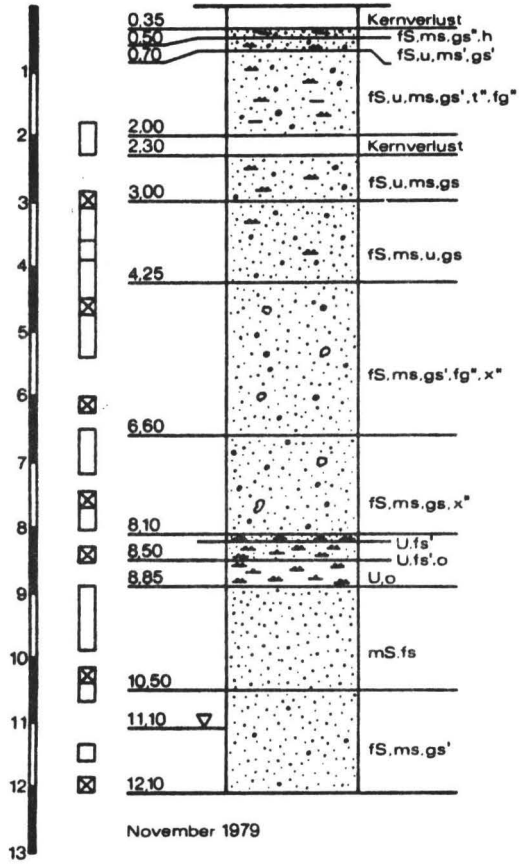
Schichtenverzeichnis Standort B
(Klusmann)

Abb. 2b: Schichtenverzeichnis Standort B (Klusmann)



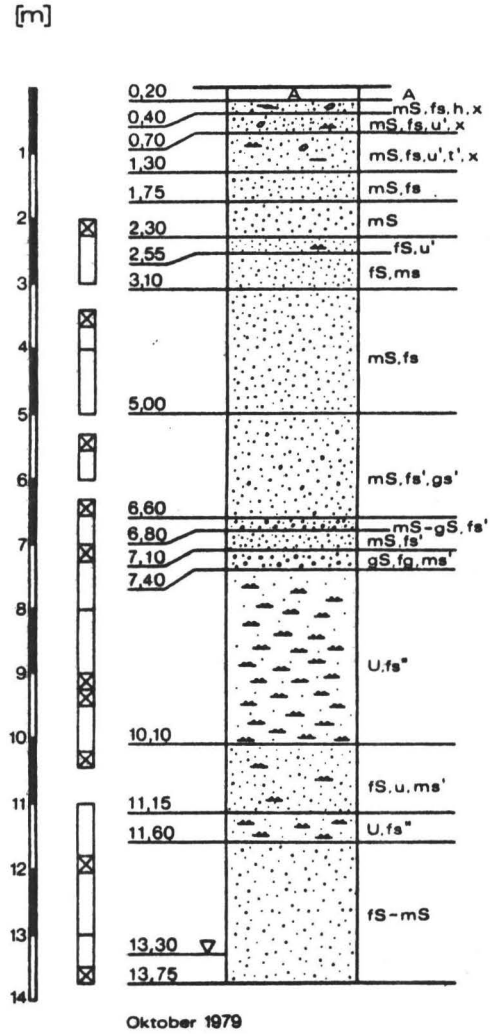
Schichtenverzeichnis Standort C
(Klusmann)

Abb. 2c: Schichtenverzeichnis Standort C (Klusmann)



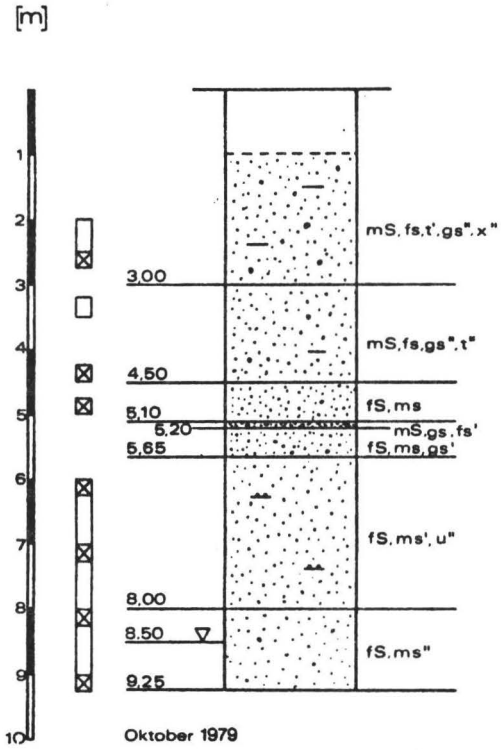
Schichtenverzeichnis Standort D
(Klusmann)

Abb. 2d: Schichtenverzeichnis Standort D (Klusmann)



Schichtenverzeichnis Standort E
(Klusmann)

Abb. 2e: Schichtenverzeichnis Standort E (Klusmann)



Schichtenverzeichnis Standort F
(Klusmann)

Abb. 2f: Schichtenverzeichnis Standort F (Klusmann)

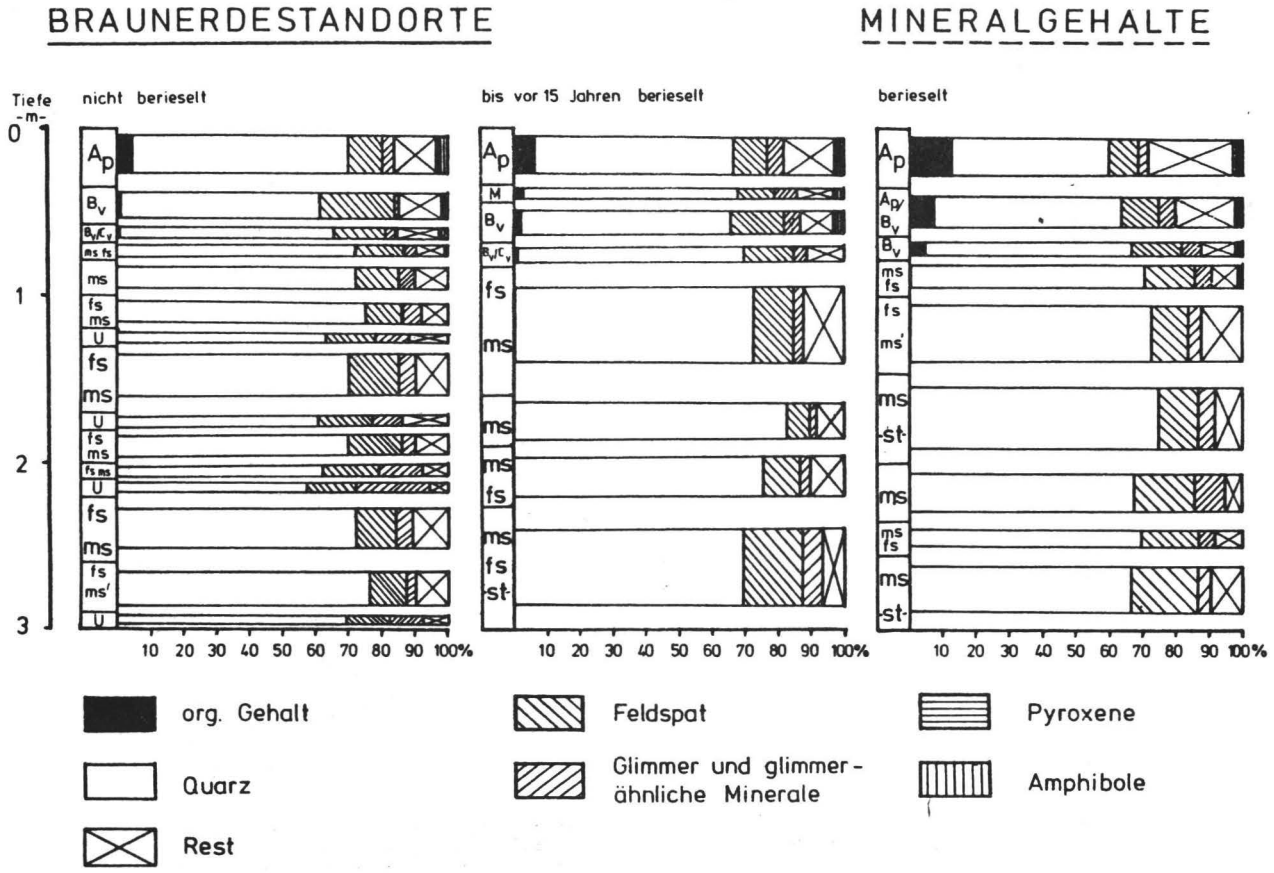
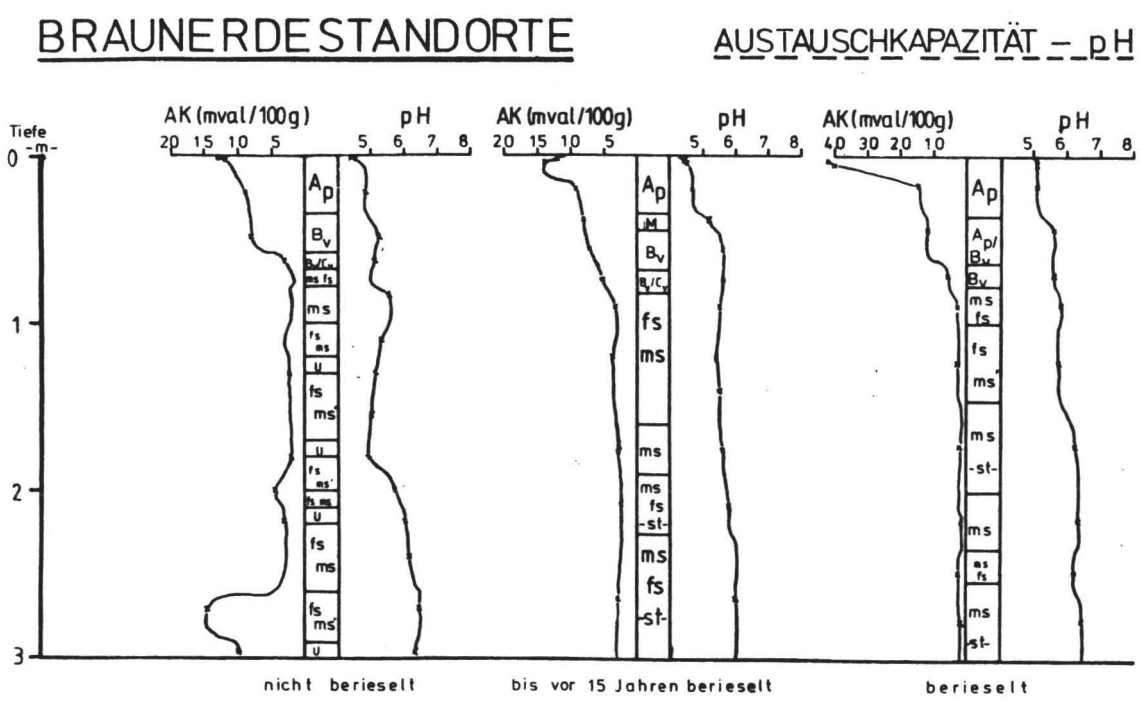


Abb. 3: Braunerdestandorte, Mineralgehalte

Abb. 4: Braunerdestandorte, Austauschkapazität - pH



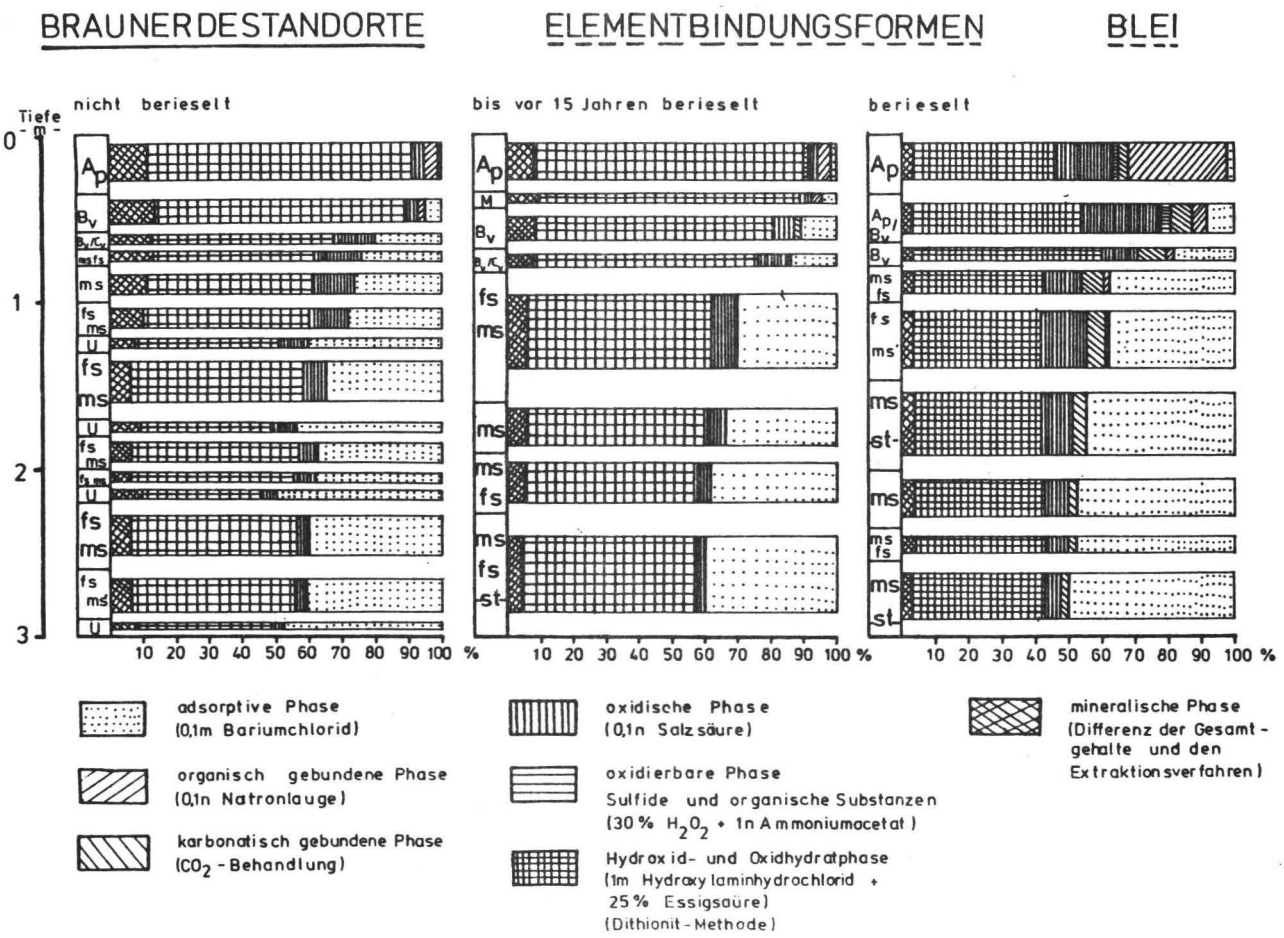
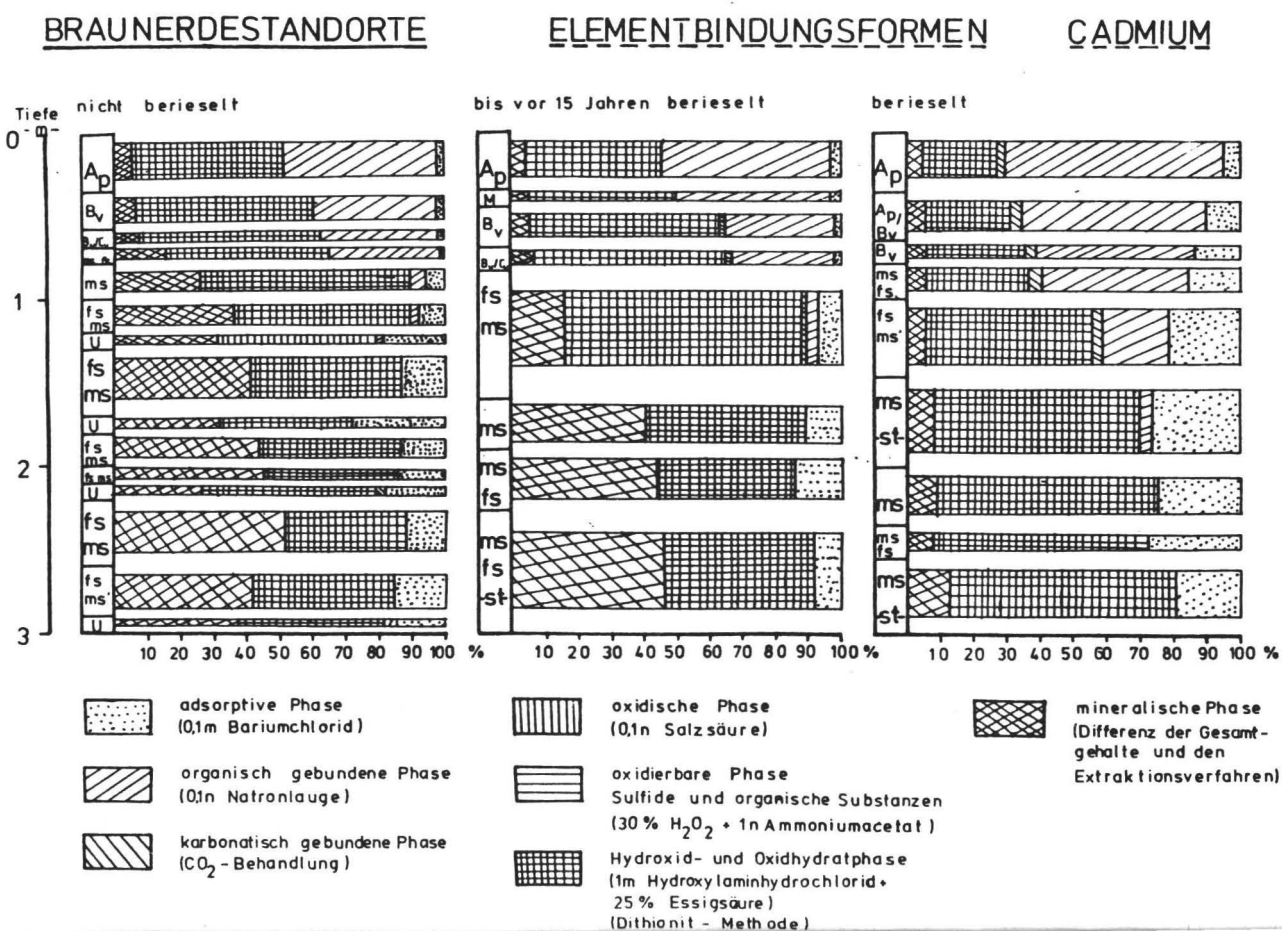


Abb. 5: Braunerdestandorte, Elementbindungsformen - Blei

Abb. 6: Braunerdestandorte, Elementbindungsformen - Cadmium



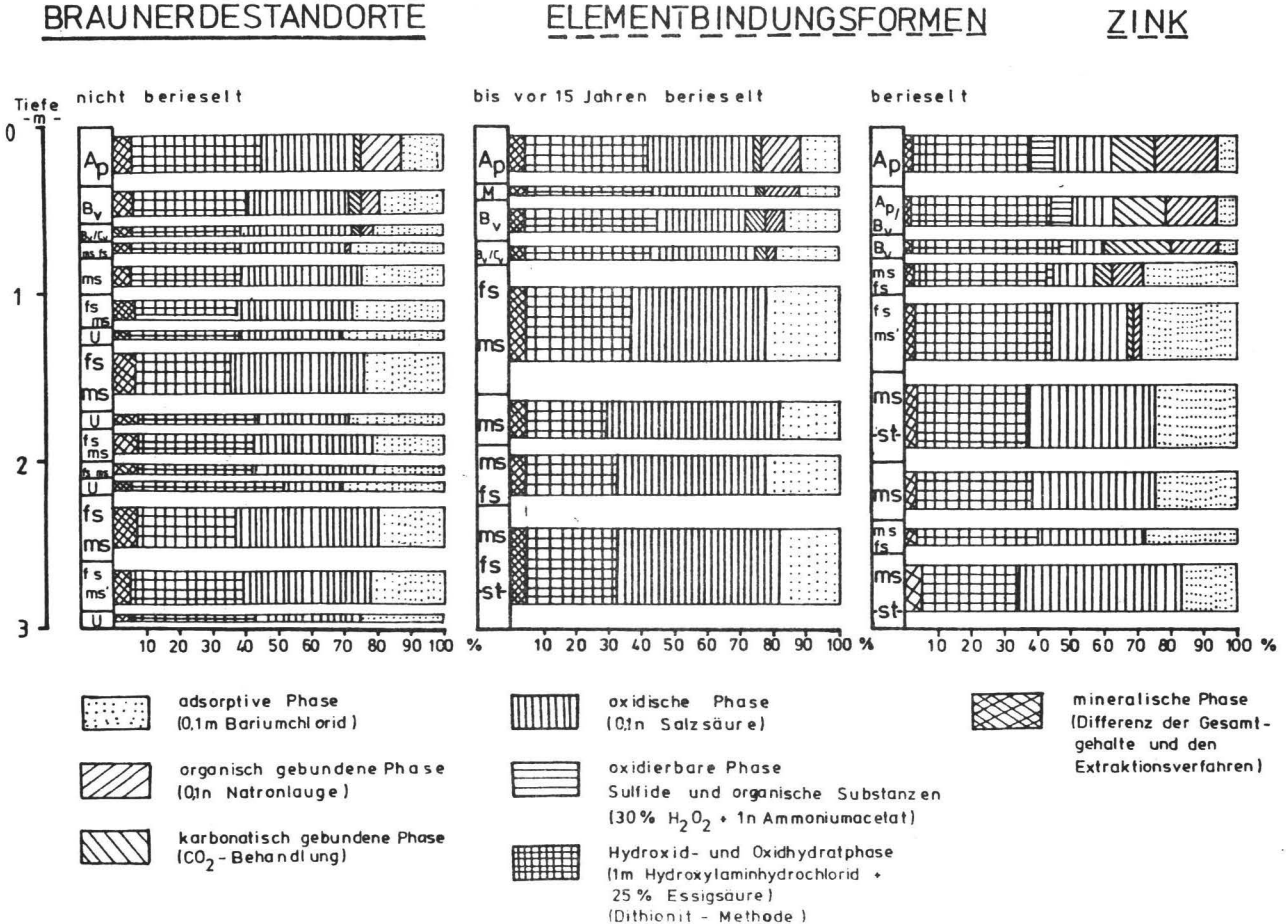


Abb. 7: Braunerdestandorte, Elementbindungsformen - Zink

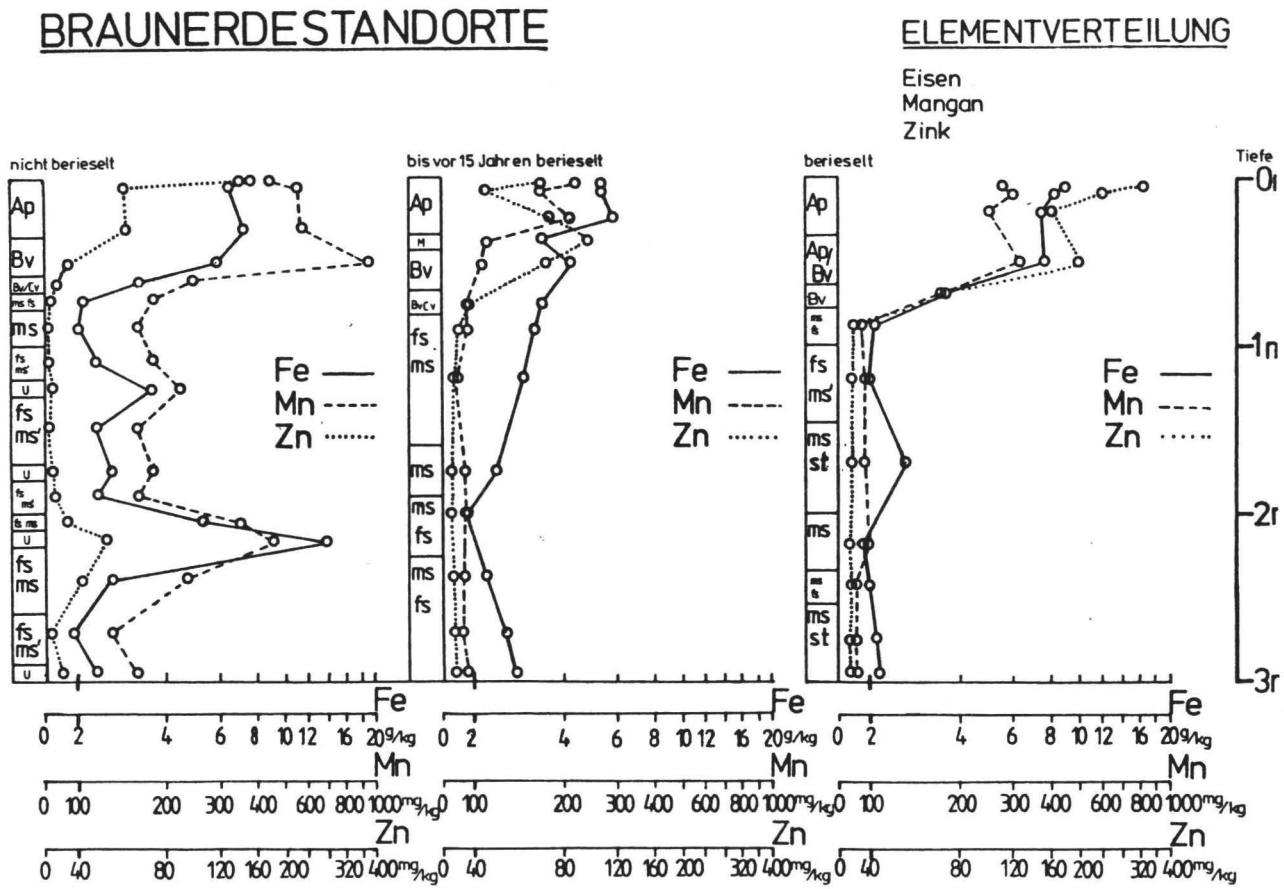


Abb. 8: Braunerdestandorte, Elementverteilung - Eisen - Mangan - Zink

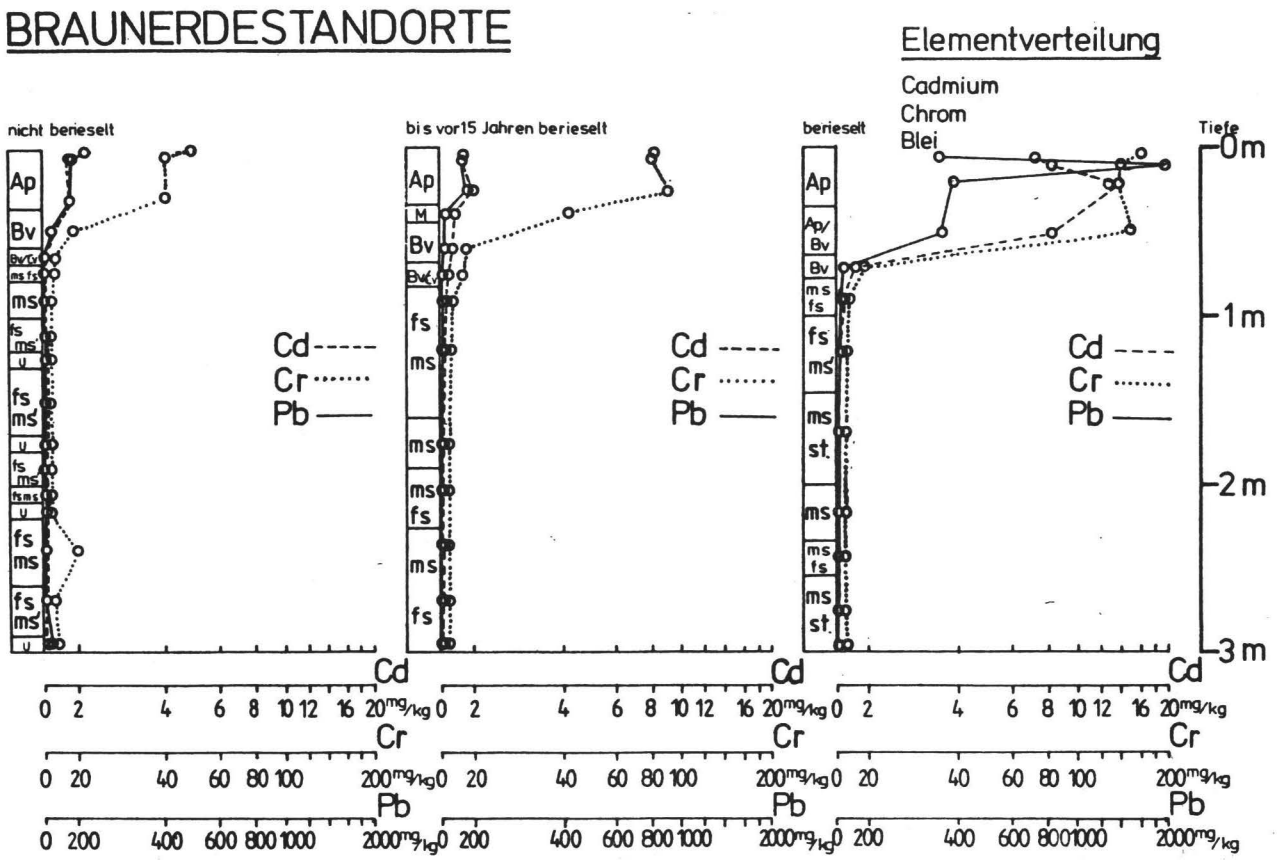
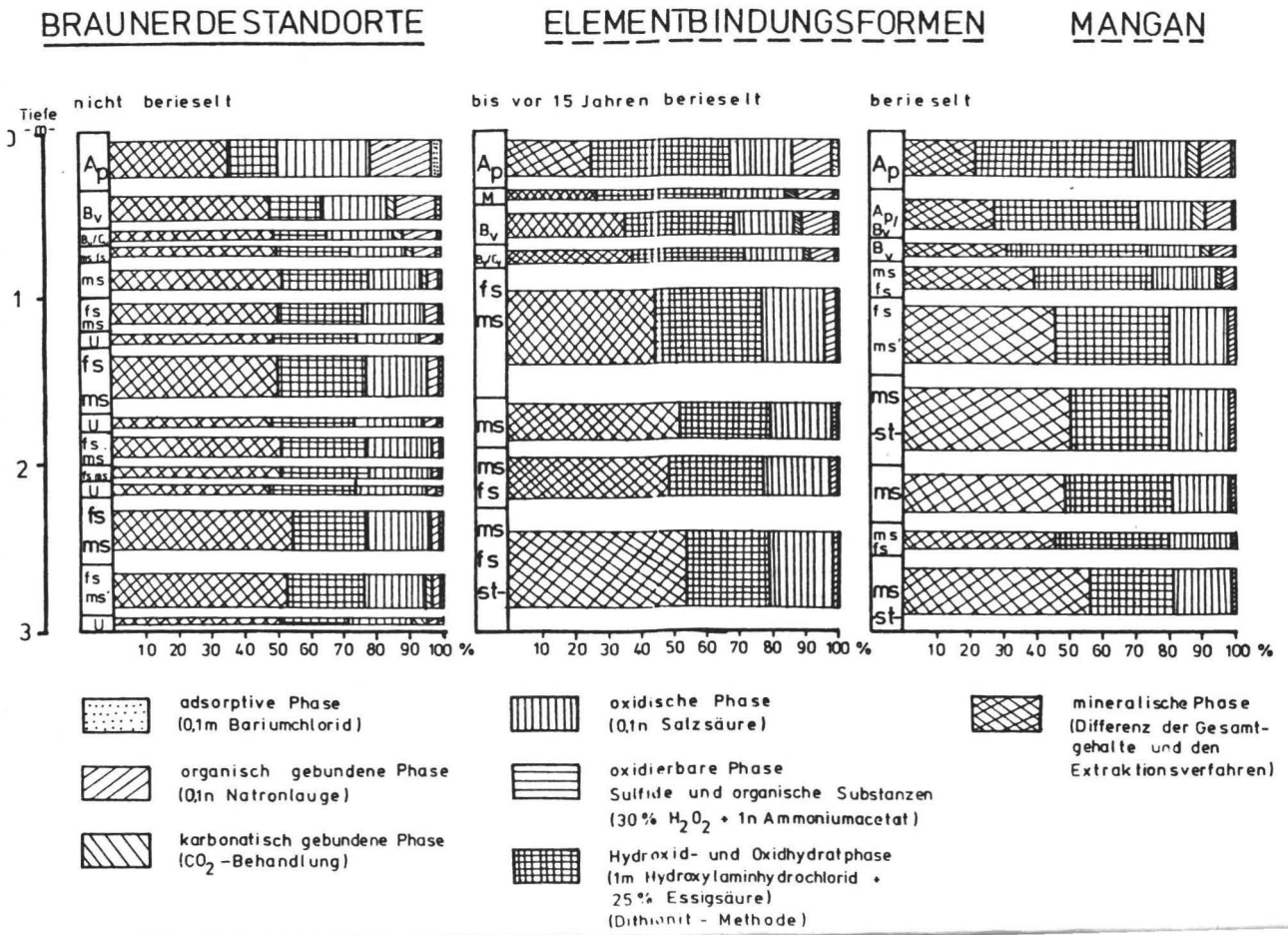


Abb. 9: Braunerdestandorte, Elementverteilung - Cadmium - Chrom - Blei

Abb. 10: Braunerdestandorte, Elementbindungsformen - Mangan



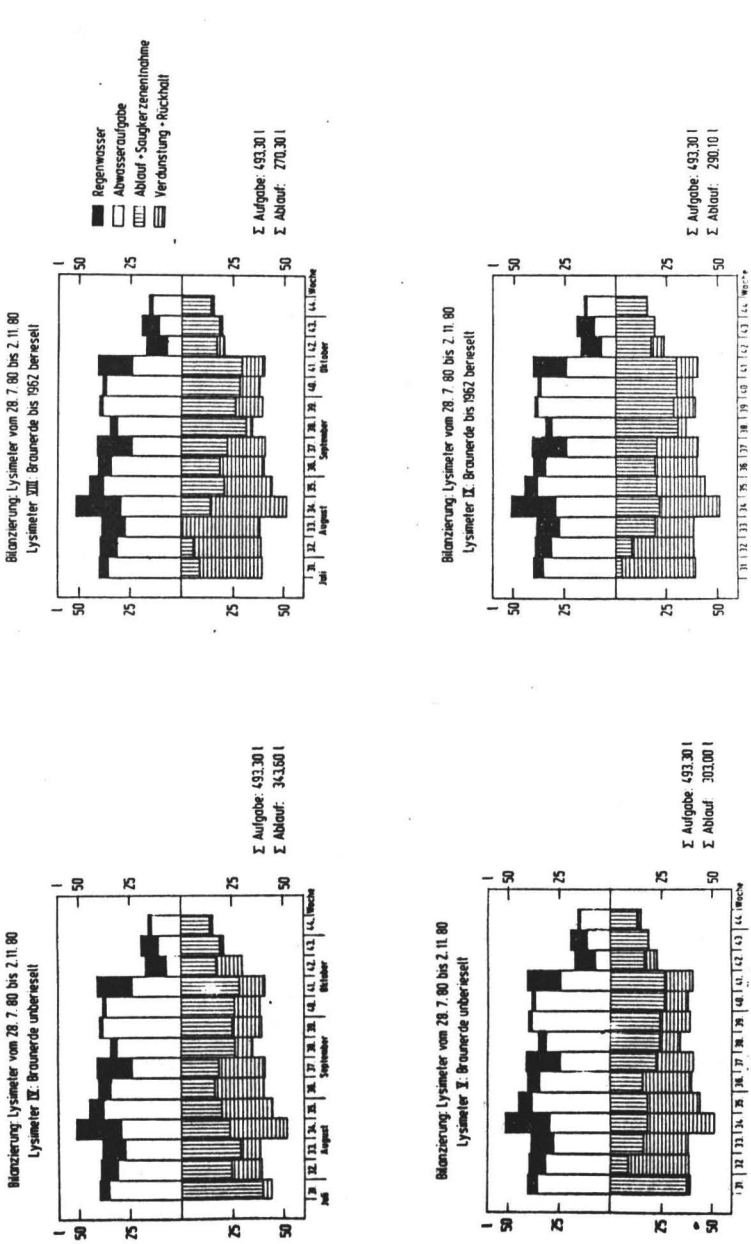


Abb. 11: Gr. Lysimeter - Wasserbilanz

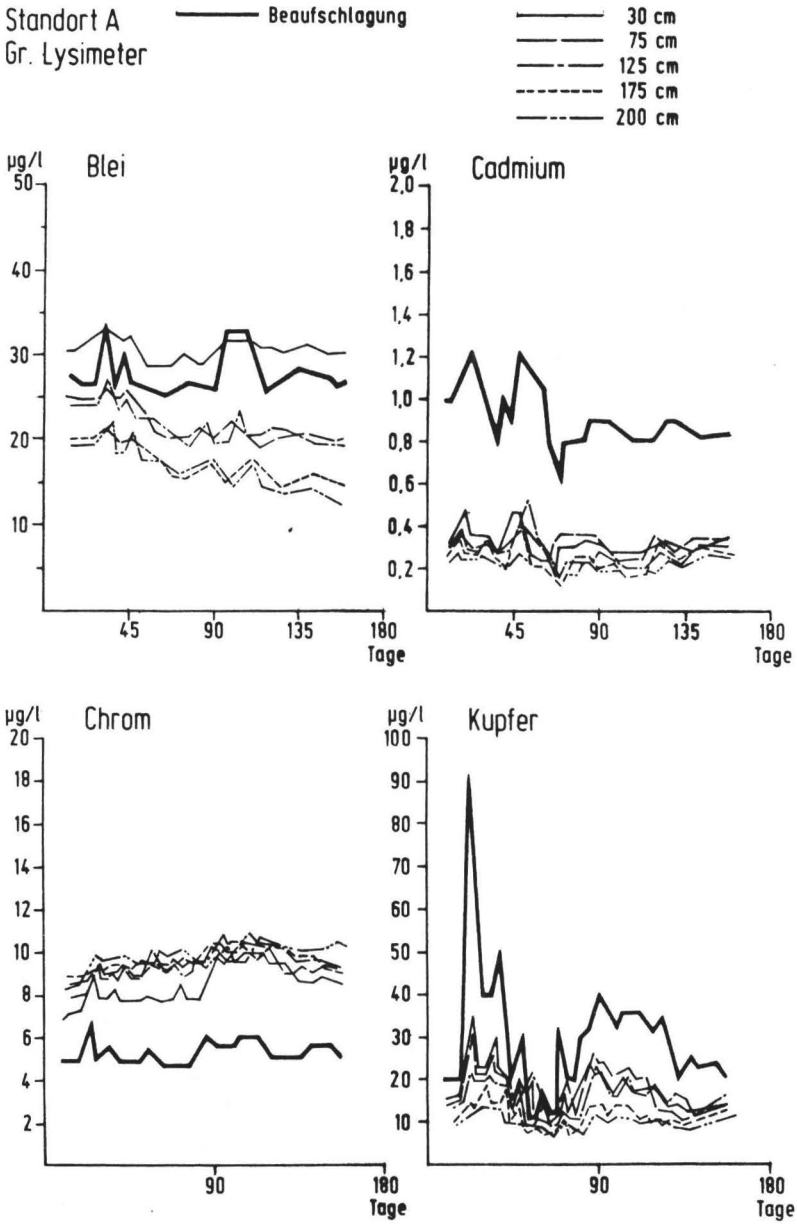


Abb. 12: Gr. Lysimeter - Standort A - Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer im aufgegebenen Abwasser sowie im Sickerwasser aus verschiedenen Bodentiefen

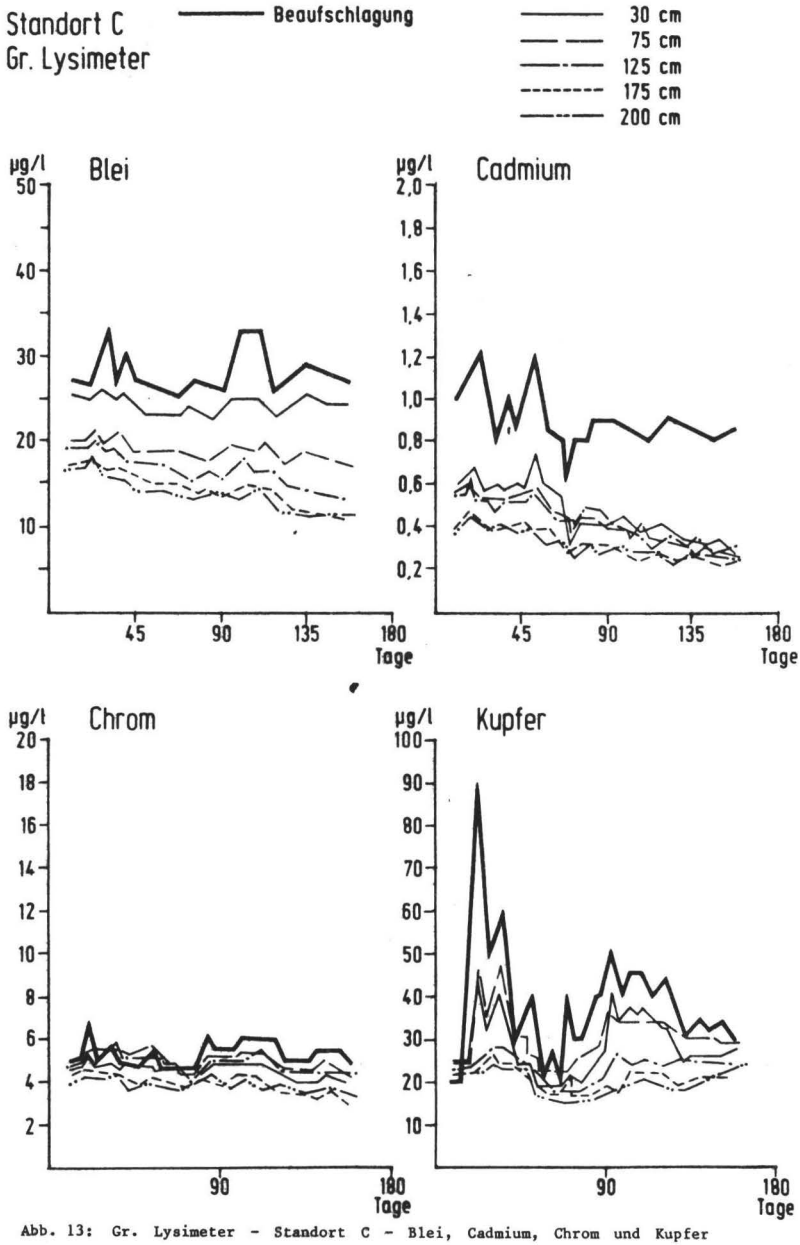


Abb. 13: Gr. Lysimeter - Standort C - Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer im aufgegebenen Abwasser sowie im Sickerwasser aus verschiedenen Bodentiefen

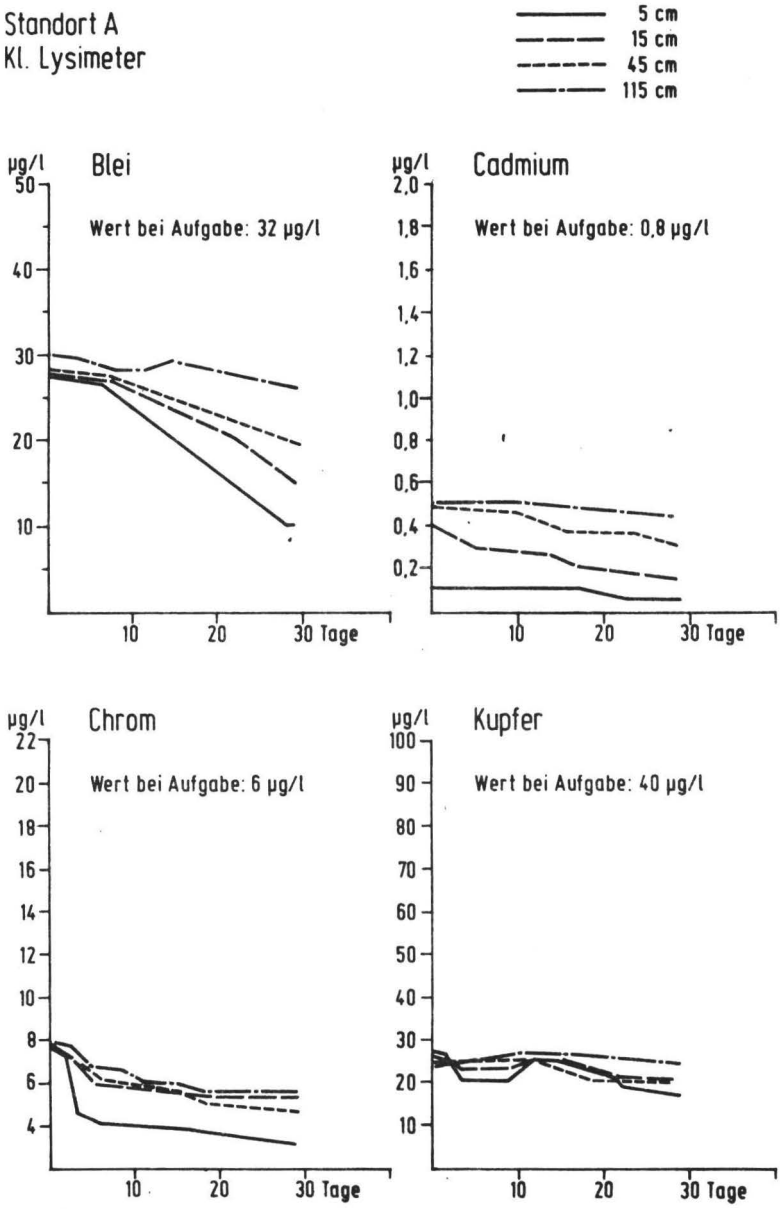


Abb. 14: Kl. Lysimeter - Standort A - Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer im aufgegebenen Abwasser sowie im Sickerwasser aus verschiedenen getrennten ca. 13 cm dicken Bodenschichten

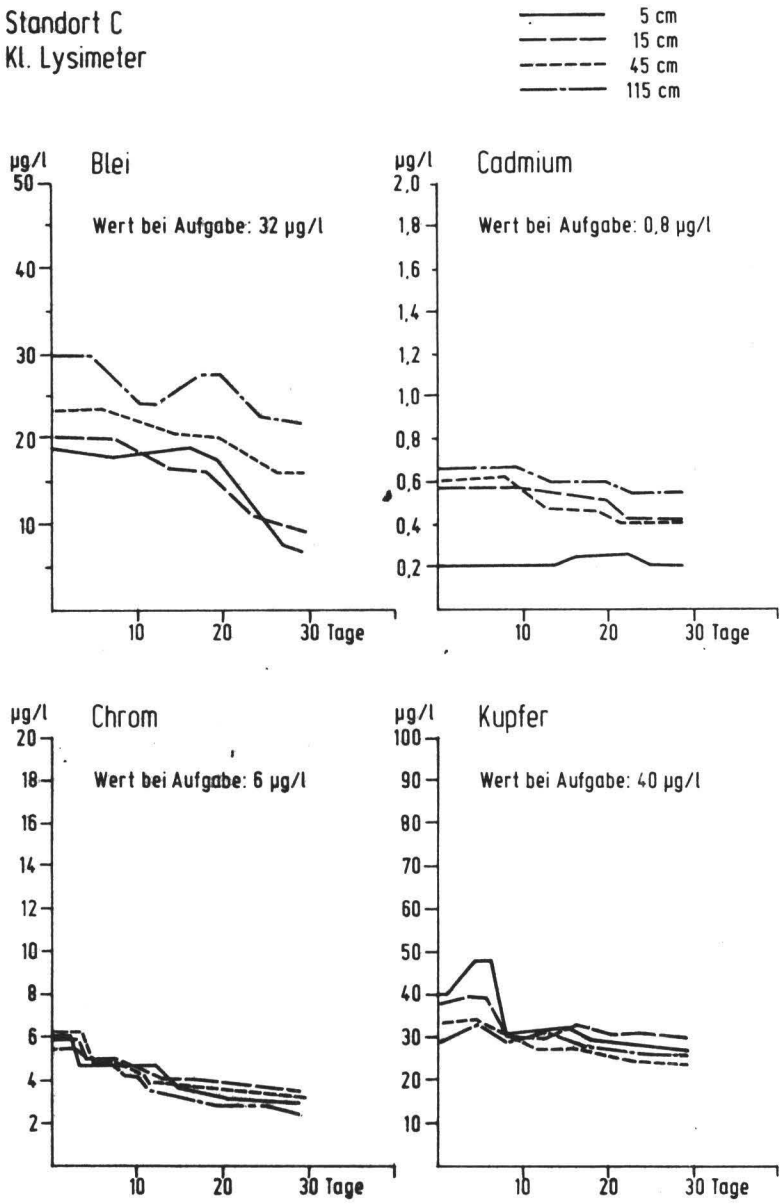


Abb. 15: Kl. Lysimeter - Standort C - Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer im aufgegebenen Abwasser sowie im Sickerwasser aus verschiedenen getrennten ca. 13 cm dicken Bodenschichten

Mittlere Tonmineralgehalte in den B_v - Horizonten

der Braunerdestandorte

Illite	–	63....65	%
Smectite	–	9....11	%
Vermiculite	–	13....15	%
Chlorit	–	7.... 9	%
Kaolinit	–	bis.... 2	%

Tab. 1: Mittlere Tonmineralgehalte in den B_v-Horizonten der Braunerdestandorte

Tab. 2: Grundwasserinhaltsstoffe

	Ca mg/l	Mg mg/l (50)*	Na mg/l (175)*	K mg/l (12)*	Mn ug/l (50)*	Zn ug/l (100)*	Fe ug/l (200)*	Ni ug/l (50)*	Cu ug/l (100)*	Cr ug/l (50)*	Cd ug/l (5)*	Pb ug/l (50)*	Co ug/l
Rieselfeld-Zulauf-Vorklärung (RZV)	54 - 75	8,5 - 11,5	110 - 150	23 - 26	<400	650 - 800	3082 - 3300	93 - 101	141 - 191	66 - 71	34,0 - 44,0	342 - 344	60 - 67
Rieselfeld-Ablauf-Vorklärung (RAV)	51 - 52	8,2 - 8,3	129 - 146	21 - 23	<400	540 - 570	4250 - 4890	47 - 65	72 - 91	46 - 49	19,0 - 20,0	262 - 263	35 - 43
Einspeisungswasser in die Schluckbrunnen des Südobjektes der BEW (WAR)	69	10,9	152	22	198	174	<200	5	27	5	1,5	27	5
Abstrom aus dem Südobjekt nach der Einspeisung (SO 1, 3, 8, 13, 19)	59 - 148	9,5 - 19,5	15 - 103	14 - 21	18 - 430 (nn) (811)	138 - 318	<200 - 349	4 - 5	11 - 17 (324)	2 - 3	1,0 - 1,7	12 - 21	2 - 4
Anstrom im Südobjekt aus den DDR-Rieselfeldern (SO 14, 15, 16, 17)	71 - 106	9,8 - 12,0	99 - 171	14 - 23	150 - 550	73 - 246	<200 - 736	5 - 6	18 - 269	2	0,7 - 1,4	12 - 17	3 - 5
nördlicher Anstrom aus dem Gebiet der DDR (Beob.-Br. 1664, 1665)	121 - 152	9,9 - 14,5	131 - 200	17 - 20	970 - 1000	222 - 368	<200 - 941	6 - 7	17 - 36	2	0,8 - 1,0	13 - 17	5 - 6
unteres Grundw. im zentralen bis heute berieselten WB-Gebiet (Beob.-Br. 1944)	136 - 138	10,5 - 11,4	142 - 145	24 - 25	437 - 507	397 - 474	<200	7	501 - 656	3	1,4 - 1,5	18 - 19	6
Abstrom aus dem südlichen Rieselfeldbereich (Beob.-Br. 1666)	152	20,1	33	5	461	210	<200	5	12	2	0,8	18	3
hängendes Grundw. im Bereich des WaBoLu-Standortes C (WaBoLu Sto C)	60 - 145	9,7 - 13,3	127 - 136	18 - 20	<100 - 105	66 - 2318	<200 - 596 (4908)	3 - 19	1597 - 3313 (nn)	2 - 17	0,9 - 4,3	11 - 56	2 - 12
Abstrom aus dem nördl. Rieselfeldbereich (Beob.-Br. 1582, 1659, 1660, 1661)	128 - 150 (78)	10,4 - 16,0	27 - 98 (151)	4 - 9 (21)	693 - 1249	70 - 1565	<200 - 224	5 - 13 (21)	16 - 157 (1376)	3 - 11	0,9 - 3,3	17 - 38	4 - 16
durch keine Rieselfeldeinflüsse kontaminiertes Grundw. (Beob.-Br. 26, 29, 33, 58)	94 - 129 (9)	7,9 - 11,7 (1,5)	18 - 32 (3)	2 - 6	<100 - 388	305 - 629 (460)	<200 - 1924 (14236)	5 - 7	17 - 39 (510)	2 - 3	0,9 - 1,6	16 - 21	4 - 6
Rohwasser aus den Wasserwerken Kladow und Tiefwerder Nord, Süd (BWW)	94 - 109	7,5 - 10,6	37 - 70	2 - 6	291 - 486	<50 - 73	1355 - 3253	9 - 13	37 - 70	3 - 5	0,5 - 0,6	26 - 38	7 - 9

	LF uS (400)*	pH (9,5)*	eH mV	NH_4 mg/l (0,5)*	NO_3 mg/l (50)*	SO_4 mg/l (250)*	PO_4 mg/l	Cl mg/l (200)*
Rieselfeld-Zulauf-Vorklärung (RZV)	1130 - 1230	6,7 - 7,6	7 - 32	49,2 - 78,6	nn	15 - 122	0,38 - 0,50	100 - 162
Rieselfeld-Ablauf-Vorklärung (RAV)	1270 - 1680	6,9 - 7,4	50 - 393	61,2 - 88,3	nn	50 - 84	0,39 - 0,46	167 - 204
Einspeisungswasser in die Schluckbrunnen des Südobjektes der BEW (WAR)	1310	6,5	510	<0,2	178	210	nn	218
Abstrom aus dem Südobjekt nach der Einspeisung (SO 1, 3, 8, 13, 19)	670 - 1240	6,3 - 7,1	400 - 460	<0,2	107 - 288 (35)	90 - 205	nn (2,8)	8 - 198
Anstrom im Südobjekt aus den DDR-Rieselfeldern (SO 14, 15, 16, 17)	880 - 1390	6,1 - 6,9	450 - 510	<0,2	38 - 162	68 - 172	4,20 - > 20	116 - 295
nördlicher Anstrom aus dem Gebiet der DDR (Beob.-Br. 1664, 1665)	1340 - 1410	6,2 - 6,9	460 - 470	<0,2 - 1,5	142 - 194	127	nn	154 - 185
unteres Grundw. im zentralen bis heute berieselten WB-Gebiet (Beob.-Br. 1944)	1290 - 1480	6,3 - 7,1	460 - 560	<0,2 - 0,4	276 - 283	136 - 167	0,30 - 23,3	144 - 168
Abstrom aus dem südlichen Rieselfeldbereich (Beob.-Br. 1666)	1110	6,7	220	<0,2	nn	247	nn	105
hängendes Grundw. im Bereich des WaBoLu-Standortes C (WaBoLu Sto C)	1110 - 1250	5,8 - 8,2 (6,9)	460 - 560	<0,2 - 2,9	193 - 305	92 - 110	0,40 - 26,9	142 - 168
Abstrom aus dem nördl. Rieselfeldbereich (Beob.-Br. 1582, 1659, 1660, 1661)	580 - 1210 (1560)	6,7 - 7,5	160 - 260 (450)	<0,2 - 1,0 (5,0)	nn (134)	127 - 223 (311)	nn	107 - 211 (43)
durch keine Rieselfeldeinflüsse kontaminiertes Grundw. (Beob.-Br. 26, 29, 33, 58)	530 - 790 (90)	7,5 - 8,3	220 - 550	<0,2	nn - 18	87 - 120 (nn)	nn	28 - 61 (8)
Rohwasser aus den Wasserwerken Kladow und Tiefwerder Nord, Süd (BWW)	640 - 810	7,1 - 8,0	150 - 160	0,8 - 2,2	nn	57 - 105	nn	62 - 100

(...)*: zulässige Höchstkonzentrationen der EG-Richtlinien vom 15.7.80 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch;

(...) : die allgemeine Tendenz stark über- oder unterschreitende Werte

nn : nicht nachgewiesen

Tab. 3: Gesamt-Elementgehalte, Standort A

Gesamt-Elementgehalte Standort A

Nr.	Tiefe (cm)	Anzahl der Messungen	ZINK Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CADMIUM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CHROM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	BLEI Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)
1	0 - 3	3	160	± 20	7,5	± 0,8	54	± 5	230	± 11
2	0 - 5	5	130	± 30	2,1	± 0,2	42	± 5	190	± 10
3	0 - 25	9	70	± 10	1,8	± 0,2	35	± 5	185	± 9
4	5 - 30	3	65	± 5	1,7	± 0,2	31	± 4	180	± 9
5	5 - 40	1	58	± 4	1,6	± 0,2	30	± 4	175	± 8
6	30 - 55	9	39	± 3	0,5	± 0,1	18	± 3	160	± 8
7	40 - 58	5	37	± 3	0,4	± 0,05	16	± 2	40	± 5
8	60 - 70	9	19	± 2	0,2	± 0,05	7,0	± 1	4,0	± 1
9	70 - 80	9	10	± 1	0,2	± 0,05	6,5	± 1	3,8	± 0,8
10	85 - 95	7	7	± 1	0,15	± 0,02	6,0	± 1	2,6	± 0,5
11	100 - 120	7	8	± 1	0,15	± 0,02	5,5	± 1	3,1	± 0,4
12	120 - 130	5	7	± 1	0,15	± 0,02	5,4	± 1	2,4	± 0,4
13	140 - 160	7	7	± 1	0,15	± 0,02	5,6	± 1	2,8	± 0,5
14	170 - 180	7	7	± 1	0,1	± 0,01	5,2	± 1	2,4	± 0,4
15	190 - 200	9	21	± 3	0,1	± 0,01	5,8	± 1	3,8	± 1,0
16	200 - 210	9	52	± 9	0,1	± 0,01	6,4	± 1	4,2	± 1,1
17	210 - 225	9	60	± 11	0,1	± 0,01	19	± 4	8,5	± 2,1
18	200 - 250	7	16	± 2	0,05	± 0,01	6,4	± 0,2	4,9	(± 0,8)
19	250 - 290	9	5,8	± 1	0,04	± 0,01	6,2	± 0,2	2,4	(± 0,5)
20	250 - 300	7	5,6	± 0,9	0,03	± 0,01	5,1	± 0,3	2,5	(± 0,4)
21	300 - 400	2	4,4	(± 0,8)	0,02	(± 0,01)	5,9	± 0,1)	2,7	(± 0,3)
22	400 - 500	2	4,5	(± 0,8)	0,02	(± 0,01)	5,0	(± 0,1)	2,7	(± 0,3)
23	500 - 600	2	9,8	(± 2,1)	0,02	(± 0,01)	6,2	(± 0,1)	3,2	(± 0,4)
24	600 - 700	2	11,2	(± 2,2)	0,04	(± 0,01)	5,7	(± 0,1)	6,1	(± 0,6)
25	700 - 800	2	13,0	(± 2,0)	0,04	(± 0,01)	8,6	(± 0,3)	4,8	(± 0,3)
26	800 - 900	2	8,0	(± 1,0)	0,03	(± 0,01)	5,9	(± 0,1)	2,7	(± 0,3)
27	900 -1000	2	5,2	(± 0,7)	0,02	(± 0,01)	8,1	(± 0,4)	2,8	(± 0,3)
28	1000 -1150	2	5,4	(± 0,8)	0,02	(± 0,01)	6,0	(± 0,1)	2,6	(± 0,4)
29	1220	1	8,6	(± 1,1)	0,02	(± 0,01)	6,8	(± 0,1)	2,2	(± 0,1)

Tab. 4: Gesamt-Elementgehalte, Standort B

Gesamt-Elementgehalte — Standort B

Nr.	Tiefe (cm)	Anzahl der Messungen	ZINK Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CADMIUM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CHROM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	BLEI Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)
1	0 - 3	3	110	± 11	2,3	± 0,3	89	± 8	199	± 25
2	0 - 5	5	91	± 8	1,7	± 0,3	82	± 7	189	± 18
3	0 - 7	3	72	± 7	1,4	± 0,2	79	± 8	177	± 16
4	0 - 25	9	71	± 8	1,7	± 0,3	81	± 4	185	± 19
5	0 - 30	3	78	± 9	1,9	± 0,4	89	± 7	196	± 21
6	7 - 33	7	75	± 8	2,0	± 0,3	91	± 5	203	± 11
7	33 - 43	5	90	± 10	0,9	± 0,2	19	± 3	35	± 7
8	43 - 67	7	75	± 5	0,9	± 0,2	15	± 2	21	± 5
9	67 - 81	9	32	± 3	0,5	± 0,1	6,4	± 1	11	± 2
10	81 - 100	9	18	± 2	0,3	± 0,05	5,8	± 0,8	7,3	± 0,4
11	100 - 125	7	13	± 2	0,3	± 0,05	5,6	± 0,4	7,0	± 0,5
12	100 - 140	7	12	± 2	0,2	± 0,05	5,1	± 0,6	6,7	± 0,8
13	160 - 190	5	11	± 1	0,1	± 0,05	5,0	± 0,6	4,5	± 0,3
14	190 - 225	7	9	± 1	0,1	± 0,05	5,0	± 0,4	4,1	± 0,7
15	230 - 245	9	7	± 2	0,1	± 0,05	4,9	± 0,3	3,9	± 0,2
16	270 - 280	9	10	± 2	0,08	± 0,02	4,7	± 0,3	3,2	± 0,3
17	290 - 300	9	12	± 2	0,08	± 0,02	4,7	± 0,4	3,0	± 0,4
18	300 - 330	3	10	± 1,2	0,08	± 0,01	5,1	± 0,3	3,0	± 0,8
19	330 - 360	5	9,6	± 1,0	0,07	± 0,02	6,1	± 0,4	3,1	± 0,6
20	360 - 390	3	7,3	± 0,3	0,06	± 0,01	6,2	± 0,3	3,8	± 0,6
21	390 - 420	3	8,1	± 0,6	0,07	± 0,01	5,9	± 0,2	3,2	± 0,5
22	420 - 450	3	5,9	± 0,5	0,05	± 0,01	5,8	± 0,2	2,9	± 0,4
23	450 - 480	5	6,2	± 0,6	0,05	± 0,01	6,0	± 0,3	2,8	± 0,4
24	480 - 540	5	7,1	± 0,8	0,05	± 0,01	6,2	± 0,1	3,0	± 0,3
25	540 - 630	3	8,2	± 0,9	0,03	± 0,01	5,9	± 0,2	3,2	± 0,3
26	635	1	8,1	(± 0,7)	0,03	(± 0,01)	6,1	(± 0,3)	3,4	(± 0,3)
27	660 - 720	3	13,7	± 1,6	0,05	± 0,02	6,4	± 0,2	3,5	± 0,3
28	720 - 810	3	19,6	± 2,2	0,12	± 0,03	9,8	± 0,6	7,1	± 0,2
29	815	1	12,7	(± 2,0)	0,08	(± 0,01)	6,6	(± 0,2)	3,5	(± 0,3)
30	840 - 900	3	10,2	± 0,9	0,07	± 0,01	6,1	± 0,2	3,2	± 0,2
31	900 - 990	3	8,8	± 0,5	0,04	± 0,01	5,9	± 0,3	3,1	± 0,2
32	990	1	8,9	(± 0,5)	0,03	(± 0,01)	5,8	(± 0,2)	2,8	(± 0,2)

Tab. 5: Gesamt-Elementgehalte, Standort C

Gesamt-Elementgehalte — Standort C

Nr.	Tiefe	Anzahl der Messungen	ZINK Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CADMIUM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CHROM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	BLEI Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)
1	0 - 3	7	510	± 120	9,1	± 2,0	190	± 33	490	± 150
2	0 - 5	10	365	± 78	8,5	± 2,1	160	± 29	396	± 120
3	0 - 10	10	238	± 51	8,1	± 1,9	145	± 28	1712	± 310
4	0 - 25	10	198	± 33	13,2	± 3,1	138	± 23	410	± 110
5	25 - 45	9	210	± 31	8,5	± 2,0	108	± 18	358	± 100
6	25 - 63	9	196	± 22	2,1	± 0,8	77	± 12	364	± 98
7	63 - 78	9	51	± 5	1,0	± 0,6	13	± 3	32	± 5
8	85 - 95	9	19	± 3	0,7	± 0,5	10	± 2	11	± 2,0
9	95 - 110	7	18	± 3	0,4	± 0,2	7,5	± 1,5	9,5	± 2,3
10	110 - 130	7	17	± 3	0,2	± 0,1	7,0	± 1,6	6,8	± 2,1
11	130 - 145	9	15	± 2	0,2	± 0,1	6,2	± 1,0	4,9	± 1,2
12	170 - 180	9	15	± 2	0,1	± 0,05	5,9	± 1,0	4,2	± 1,0
13	200 - 234	7	17	± 3	0,1	± 0,02	5,4	± 0,9	4,0	± 1,0
14	234 - 253	7	12	± 2	0,2	± 0,05	5,2	± 0,8	4,8	± 1,1
15	253 - 285	7	12	± 2	0,2	± 0,05	5,2	± 0,7	4,6	± 1,0
16	290 - 300	7	11	± 1	0,2	± 0,05	5,0	± 0,7	2,9	± 0,7
17	300 - 350	3	10	± 1	0,2	± 0,05	5,0	± 0,7	2,7	± 0,7
18	350 - 400	3	67	± 5	1,5	± 0,2	10,2	± 1,2	20	± 3,5
19	500	3	22	± 3	0,5	± 0,1	5,0	± 0,5	4,9	± 0,5
20	500 - 600	5	8,6	± 0,8	0,2	± 0.05	2,6	± 0,5	10	± 1,8
21	600 - 700	5	12,2	± 0,7	0,2	± 0,05	3,8	± 0,6	38	± 10,0
22	750	3	18,6	± 1,0	0,3	± 0,1	3,2	± 0,6	[illegible]	± 0,2
23	800 - 900	5	5,7	± 0,4	0,1	± 0,05	3,2	± 0,4	5,9	± 0,8
24	950	3	5,0	± 0,5	0,1	± 0,05	2,4	± 0,3	15	± 1,7
25	1060	3	3,8	± 0,3	0,1	± 0,05	2,2	± 0,3	6,0	± 0,8
26	1090	3	5,7	± 0,5	0,1	± 0,05	1,8	± 0,2	2,8	± 0,3
27	1140	3	6,4	± 0,6	0,1	± 0,05	2,4	± 0,2	21	± 2,1

Tab. 6: Gesamt-Elementgehalte, Standort D

Gesamt-Elementgehalte Standort D

Nr.	Tiefe (cm)	Anzahl der Messungen	ZINK Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CADMIUM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CHROM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	BLEI Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)
1	0 - 3	5	378	± 98	3,1	± 1	110	± 13	335	± 35
2	0 - 5	5	312	± 106	2,9	± 0,8	78	± 10	228	± 31
3	0 - 30	7	151	± 58	1,0	± 0,4	42	± 8	139	± 13
4	30 - 60	5	35	± 7	0,7	± 0,2	9,2	± 2,3	7,4	± 1,2
5	60 - 90	5	3,4	± 0,4	0,4	± 0,1	5,8	± 1,5	5,2	± 2,1
6	90 - 120	5	7,4	± 1,8	0,3	± 0,05	14,6	± 2,1	13,3	± 4,2
7	120 - 150	5	1,6	± 0,3	0,3	± 0,05	16,6	± 2,8	10,0	± 3,1
8	150 - 180	5	27,4	± 4	0,5	± 0,1	14,2	± 2,3	13,0	± 4,1
9	180 - 210	5	1,6	± 0,3	0,3	± 0,05	14,3	± 2,9	9,2	± 2,8
10	210 - 240	5	1,4	± 0,2	0,3	± 0,05	12,7	± 2,0	9,6	± 2,9
11	240 - 270	5	37,6	± 7,5	0,3	± 0,05	12,2	± 2,8	22,0	± 5,4
12	270 - 285	5	34,8	± 8,2	0,4	± 0,1	12,0	± 2,0	10,2	± 1,8
13	310 - 330	5	40,4	± 9,0	0,3	± 0,05	10,2	± 1,8	8,5	± 1,6
14	330 - 360	5	23,8	± 4,2	0,4	± 0,12	12,1	± 1,6	11,1	± 1,8
15	360 - 390	5	21,2	± 3,9	0,4	± 0,14	8,0	± 1,4	5,2	± 0,8
16	390 - 500	5	21,4	± 3,8	0,3	± 0,05	9,0	± 1,5	8,9	± 0,9
17	500 - 600	5	23,0	± 4,5	0,2	± 0,02	10,1	± 1,6	11,1	± 1,2
18	650 - 720	5	10,2	± 1,2	0,4	± 0,1	4,8	± 0,3	3,3	± 0,8
19	750	3	7,4	± 0,9	0,3	± 0,1	3,9	± 0,8	4,0	± 0,9
20	720 - 810	5	7,4	± 0,9	0,3	± 0,05	4,8	± 0,9	6,1	± 1,2
21	830	3	42	± 5	0,3	± 0,05	9,1	± 1,2	6,3	± 1,4
22	890 - 990	5	3,6	± 1,2	0,2	± 0,02	2,6	± 0,6	2,2	± 0,4
23	1010	3	4,0	± 1,0	0,2	± 0,02	2,6	± 0,6	3,3	± 0,6
24	1040 -1140	5	7,8	± 1,4	0,2	± 0,02	7,0	± 1,2	4,8	± 0,9
25	1140 -1170	5	7,6	± 1,6	0,3	± 0,05	8,0	± 1,4	4,0	± 0,8
26	1170	3	8,0	± 1,8	0,2	± 0,05	9,1	± 1,8	4,8	± 0,9
27	1195	3	13,0	± 2,3	0,2	± 0,02	6,8	± 1,6	2,9	± 0,6

Tab. 7: Gesamt-Elementgehalte, Standort E

Gesamt-Elementgehalte Standort E

Nr.	Tiefe (cm)	Anzahl der Messungen	ZINK Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CADMIUM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CHROM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	BLEI Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)
1	0 - 3	3	71	± 5	1,1	± 0,05	119	± 18	71	± 7
2	0 - 5	5	65	± 6	0,8	± 0,05	23	± 5	53	± 6
3	5 - 10	5	70	± 5	0,9	± 0,05	22	± 5	56	± 7
4	10 - 15	5	71	± 4	0,8	± 0,02	20	± 3	51	± 5
5	15 - 25	5	83	± 6	0,9	± 0,02	24	± 3	61	± 6
6	25 - 35	5	111	±10	1,3	± 0,08	27	± 2	120	±13
7	35 - 40	5	108	± 7	1,2	± 0,08	32	± 2	103	±11
8	44 - 55	5	45	± 4	0,4	± 0,05	26	± 2	70	± 7
9	55 - 80	5	37	± 3	0,5	± 0,02	14	± 1	31	± 3
10	75 - 83	5	34	± 3	0,4	± 0,02	12	± 1	18	± 2
11	83 - 88	5	50	± 4	0,5	± 0,05	18	± 2	20	± 2
12	88 - 110	5	22	± 2	0,3	± 0,02	17	± 2	10	± 1,8
13	110 - 149	5	25	± 3	0,3	± 0,02	20	± 3	11	± 1,6
14	150 - 160	5	7,6	± 1,6	0,2	± 0,02	8	± 1	5	± 1,2
15	180 - 190	5	13	± 2	0,2	± 0,02	12	± 2	7	± 0,8
16	220 - 260	5	5,2	± 1,2	0,2	± 0,02	5	± 0,5	5	± 0,8
17	270 - 290	5	5,0	± 1,0	0,4	± 0,02	4,6	± 0,4	5	± 0,7
18	300 - 350	5	12,4	± 1,2	0,3	± 0,05	6,6	± 1,1	14,7	± 1,7
19	350 - 400	5	9,0	± 1,0	0,2	± 0,05	5,4	± 1,0	13,2	± 1,8
20	400 - 450	5	6,6	± 0,8	0,2	± 0,02	4,0	± 0,8	9,6	± 1,2
21	450 - 500	5	7,1	± 0,8	0,2	± 0,02	4,4	± 0,8	12,9	± 1,9
22	500 - 550	5	9,5	± 0,9	0,3	± 0,02	4,8	± 0,8	9,0	± 1,7
23	550 - 600	5	6,1	± 0,7	0,2	± 0,02	3,6	± 0,7	11,4	± 1,2
24	600 - 650	5	10,9	± 0,8	0,3	± 0,02	4,9	± 0,8	7,5	± 0,8
25	650 - 700	5	6,6	± 0,7	0,3	± 0,02	4,4	± 0,9	9,3	± 0,9
26	700 - 750	5	8,5	± 0,8	0,3	± 0,04	4,8	± 0,9	12,9	± 1,0
27	750 - 800	5	7,6	± 0,8	0,3	± 0,04	4,8	± 0,9	8,7	± 1,0
28	800 - 850	5	10,5	± 1,0	0,4	± 0,04	6,6	± 1,1	14,1	± 1,4
29	850 - 900	5	13,3	± 1,2	0,3	± 0,02	6,6	± 1,0	16,5	± 1,5
30	900 - 950	5	21,0	± 0,8	0,4	± 0,04	10,1	± 2,0	16,5	± 1,6
31	950 -1000	5	22,0	± 1,4	0,5	± 0,05	12,8	± 1,8	17,1	± 1,6
32	1000 -1050	5	26,8	± 1,8	0,5	± 0,05	12,8	± 1,2	21,9	± 1,2
33	1050 -1100	5	5,2	± 0,6	0,5	± 0,02	3,2	± 0,9	6,0	± 0,8
34	1100 -1200	5	1,3	± 0,4	0,2	± 0,02	2,8	± 0,6	4,5	± 0,6
35	1200 -1250	5	2,8	± 0,2	0,2	± 0,02	3,2	± 0,7	7,5	± 0,8
36	1250 -1300	5	3,3	± 0,3	0,2	± 0,02	2,8	± 0,7	8,1	± 0,9

Tab. 8: Gesamt-Elementgehalte, Standort F

Gesamt-Elementgehalte Standort F

Nr.	Tiefe (cm)	Anzahl der Messungen	ZINK Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CADMIUM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	CHROM Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)	BLEI Mittelwert (mg/kg)	Standardabweichung (mg/kg)
1	0 - 3	3	111	± 10	0,9	± 0,1	99	± 9	83	± 7
2	0 - 5	3	85	± 8	0,6	± 0,1	67	± 6	31	± 5
3	0 - 25	5	70	± 8	0,4	± 0,05	30	± 4	17	± 3
4	25 - 50	5	56	± 5	0,3	± 0,05	22	± 2	15	± 3
5	50 - 75	5	62	± 6	0,3	± 0,05	23	± 2	16	± 3
6	75 - 100	5	64	± 7	0,5	± 0,1	24	± 2	16	± 3
7	100 - 125	5	46	± 5	0,5	± 0,1	16	± 2	19	± 4
8	125 - 150	5	48	± 4	0,5	± 0,05	16	± 2	17	± 3
9	150 - 175	5	54	± 4	0,5	± 0,05	17	± 2	22	± 2
10	175 - 200	5	58	± 4	0,5	± 0,1	17	± 2	19	± 3
11	200 - 225	5	44	± 4	0,5	± 0,05	14	± 1,5	14	± 2
12	225 - 250	5	23	± 2	0,5	± 0,05	15	± 1,5	20	± 3
13	275 - 300	5	39	± 3	0,5	± 0,05	20	± 2	28	± 4
14	300 - 400	5	21	± 2	0,5	± 0,1	20	± 2	20	± 2
15	400 - 425	5	21	± 2	0,6	± 0,1	21	± 2	15	± 2
16	425 - 450	5	19	± 2	0,3	± 0,05	10	± 1	15	± 3
17	450 - 475	5	9	± 1	0,3	± 0,05	9	± 1	6	± 1
18	475 - 500	5	9	± 1,2	0,3	± 0,05	8,4	± 0,9	5,7	± 0,9
19	500 - 550	5	5,6	± 0,9	0,3	± 0,05	5,8	± 0,8	5,7	± 1,1
20	550 - 600	5	7,1	± 1,1	0,3	± 0,05	4,9	± 0,7	11,3	± 2,0
21	600 - 650	5	5,2	± 0,9	0,2	± 0,02	4,4	± 0,6	6,3	± 1,2
22	650 - 700	5	6,1	± 0,8	0,2	± 0,02	4,4	± 0,6	13,5	± 2,1
23	700 - 750	5	14,3	± 1,6	0,2	± 0,02	6,6	± 0,6	39,2	± 8,9
24	750 - 800	5	9,9	± 1,2	0,4	± 0,03	6,8	± 0,5	8,4	± 2,0
25	800 - 850	5	5,2	± 0,8	0,3	± 0,02	5,4	± 0,5	3,6	± 0,9
26	850 -1000	5	3,3	± 0,6	0,2	± 0,02	5,4	± 0,5	4,2	± 0,6

Tab. 9: Anreicherung von Schwermetallen in Oberböden (verglichen mit dem Tongesteinsstandard nach TUREKIAN & WEDEPOHL, 1971)

Accumulation of Heavy Metals in Upper Soils

(as compared with the Clay Rock Standard, TUREKIAN & WEDEPOHL, 1971)

Element	Clay rock standard mg/kg	Continuously irrigated mg/kg	Accumulation factor	not irrigated since 1962 mg/kg	Accumulation factor	not irrigated mg/kg	Accumulation factor
BROWNEARTHS							
Zink	95	610	6,4	193	2,0	161	1,7
Cadmium	0,3	18,1	60,0	3,1	10,0	2,1	7,0
Chrom	90	185	2,0	142	1,6	96	1,1
Blei	20	2840	142,0	330	16,5	310	15,5
LESSIVÉS							
Zink	95	512	5,4	138	1,5	101	1,1
Cadmium	0,3	11,9	40,0	1,9	6,3	2,3	7,7
Chrom	90	138	1,5	115	1,3	120	1,3
Blei	20	590	29,5	286	14,3	266	13,3

Note : Results are mean values from 10 comparable samples per site

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Einige Vergleichsuntersuchungen zum Nachweis von Salmonellen in Wasserproben

Z. Filip

Einleitung

Die mikrobiologische Routinewasseruntersuchung beschränkt sich meistens auf den Nachweis relativ leicht erfaßbarer Indikatorkeime, die das Vorkommen oder Nichtvorkommen humanpathogener Mikroorganismen mehr oder weniger genau anzeigen (Kott, 1977, Müller, 1977, Ptak und Ginsburg, 1977, Hendricks, 1978 u.a.). Jedoch ist auch ein direkter Nachweis pathogener Keime oft unentbehrlich, insbesondere, wenn es um die Ermittlung eines Infektionsherdes geht. Zu den am häufigsten im Wasser nachgewiesenen Krankheitserregern gehören Salmonellen (Borneff, 1971, Kampelmacher, 1977, Rheinheimer, 1971 u.a.). Um jedoch die mehrere hundert Serotypen zählende Gattung Salmonella im Wasser unmißverständlich nachzuweisen, benötigt man spezielle Anreicherungs- und Differenzierungsmethoden (Bordner und Winter, 1978, Kaufmann, 1961, Lapage et al., 1979 u.a.). Die hier beschriebenen Untersuchungen hatten zum Ziel, das deutsche und niederländische Verfahren zum Nachweis von Salmonellen im Wasser und zur Anzucht einer Reinkultur zu vergleichen und auf diese Weise zu den internationalen Bemühungen um das Schaffen mikrobiologischer Einheitsverfahren einen Beitrag zu leisten.

Material und Methoden

Die in den Vergleichsuntersuchungen angewandten Isolierungs- und Differenzierungsverfahren zum Nachweis von Salmonellen sind in der Abb. 1 schematisch dargestellt.

Es wurden 50 aus den Niederlanden zugesandte Wasserproben untersucht, die teils nur Salmonellen, teils auch unbekannte Begleitmikroorganismen enthielten. Darüberhinaus wurden Wasserproben aus dem Teltow-Kanal in Berlin in die Vergleichsuntersuchungen einbezogen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen 1 - 3 zusammengefaßt. Sie beweisen, daß die deutschen und niederländischen Untersuchungsmethoden etwa die gleichen Ergebnisse liefern, solange es sich um homogene Wasserproben handelt, die nur Salmonellen enthalten (Tab. 1, Abb. 2). Ist allerdings Begleitmikroflora vorhanden, so kommt es zwischen den beiden Verfahren zu deutlichen Differenzen. Diese machen sich bereits in unterschiedlicher Wachstumsintensität auf dem Brillantgrün-Phenolrot-Agar bemerkbar. Während bei der Einhaltung des deutschen Verfahrens in den positiven Proben immer ein volles Wachstum (100 %) erreicht wurde, lag die Wachstumsintensität in der niederländischen Reihe oft nur bei 50 - 75 % (Tab. 2). In zwei Fällen konnte nur nach dem deutschen Verfahren ein Wachstum festgestellt werden.

Während nach vorherigem deutschen Anreicherungsverfahren sowohl auf dem Brillantgrün-Phenol- als auch auf dem Wilson-Blair-Agar eine Reinkultur von Salmonella sp. bereits nach 24 Std. stark wuchs, zeigte sich auf den niederländischen Platten häufig erst nach 48 Std. ein starkes Wachstum. Dieses war jedoch vorwiegend durch eine Fremdmikroflora verursacht. Es kam durch üppig wachsende gelbe Kolonien auf der Agaroberfläche sowie auch durch ein diffuses Bakterienwachstum in der Agarschicht vor. Die Ursache dieser Fremdkontamination kann u.E. im ersten Schritt der niederländischen Anreicherungsmethode begründet sein. Das gepufferte Peptonwasser ist als eine allgemeine Nährlösung zu werten, in dem ein breites Bakterienspektrum zu wachsen vermag. Die auf diese Weise angereicherte Fremdmikroflora wird wohl später in den Selektivmedien nicht mehr vollständig eliminiert. Es liegt nahe, daß derartige Erscheinungen (Abb. 3, 4) leicht zu zweierlei Mißdeutungen führen können: a) die Salmonellen können wegen Überwucherung bzw. Unterdrückung durch eine Fremdkultur unerkannt bleiben; b) die Begleitmikroorganismen können mißverständlich für Salmonellen gehalten werden.

Allerdings kann nur die unter b) genannte Fehldeutung ggf. durch die Weiterdifferenzierung berichtigt werden. Da all diese Nachteile bei dem deutschen Verfahren nicht eintrafen, kann es nach diesem Vergleich als mehr zuverlässig bezeichnet werden.

Zusammenfassung

Im Vergleich eines deutschen und eines niederländischen Verfahrens wurden natürliche und künstlich mit Salmonellen und anderen Bakterien angereicherte Wasserproben auf das Vorkommen von Salmonellen untersucht. Dabei lieferte das deutsche Verfahren etwas bessere Ergebnisse. Die Ergebnisse des niederländischen Verfahrens waren häufiger durch Auftreten von unspezifischen Begleitmikroorganismen beeinträchtigt.

*) Die Untersuchungen wurden von Frau Prof. Dr. G. Müller konzipiert. Diese Veröffentlichung ist ihrem Andenken gewidmet.

Danksagung

Der Autor dankt Frau G. Bäz für die sehr sorgfältige technische Assistenz. Dem Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit wird für die Bereitstellung von Finanzmitteln gedankt.

Literatur

1. Bordner, R., Winter, J. (Eds.): Microbiological Methods for Monitoring the Environment. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1978, pp. 154-185

2. Borneff, J.: Hygiene. Thieme Stuttgart, 1971, 296 S.

3. Hendricks, Ch.W. (Ed.): Evaluation of the Microbiology Standards for Drinking Water. U.S. EPA, Washington, 1978, 235 pp.

4. Kaufmann, F.: Die Bakteriologie der Salmonella-Species. Munksgaard, Kopenhagen, 1961, 478 S.

5. Kampelmacher, E.H.: The Spread and Significance of Salmonellae in Surface Waters in the Netherlands. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with Water, ASTM STP 635, A.W. Hoadley and B.J. Dutka (Eds.) Am. Soc. for Testing and Meterials, Philadelphia, 1977, pp. 148-158

6. Kott, Y.: Current Concepts of Indicators Bacteria. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with Water ASTM STP 635, A.W. Hoadley and B.J. Dutka (Eds.) A. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1977, pp. 3-13

7. Lapage, S.P., Rowe, B., Homes, B., Gross, R.J.: Biochemical Indentification of Enterobacteriaceae. In: Identification Methods for Microbiologists, F.A. Skinner and D.W. Lovelock (Eds.), Academic Press, London etc. 1979, pp. 123-141

8. Müller, G.: Bacterial Indicators and Standards for Water Quality in the Federal Republic of Germany. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with Water, ASTM STP 635, A.W. Hoadley and B.J. Dutka (Eds.) A. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1977, pp. 159-167

9. Ptak, D.J., Ginsburg, W.: Bacterial Indicators of Drinking Water Quality. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with Water, ASTM STP 635, A.W. Hoadley and B.J. Dutka (Eds.) A, Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1977, pp. 218-221

10. Rheinheimer, G.: Mikrobiologie der Gewässer. Fischer, Jena, 1971, 184 S.

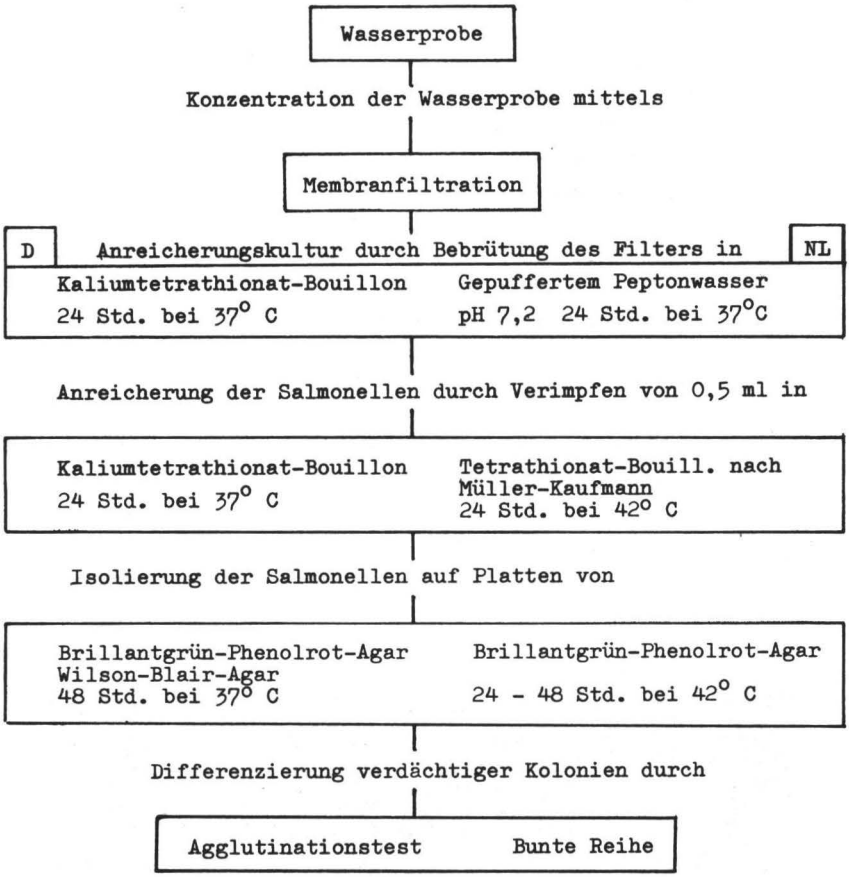
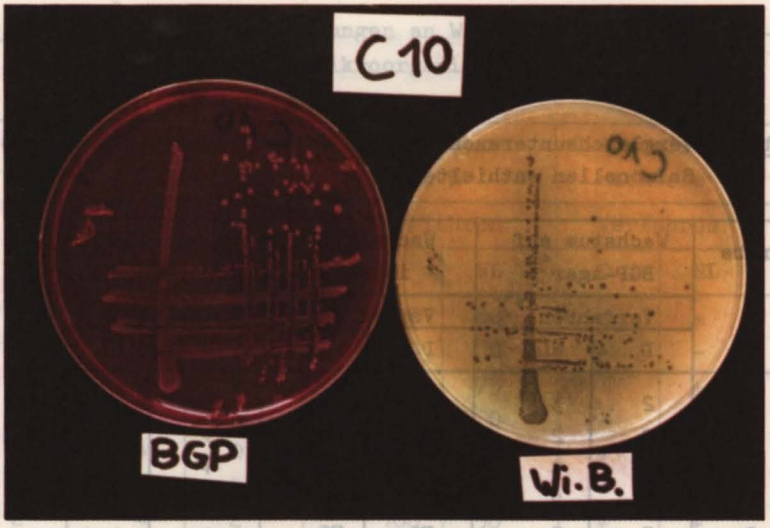


Abb. 1: Schema eines deutschen (D) und eines niederländischen (NL) Untersuchungsverfahrens zum Nachweis von Salmonellen im Wasser

Abb. 2: Reinkultur von Salmonellen aus Wasserproben, die keine Begleitmikroflora enthielten. Oben: Salmonellakultur auf dem Brillantgrün-Phenolrot-Agar (NL-Abkürzung BGA) nach vorherigem niederländischen Anreicherungsverfahren. Unten: Salmonellakultur auf dem gleichen Nährboden (D-Abkürzung BGP), sowie auf dem Wilson-Blair-Agar (Wi.B.) nach vorherigem deutschen Anreicherungsverfahren

Abb. 3: Reinkultur von Salmonellen aus den mit Begleitmikroflora versetzten Wasserproben. Salmonellakultur auf dem Brillantgrün-Phenolrot-Agar (BGP) und Wilson-Blair-Agar (Wi.B.) nach vorherigem deutschen Anreicherungsverfahren

Abb. 4: Wachstum unterschiedlicher Bakterien aus den mit Salmonellen und Begleitmikroflora versetzten Wasserproben. Kulturen nach einer 24- bzw. 48-stündigen Bebrütung auf dem Brillantgrün-Phenolrot-Agar (NL-Abkürzung BGA) nach vorherigem niederländischen Anreicherungsverfahren


C10
BGP
Wi.B.

C10
24h
BGA
48h

Tab. 1: Vergleichsuntersuchungen an Wasserproben, die nur Salmonellen enthielten

Probe	Wachstum auf BGP-Agar*)		Wachstum in %		Salmonellen-nachweis	
	Verfahren**)		Verfahren		Verfahren	
	D	NL	D	NL	D	NL
B 1	2	3	50	75	+	+
B 2	2	2	50	50	+	+
B 3	4	3	100	75	+	+
B 4	3	2	75	50	+	+
B 5	3	3	75	75	+	+
B 6	0	0	0	0	-	-
B 7	0	0	0	0	-	-
B 8	3	3	75	75	+	+
B 9	2	3	50	75	+	+
B 10	0	0	0	0	-	-

*) Relativwerte von 0 (kein Wachstum) bis 4 (Maximalwachstum) nach Ausstrich auf Brillantgrün-Phenolrot-Agar (BGP),

**) D = deutsches Verfahren; NL = niederländisches Verfahren

Tab. 2: Vergleichsuntersuchungen an Wasserproben, die Salmonellen und Begleitmikroorganismen enthielten

Probe	Wachstum auf BGP-Agar*)		Wachstum in %		Salmonellennachweis	
	Verfahren**)		Verfahren		Verfahren	
	D	NL	D	NL	D	NL
D 1	4	2	100	50	+	+
D 2	0	0	0	0	-	-
D 3	4	3	100	75	+	+
D 4	0	0	0	0	-	-
D 5	4	0	100	0	+	-
E 1	4	4	100	100	+	+
E 2	4	2	100	50	+	+
E 3	0	0	0	0	-	-
E 4	4	3	100	75	+	+
E 5	4	0	100	0	+	-

*) **) s. Unterschriften Tab. 1

Tab. 3: Nachweis von Salmonellen in Wasserproben vom Teltow-Kanal unter Verwendung eines deutschen (D) und eines niederländischen (NL) Verfahrens

Probe	Anzahl der Untersuchungen	Anzahl positiver Proben n. Verfahren		Positive Proben in % nach Verfahren	
		D*)	NL*)	D	NL
T 1	7	5	3	71	43
T 2	7	2	2	29	29
T 4	7	2	0	29	0
T 5	7	0	1	0	14
T 8	7	2	1	29	14
T 15	7	6	3	86	43

*) s. Unterschrift Tab. 1

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Einige Versuchsuntersuchungen zum Nachweis von Fäkalstreptokokken in Wasserproben

Z. Filip

Eileitung

Neben dem Bakterium Escherichia coli, das als ein zuverlässiger Indikator einer frischen fäkalen Wasserverunreinigung herangezogen wird, finden Fäkalstreptokokken immer mehr Beachtung. In dieser heterogenen Bakteriengruppe richtet sich die Aufmerksamkeit der Wasserhygiene auf folgende Streptokokken der D-Gruppe:

Streptococcus faecalis var. faecalis	Enterokokken
Streptococcus faecalis var. liequefaciens	
Streptococcus faecalis var. zymogenes	
Streptococcus faecium	
Streptococcus faecium var. durans	
Streptococcus faecium var. casseliflavus	
Streptococcus bovis	
Streptococcus equinus.	

All diese kokkoiden Bakterien zeichnen sich durch eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften aus. Sie besiedeln den Darmtrakt von Warmblütlern und werden mit Fäzes ausgeschieden. Sie sind meistens unbeweglich, teilen sich nur in einer Ebene, sind grampositiv und katalasenegativ. Ähnlich wie E. coli können sich auch die Fäkalstreptokokken im Wasser nicht oder nicht nennenswert vermehren, zeichnen sich jedoch manchmal durch größere Resistenz gegen Desinfektionsmittel und eine längere Persistenz aus. Diese Eigenschaften tragen dazu bei, daß die Fäkalstreptokokken in Zweifelsfällen

oder bei einer länger zurückliegenden fäkalen Wasserverunreinigung als die Indikatorkeime herangezogen werden könnten (Burman 1961, Geldreich 1966, Clausen et al. 1977).

Allerdings benötigt diese Ansicht noch einer weiteren Klärung, da auch über kürzere Überlebensdauer der Fäkalstreptokokken gegenüber von E. coli berichtet wurde (Burman et al. 1978, Bordner und Winter 1978). Es wird weiterhin die Frage diskutiert, ob je nach dem quantitativen Verhältnis zwischen den fäkalcoliformen Bakterien und Fäkalstreptokokken auf einen spezifisch menschlichen und/oder tierischen Ursprung der fäkalen Wasserverunreinigung geschlossen werden kann (Burman et al. 1978, Bordner und Winter 1978). Auch werden Parallelen zwischen dem Vorkommen von Fäkalstreptokokken und Enterovieren im verunreinigten Wasser beschrieben (Clausen et al. 1977, Shuval et al. 1980). Die notwendige Voraussetzung für eine sinnvolle Nutzung der Fäkalstreptokokken als Indikatorkeime ist das Vorhandensein einer möglichst einfachen aber aussagekräftigen Methode. Die Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften (1980) sieht folgende zwei Möglichkeiten vor:

- Natriumazid-Methode (Litsky); Auszählen (wahrscheinlichste Zahl);
- Filtration über Membran und Kultur auf geeignetem Nährboden.

Unter dem zuerst genannten Punkt sind Flüssigkeitsanreicherung von Fäkalstreptokokken in einer natriumazidhaltigen Nährlösung nach Litsky et al. (1953) und die Anwendung der MPN-(Most Probable Numbers)-Methode zu verstehen. Der zweite Punkt wurde bisher vorwiegend durch Membranfiltration und Bebrütung der Filter auf triphenyltetrazoliumchloridhaltigem Agar nach Slanetz und Bartley (1957) erfüllt. Eine Weiterdifferenzierung positiver Befunde (Kolonien) ist nach der EG-Richtlinie ähnlich wie bei den früheren deutschen Verfahren (Müller, 1961), nicht vorgesehen. Im Rahmen der Bemühungen, eine für die deutsche Trinkwasserverordnung geeignete Methode zum Fäkalstreptokokkennachweis zu ermitteln, wurden diese beiden Methoden auf ihre Aussagekraft hin untersucht.

Vergleichsuntersuchungen mit einer Nährlösung nach Litsky

Die Nährlösung nach Litsky et al. (1953) stellt ein komplexes Nährmedium mit Natriumazid und Ethylviolet als Wachstumsinhibitoren. Nach Angaben der Autoren wurde das Wachstum aller von ihnen getesteten gramnegativen und grampositiven Bakterien mit Ausnahme von Enterokokken in der Nährlösung gehemmt. Um die elektiven Eigenschaften dieses Nährmediums zu testen, wurde in unserem Labor ein breites Spektrum unterschiedlicher Mikroorganismen, einschließlich S. faecalis-Stämme, auf die Fähigkeit untersucht, in der Nährlösung nach Litsky zu wachsen. Die Beimpfung der Litsky-Bouillon erfolgte entweder direkt oder nach vorheriger Vorinkubation der Keime in einer einfachen Nährbouillon (Merck). Es wurden jeweils mehrere Parallelkulturen angesetzt. Die Bebrütungsbedingungen (24 - 48 Std. bei 37°C) waren mit denen von Litsky et al. (1953) identisch. Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen sind in der Tabelle 1 zu ersehen.

Die Tabelle 1 zeigt, daß das Wachstum von Fäkalstreptokokken in der Litsky-Bouillon stark gefördert wurde. Allerdings wurde auch bei einigen anderen grampositiven (Sporosarcina urea, Staphylococcus aureus) und bei gramnegativen Bakterien (E. coli, Salmonella panama, Pseudomonas aeruginosa, Enterobacter aerogenes) unterschiedlich starkes Wachstum festgestellt. Diese von Fäkalstreptokokken unterschiedlichen Keime wurden durch eine Vorinkubation in einfacher Nährbouillon oft begünstigt und zeigten anschliessend stärkere Wachstumsintensität als die direkt in die Litsky-Bouillon verimpften Keime. Da sich ein verunreinigtes Wasser in gewissem Maße auch als eine Vorkultur für einige Mikroorganismen erweisen kann, soll hier die Möglichkeit einer falschen Indikation im Auge behalten werden.

Obwohl die Fäkalstreptkokokken ein üppiges Wachstum in der Litsky-Bouillon zeigten, bietet dieses Kriterium allein offensichtlich keine ausreichende Sicherheit vor falscher Deutung der Ergebnisse. Eine Weiterdifferenzierung sollte daher durchgeführt werden, um die Aussagekraft der mit Litsky-Bouillon erzielten Ergebnisse zu erhärten.

Untersuchungen mit dem Nähragar nach Slanetz-Bartley (SB)

Der Nähragar nach Slanetz und Bartley (1957) stellt ähnlich wie die Litsky-Bouillon ein Nährmedium dar, in dem das Wachstum anderer Mikroorganismen als Fäkalstreptokokken (Enterokokken) durch Natriumazid gehemmt werden soll. Das Erscheinungsbild von Enterokokken soll durch eine durch Reduktion von Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) zum Formazan verursachte Rötung der Kolonien verdeutlicht werden.

Da ein gelegentliches Wachstum anderer Mikroorganismen als Fäkalstreptokokken bereits an Reinkulturen in der natriumazidhaltigen Litsky-Bouillon nachgewiesen wurde (Tab. 1), wurde diesmal mit komplexer Wassermikroflora gearbeitet und das Augenmerk auf die Morphologie der gebildeten Kolonien gerichtet. Folgende Wässer wurden in ca. einmonatigen Abständen untersucht: Rohwasser vom Wasserwerk Marienfelde, Rohwasser vom Klärwerk Ruhleben, Rohwasser vom Klärwerk Marienfelde, Zulauf zur Versickerungsanlage vom Klärwerk Ruhleben, Oberflächenwasser von der Spree und Havel bzw. vom Teltowkanal.

Statt der zu erwartenden kleinen (0,5 - 2 mm im Durchmesser) rosaroten bis braunen Kolonien wurden verschiedene Koloniearten auf dem SB-Agar beobachtet (Abb. 1). Die in der Abb. 1 dargestellte morphologische Heterogenität der Kolonien erschwert die Auswertung von Untersuchungsergebnissen beträchtlich. Durch mehrfache Wiederholung der Ansätze wurde festgestellt, daß das unterschiedliche Koloniebild von der Zubereitung des Nährbodens, insbesondere von der Erhitzungstemperatur und -dauer weitgehend abhängt. Das ist offensichtlich auf die thermische Labilität des TTC zurückzuführen. Entgegen der vom Hersteller empfohlenen 30-minütigen Erhitzung im Dampftopf empfiehlt sich eine Erhitzungsdauer von nur 20 Minuten. Zum vollständigen Auflösen der Komponente wird auf einer durch Asbestdrahtgitter abgedeckten Flamme unter häufigem Schütteln bis zum Siedepunkt erhitzt, dann sofort abgestellt und zur Abkühlung auf 60°C stehen gelassen. Nachdem der pH-Wert auf 7,2 eingestellt wird, werden die Platten gegossen. Bei der Einhaltung dieser Zubereitungsweise können die Fäkalstreptokokken meistens als dunkelrote Kolonien von 1 - 3 mm Durchmesser mit Metallglanz ermittelt werden; jedoch kann die Ausbeute auch noch von der Bebrütungs-

temperatur abhängen. Burman und Evans (1978) empfehlen, das TTC als eine 1-%ige Lösung erst der vorher autoklavierten SB-Agar-Basis zuzugeben.

Die mit der Kultivierung von Fäkalstreptokokken verbundenen Schwierigkeiten weisen eindeutig auf die Notwendigkeit einer weiteren Differenzierung der verdächtigen Kolonien hin. Diese soll auf den charakteristischen physiologischen und biochemischen Aktivitäten von Fäkalstreptokokken aufgebaut werden, welche unter anderem folgende Parameter einschließen: Wachstum bei 10°C und 45°C, bei pH 9,6, bei einer 6,5%-igen NaCl-Konzentration bzw. bei 40-%iger Gallekonzentration; Reduktion von Methylenblau, Hydrolyse von Äsculin, NH_3-Bildung von Arginin, Haemolyse, Überleben von 30 Minuten bei 60°C. Auf der Basis einiger dieser Kriterien wurde das nachstehende Differenzierungsverfahren entworfen (Abb. 2).

Parallel zu dem in der Abb. 2 dargestellten Verfahren wurde ein verkürztes niederländisches Differenzierungsverfahren angewendet. Dieses unterschied sich darin, daß beim negativen Katalasetest 0,5 ml einer einfachen Bouillon-Kultur in mit 6,5 % NaCl angereicherte Hirn-Herz-Bouillon bzw. in einfache Hirn-Herz-Bouillon überimpft wurde. Die Inkubation des zuerst genannten Mediums betrug 48 Std. bei 37°C und des zuletzt genannten 48 Std. bei 42°C. Es wurden insgesamt 368 Einzeluntersuchungen jeweils nach dem deutschen und nach dem niederländischen Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Wie aus den Werten der Tabelle 2 ersichtlich, lieferte das niederländische Verfahren in 78,3 % der Fälle höhere Zahlen von Fäkalstreptokokken als das deutsche. In einigen Einzelfällen (Havelwasser vom 9.10., Teltowkanalwasser vom 13.11.) belief sich der Unterschied auf 35 %, in einem Fall (Regenwasser) betrug er 100 %. Die Ursache ist darin zu sehen, daß das deutsche Verfahren wegen seiner strengeren Maßstäbe von kaum anderen Keimen als Fäkalstreptokokken passiert werden kann. Obwohl der für die beiden Differenzierungsverfahren gemeinsame Katalasetest eine wichtige "Sperre" darstellt, kann sie dennoch von einigen Keimen (z.B. einigen Pseudomonas sp.) überwunden werden. Solche Keime können im deutschen Verfahren durch die zwischengeschaltete Litsky-Bouillon und die höhere Zahl von weiteren Differenzierungsmedien ausgeschaltet werden. Die Werte der Tabelle 2 be-

weisen darüber hinaus, daß die Koloniebildung auf dem SB-Agar bei weitem nicht eine zuverlässige Anzeige von Fäkalstreptokokken in Wasserproben sein muß. Eine Weiterdifferenzierung der Kolonien ist daher unentbehrlich.

Ein entsprechendes Differenzierungsverfahren sollte nach Möglichkeit so entwickelt sein, daß es die Präzision der deutschen Methode und die relativ einfache Durchführbarkeit des niederländischen Verfahrens auf einen gemeinsamen Nenner bringt.

Weitere Vergleichsuntersuchungen zum Nachweis von Fäkalstreptokokken

Die im vorderen Abschnitt erörterten Vergleichsuntersuchungen wurden durch die Einbeziehung eines Selektivnährragars nach Mossel et al. (1978) und Reuter (1978), sog. Kanamycin-Äsculin-Azid-Agar (KÄA) erweitert. Neben dem auch im SB-Agar enthaltenen Natriumazid soll die Begleitmikroflora auf diesem Nährmedium durch das Antibiotikum Kanamycin zusätzlich gehemmt werden. Das im KÄA-Agar ebenfalls enthaltene Glukosid, Äsculin, soll die heranwachsende Kultur darüber hinaus gleich auf die für Fäkalstreptokokken typische Eigenschaft hin prüfen, das Äsculin in Glukose und Äsculetin zu spalten, was in Anwesenheit eines Indikators (Ammoniumeisencitrat) von einer Schwärzung des Mediums begleitet wird. Typische Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt. Für die Weiterdifferenzierung der Kolonien wurde das deutsche Verfahren herangezogen. Es ergab, daß alle auf dem KÄA-Agar gewachsenen Kolonien bzw. 92 % der auf dem SB-Agar gezählten Kolonien von S. faecalis gebildet wurden. Der KÄA-Agar lieferte demnach etwas bessere Ergebnisse. Ein weiterer Vorteil von KÄA-Agar liegt in der sofortigen Anzeige der Äsculin-Spaltung und auch in seiner einfachen Zubereitung. Im Unterschied zum SB-Agar kann der KÄA-Agar bedenkenlos autoklaviert werden. Bei der Zubereitung des SB-Agars muß dagegen große Sorgfalt aufgebracht werden, da das typische Wachstum von Fäkalstreptokokken auf diesem Medium vom einwandfreien Zustand des thermisch emfpindlichen TTC stark abhängt.

In weiteren Untersuchungen wurde versucht, die Anwendung von SB- und KÄA-Agar zu kombinieren, um auf eine möglichst einfache Art die Vorteile beider Selektivnährböden zu verbinden und eine erhärtete Aussage über das

Vorkommen oder Nichtvorkommen von Fäkalstreptokokken zu erhalten, ohne auf die weiterführende biochemische Differenzierung zurückgreifen zu müssen. Oberflächenwasser von drei unterschiedlichen Entnahmestellen am Teltowkanal in Berlin (T 1 - T 3) sowie Reinkulturen von Fäkalstreptokokken wurden in die Versuche genommen. Die Proben wurden jeweils filtriert und die Filter auf dem SB-Agar inkubiert. In Anlehnung an die britischen Empfehlungen (Barrow 1977) erfolgte zunächst eine 4-stündige Inkubation bei 37°C und anschließend eine 44-stündige bei 45°C. Nach Auszählung wurden von mehreren Kolonien Gram-Präparate angefertigt. Die bewachsenen Filter wurden dann auf vorher kurz getrocknete KÄA-Agarplatten verbracht. Die bewachsene Seite lag unten und wurde auf die KÄA-Agarplatte leicht angedrückt. Die Platte wurde bei 45°C belassen. Nach etwa 5 Minuten begann die Schwarzfärbung der Kolonien bzw. des KÄA-Agars und war bis spätestens nach 60 Minuten (bei sehr kleinen Kolonien) abgeschlossen. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Werte der Tab. 4 fassen folgende für die Fäkalstreptokokken charakteristischen Merkmale zusammen: Wachstum bei 45°C, Koloniebildung auf dem SB-Agar unter TTC-Reduktion, Äsculin-Spaltung. Sie zeigen eine 100- %ige Nachweisrate von Fäkalstreptokokkenstämmen bereits auf dem SB-Agar, jedoch auch, daß die Koloniebildung von den natürlichen Wasserproben mit einem Fehler behaftet wurde, der je nach dem untersuchten Wasservolumen zwischen 2,8 bis 23,5 % lag. Dabei ergab die mikroskopische Untersuchung selbst bei einer Fehlanzeige durch den SB-Agar das Vorhandensein von grampositiven Kokken. Bei einer weiteren Untersuchung erwiesen sich allerdings diese "falschen Fäkalstreptokokken" auch als katalasenegativ. Die Schlußfolgerung dieser Untersuchung ist, daß die Koloniebildung von grampositiven Kokken auf SB-Agar keinen sicheren Nachweis von Fäkalstreptokokken bietet, daß man aber solch einem Nachweis durch eine Nachschaltung von KÄA-Agar bei einem minimalen Arbeits-, Material- und Zeitaufwand viel näher kommen kann.

Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen zum Nachweis von Fäkalstreptokokken unter der Anwendung von Oberflächenwasserproben und Reinkulturen von Enterokokken und anderen Mikroorganismen mit dem Ziel durchgeführt, die vorhandenen

(EG-)Methoden zu testen bzw. nach neuen zu suchen. Die Ergebnisse zeigten, daß die vorhandenen Methoden nur zuverlässige Aussagen liefern, wenn eine Weiterdifferenzierung der verdächtigen Bakterien erfolgt. Bei einem gegenseitigen Vergleich erwies sich der Kanamycin--Äsculin-Azid-Agar in der Zubereitung vorteilhafter und lieferte auch etwas bessere Ergebnisse als der Slanetz-Bartley-Agar. Eine nachgeschaltete Inkubation der Membranfilter auf dem Kanamycin-Äsculin-Azid-Agar, welche vorher für 48 Std. auf dem Slanetz-Bartley-Agar bebrütet wurden, brachte eine einfache und schnelle Erhärtung des Fäkalstreptokokkennachweises in Wasserproben.

*) Die Untersuchungen wurden von Frau Prof. Dr. G. Müller konzipiert. Diese Veröffentlichung ist ihrem Andenken gewidmet.

Danksagung

Der Autor dankt Frau L. Zander für die sehr sorgfältige technische Assistenz. Dem Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit wird für die Bereitstellung von Finanzmitteln gedankt.

Literatur

1. Barrow, G.I.: Bacterial Indicators and Standards of Water Quality in Britain. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with Water, ASTM STP 635, A.W. Hodley and B.J. Dutka (Eds.), Am. Soc. for Testing and Materials Philadelphia, 1977, pp. 289-336

2. Bordner, R., Winter, J. (Eds.): Microbiological Methods for Monitoring the Environment. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1978, pp. 135-153

3. Burman, N.P.: Some Observation an Coli-Aerogenes Bacteria and Streptococci in Water. J. Appl. Bacteriol. 24 (1961) 368-376

4. Burman, N.P.. Evans, A.W.: Streptococci in Water. In: Streptococci, F.A. Skinner and L.B. Quesnel (Eds.), Symp. Ser. 7, Soc. for Appl. Bacteriol., Academic Press, London etc., 1978, p. 393

5. Burman, N.P., Stevens, J.K., Evans, A.W.: Streptococci as Indicators in Water Supplies. In: Streptococci, F.A. Skinner and L.B. Quesnel (Eds.), Symp. Ser. 7, Soc. for Appl. Bacteriol., Academic Press, London etc., 1978, pp. 335-347

6. Clausen, E.M., Green, B.L., Litsky, W.: Fecal Streptococci: Indicators of Pollution. In: Bacterial Indicators/Health Hazards Associated with Water, ASTM STP 635, A.W. Hodley and B.J. Dutka (Eds.), Am. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1977, pp. 247-264

7. Geldreich, E.E.: Sanitary Significance of Fecal Coliforms in the Environment. Zit. nach Burman et al. 1978

8. Litsky, W., Mallmann, W.L., Fifield, C.W.: A New Medium for the Detection of Enterococci in Water. A.J. Publ. Health 43 (1953) 873-879

9. Mossel, D.A.A., Bijker, P.G.H., Eeldering, J.: Streptokokken der Lancefield-Gruppe D in Lebensmitteln und Trinkwasser - ihre Bedeutung, Erfassung und Bekämpfung. Arch. f. Lebensmittelhyg. 29 (1978) 121-127

10. Müller, G.: Der Enterokokkennachweis bei bakteriologischen Wasseruntersuchungen. Zbl. Bakt. I. Abt. Orig. 182 (1961) 318-323

11. Reuter, G.: Selektive Kultivierung von "Enterokokken" aus Lebensmitteln tierischer Herkunft. Arch. f. Lebensmittelhyg. 29 (1978) 128-131

12. Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. In: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. L 229 vom 30.8.1980, S. 11-29

13. Shuval, H.I., Vasl, R., Katzenelson, E., Fattel, B.: Survival of Enteroviruses and Bacterial Indicator Organisms in the Sea. Int. Symp. Viruses and Waste Water Treatment, Guildford, U.K. Sept. 1980, Abstract

14. Slanetz, L.W., Bartley, C.H.: Numbers of Enterococci in Water, Sewage and Feces. Determined by the Membrane Filter Technique in an Improved Medium. J. Bact. 74 (1957) 591-595

Tab.: 1: Wachstum verschiedener Mikroorganismen in der Nährlösung nach Litsky mit oder ohne Vorinkubation in einer einfachen Nährbouillon

Mikroorganismen	Wachstum *)		
	in einfacher Nährbouillon	in Litsky-N. nach Vorinkub.	in Litsky-direkt
Micrococcus luteus	+	-	-
Sporosarcina urea	+	+-	+-
Arthrobacter oxydans	+	-	-
Azotobacter vinelandii	+	-	-
Streptomyces griseus	-	-	-
Saccharomyces cerevisiae	+	-	-
Pseudomonas fluorescens	+	-	-
Pseudomonas aeruginosa	++	++	+-
Salmonella panama	++	+	+-
Escherichia coli	++	+	+
Staphylococcus aureus	++	++	++
Enterobacter aerogenes	++	+	+
Streptococcus faecalis	+	+++	+++
S. faecalis spp. faecalis	+	+++	+++
S. faecalis spp. zymogenes	+	+++	+++
S. faecalis spp. liquefaciens	+	+++	+++

*) Wachstum: kein (-); sehr schwach (+-); schwach (+); stark (++); sehr stark (+++)

Tab. 2: Nachweis von Fäkalstreptokokken in verschiedenen Wasserproben

Probenahme		Koloniezahl/ml auf Slanetz-Bartley-Agar	Streptococcus faecalis in %	
Datum (1980)	Ort		deutsches Verfahren	niederländ. Verfahren
9.1.	Klärw.Marienfelde	3	66,6	100,0
5.2.	Klärw.Ruhleben	30	35,0	41,0
	- " -	17	59,0	47,0
20.3.	Klärw.Marienfelde	23	27,0	n.f. *)
	- " -	26	38,0	-
19.4.	- " -	14	28,0	57,0
12.6.	Teltowkanal	25	16,0	28,0
	Spree	20	0	0
3.7.	Teltowkanal	17	94,0	100,0
	Spree	0		
10.7.	Teltowkanal	17	86,0	86,0
16.7.	Karolinenhöhe	12	42,0	67,0
17.7.	Spree	12	8,0	8,0
	Teltowkanal	14	92,0	100,0
	- " -	14	92,0	100,0
	Spree	12	8,0	8,0
	- " -	12	8,0	8,0
29.10.	Havel	29	38,0	83,0
	- " -	8	62,0	100,0
	- " -	4	0	25,0
6.11.	Regenwasser	3	0	100,0
13.11.	Teltowkanal	18	55	100,0

*) nicht festgestellt

Tab. 3: Vergleichsuntersuchungen zur Differenzierung von Fäkalstreptokokken aus einer Oberflächenwasserprobe (Teltowkanal) auf Slanetz-Bartley- und Kanamycin-Äsculin-Azid-Agar (Mittelwerte von drei Untersuchungen)

Slanetz-Bartley-Agar (42° C)			
Kolonie-zahl/ml insg.	Kolonie-zahl mit hell.Rand	Kolonie-zahl ohne hell.Rand	Differenziert als *S. faecalis* (%)
27	12	15	92

Kanamycin-Äsculin-Azid-Agar (42° C)				
Kolonie-zahl insges.	Kolonie-zahl mit schw. Mitte	Kolonie-zahl ohne schw. Mitte	Kolonie mit Schwär-zung im Agar	Diffenren-ziert als *S.faecalis* (%)
21	6	15	21	100

Tab. 4: Einige Beispiele zum Nachweis von Fäkalstreptokokken unter einer kombinierten Anwendung von Slanetz-Bartley (SB)- und Kanamycin-Äsculin-Azid (KÄA)-Agar

Probe	Koloniezahl auf SB-Agar bei Volumen oder Verdünnungsstufe			Davon Kolonieschwärzung auf KÄA-Agar					
	10 ml	5 ml	2 ml	10 ml		5 ml		2 ml	
				pos.	neg.	pos.	neg.	pos.	neg.
T 1	64	36	15	60	4	35	1	13	2
T 2	88	35	15	84	4	32	3	13	2
T 3	42	21	13	40	2	17	4	13	0
Stamm	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-5}		10^{-6}		10^{-7}	
S. faecalis	20	3	0	20	0	3	0	0	0
S. faecalis var. zymogens	18	1	0	18	0	1	0	0	0
S. faecalis var. liquefaciens	31	3	0	31	0	3	0	0	0

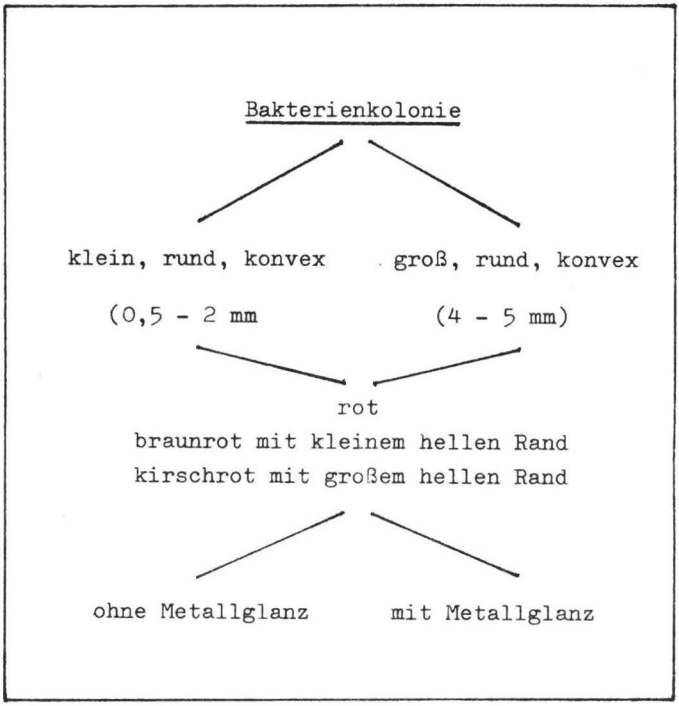


Abb. 1: Morphologie der Bakterienkolonien auf Slanetz-Bartley-Agar

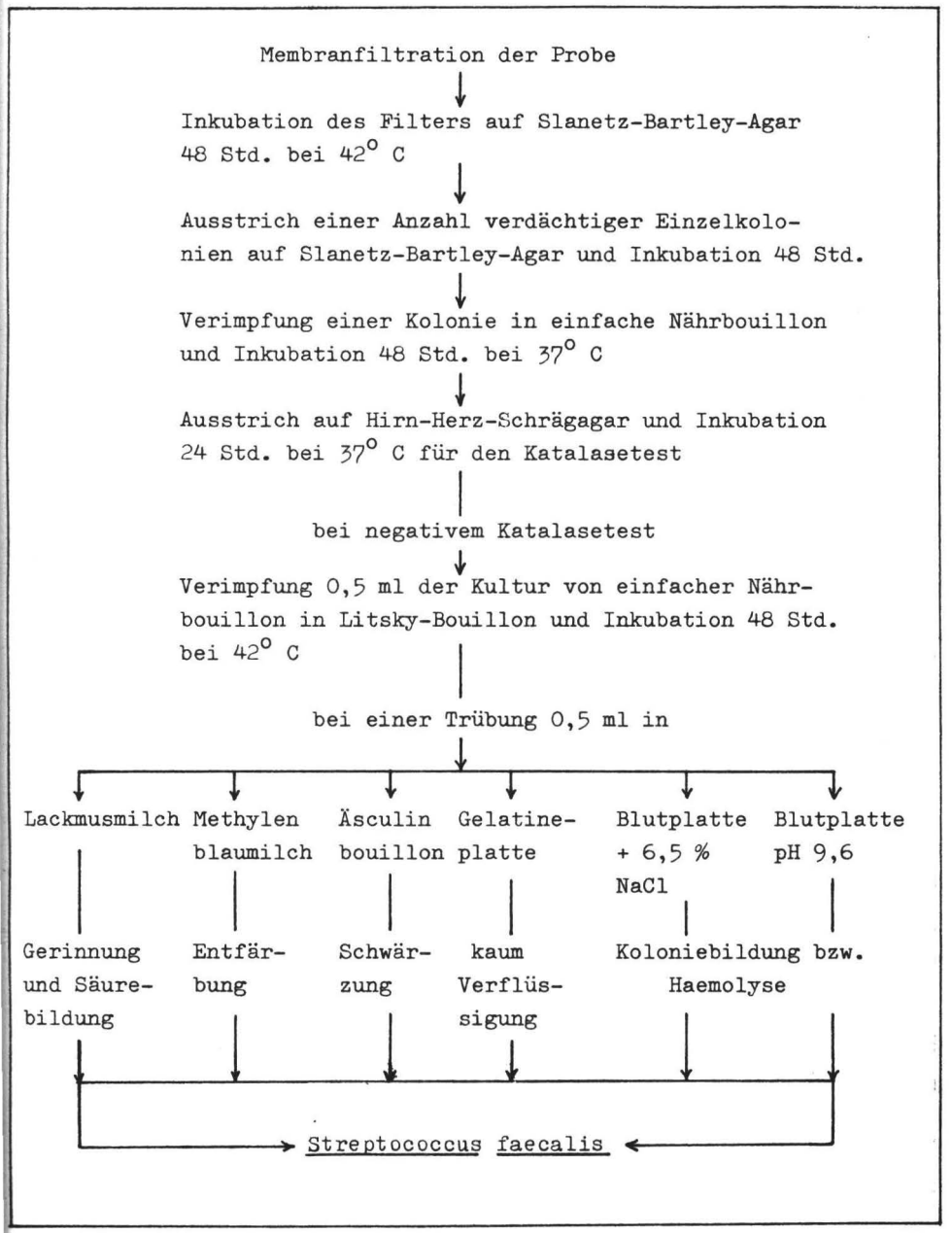


Abb. 2: Differenzierungsverfahren für Fäkalstreptokokken

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Mikrobiologische Beschaffenheit des Duschwassers in einem Hallenschwimmbad

W. Bartocha, Z. Filip und K. Seidel

Einleitung

Das Schwimmbeckenwasser wird vom Badegast je nach dem Grad der vorherigen Körperreinigung durch organische und anorganische Verunreinigungen sowie durch Mikroorganismen belastet. Zwangsläufig können dadurch, je nach dem Gesundheitszustand der Badegäste, neben den apathogenen Keimen auch Krankheitserreger in das Schwimmbeckenwasser gelangen. Die von dem Badegast abgegebenen Mikroorganismen können dabei von der gesamten Hautoberfläche, dem Schleimhautbereich (Mund, Nasen-Rachenraum, Augen, Vagina), Anus und Urethra stammen.

Unsere Fragestellung bestand darin, wieviel und welche Keime bei einem Duschvorgang von der Körperoberfläche einer großen Gruppe von Personen abgespült werden.

Versuchsdurchführung und Methodik

Bei zwei verschiedenen Untersuchungen wurden einmal 47 und zum anderen Mal 90 männliche Personen im Alter von 17 - 20 Jahren in den Versuch einbezogen. Im Duschraum eines Berliner Schwimmbades wurden sechs Duschen vor Versuchsbeginn auf einen Volumenstrom von 10 l pro Minute eingestellt. Die Wassertemperatur betrug 35 - 37°C. Die Versuchspersonen waren ohne Bekleidung unter der Dusche und bürsteten sich alle Körperteile - mit Ausnahme des Kopfes - mit einer sterilen Stielbürste von oben nach unten. Das Duschwasser wurde in Platikwannen aufgefangen. Nach einer Duschdauer

von 2 Minuten betrug das aufgefangene Duschwasservolumen 16,6 - 17,7 l pro Person. Aus jeder Wanne wurden 1 - 2 l Duschwasser gesammelt. Die meiste Wassermenge aus dem zweiten Duschvorgang wurde in Plastiktonnen gesammelt und stand für weitere Versuche zur Verfügung (Bartocha et al.1981). Aus den sonstigen Sammelbehältern wurden nach vorheriger Durchmischung 6 x 1 l Proben bzw. 3 x 1 l Proben entnommen und am gleichen Tag mikrobiologisch untersucht. Bei jedem Ansatz wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt, so daß sich die Mittelwerte in der Tabelle 1 aus 18 bzw. 9 Einzelwerten zusammensetzen.

Neben der Bestimmung der Koloniezahl bei 22°C und 37°C wurde das Duschwasser auf das Vorhandensein von Escherichia coli und coliformen Bakterien, Fäkalstreptokokken, sulfitreduzierenden sporenbildenden Anaerobiern (SSA), Pseudomonas aeruginosa, Mikrokokken, Staphylococcus aureus sowie auf Hefen und andere Pilze hin untersucht.

Die Koloniezahl, der Nachweis von E. coli und coliforme Keime, Ps. aeruginosa und den SSA erfolgte gemäß den Deutschen Einheitsverfahren nach den Abschnitten K 5 und K 6 (1975) bzw. den Entwürfen von K 7 und K 8 (1978).

Zur selektiven Erfassung von S. aureus und den Mikrokokken wurden Verdünnungsreihen angelegt und die Membranfiltration angewendet. Die Membranfilter wurden auf Staphylococcus Agar No. 110 (Oxoid) gelegt und 48 Std. bei 37°C bebrütet. Von den verdächtigen Kolonien wurden Grampräparate und Subkulturen auf Blutagarplatten angelegt. Bei positiver Gramfärbung und positivem Katalasetest wurde der Plasmakoagulase-Test mit Kaninchenblutplasma durchgeführt. Bei positiver Koagulaseprobe nach 2 Stunden wurde auf S. aureus geschlossen. Eine taxonomische Differenzierung aller Kolonien auf dem Staphylococcus Agar No. 110 wurde jedoch nicht durchgeführt. Sie sind hier daher unter dem Sammelbegriff "Mikrokokken" zusammengefaßt.

Für die Bestimmung der Fäkalstreptokokken bzw. Streptococcus faecalis wurde die Membranfiltration angewendet. Die Membranfilter wurden auf Slanetz-Bartley-Medium (Oxoid) angelegt und 48 Std. bei 42°C bebrütet. Die verdächtigen Kolonien (rote Kolonien mit wässrigem Rand) wurden wiederum auf Slanetz-Bartley-Medium ausgestrichen, um Reinkulturen zu erhalten. Danach

wurden Subkulturen auf Hirn-Herz-Agar für den Katalase-Test angelegt und in Litsky-Bouillon überimpft (37°C, 48 Std.). Bei negativer Katalase und getrübter Litsky-Bouillon wurden diese Kolonien als Fäkalstreptokokken identifiziert.

Von Litsky-Bouillon wurden die Kulturen in einer "Bunten Reihe" auf weitere biochemische Eigenschaften untersucht. Waren die Lackmusmilch- und Methylenblaumilchröhrchen entfärbt und geronnen, die Aesculin-Bouillon nach Hinzufügen von Eisencitrat geschwärzt, der Gelatine-Agar nicht verflüssigt und auf den Blutagar-Platten mit 6,5 % NaCl bzw. mit einem pH-Wert von 9,6 kleine weißgraue Kolonien gewachsen, wurden diese Kolonien als S. faecalis diagnostiziert.

Die Koloniezahl der Hefen und anderer Pilze wurde mittels der Membranfiltration bestimmt. Die Anzüchtung erfolgte auf Sabouraud-Glucose-Agar (Merck) unter Zugabe von 100 mg Oxytetracylin pro 1000 ml Medium. Die Bebrütungstemperetur war 25°C. Die Koloniezahl der Hefen wurde nach 2 Tagen und die der anderen Pilze nach 5 Tagen abgelesen.

Von den Duschwasserproben wurden darüber hinaus Präparate angefertigt, die mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht wurden.

Ergebnisse

Die mikrobiologischen Untersuchungsergebnisse des Duschwassers sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Während im 1. Versuch die Koloniezahl bei 22°C sowie die Anzahl von E. coli, S. aureus, Hefen und anderen Pilzen in 100 ml Untersuchungswasser um eine Zehnerpotenz geringer waren als beim 2. Versuch, konnten bei der Koloniezahlbestimmung von 37°C und beim Nachweis von coliformen Bakterien, Mikrokokken, SSA und P. aeruginosa nur geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Aus beiden Versuchen lassen sich Mittelwerte für die Koloniezahl bei 22°C bzw. 37°C errechnen, die bei $7,7.10^3$ bzw. $2,5.10^4$ pro ml liegen. Außerdem wurden in 100 ml Duschwasser $5,8.10^3$ coliforme Bakterien, $1,7.10^3$ E. coli, $1,8.10^4$ Fäkalstreptokokken, $2,2.10^6$ Mikrokokken und $4,0.10^5$ S. aureus gefunden. S. faecalis als Spezies konnte nicht nachgewiesen werden und in 100 ml wurden nur 2

SSA gefunden. Für P. aeruginosa wurde ein Titer von 1 ermittelt. Hefen und andere Pilze wurden ebenfalls vom Körper abgespült. In 100 ml Duschwasser wurden $1{,}3.10^3$ bzw. $6{,}8.10^2$ Kolonien gezählt.

Einige der in den Duschwasserproben befindlichen Mikoorganismen sind auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich (Abb. 1 - 4). Als besonders charakteristisch ist zu bezeichnen, daß sich die Mikro-(Staphylo-)kokken häufig eingebettet in Hautabschürfungen bzw. unter einer Schicht von organischem Detritus befanden.

Aus den ermittelten mikrobiologischen Ergebnissen läßt sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine durchschnittliche Abgabe von Mikroorganismen pro Person in 20 l Duschwasser berechnen. Hieraus ergibt sich für die Koloniezahl bei 22°C und 37°C eine Größenordnung von 10^8 Kolonien. Die Bakterien, die über den Magen-Darmtrakt ausgeschieden werden, liegen in Zahlen von 10^5 (E. coli), 10^6 (coliforme Bakterien und Fäkalstreptokokken) bzw. 10^2 (SSA) koloniebildenden Einheiten vor. Von der Hautoberfläche wurden 10^8 Mikrokokken und 10^7 S. aureus koloniebildende Einheiten abgespült. Hefen und anderen Pilze liegen in einer Anzahl von 10^5 vor. Aus der Titer- Bestimmung von P. aeruginosa läßt sich eine Koloniezahl von etwa 10^5 pro Person und 20 l Duschwasser berechnen.

Diskussion

Die Hautoberfläche des Menschen ist mit verschiedenen Mikroorganismen behaftet. Die Menge der Mikroorganismen hängt wesentlich von der persönlichen Körperhygiene jedes einzelnen ab. Reploh (1953) führte quantitative Untersuchungen mit verschiedenen Versuchspersonen durch. Nach einer Badedauer von 5 Minuten in einer 150 l fassenden Wanne wurden ohne Verwendung von Seifen ca. 4000 Keime/ml abgeschwemmt, was einem Keimgehalt von $6{,}5.10^8$ Keimen pro Person entspricht. Auch Steuer (1971) konnte nach einem 10-minütigen Duschvorgang Keimzahlen zwischen 1×10^8 und 3×10^9 und $1 - 10 \times 10^6$ E. coli im Duschwasser nachweisen. Die Zahl der abgewaschenen Keime war von der Duschzeit abhängig. Nach der 2. und 7. Minute wurde ein rascher Anstieg festgestellt. Angaben über das Duschwasservolumen wurden nicht mitgeteilt. Nach unserem 2-minütigen Duschvorgang mit 20 l Dusch-

wasser wurden bei jeder von insgesamt 137 Versuchspersonen Koloniezahlen von $1,5.10^8$ bei 22°C bzw. $3,4.10^8$ bei 37°C sowie E. coli und coliforme Bakterien in einer Größenordnung von $3,4.10^5$ bzw. $1,2.10^6$ abgegeben. Andere Fäkalindikatoren wie Fäkalstreptokokken und SSA ließen sich ebenfalls nachweisen, SSA allerdings nur in einer geringen Anzahl von 4.10^2 Kolonien. Nach Carlson (1966) sind ca. 20 - 50 % der Bevölkerung mit pathogenen Staphylokokken potentiell behaftet. So werden auch diese Krankheitserreger an das Badewasser abgegeben. Wie unsere Versuche zeigten, lag die Anzahl von S. aureus und die der Mikrokokken über denen von E. coli, coliformen Bakterien und Fäkalstreptokokken, d.h. die Mikroorganismen von der Hautoberfläche waren um etwa 2 - 3 Zehnerpotenzen höher im Duschwasser vertreten als die des Magen-Darmtraktes. Daraus resultiert, daß im Schwimmbeckenwasser häufiger mit ihrem Nachweis gegenüber den Fäkalkeimen gerechnet werden muß.

Neben S. aureus wurde auch P. aeruginosa, ein weiterer Krankheitserreger, im Duschwasser nachgewiesen. Dieser Keim, der sich im Filter der Badewasseraufbereitungsanlage ansiedelt und vermehrt, wurde häufig im Filterrückspülwasser gefunden (Botzenhart et al. 1972, 1974 und Jentsch et al. 1980). Dadurch könnte bei ungenügender Badewasseraufbereitung noch zusätzlich die hygienisch bakteriologische Beschaffenheit des Schwimmbeckenwassers beinträchtigt werden. Nach Carlson (1966) nimmt die Anzahl der Mikroorganismen, die im Schwimmbad nach einer Verweildauer von 20 - 30 Minuten abgespült werden, nicht ab. Die Zahl der Mikroorganismen dürfte sogar noch steigen, denn aus der Mundhöhle und dem Nasen-Rachenraum werden ebenfalls noch Keime herausgespült. So können z.B. in 1 ml Speichel bis zu 4,0 x 10^8 Keime enthalten sein (Ritzerfeld, 1961). Geht man davon aus, daß sich ein großer Teil der Badegäste vor dem Schwimmen nicht ordnungsgemäß duscht und unter der Voraussetzung, daß jedem Badegast 2 m^3 Badewasser zur Verfügung steht und die eingebrachten Mikroorganismen sich gleichmäßig verteilen, würde anhand unserer Versuche das Schwimmbadewasser ständig folgende Mikroorganismen aufnehmen: $6,5.10^1$ (bei 22°C) bzw. $1,7.10^2$ (bei 37°C) koloniebildender Einheiten pro ml und ca.$1,7.10^1$ E. coli, $6,0.10^1$ coliforme Bakterien, $1,8.10^2$ Fäkalstreptokokken, $2,2.10^4$ Mikrokokken, $4,0.10^3$ S. aureus, mindestens 1 Keim P. aeruginosa und jeweils ca. $1,0.10^1$ Hefen und andere Pilze pro 100 ml. Um eine Anreicherung von Mikroorganismen durch

den Eintrag der Badegäste ins Schwimmbeckenwasser zu verhindern, muß es u.a. auch aus diesem Grund ständig aufbereitet und desinfiziert werden. Nur dadurch ist es möglich, ein Beckenwasser von einwandfreier bakteriologischer Beschaffenheit zu bekommen.

Zusammenfassung

In einer Untersuchung, in die 137 Versuchspersonen einbezogen waren, wurde die mikrobiologische Beschaffenheit des Duschwassers untersucht, um der Kenntnis einer durch den Badegast potentiell verursachten mikrobiellen Schwimmbadewasserverunreinigung näherzukommen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß ein Badegast bei einem ihm zur Verfügung stehenden Schwimmbadewasservolumen von ca. 2 m^3 folgende Zahlen von Mikroorganismen abgibt: allgemeine koloniebildende Einheiten $6{,}5.10^1$/ml (bei 22°C Kultivierungstemperatur) bzw. $1{,}7.10^2$/ml (bei 37°C), E. coli $1{,}7.10^1$/100 ml, coliforme Bakterien $6{,}0.10^1$/100 ml, Fäkalstreptokokken $1{,}8.10^2$/100 ml, Mikrokokken $2{,}2.10^4$/100 ml, S. aureus $4{,}0.10^3$/loo ml, Hefen und andere Pilze $1{,}0.10^1$/100 ml sowie 1 Keim P. aeruginosa pro 100 ml.

Danksagung

Diese Untersuchung wurde von Herrn Prof. Dr. med. K. Aurand, Leiter des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, angeregt. Die Autoren danken ihm für sehr wertvolle Diskussionen.

Literatur

1. Bartocha, W., Filip, Z., Schädlich, Vera und Pacik, D.: Untersuchungen über differenzierte Aufbereitung eines stark verunreinigten Schwimmbeckenwassers. Forum Städtehyg. (im Druck)

2. Botzenhart, K., Thofern, E. und Hünefeld, U.: Krankheitserreger im Wasser von Schwimmbädern - mit besonderer Berücksichtigung von Pseudomonas aeruginosa. Med. Mschr. 26 (1972) 364-368

3. Botzenhart, K., Thofern, E. und Külpmann, W.R.: Schwimmbadfilter und bakteriologische Qualität des Badewassers. Öff. Gesundh.-Wes. 36 (1974) 326-331

4. Carlson, S.: Zur Hygiene der Freibadegewässer und öffentlichen Schwimmbäder. Bundesgesundheitsblatt 9 (1966) 169-173

5. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung. 7. Lieferung, 1975, Verlag Chemie, Weinheim Bergstraße

6. Jentsch, F., Böhlck, I. und Sonntag, H.-G.: Zum Vorkommen von Staphylokokken und Pseudomonaden in Schwimmbeckenwasser. Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 170 (1980) 469-478

7. Reploh, H.: Hygiene des Badewesens. Arch. Badewes. 6 (1953) 203-206

8. Ritzerfeld, W. und Kienitz, M.: Die Bakterienflora des gesunden Menschen, in Handbuch d. Med. Mikrobiologie (1961), Hrsg. Reploh, H. und H.J. Otte, Gustav Fischer Verlag (zit.: Carlson, 1966)

9. Steuer, W.: Hygienische Forderungen in Badeanstalten und Kurmittelhäusern. Öff. Gesundh.-Wes. 33 (1971) 575-583

Tabelle 1

Mikrobiologische Beschaffenheit des Duschwassers von 137 Personen im Alter von 17 - 20 Jahren

	1	2	3	4
Mikrobiolog. Parameter	I. Versuch n=47 Pers.	II. Versuch n=90 Pers.	Mittelwert aus Versuch I u. II n=137 Personen	Durchschn.Abgabe v.Mikroorganismen pro Person in 20 l Duschwasser
Koloniezahl/ml (Agar 22 °C)	$2,4.10^3$	$1,3.10^4$	$7,7.10^3$	$1,5.10^8$
Koloniezahl/ml (Agar 37 °C)	$1,9.10^4$	$3,1.10^4$	$2,5.10^4$	$5,0.10^8$
Koloniezahl/ml (Gelatine)	$4,6.10^3$	$1,5.10^4$	$9,8.10^3$	$2,0.10^8$
Coliforme Bakt. in 100 ml	$7,5.10^3$	$4,1.10^3$	$5,8.10^3$	$1,2.10^6$
E. coli in 100 ml	$1,8.10^2$	$3,2.10^3$	$1,7.10^3$	$3,4.10^5$
Fäkalstreptokokken in 100 ml	$1,9.10^4$	$1,7.10^4$	$1,8.10^4$	$3,6.10^6$
Mikrokokken in 100 ml	$1,4.10^6$	$2,9.10^6$	$2,2.10^6$	$4,4.10^8$
S. aureus in 100 ml	$7,0.10^4$	$7,3.10^5$	$4,0.10^5$	$8,0.10^7$
P. aeruginosa (Titer) (1-3)	10^0	10^0	10^0	ca. 10^5
SSA in 100 ml	1.10^0	3.10^0	2.10^0	$4,0.10^2$
Hefen in 100 ml	$3,5.10^2$	$2,3.10^3$	$1,3.10^3$	$2,6.10^5$
Pilze in 100 ml	$5,4.10^1$	$1,3.10^3$	$6,8.10^2$	$1,4.10^5$

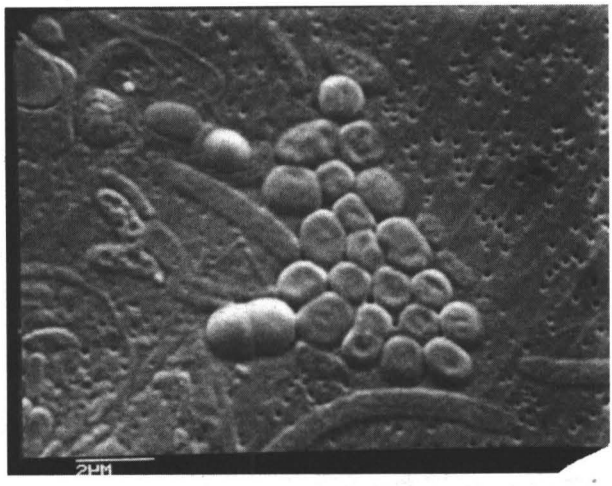


Abb. 1: Mikro- und Diplokokken sowie begeißelte stäbchenförmige Bakterien vom Duschwasser

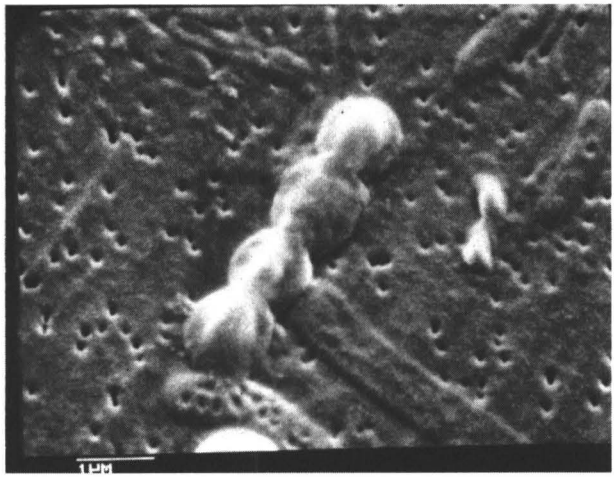


Abb. 2: Streptokokken vom Duschwasser

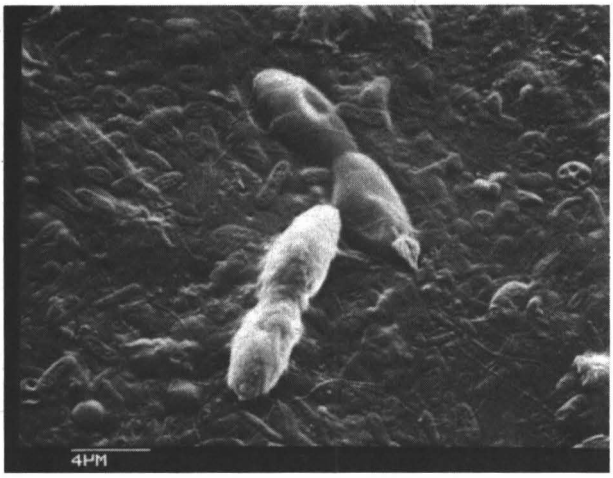


Abb. 3: Hefen auf dem Hintergrund einer gemischten Mikroflora vom Duschwasser

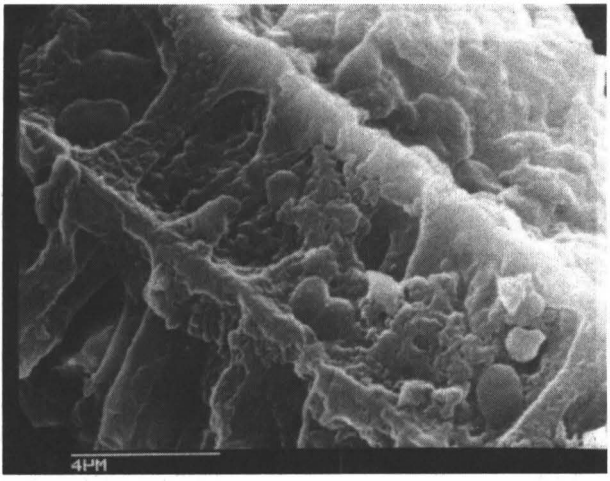


Abb. 4: Kokkoide Bakterien vom Duschwasser eingebettet in Hautabschilferungen

Beurteilung der Sanierung hypertropher stehender Gewässer

G. Klein

Eine Abhandlung mit einem derart allgemein und umfassend formulierten Titel bedarf einer einführenden Abgrenzung des Inhaltes und der Begriffe, um die er sich bewegt.

Stehende Gewässer müssen insofern einigermaßen scharf als solche abgegrenzt werden, als in der Natur wie auch infolge wasserbaulicher Maßnahmen alle Übergänge zwischen fließenden und stehenden Gewässern vorkommen, und sich von daher eine natürliche Definition nicht anbietet. Wichtigstes Unterscheidungsmerkmal der stehenden von den fließenden Gewässern (besonders auch im Hinblick auf die Auswirkungen auf die Wasserqualität) ist die turbulenzerzeugende und für den Transport von partikulären Wasserinhaltsstoffen verantwortliche Strömung. Während in fließenden Gewässern alle chemischen und physikalischen Eigenschaften von der Fließbewegung beeinflußt wenn nicht gar bestimmt werden, sollte in einem stehenden Gewässer die Fließbewegung des Wassers nicht zum bestimmenden Faktor werden. Bei Talsperren und Flußstauen wird dieser Einfluß erst oberhalb einer bestimmten Relation des Sperrenvolumens zur durchfließenden Wassermenge in eine vernachlässigbare Größenordnung gelangen; jedoch wird im Bereich der Hauptzuflüsse sowohl bei Talsperren als auch bei natürlichen Seen immer eine deutliche Beeinflussung durch deren Eintritt zu verzeichnen sein. (Man denke nur an die Auswirkungen des Oberrheins bei seinem Eintritt in den Bodensee). Diese Auswirkungen betreffen aber nur die Qualitätsveränderungen im Einström- und Durchmischungsbereich, wogegen in echt fließenden Gewässern Turbulenz und Schlammtrübe zu regulierenden Faktoren für die biologische Aktiviät, vor allem für die Primärproduktion werden. Die folgenden Ausführungen sollen also - wie unpräzise diese Definition auch sein mag - beschränkt werden auf die Gewässer, deren Produktivität nicht durch den Fließvorgang des Wasserkörpers bestimmt wird.

Als Eigenschaft des hier zu behandelnden Gewässer das Adjektiv HYPERTROPH zu benutzten erfordert ebenfalls eine Definition, und zwar besonders aus dem Grunde, daß in der limnologischen Fachsprache dieser Terminus nicht gebräuchlich ist. Er spiegelt eigentlich mehr eine subjektiv abwertende Betrachtung eines produktiven Gewässers wider. Die Endung "troph" zwingt zur Gegenüberstellung mit der klassischen Einteilung der Gewässerzustände nach ihrem Nährstoffhaushalt und ihrer Produktivität. So klar die Begriffe zu sein scheinen und so deutlich besonders die Grenzbelastung am Übergang zum eutrophen Zustand eines Gewässers von Vollenweider modellmäßig berechenbar gemacht wurde: wie auch bei der hydraulischen Definition von Gewässertypen macht hier das Auftreten aller Übergänge und extremer Einzelfälle eine eindeutige Klassifizierung schwer.

Die Abgrenzung gegen die eutrophen (reich an Nahrung) Seen sei hier so erfaßt: hypertroph sind Gewässer, die aufgrund einer hohen Nährstoffzufuhr im Zusammenwirken mit einem intensiven inneren Stoffkreislauf stets viel mehr Biomasse bilden und im Gewässerkreislauf erhalten, als durch ihre Abbaukapazität wieder mineralisiert werden kann. Die damit verbundene Akkumulierung von Nährstoffen und organischem Material führt zu Veränderungen der Wasserqualität des gesamten Gewässers und abgegrenzter Teilbereiche (z.B. Bodenzone im Litoral und Sublitoral) mit Auswirkungen, die eine beschleunigte Alterung des Gewässers, eine Einschränkung der Lebensbedingungen für viele Wasserlebewesen und eine eingeschränkte Nutzbarkeit zur Folge haben. Damit wäre also ein Zustand erreicht, der über das hinausgeht bzw. als Endstadium dessen anzusehen wäre, was OHLE mit dem Begriff der rasanten Seenalterung bzw. rasanten Eutrophierung bereits vor einigen Jahrzehnten aufgrund seiner Beobachtungen an holsteinischen Seen erfaßte. Hier können wir keine statische Zustandsdefinition eines Gewässers zu einem bestimmten Zeitpunkt ansetzen, sondern eine Kennzeichnung der Dynamik des Geschehens im komplexen System Gewässer, das sich mit einer relativ hohen Geschwindigkeit durch einigermaßen klar gekennzeichnete Stadien auf einer "Entwicklungsskala" hindurchbewegt.

Weiter oben wurde bereits der Begriff Nutzbarkeit verwendet, der uns überleitet zur Klärung des nächsten Teils der Überschrift, nämlich der Sanierung.

Die Sanierung hat stets eine bestimmte, meist sehr eng gefaßte Zielrichtung und ist in der Regel eingebettet in ein breiteres Programm von Vorstellungen über den Zustand von Umgebungsfaktoren des Menschen. Sie ist damit ausgerichtet auf eine den zur Zeit gültigen Maßstäben angemessene Gestaltung der Lebensbedingungen der jeweils tätigen bzw. vertretenen Gesellschaft.

Demnach soll mit der Sanierung erreicht werden, daß ein Gewässer in einen Zustand gebracht oder in einem solchen gehalten wird, der der betreffenden Gesellschaft von Nutzen ist oder sein wird. Von der Höhe des Nutzens im Verhältnis zu den notwendigen Aufwendungen hängt letzten Endes die Durchsetzbarkeit einer Gewässersanierungsmaßnahme ab.

Dazu sollte unter Berücksichtigung möglichst aller Aspekte der Zielsetzung und Durchführbarkeit eine Wertung der Erfolgsaussichten im Vorfeld der Maßnahme oder des eingetretenen Effektes nach deren Vollzug getroffen werden.
Dies setzt voraus:
- die Kenntnis über Nutzungsmöglichkeiten und -grenzen des Gewässers
- aus dieser Kenntnis heraus eine klare Fassung der Zielvorstellung von seiner Nutzung
- eine Betrachtung der möglicherweise verschiedenen und vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten im Hinblick auf deren Anteil an der Gesamtnutzung und deren Sensibilität für eine Sanierungsmaßnahme
- Eine Festlegung des Stellenwertes einer Sanierung gegenüber Ausweichmöglichkeiten
- eine genaue Übersicht über das verfügbare Instrumentarium zu Sanierung
- eine Analyse der für eine Sanierung sensiblen Punkte oder Bereiche des betreffenden Gewässers
- Möglichkeiten zur Dokumentation des Effektes.

Die Nutzung eines Gewässers wird von verschiedenen Faktoren gesteuert:
- vom Bedarf an bestimmten Nutzungen
- von der Erreichbarkeit für die Nutzer
- von den Anforderungen an das Gewässer im Verhältnis zu seinen Eigenschaften.

Als einfacher Fall ist ein Gewässer denkbar, daß seit langem in der Umgebung einer Lebensgemeinschaft von Menschen für unproblematische Nutzungen wie Baden und Fischen zur Verfügung steht. Unzählige Beispiele dieser Art finden oder fanden sich in der Nachbarschaft von Dörfern und Gemeinden als kleine Seen, Teiche oder Weiher, in denen die Dorfjugend badet, ein Pächter gelegentlich dem Fischfang nachgeht und einige Gäste aus der Stadt ihre Ferien bereichern. Wegen der unmittelbaren Nähe zur Wohnsiedlung sind sie problemlos zu erreichen. Beeinträchtigungen in der Nutzbarkeit gibt es im allgemeinen nur unter extremen Bedingungen wie trockenen Sommer oder langfristig infolge einer exogenen Verschmutzung, wie sie leider in letzter Zeit auch bei solchen Gewässern durch Überdüngung und vor allem unkontrollierte Abfallagerung immer häufiger wird.

Als das andere Extrem bieten sich die vielfältig genutzten Berliner Seen an:

Der Bedarf an Nutzungen verschiedener Art ist hier extrem hoch, da alle in einem dichtbesiedelten Ballungsraum denkbaren Nutzungsmöglichkeiten aus einem (bzw. mehreren) Gewässer(n) gleichzeitig erfüllt werden müssen:

- Trinkwassergewinnung (Rohwasserspeicher)
- Badegewässer
- Fischerei (Hobby- und Berufsfischerei)
- Erholung (Spazierengehen, Rudern, Segeln...)
- Boots- und Schiffahrtsweg
- Vorfluter für geklärte oder ungeklärte Niederschlags- und Abwässer.

In absteigender Reihenfolge haben die aufgeführten Nutzungen geringere Anforderungen an die Eigenschaften des Gewässers: während die Qualitätsanforderungen für die Trinkwassergewinnung ausgesprochen hoch sind und mitunter schon durch geringfügige Verunreinigungen nicht mehr erfüllt werden, genügt der Schiffahrt und der Abwassereinleitung das Vorhandensein einer genügend großen Menge Flüssigkeit, unabhängig von ihrer Zusammensetzung.

Aus den Anforderungen und dem Grad der Verunreinigung des Gewässers ergibt sich das Konzept für die Sanierungsmaßnahme. Dabei sind Untersuchungen über die Wege, den Verbleib und die langfristigen Auswirkungen der Verunreinigungen und daraus folgend die Kenntnis über die sensiblen Punkte

im betreffenden Gewässer eine unerlässliche Voraussetzung. (Sensible Punkte sind hier als die Orte des Gewässers zu verstehen, an denen eine Sanierungsmaßnahme mit der Aussicht auf Erfolg angewendet werden kann). Daraus ergibt sich sodann, welche Methode aus dem vielfältigen Instrumentarium der Sanierungspraxis anzuwenden ist bzw. sein wird.

Die anwendbaren Methoden umfassen relativ einfache mechanische Verfahren und ausgefeilte chemische Behandlungstechniken.

1. Ausbaggern empfiehlt sich nur für relativ kleine Gewässer, deren Belastung vor allem aus der Nährstoffrückführung aus den reichlich gebildeten anaeroben Sedimenten resultiert. Das größte Problem bereitet im allgemeinen die Deponie der ausgepumpten Schlammassen, die aufgrund ihres hohen Wassergehaltes zunächst sehr große Polderflächen beanspruchen, die dann sehr lange Zeit nicht nutzbar sind, bis sie weitgehend getrocknet sind.

2. Bei kleineren Gewässern, vor allem bei künstlichen Staugewässern mit einem Grundablaß gibt es die Möglichkeit des kurzfristigen Trockenlegens, wobei die Schlammoberfläche durch den Luftkontakt oxidiert wird, und außerdem mit dem Wasser eine große Menge Nährstoffe ausgetragen wird. Diese Methode verbietet sich bei Gewässern, die möglichst ununterbrochen der Nutzung zur Verfügung stehen sollen (z.B. ist bei der Behandlung des Schlachtensees ein vorübergehendes Trockenlegen nicht durchsetzbar, da Proteste aus der Bevölkerung zu erwarten sein werden). Bei diesem Verfahren wie auch den beiden im folgenden beschriebenen ist ein Vorfluter zur Aufnahme des abgeleiteten Wassers nötig, der nicht in bedenklichem Ausmaß durch die Einleitung beeinträchtigt wird.

3. Ebenfalls nur bei kleinen Gewässern ist die Möglichkeit gegeben, durch eine Spülung das belastete Wasser auszutragen. Voraussetzung ist ein fliessendes Gewässer mit genügend hohem Durchfluß. Bei Gewässern, deren Größe weit über die von Fischteichen hinausgeht, ist dies Verfahren im allgemeinen nicht anwendbar.

4. Bei größeren Seen und Talsperren wurde mit einigem Erfolg die Tiefenwasserableitung durchgeführt. Dabei kann sowohl kurzfristig durch stoßweises Ableiten eine besonders kritische Situation entschärft werden, wenn sich eine kontinuierliche Ableitung aus wassermengenwirtschaftlichen Gründen

verbietet, als auch durch ständiges Ableiten eine langfristige Akkumulation von Nährstoffen im See vermieden oder abgebaut werden. Bei Talsperren kann durch Betätigung des Grundablasses, bei Seen durch Einbringen einer Rohrleitung vom Hypolimnion zum Seeablauf (sofern vorhanden) das Hypolimnionwasser abgeführt werden.

Neben den vorgenannten Verfahren zur Ableitung des nährstoffreichen Tiefenwassers oder Sediments bieten sich als Methode zur langfristigen Qualitätsveränderung verschiedene Verfahren zur Beeinflussung des chemisch-physikalischen Milieus in dem betreffenden Gewässer an.

5. Fernhaltung von nährstoffreichen Zuflüssen ist in den Fällen möglich und sinnvoll, in denen der eutrophierende Nährstoffeintrag auf einen oder wenige Zuflüsse zurückzuführen ist, die nicht von grundlegender Bedeutung für die Wassermengensicherung sind. Dies ist oftmals der Fall bei Gewässern in einem überwiegend landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebiet, die mit den Abwässern eines größeren landwirtschaftlichen Betriebes durch einen relativ unbedeutenden Graben gewaltige Nährstoffmengen erhalten. Durch Kanalisierung solcher Bäche oder Gräben am See vorbei kann unter Umständen Schlimmes verhindert werden. Handelt es sich um mehrere Einleiter in dieser Größenordnung, kann durch den Bau einer Ringleitung deren Wasser zusammengefaßt abgeleitet oder gemeinsam geklärt werden.

6. Da als wichtige chemische Größe für den Nährstoffhaushalt im Tiefenwasser der Sauerstoffgehalt des Hypolimnions anzusehen ist, wurden verschiedene Verfahren entwickelt zur Anreicherung des ganzen Sees oder des Hypolimnions mit Sauerstoff.

Je nach den speziellen hydrographischen und beckenmorphologischen Bedingungen und dem Grad der Nährstoffanreicherung im Hypolimnion wird man sich für eine Teilbelüftung oder eine Vollbelüftung entscheiden. Eine einfache Vollbelüftung mit Hilfe einer Blasensäule empfiehlt sich bei Gewässern mit ausreichender Tiefe und relativ einfacher Morphologie, bei denen durch die Umwälzung eine verstärkte Lichtlimitierung der Algen eingestellt wird. Durch die Umwälzung verweilen die Algen nur relativ kurze Zeit in der euphotischen Zone und kommen dadurch nicht zu extrem hohen Produktionsraten. Auch in größflächigen geschichteten Gewässern läßt sich mit einer einfachen Blasenbelüftung eine Verbesserung der Situation erzielen, da

infolge der Dichteunterschiede an der Sprungschicht eine sehr weit horizontal ausgebreitete Zwischenschicht aus belüftetem Wasser entsteht, die leichter als das Hypolimnion und schwerer als das Epilimnion sich zwischen diese einschichtet. Kritisch kann eine Vollbelüftung dann werden, wenn durch die Blasensäule sehr nährstoffreiches Tiefenwasser ins Epilimnion und damit den Algen in der euphotischen Zone zur Verfügung gebracht wird. Besonders in Zeiten mit hohem Lichtangebot (Spätsommer) und hohen Temperaturen könnte dadurch eine kurzfristige Nährstofflimitierung aufgehoben werden und eine Algenmassenentwicklung hervorgerufen werden. Gelegentlich kann durch eine einfache Blasenbelüftung im Herbst oder Frühjahr durch Verlängerung der Zirkulation eine kritische Situation vermieden werden.

In Gewässern mit ausreichender Tiefe konnte in einigen Fällen mit der hypolimnischen Belüftung während der Stagnation im Sommer oder im Winter der Nährstoffkreislauf deutlich gebremst und dadurch die Massenentfaltung von Algen eingedämmt werden. Als langfristige Sanierungsmethode ist sie bisher nur in Gewässern erfolgreich anwendbar, die nicht kontinuierlich mit großen Nährstoffmengen aus den Zuflüssen beaufschlagt werden.

7. Wenn die Nährstoffbelastung hauptsächlich auf einen oder wenige Zuflüsse zurückgeführt werden kann, die aus wassermengenwirtschaftlichen Gründen nicht abgeleitet werden können, bleibt als wichtigste Methode die chemische Eliminierung der Nährstoffe in einer Aufbereitungsanlage. Aufgrund der bisherigen Entwicklungen in der Aufbereitungstechnik hat sich die Eliminierung des Phosphates als häufigste Maßnahme durchgesetzt. Dies empfiehlt sich außerdem, weil die übrigen Nährstoffe, die im Einzelfall das Phosphat als limitierenden Faktor abgelöst haben können, nicht in gleicher Weise quantitativ beherrscht werden können (Stickstoffixierung aus der Luft, CO_2-Versorgung aus der Luft oder aus dem Carbonatpool).

Neben der Eliminierung der Nährstoffe im Zufluß ist in Einzelfällen die in-situ-Flockung der im See vorhandenen Nährstoffe als flankierende oder auch alleinige Maßnahme erfolgreich. Letzteres gilt aber vor allem in Gewässern, deren Hauptbelastung durch den inneren Nährstoffkreislauf hervorgerufen wird.

Als weiteres wichtiges Verfahren zur Unterbindung des inneren Nährstoffzyklus hat sich die chemische Oxidation der Sedimente mit Nitrat bewährt,

das unmittelbar in die oberen Schichten der anaeroben Sedimente injiziert wird und genügend Sauerstoff zur Verfügung stellt für eine langfristige Aufrechterhaltung der Aerobie.

Ganz gleich, welches Sanierungsverfahren man angewendet hat oder anwenden will: eines der wichtigsten Probleme ist immer noch die Dokumentation des Effektes der Maßnahmen, besonders wenn kurzfristig eine Erfolgsmeldung gewünscht wird. Die negativen Erscheinungen in einem hypertrophen Gewässer sind oftmals ja auch nur subjektiv erfassbar, und kurzfristige Schwankungen in Wasserqualität und Besiedlung übertreffen infolge klimatischer Schwankungen oftmals den langfristig zu erwartenden Effekt. Mit Hilfe chemischer und physikalischer Parameter lassen sich eindeutige Veränderungen mehr oder weniger problemlos erfassen (z.B. PO_4, Chlorophyll, Sichttiefe), wenn ihre Meßwerte sich deutlich (mehr als im Rahmen der Meßmethodik und der jahreszeitlichen und jährlichen Schwankungen üblich) verschoben haben.

Wenn an einem Gewässer konkurrierende Nutzungen unerläßlich sind, muß sich die anzustrebende Wasserqualität und damit Art und Ausmaß der Sanierungsmaßnahmen nach der Nutzung richten, die gegenüber Qualitätsverschlechterungen am empfindlichsten ist. Die Durchsetzbarkeit der notwenigen Maßnahmen wird sich im allgemeinen nicht nach allgemein-ökologischen Prinzipien bestimmen lassen, sondern in direkter Korrelation zur Höhe der Kosten für eine Sanierung nimmt die Bedeutung politischer und volkswirtschaftlicher Überlegungen zu: Ist der Bedarf an einem sanierten Gewässer groß, so wird ein entsprechend hoher politischer Druck zur Freisetzung der dafür notwendigen Mittel führen.

Da die Unvermeidbarkeit konkurrierender Nutzungen zu Kompromissen zwingt, gilt es im allgemeinen eine umfassende Nutzungskonzeption zu entwickeln, in der alle notwendigen Nutzungen in der Weise miteinander konkurrieren, daß für jede einzelne der Nutzungen der Schaden bzw. die Aufwendungen für eine Schadensverhinderung oder -abwendung minimal sind. Die daraus folgende Zielsetzung ist in den meisten Fällen nicht (oder noch nicht) identisch mit der, die sich aus den Erkenntnissen und Erfordernissen eines weitreichenden und in die Zukunft orientierten Gewässerschutzes ergibt. STUMM faßte diese oberste Zielsetzung zusammen in der "Erhaltung der Gewässer als Lebenserhaltungssysteme" mit ihren für den Menschen wesentlichen

Funktionen wie Sicherstellung der Trinkwasserversorgung und der Verfügbarkeit als Erholungs- und Fischereigewässer. Vom ökologischen Standpunkt betrachtet wäre eine Gewässersanierung so durchzuführen, daß das Gewässer in einen stabilen Zustand versetzt wird, der in etwa dem entspricht, der sich ohne den Einfluß menschlicher Aktivitäten einstellen würde. (Die Schwierigkeiten, einen solchen Zustand für bestimmte Gewässer zu definieren, hat schon Thienemann 1925 bei seiner Seentypenlehre berücksichtigt, indem er zwar Grundtypen des Stoffhaushaltes in Seen abgrenzte, aber darauf hinwies, daß es sich dabei um theoretische "Idealgewässer" handelt, wogegen in der Natur alle Übergänge sowohl durch verschiedene Seen repräsentiert wie auch von allen Seen im Laufe ihrer Entwicklung durchlebt werden). Dies würde die Fernhaltung aller anthropogenen Einflüsse erfordern, sofern sie einen bestimmten Schwellenwert übersteigen, denn in beschränktem Ausmaß sind auch die Einwirkungen des Menschen als natürliche Ökofaktoren einzustufen.

Da eine langfristige Planung der Wasserqualität bzw. eine Steuerung der qualitätsverändernden Einflüsse bis auf wenige Einzelfälle bisher versäumt wurde, betreffen heutige Überlegungen zur Gewässerqualität weniger die Einhaltung von Qualitätsanforderungen oder die Erhaltung ökologisch stabiler Zustände, sondern vielmehr kurierende Maßnahmen an genutzten Gewässern, die den Anforderungen der seit langem vollzogenen Nutzungen nicht (mehr) oder nur unter großen Schwierigkeiten gerecht werden.

Diesem Widerspruch zwischen der eigentlich unter Laien und Fachleuten inzwischen akzeptierten Einsicht, daß die oben genannte Form der Anforderungen des Gewässerschutzes die einzig mögliche ist, und der Praxis der nutzungsbezogenen Bewertung von Gewässern kann man bisher nicht in zufriedenstellender Weise entgegentreten. Bisher fehlen uns Maßstäbe und Regeln, anhand derer man eine Bewertung der Qualität eines Gewässers gegenüber volkswirtschaftlichen Argumenten vertreten könnte. In Vergangenheit und Gegenwart wurden Maßnahmen und deren Wirkungen stets an unmittelbar registrierbaren Wirkungen oder Erfolgen für das Wohlbefinden oder die Gesundheit des Menschen gemessen. Ein Gewässer entfaltet seine Segnungen aber oftmals in so subtiler und unmerklicher Weise, daß auch bei langfristiger wissenschaftlicher Beobachtung und Analyse der "Leistungen" eine Bewertung über subjektive Eindrücke nicht hinauszugehen scheint. Neue Ansätze zur volkswirtschaftlichen Bewertung der ideellen Werte (z.B. Bewertung der

Erholungswirkungen durch die Aufwendungen, die ein Bürger bereit ist, für einen Aufenthalt am Gewässer aufzubringen) könnte in der nahen Zukunft zu einer neuen Skala bei der Einschätzung der zur Gewässersanierung notwendigen Ausgaben führen und damit möglicherweise eine neue Ära der Gewässersanierung einleiten helfen.

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Nitrat im Trinkwasser der Bundesrepublik Deutschland

T. Darimont und M. Sonneborn

1. Einleitung

Die Grenzwerte für Nitrate im Trinkwasser unterlagen im letzten Jahrzehnt einem Wandlungsprozeß. Im Jahre 1970 setzte die Weltgesundheitsorganisation (WHO 1970) in ihren "European Standards for Drinking-water" einen maximal zulässigen Wert von 100 mg/l fest. 1975 trat die bundesdeutsche Trinkwasser-Verordnung (TrinkwV 1975) in Kraft. Sie gab als Grenzwert 90 mg Nitrat/l an und orientierte sich dabei an den Europäischen Standards der WHO. Im Jahre 1979 veröffentlichte die Trinkwasserkommission des Bundesgesundheitsamtes eine Empfehlung zur Herabsetzung des Grenzwertes auf 50 mg/l (BGA 1979). Dies geschah aufgrund neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse über das Risiko der Säuglings-Methämoglobinämie und über die Bewertung karzinogener N-Nitroso-Verbindungen. Seit Mitte 1980 liegt die Trinkwasser-Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften vor, die ebenfalls 50 mg Nitrat/l als zulässige Höchstkonzentration vorschreibt und gleichzeitig eine Richtzahl von 25 mg/l als wünschenswert ansieht (EG 1980). Aufgrund der Harmonisierungsklausel des EWG-Vertrages muß die Bundesregierung die EG-Richtlinie durch Erlassen entsprechender Rechts- und Verwaltungsvorschriften bis Mitte 1982 übernehmen. Vor dem Hintergrund der Grenzwertrevidierung von 90 auf 50 mg Nitrat/l sind unsere Untersuchungen über den Nitratgehalt des Trinkwassers der Bundesrepublik zu betrachten.

Im Zeitraum von 1972 bis 1980 wurden über 800 Trinkwasserproben aus verschiedenen Städten und Ortschaften der gesamten Bundesrepublik am Zapfhahn beim Verbraucher entnommen. Die Proben wurden auf ihren Gehalt an

kationischen Bestandteilen (Aluminium, Blei, Bor, Beryllium, Cadmium, Calcium, Cobalt, Chrom, Eisen, Kupfer, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Strontium und Zink) sowie auf die anionischen Bestandteile Chlorid, Fluorid, Jodid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat hin untersucht. Außerdem wurden bei den Analysen pH-Wert, Leitfähigkeit, m-Wert und der Gehalt an gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC) erfaßt.

Über die Gehalte der kationischen und anionischen Bestandteile wurde zum Teil an anderer Stelle berichtet (KEMPF und SONNEBORN 1977; SONNEBORN und MANDELKOW 1981; DARIMONT und SONNEBORN 1981).

2. Meßmethodik

Zu Beginn des Untersuchungszeitraumes analysierten wir Nitrat nach den Methoden der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV 1960). Um den Probendurchsatz für größere Serien erhöhen zu können, wurde das photometrische Analysenverfahren für Nitrat auf ein Autoanalyzer-System (Typ SMA 12, Technikon) übertragen. Der Nachweis des zuerst zu Nitrit reduzierten Nitrat-Ions verläuft bei diesem Verfahren nach der photometrischen Reaktion Sulfanilamid/N-Naphthyl-(1)-ethylendiammoniumdichlorid.

Seit 2 Jahren wird Nitrat mittels Ionenchromatographie (IC) nachgewiesen. Die IC basiert auf einer Entwicklung von SMALL, STEVENS und BAUMANN (1975): In den Eluentenstrom wird die Probe direkt injiziert und anschließend an einer Säule aus Polystyrolharz mit hoher Quervernetzung von Divinylbenzol chromatographiert. Nach der Trennung der Ionen wird der bei der Detektion störende Elektrolyt-Untergrund entfernt. Dazu wird die mobile Phase durch eine Suppressorsäule geleitet, die das Elutionsmittel eliminiert. Auf diese Weise führt die anschließende Messung der Leitfähigkeit direkt zur Konzentrationsbestimmung der Anionen (KASISKE und SONNEBORN 1980).

Die große Zahl der im Untersuchzungszeitraum gewonnenen Analysendaten wurde nach Untersuchungsorten geordnet, in einem Laborrechner (Mod. 2100, Hewlett Packard) mit gekoppelter Magnetplatten- und Magnetbandeinheit gespeichert und zu einer Datenbank zusammengefaßt. Die Daten stehen so für

statistische und weiterführende Verarbeitungen, wie z.B. zur Klärung epidemiologischer Fragestellungen (SONNEBORN 1980), zur Verfügung. Zur Ausgabe sind dazu Schnelldrucker und Plotter angeschlossen. Das Einlesen der Meßdaten erfolgt auch bei der IC wie bereits früher über Lochstreifen.

3. Ergebnisse

Einen Überblick über die von uns gefundenen Nitratgehalte in über 800 bundesdeutschen Trinkwässern zeigt Tab. 1.

Danach weisen 66 % der untersuchten Proben einen Nitratgehalt auf, der unter 10 mg/l liegt. Dies deckt sich in etwa mit den Angaben aus der chemischen Wasser-Statistik der Wasserwerke der Bundesrepublik Deutschland und West-Berlins (GIEBLER 1959 und 1968). Nach Angaben der Datenbank BIBIDAT des Bundesgesundheitsamtes liegt der Nitratgehalt für ca. 44 % der Bevölkerung unter der 10-mg/l-Grenze (WOLTER 1981).

Auch die von uns gefundenen höheren Nitratkonzentrationen, die bis zu einem Maximalwert von 371 mg/l reichen, decken sich mit anderen in der Literatur angeführten Untersuchungen:

Die Landesstelle für Gewässerkunde in Rheinland-Pfalz überprüfte 54 Trinkwasserbrunnen im Bereich der Mosel; dabei wiesen 39 Brunnen (72 %) einen Nitratgehalt von mehr als 50 mg/l auf. Dieses als sehr negativ zu betrachtende Ergebnis ist auf die Stickstoffdüngung in den Weinbergen zurückzuführen (KLOTTER 1970). Sehr hohe Nitratwerte (bis 360 mg/l) sind auch von SCHWILLE (1962) in Leitungswässern der Weinbaugebiete an der Mosel festgestellt worden. STURM und BIBO (1965) beobachteten in den Jahren 1946 - 1963 einen Anstieg des Nitratgehaltes der Trinkwässer im Weinbaugebiet Rheingau bis zu 134 mg/l. Sie begründeten diesen Effekt ebenfalls mit der Düngung der Weinberge.

Auch unsere Beobachtungen weisen auf einen Zusammenhang zwischen hohen Nitratgehalten des Trinkwassers und Weinbaugebieten hin: 40 der von uns untersuchten Proben enthielten über 50 mg Nitrat/l. Davon liegen nur 5 Probenahmeorte im nördlichen Teil der Bundesrepublik. Die regionale Verteilung der restlichen 35 Proben zeigt Abb. 1.

Daraus wird ersichtlich, daß vor allem die Proben mit mehr als 70 mg Nitrat/l aus den bekannten Weinbaugebieten Rheingau, Rheinhessen, Nördliches Baden, Taubergrund, Markgräflerland und Bodenseer Weingebiet stammen.

Eine nähere Betrachtung unserer Nitrat-Messungen in dem Weingebiet Markgräflerland zeigt Abb. 2. Hier sind die Probenahmeorte mit ihren Wassereinzugsgebieten, ihren Trinkwassernitratwerten und die zum Weinbau genutzten Flächen aufgetragen. Die Karte läßt sich in drei Abschnitte einteilen: die Rheinebene, die Weinberge und die Region oberhalb des Weinanbaugebietes. Alle niedrigen Nitratwerte des Trinkwassers (< 0,5 bis 10 mg/l) befinden sich oberhalb der Weinberge. Deutlich erhöhte Nitratgehalte bis zu 78 mg/l zeigen dagegen alle beprobten Orte, deren Wassereinzugsgebiete im direkten Weinanbaubereich oder in der darunter gelegenen Rheinebene liegen.

Dieses Ergebnis zeigt auf, daß die intensive Stickstoffdüngung das Trinkwasser der Ortschaften belastet, deren Wassereinzugsgebiete direkt in den Weinbauzonen oder in Richtung der Grundwasserströmung unterhalb der Weinberge gelegen sind.

Im Zusammenhang mit der Herabsetzung des Grenzwertes für Nitrat im Trinkwasser der Bundesrepublik von 90 auf 50 mg/l sind weiterführende Untersuchungen in den übrigen Weinbaugebieten der Bundesrepublik in Vorbereitung.

Literatur

1. BGA, Bundesgesundheitsamt: Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes zum Grenzwert von Nitrat nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV). Bundesgesundheitsblatt 22 (1979) 102 und Deutsche Lebensmittelrundschau 75 (1979) 220 - 221

2. Darimont, T. und Sonneborn, M.: Vorkommen und Bedeutung der anionischen Trinkwasserinhaltsstoffe Chlorid, Fluorid, Jodid, Nitrat, Phosphat und Sulfat in der Bundesrepublik Deutschland. WaBoLu-Berichte im Erscheinen, Dietrich Reimer Verlag, Berlin, 1981

3. DEV, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Hrsg.: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 3. Auflage, 6. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim, 1960

4. EG, Rat der Europäischen Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 23 (1980) 11 - 29

5. Giebler, G.: Chemische Wasserstatistik der Wasserwerke in der Bundesrepublik Deutschland und West-Berlin. Oldenbourg Verlag, München, 1959 und 1968

6. Kasiske, D. und Sonneborn, M.: Analyse anionischer Bestandteile in natürlichen Wässern mittels Ionenchromatographie. Labor Praxis 4 (1980) 76 - 83

7. Kempf, Th. und Sonneborn, M.: Untersuchungen zur Beurteilung der Trinkwasserqualität in der Bundesrepublik Deutschland. I. Schwermetalle im Trinkwasser. WaBoLu-Berichte Nr. 44/1977, Dietrich Reimer Verlag, Berlin

8. Klotter, H.-E.: Möglichkeiten zur Denitrifikation von Grundwässern. Vom Wasser 36 (1970) 93 - 140

9. Schwille, F.: Nitrate im Grundwasser. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 6 (1962) 25 - 32

10. Small, H., Stevens, T.S. and Baumann, W.C.: Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection. Analytical Chemistry 47 (1975) 1801 - 1809

11. Sonneborn, M.: Epidemiological Studies of the Influence of Drinking Water Ingredients upon Morbidity. In: Commission of the European Communities (Publisher): Environment and Quality of Life. Brussels, Luxembourg, 1980

12. Sonneborn, M. and Mandelkow, J.: German Studies on Health Effects of Inorganic Drinking Water Constituents. The Science of the Total Environment 18 (1981) 47 - 60

13. Sturm, G. und Bibo, F.J.: Nitratgehalte des Trinkwassers unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Rheingaukreis. Das Gas- und Wasserfach 106 (1965) 332 - 334

14. TrinkwV.: Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung). Bundesgesetzblatt Teil I, Z 1997 A, 16 (1975) 453 - 461

15. WHO, World Health Organization: European Standards for Drinking-Water. Second Edition, Geneva, 1970

16. Wolter, R.: Die Datenbank für Trinkwasserqualität (BIBIDAT) als Beitrag zu epidemiologischen Erhebungen. In: Aurand, K. (Hrsg.): Bewertung chemischer Stoffe im Wasserkreislauf. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1981, 171 - 176

Tab. 1: Nitratgehalte in Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland

Probenanzahl		856
Minimum		< 0,5 mg/l
Maximum		371 mg/l
Mittelwert		12,4 mg/l
Median		5,8 mg/l
80. Perzentil		18,5 mg/l
95. Perzentil		46,7 mg/l
Häufigkeit	0 – 10 mg/l	66,1 %
	10 – 25 mg/l	20,4 %
	25 – 50 mg/l	8,8 %
	50 – 90 mg/l	3,9 %
	> 90 mg/l	0,8 %
Trinkwasser–Verordnung	Grenzwert	90 mg/l
EG – Trink–wasserrichtlinie	Richtzahl	25 mg/l
	zulässige Höchstkonzentration	50 mg/l

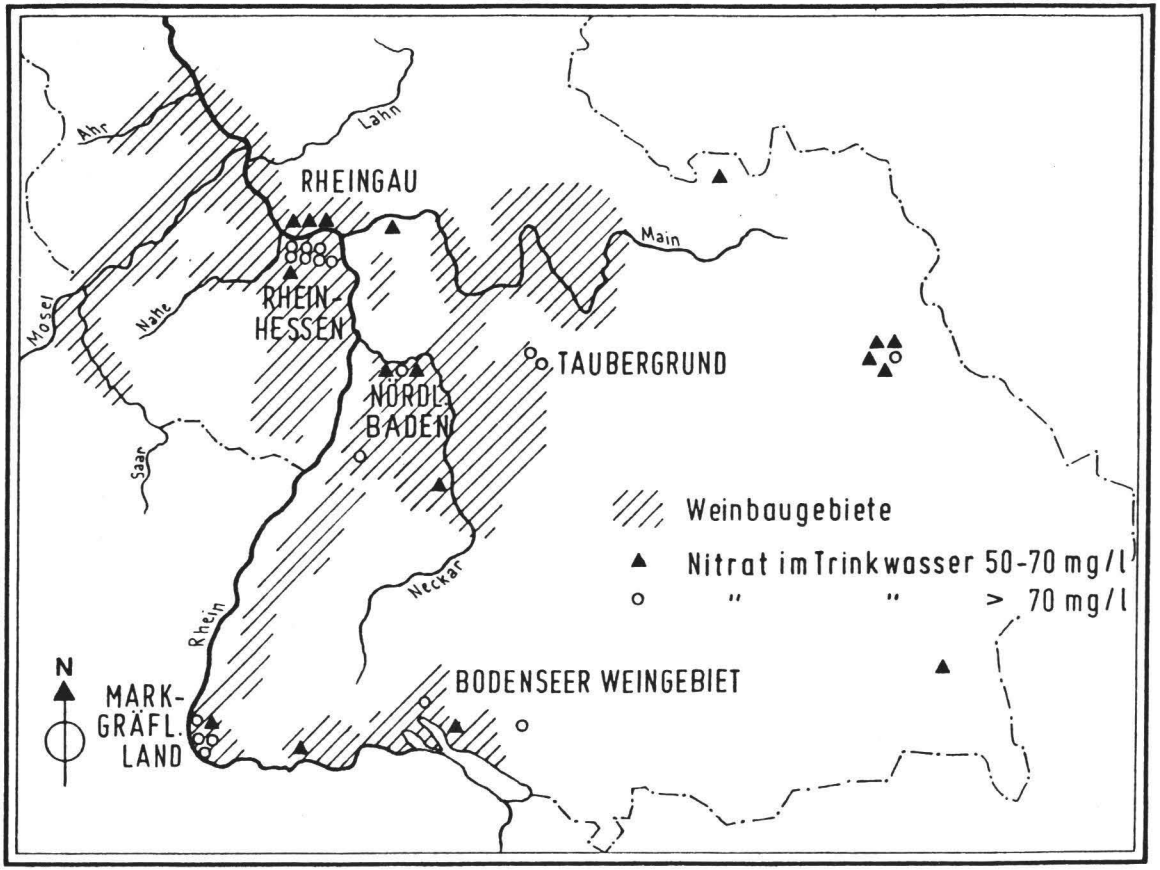


Abb. 1: Erhöhte Nitratkonzentrationen im Trinkwasser des südlichen Teils der Bundesrepublik Deutschland

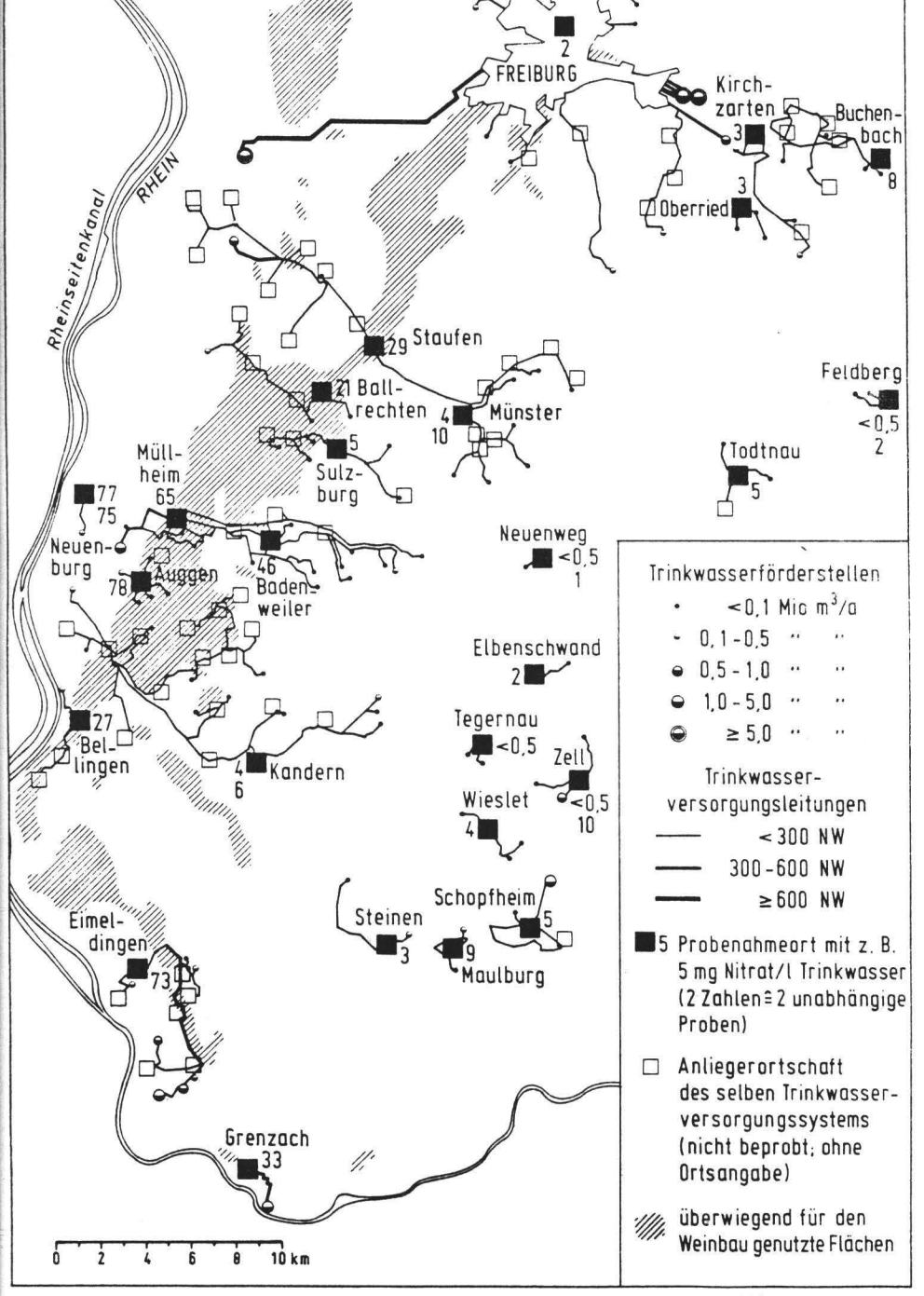


Abb. 2: Trinkwassernitratkonzentrationen im Weinanbaugebiet Markgräflerland

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Abwasserbehandlung, einzuhaltende Grenzwerte und Abwasserabgabe - Stand der Erkenntnisse und Folgerungen -

H. Irmer, W. Janicke und W. Niemitz

1. Einleitung

Mit der 4. Novelle zum Wasserhaushaltsgesetz (WHG) vom Oktober 1976 und dem Abwasserabgabengesetz (AbwAG) vom September 1976 wurde die Gewässergütepolitik in der Bundesrepublik Deutschland auf eine neue Grundlage gestellt. Ziel der beiden Gesetze ist es, im Zusammenwirken der Instrumente der Wasserwirtschaft eine wirksame Reinhaltung der Gewässer zu gewährleisten und die Kostenlast für die Benutzung der Gewässer gerechter als bisher zu verteilen. Zwar sind beide Gesetze nur Rahmengesetze des Bundes, die der Ausfüllung durch Ländergesetze bedürfen, jedoch kann als erfreuliches Ergebnis eines Kompromisses zwischen Bund und Ländern in der mehr als zwei Jahrzehnte währenden Auseinandersetzung um die sog. Vollkompetenz festgehalten werden, daß im AbwAG recht weitgehende Detailregelungen erfolgt sind, die einen ländereinheitlichen Vollzug sicherstellen oder ihm zumindest sehr nahekommen.

Vor diesem Hintergrund, dem Beginn der Zahlung einer Abwasserabgabe ab 1981 bei gleichzeitiger wirtschaftlicher Stagnation bzw. Rezession sowie einer angespannten Haushaltslage der öffentlichen Hand, wurden ab 1976 bisherige Abwasserbehandlungskonzeptionen überdacht und die mit den Gesetzen verknüpften Überwachungsmodalitäten, analytischen Fragen und die nach der Abwasserbehandlung verbleibende Restverschmutzung einer kritischen Betrachtung unterzogen. Das Ergebnis ist nicht etwa nur eine Festschreibung des gegenwärtigen Zustandes, sondern es kann bereits jetzt festgestellt werden, daß die Verbesserung der Abwasserbehandlung bei den Einleitern durch die Gesetze einen starken Impuls erhalten hat, daß Überwachungs- und

Analysentechniken bundesweit zu einheitlichen, vernünftigen Lösungen geführt werden konnten und daß auch die industrielle Fachwelt ein ausgeprägtes Bewußtsein für die anstehenden Probleme entwickelt hat.

2. Gesetzlicher Hintergrund

In der 4. Novelle des WHG nehmen die neuen Anforderungen an das Einleiten von Abwasser eine zentrale Stellung ein. Nach dem Wortlaut des § 7a darf "eine Erlaubnis für das Einleiten nur dann erteilt werden, wenn Menge und Schädlichkeit des Abwassers so gering gehalten werden, wie dies bei Anwendung der jeweils in Betracht kommenden Verfahren nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik (a.a.R.d.T.) möglich ist".

Solche Vermeidungsmaßnahmen nach den a.a.R.d.T. werden seit 1979 branchenbezogen bundesweit festgestellt und die dazugehörigen Emissionsgrenzwerte ("Mindestanforderungen an das Einleiten") zahlenmäßig erfaßt. Beide Instrumente, die Abwasserabgabe und die Mindestanforderungen, sind durch den § 9(5) AbwAG miteinander verknüpft. Danach verringert sich - abgesehen von bestimmten Ausnahmen - für diejenigen Einleiter, die die Mindestanforderungen erfüllen, der Abgabensatz auf die Hälfte. Insofern hat die Festlegung von Mindestanforderungen eine u.U. erhebliche, unmittelbare finanzielle Konsequenz für den einzelnen Betroffenen. Das hat gleichzeitig eine nicht zu unterschätzende Bedeutung für einen möglichst sorgfältigen Betrieb der Abwasserbehandlungsanlagen.

Gemäß § 7a WHG "erläßt die Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates allgemeine Verwaltungsvorschriften (VwV) über Mindestanforderungen (MA) an das Einleiten von Abwasser". Bislang sind 19 Verwaltungsvorschriften erlassen worden (1). Weitere werden folgen.

Eine Verwaltungsvorschrift ist in erster Linie eine interne Anweisung für Behörden. Sie ist im Falle der Mindestanforderungen bindende Vorschrift für diejenigen Behörden, die die Erlaubnis (§ 7 WHG) in Form des wasserrechtlichen Bescheides aussprechen. Damit wird deutlich, daß Mindestanforderungen im strengen Sinne nicht überwacht werden können. Sie sind lediglich Grundlage für den wasserrechtlichen Bescheid; nur dieser und die dort

genannten Emissionsgrenzwerte können im Rahmen der behördlichen Gewässeraufsicht überwacht werden. Es ist zu folgern, daß die im Bescheid genannten Überwachungsmodalitäten (Dauer der Probenahme, Analysenvorschrift usw.) zwar denen der Mindestanforderungen entsprechen sollten; sie können aber durchaus im Detail anders, müssen jedoch mindestens gleichwertig sein.

Das Abwasserabgabengesetz von 1976 und die 4. Novelle des Wasserhaushaltsgesetzes sind nunmehr 5 Jahre alt, die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Gesetze sind selbstverständlich noch älter. Die in den kommenden Jahren aus dem Vollzug beider Gesetze zu erwartenden Ergebnisse werden zusammen mit den bei der Festlegung der Mindestanforderungen gewonnenen Erfahrungen eine gute Basis für die spätere Fortschreibung der Mindestanforderungen und des Abwasserabgabengesetzes ergeben. Diese Diskussion über Verbesserungen der Gesetze im wissenschaftlich-technischen Raum sollte möglichst frühzeitig geführt werden, um zu gegebener Zeit die Anregungen einer breiten Fachöffentlichkeit in eine Novellierung einbringen zu können. Zwar werden nicht alle Wünsche zu verwirklichen sein, zumal der Spielraum zwischen Ökologie und Ökonomie kleiner geworden ist, jedoch zeichnen sich bereits heute Konzepte ab, die Vorteile bewirken würden, ohne daß damit der Vollzug der jetzt wirksamen Gesetze in Frage gestellt wird. Auf einige dieser Anregungen wird später noch einzugehen sein.

3. Stand der Arbeiten und Vorgehensweise

Schwerpunkte bei der Erarbeitung der Mindestanforderungen bildeten in den vergangenen Jahren die Festlegung der Emissionsstandards, der zugehörigen Analysenvorschriften sowie der Überwachungs- und Auswertemodalitäten, d.h., unter welchen konkreten Bedingungen ein Grenzwert als eingehalten bzw. überschritten zu gelten hat.

Bundesweit waren branchenorientiert rund 60 Arbeitsgruppen tätig, bei 6 Arbeitsgruppen waren Mitarbeiter des WaBoLu mit der Obmannschaft beauftragt. Überdies hat das Institut WaBoLu in einem breit angelegten, vom BMI über das UBA finanzierten Forschungsvorhaben zur Festlegung der a.a.R.d.T. in vielen Branchen beigetragen, so u.a. für die Bereiche Glasherstellung und -verarbeitung, Brauerei/Mälzerei, Bergbau, Raffinerien, org. Farbstof-

fe, Anstrichstoffe, Zellstoff, Fischintensivhaltungen und Kokereien. Vertreter des Institutes waren auf Bundes- und Länderebene an der Festlegung der Grenzwerte, bei der Lösung analytischer Fragen und an den Diskussionen um die a.a.R.d.T. unmittelbar beteiligt.

Der Weg von der Diskussion der a.a.R.d.T. über die Festlegung der Mindestanforderungen bis zum Erlaß einer allgemeinen Verwaltungsvorschrift ist weit. Dabei haben viele Partner ein mehr oder weniger gewichtiges Wort mitzureden.

Aus dem in Bild 1 schematisch dargestellten Ablauf wird deutlich, daß der Bund/Länder-Besprechungsgruppe in dem Verfahren eine zentrale Rolle zukommt.

Die Bund/Länder-Besprechungsgruppe

- setzt die Arbeitsgruppe ein,
- prüft die Grundlagen und Werte, die von den Arbeitsgruppen vorgeschlagen werden, aus Bundes- und Ländersicht,
- berät die VwVen in mehreren Lesungen und
- beschließt über die VwVen nach Anhörung der betroffenen Verbände.

Darüber hinaus hat sie für die notwendige Koordination zu sorgen und alle Fragen von übergeordneter Bedeutung zu regeln, die sich bei der Bearbeitung der Mindestanforderungen durch verschiedene Gruppen ergeben.

Die Interessen der durch die VwVes betroffenen Einleiter werden mehrfach gewahrt. Sie sind über einzelne Fachleute aus ihrem Bereich Mitarbeiter in den Arbeitsgruppen, sie werden über die Bundesländer, in denen sich die Einleitungen befinden, Einfluß auf die VwVen zu nehmen versuchen, sie werden nochmals über den Verband angehört und haben schließlich auch in einigen Bundesministerien Partner für die Vertretung ihrer Interessen.

Eine Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen wird, wie bereits aus diesem Ablauf der Tätigkeiten hervorgeht, meist ein Kompromiß zwischen weitgehenden Forderungen des Gewässerschutzes und den wirtschaftlich ver-

tretbaren Grenzwerten sein. Unter Berücksichtigung des Zusammenwirkens ordnungspolitischer und ökonomischer Instrumente der Wassergütewirtschaft müßte bei zu großzügigen Mindestanforderungen die Wirkung der Abwasserabgabe einsetzen (2). Inwieweit diese theoretischen Überlegungen dann trotz abgeschwächter Abwasserabgabe in der Praxis wirksam werden, bleibt abzuwarten. Zumindest in sehr vielen Fällen wäre der Zeitverlust zu groß, wenn man sich darauf verlassen würde.

Bislang sind 19 Verwaltungsvorschriften im Gemeinsamen Ministerialblatt veröffentlicht worden. Die zuständigen Behörden der Bundesländer stellen zur Zeit die zugehörigen wasserrechtlichen Bescheide um. Im Jahre 1981 ist zu erwarten, daß auch für Branchen mit komplexeren Abwässern (chemische Industrie einschließlich Pharma- und Pflanzenschutzmittelfabrikation, Kokereien, Galvanik u.a.) Verwaltungsvorschriften verabschiedet werden; neue Branchen, z.B. Kohleverflüssigung, werden folgen. Insofern werden die Arbeiten auch im Hinblick auf eine Fortschreibung der Emissionsgrenzwerte, auf eine Ausweitung der Branchen und auf die Weiterentwicklung der Analysentechnik auch in absehbarer Zeit nicht zu einem endgültigen Abschluß kommen.

4. Abwasserbehandlung und Emissionsgrenzwerte

4.1 Allgemeines

In der Bundesrepublik Deutschland wird seit längerem das sogenannte Emissionsprinzip verfolgt; d.h., die Sicherung der Gewässergüte erfolgt über eine Beschränkung der Emission durch Einleitungsstandards. Dieser Regelung liegt die Erfahrung zugrunde, daß ein wirkungsvoller Gewässerschutz nur an der Einleitungsstelle einsetzen kann. Aus Gründen der Gerechtigkeit, d.h. im wesentlichen zur Vermeidung von Wettbewerbsverzerrungen, wird für gleiche Einleiter ein mindestens gleicher Standard gefordert, wenn nicht im Einzelfall die individuellen Vorfluterverhältnisse höhere Anforderungen verlangen.

Beim sogenannten Immissionsprinzip, das z.B. in England, aber auch bei Abwasserverbänden und für Flußgebiete angewendet wird, richten sich die er-

forderlichen Maßnahmen bei den Einleitern nach einem angestrebten, an der Nutzung ausgerichteten Gewässergütezustand, dem Immissionsstandard. Dabei ist es durchaus möglich, je nach der Nutzung und dem Gütestand des Gewässers, unterschiedliche Emissionsgrenzwerte zu fordern oder die Sanierung eines Gewässers nach Effizienzkriterien (z.B. durch Schwerpunktmaßnahmen bei Großverschmutzern) zu steuern. Das Immissionsprinzip ist schwieriger vollziehbar und erfordert wirksame Flußgebietsverwaltungen (z.B. Abwasserverbände) sowie eine ständige Überprüfung von Gewässergüte und Immissionsstandard. Dabei muß gewährleistet sein, daß Einleiter mit geringen Anforderungen keine unzulässigen Vorteile aus der kostengünstigen Benutzung des Gewässers zur Abwasserableitung ziehen. Bei den Abwasserverbänden geschieht dies durch die Umlegung der Gesamtkosten für die Reinigung im Flußgebiet auf alle Einleiter, z.B. nach Verschmutzungsbeiwerten.

Die je nach Nutzung gewünschte Gewässergüte läßt sich demnach auch durch Immissionsgrenzwerte steuern. Sie ist berechenbar nach Abwasserlastplänen oder auch komplizierten Simulationsmodellen zur Gewässergüte. Jedoch ist es gerecht und billig, bei den Einleitern zunächst das zu fordern, was die allgemeine und anerkannte Regel der Technik für die betreffende Einleitergruppe umreißt. Stellt sich daraufhin nicht der gewünschte Gewässerzustand ein, muß ein schärferer Grenzwert gefordert werden, der oft durch sehr gezielte Maßnahmen beim Einleiter, die bis in die Produktion hineingehen können, eher erreicht werden kann als durch eine Verbesserung des Wirkungsgrades der Abwasserbehandlungsanlage. Dieses zweistufige Vorgehen schafft demnach zunächst eine einheitliche Basis auf Grundlage der a.a.R.d.T. Man kann davon ausgehen, daß diese Basis in den nächsten fünf Jahren bundesweit erreicht wird.

4.2 Grenzwerte als Funktion der Abwasserbehandlung und des Rohabwassers

Bei der Festlegung von Emissionsgrenzwerten auf der Basis der a.a.R.d.T. spielen Art und Zusammensetzung des Rohabwassers und die Bemessung der Abwasserbehandlungsanlage eine entscheidende Rolle. Da bekanntlich Rohabwässer einer Branche von Fall zu Fall qualitative und quantitative Unterschiede aufweisen, zudem die Abwasserbehandlungsanlagen auch unterschiedlich bemessen werden, scheint es nicht unproblematisch zu sein, in einer

Branche einheitliche Grenzwerte bei den Mindestanforderungen festzulegen. Kann es doch durchaus eintreten, daß trotz richtiger und nach den einschlägigen Bestimmungen bemessener und betriebener Kläranlage die Mindestanforderungen nicht eingehalten werden können. In einem solchen Fall wird das Rohabwasser höchstwahrscheinlich branchenuntypisch höher belastet sein. Dann gibt es zwei Möglichkeiten, die Verhältnisse zu sanieren; entweder, wie gesagt, Vorbehandlungsmaßnahmen einzuführen oder die abschließende Behandlung in der Kläranlage über die a.a.R.d.T. hinaus zu verbessern. Damit wird klar, daß Emissionsgrenzwerte auch Maßnahmen im Vorfeld einer Kläranlage auslösen können, zumal bestimmte Abwasserparameter in einer konventionellen Kläranlage nur beschränkt reduziert werden können.

So sind Kläranlagen in der Regel nach dem Biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB_5), der nur die biologisch verhältnismäßig gut abbaubaren Abwasserinhaltsstoffe erfaßt, dimensioniert worden. Das heißt, daß bei der Planung bislang nur ein Parameter (BSB_5) betrachtet wird. In fast allen Mindestanforderungen werden aber zu Recht auch andere Parameter beschränkt (SB/BSB_5-Verhältnis als Maß für den Gehalt an schwer abbaubaren Stoffen, bestimmte Schwermetalle, Fischgiftigkeit usw.), die in einer biologischen Kläranlage quasi nur im Nebeneffekt reduziert werden. In erster Linie sind dabei selbstverständlich die Parameter des AbwAG zu berücksichtigen. Diesem Widerspruch zwischen BSB_5-Bemessung und den auf Basis der a.a.R.d.T. zu fordernden Grenzwerten muß stets im Einzelfall nachgegangen werden. Man sollte in absehbarer Zeit die Bemessung vom einseitigen BSB_5 wegführen und zusätzliche Parameter in die Überlegungen einbeziehen. Insofern werden durch fortschrittliche Mindestanforderungen mit mehreren bedeutsamen Abwasserkenngrößen auch traditionelle Bemessungsgrundsätze von Abwasserbehandlungsanlagen berührt und u.U. Maßnahmen ausgelöst, die über die konventionelle biologische Behandlung hinausgehen oder bis in den Indirekteinleiterbereich, aber auch in innerbetriebliche Maßnahmen hineinreichen.

4.3 Sicherheitszuschläge bei der Festlegung von Grenzwerten

Über die Schwankungen von Kläranlagenabläufen wird in der Fachliteratur von mehreren Autoren berichtet (3). Diesen funktionsbedingten Schwankungen muß ein Grenzwert Rechnung tragen. Er darf sich demnach zwar an einem

Mittelwert orientieren, soll aber zumindest die üblichen Überschreitungen berücksichtigen. Und hier beginnen aber die Schwierigkeiten: Was ist "üblich" nach den a.a.R.d.T.? Oder: Wie groß ist dieser Schwankungsbereich ? In der Praxis wird dies dadurch erfaßt, daß für Grenzwertfestsetzungen stets eine "gedämpft, kritische" Belastungssituation der Abwasserreinigung zugrunde zu legen ist. Hierzu sind Datenreihen von Abwassereinleitungen einer Branche heranzuziehen, aus denen man diesen Belastungszustand zu ermitteln versucht oder auch direkt ableiten kann.

Sicherheitszuschläge bei der Festlegung von Grenzwerten werden mit der unterschiedlichen Rohwasserqualität, mit betrieblichen Schwankungen der Abwasserbehandlung, mit unterschiedlichen Probenahmen- und Konservierungstechniken und mit analytisch bedingten Schwankungsbreiten begründet.

Eine allgemeingültige Größenordnung für diese Sicherheitszuschläge wird es wohl in absehbarer Zeit nicht geben. Auf einige wichtige Faktoren für Grenzwertfestlegungen wird im folgenden eingegangen.

4.4. Überwachungskonzept in Abhängigkeit vom Parameter

Eine intensive Diskussion wurde über die Frage geführt, wann ein Emissionsgrenzwert als eingehalten gelten kann bzw. welches Prüfkonzept bei der Überwachung zugrunde zu legen ist.

Ursprünglich waren Grenzwerte als Perzentilwerte verstanden worden, nach denen ein bestimmter Anteil der gemessenen Werte (z.B. 80 % oder auch 4 von 5) kleiner oder gleich dem geforderten Grenzwert sein muß. In der Diskussion um die Mindestanforderungen spielten darüber hinaus das Mittelwert- und Medianwertkonzept eine Rolle.

In einer grundlegenden Arbeit von Dinkloh und Koppe (4) konnte nachgewiesen werden, daß mit dem arithmetischen Mittel der letzten 5 im Rahmen der staatlichen Gewässeraufsicht gemessenen Werte eine für den Einleiter gerechtere Lösung für die Überwachung von Kläranlagenabläufen gefunden werden konnte. Ein Perzentilkonzept ist dennoch unter bestimmten analytischen Randbedingungen (s.u.) sinnvoll, oder wenn sichergestellt werden kann, daß

eine große Anzahl von Einzeluntersuchungen durchgeführt wird. Ein Mittelwertkonzept hat überdies aus Sicht der Behörden den Vorteil, Spitzenwerte und niedrige Extremwerte in die Bewertung einzuschließen.

Insgesamt bedeutet die Festlegung von Abwassergrenzwerten auf der Basis eines Mittelwertkonzepts, daß die Abwasserreinigung mit großer betrieblicher Sicherheit betrieben werden muß.

Für den Parameter der Fischgiftigkeit wurde auf der Basis eines Vorschlages von Niemitz (5) vom Mittelwertkonzept abgewichen, weil damit der Überwachungsaufwand ohne Beschränkung der Aussage zur Fischgiftigkeit der Abwassereinleitung beträchtlich reduziert werden kann. Bei der Fischgiftigkeit wird nämlich diejenige Verdünnungsstufe festgestellt, bei der die Abwasserprobe nicht mehr fischgiftig ist, d.h., in der alle 5 Test-Goldorfen im Testbecken überleben. Im Falle des Mittelwertkonzeptes hätte nun bei jeder Probe in einer Verdünnungsreihe die nicht mehr fischgiftige LC_0-Stufe festgestellt werden müssen. Beim Perzentilkonzept wird nur diejenige Verdünnungsstufe angesetzt, die als Grenzwert gefordert ist. Nur bei wesentlichen Überschrei tungen muß dann wegen der Höchstwertregelung des AbwAG der genaue Wert festgestellt werden. Diese Regelung bedeutet gleichzeitig, daß wesentlich weniger Fische getötet werden. Ein vollständiger Verzicht auf den Fischtest als integraler Toxizitätstest ist derzeit nicht in der Diskussion.

4.5 Probenahme

Die Abwassermengenmessung und die Probenahme sind wichtige Teilschritte auf dem Weg zur chemischen Bewertung von Abwasserinhaltsstoffen. Darüber hinaus kommt aber den Maßnahmen vor Ort, der Abfüllung in Gefäße, der Konservierung oder Stabilisierung mindestens die gleiche Bedeutung zu. Die mit dem gesamten Fragenkomplex verbundenen Probleme können wohl als erkannt, aber nicht als bundeseinheitlich gelöst gelten.

Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsvorhabens hat das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1977 einen Probenahmegeräte-Vergleichstest durchgeführt, in dem die mit der automatischen Probe-

nahme verbundenen Probleme systematisch und geräteabhängig untersucht worden sind (6).

Seit dieser Untersuchung haben die Gerätehersteller ihre Probenehmer weiterentwickelt. In zahlreichen Einsätzen von verschiedenen Gerätetypen im Feldbetrieb auch unter schwierigen und schwierigsten Betriebsbedingungen hat das Institut Erfahrungen sammeln können, die in einem laufenden Forschungsvorhaben ausgewertet werden. Ziel dieses Vorhabens ist u.a. ein allgemeiner Anforderungskatalog für Probenahmestellen, Wassermengenmeßsysteme und Probenahmegeräte. Damit könnten auch die Einsatzgrenzen und Fehlerquellen deutlich gemacht werden. Auch wird an einem einheitlichen Katalog zur notwendigen parameterabhängigen Probemenge, zur Abfüllung (in welche Gefäße, Glas, PVC) und deren Konservierung gearbeitet. Zwar existieren Vorschläge hierzu aus Kreisen der Wissenschaft, so hat z.B. eine Arbeitsgruppe der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1978 Vorschläge gemacht, die jedoch in den Bundesländern unterschiedlich angewendet werden. Im Hinblick auf eine auch gerichtlichen Auseinandersetzungen standhaltende Analyse und auch auf eine möglichst weitgehende Abgabengerechtigkeit wäre hier eine ländereinheitliche Regelung zu begrüßen.

Eine einheitliche, realistische Genauigkeitsanforderung an Abwassermengenmeßsysteme wäre ebenfalls von großem Vorteil. Mit einem solchen Wert könnten sich dann vielversprechende Firmengarantien, die rein theoretisch sind und nur aus Wettbewerbsgründen in der Vergangenheit überzogen wurden, auf eine realistische Größenordnung einpendeln.

Auch ist nach unserer Erfahrung die Entwicklung zu "vollelektronischen", gegebenenfalls digital anzeigenden und mit allen Raffinessen ausgestatteten Steuer- und Betriebseinheiten der Probenahmegeräte keinesfalls zu begrüßen. Vorteilhaft wäre hier ein einheitlicher, funktionaler Bedienungsteil ohne übertriebenen Aufwand, der auch einem robusten Betrieb gewachsen ist (siehe hierzu auch (7)).

4.6 Analyse und Interpretation des Analysenergebnisses

Aussagen zu Grenzwertüberschreitungskriterien, zur Probenahme und zur Behandlung der Proben (Stabilisierung, Abfüllung) vor Ort haben nur dann einen Sinn, wenn schließlich die im Labor ermittelten Analysenwerte der Abwasserprobe mit den "wahren" Werten übereinstimmen. Jedes Analysenverfahren beinhaltet eine gewisse Fehlerquote (Wiederholstandardabweichung), die erst recht von Labor zu Labor unterschiedlich sein kann (Vergleichsstandardabweichung). Zwar läßt sich das Ausmaß dieser Fehler in Ringversuchen ermitteln; wie groß es jedoch im Anwendungsfall eines bestimmten Einleiters anzusetzen ist, kann meist nur grob geschätzt werden.

Da man den Betreiber einer zu überwachenden Kläranlage nicht für die Unsicherheit von Analysenwerten verantwortlich machen kann, muß man ihm eigentlich den Analysenfehler des jeweiligen Parameters anrechnen, oder man beschreitet den Weg, der bei den Mindestanforderungen beschritten wird. Dort nämlich sollen die Grenzwerte bereits die Analysenfehler einschließen, was übrigens eine Erklärung dafür ist, daß die Grenzwerte in manchen Fällen als recht großzügig festgesetzt gelten können. Von Keune (8) werden einige Unsicherheitszuschläge in der Abwasseranalytik genannt, die als Anhaltswerte für die Größe analytischer Fehler vom VCI-AWA-Arbeitskreis "Analytik" erarbeitet worden sind. Für den CSB werden z.B. folgende Zuschläge genannt:

Konzentrationsbereich	Zuschlag
15 - 40 mg/l	30 %
40 - 300 mg/l	15 %
> 300 mg/l	10 %

Die genannten Unsicherheitszuschläge haben sicherlich noch einen "Ersten-Schritt-Charakter". Sie sollten mit den nunmehr beschlossenen DIN-CSB-Verfahren geprüft und fortgeschrieben werden. Es gilt in Fachkreisen als sicher, daß die genannten Zuschläge für die neuen CSB-Verfahren bei "normalen" Abwasserverhältnissen als zu hoch angesehen werden müssen.

Auch gehören in das Feld der Analytik Aussagen zur Anzahl der notwendigen Parallelbestimmungen. Solange ein Einleiter den Grenzwert einhält, ist es selbstverständlich verhältnismäßig uninteressant, aus wieviel Parallelbestimmungen der analysierte Wert herrührt. Wenn jedoch der Grenzwert überschritten wird, fragt man automatisch nach der "Sicherheit" des Analysenergebnisses, zumal der Wert in Parallel- oder Rückstellproben u.U. überprüft werden kann.

Die Anforderungen an die Qualität der Untersuchungsergebnisse werden nicht zuletzt auch durch die mit den Mindestanforderungen verknüpfte Halbierung der Abwasserabgabe zunehmen. Es ist denkbar, daß besondere laborinterne und externe Qualitätskontrollen in Zukunft hierfür einen größeren Raum als bislang einnehmen müssen.

4.7 Reduzierung der Schadstofffracht

Bei der Festlegung der Mindestanforderung lag es auf der Hand, auch die gewässergütewirtschaftlich richtige und von der Trinkwassergewinnung immer wieder erhobene Forderung nach einer Begrenzung der Schadstofffrachten zu diskutieren. Es zeigten sich aber im Verlauf der Umsetzung dieses Gedankens in die Mindestanforderungen einige Schwierigkeiten. Sie bestehen vor allem darin, daß Schadstofffrachten - auch bei der Anknüpfung an Produktionskapazitäten - in einer behördlichen Kurzzeitprobenahme praktisch nicht überwacht werden können. Die Kurzzeitprobenahme (z.B. 2-Std.-Mischprobe) wird behördlicherseits vor allem deshalb angestrebt, weil sonst der personelle Aufwand amtlicher Probenehmer unvertretbar hoch wird und die Forderung nach automatisch arbeitenden Probenahmegeräten, vor allem bei kleineren und mittleren Einleitern, aus verschiedenen Gründen auf Anhieb nicht realisierbar erscheint. Erfreulicherweise wurden aber dennoch in den Arbeitsgruppen auch Konzeptionen entwickelt, mit Konzentrationsgrenzwerten den Frachtgedanken zu berücksichtigen (9).

Der sogenannte Frachtgedanke hat zum Inhalt, daß unabhängig vom durchschnittlichen Abwasseranfall (z.B. m^3/Stück) eine Schadstofffracht (z.B. kg CSB/Stück) nicht überschritten werden darf. Demnach dürfen einzelne der betrachteten Einleitergruppen mit abwassersparenden innerbetrieblichen

Kreisläufen relativ hohe Konzentrationen und andere mit großem Abwasseranfall nur entsprechend niedrige Konzentrationen emittieren. In Bild 2 werden diese Zusammenhänge deutlich. Bei konstanter Fracht beträgt in dem Beispiel die Grenzkonzentration bei einem Abwasseranfall von 0,7 m^3/Stück rd. 100 mg CSB/l und bei wassersparender Produktion mit 0,45 m^3/Stück rd. 170 mg CSB/l. Wird bei der betrachteten Einleitergruppe das Abwasser in Kläranlagen gereinigt, so sind im wassersparenden Betrieb die Konzentrationen im Zulauf der Anlage höher. Entsprechend der Reaktionskinetik biologischer Kläranlagen wäre es sogar gerechtfertigt, den Frachtgrenzwert mit steigender Zulaufkonzentration bis zu 10 % zu reduzieren (vgl. Bild 2 unten). Die Begrenzung der Fracht in einem einfach zu handhabenden Konzentrations-Grenzwert-Modell könnte z.B. dadurch erreicht werden, daß man die Konzentrationen linear zwischen zwei Werten interpoliert. Allerdings sollten die Abschnitte, in denen interpoliert wird, kleiner als in Bild 2 gewählt werden, um möglichst bereichsweise nahe der Konzentrationskurve mit konstanter oder ggf. reduzierter Fracht zu bleiben. Diese Lösung, dem Frachtgedanken auch ohne direkte Messung der jeweiligen Produktion bei Verwaltungsvorschriften für Mindestanforderungen Rechnung zu tragen, wurde in der AG Brauereien unter der Obmannschaft eines der Autoren gefunden.

Mit diesem einfachen Modell sollen vor allem die Einleiter mit wassersparenden Kreisläufen davor bewahrt werden, neben den wünschenswerten und kostenintensiven Kreislaufführungen zusätzliche Aufwendungen zur Einhaltung einer Grenzkonzentration aufbringen zu müssen. Diese Überlegungen gelten vor allem für Einleiter an Vorflutern mit großer Wasserführung, bei denen die Trinkwassergewinnung eine wichtige Nutzung ist. Dort ist nämlich die Einsparung von Wasser und eine Frachtbegrenzung höher einzuschätzen als die Einhaltung eines Konzentrationsgrenzwertes, die, genau genommen, ohnehin nur berechtigt ist, wenn im Vorfluter unterhalb der Einleitung nach einer von der Größe des Vorfluters abhängigen kurzen Vermischungsstrecke die z.B. im Bewirtschaftungsplan festgelegten Immissionswerte annähernd erreicht werden sollten.

Schließlich soll hier aber auch betont werden, daß die Begrenzung der Schmutzfracht nur durch die Einbeziehung der Eigenüberwachung in die behördliche Gewässeraufsicht langfristig möglich ist (9).

Die immer wieder von Behördenvertretern herausgestellten Bedenken, daß mit der stärkeren Einbeziehung der Eigenüberwachung zugleich der Manipulation Tür und Tor geöffnet wird, können - auch aus eigener Erfahrung - nicht geteilt werden. Auch eine Eigenüberwachung ist kontrollierbar; dies wird in anderen Bereichen (z.B. im Steuerrecht) schließlich seit vielen Jahren mit Erfolg praktiziert.

4.8 Mischabwasser

Ein äußerst schwieriges Problem sowohl für die Festsetzung von Konzentrationsgrenzwerten als auch für die für zulässig zu erachtenden Frachten stellen die Mischabwässer dar. Als Mischabwasser bezeichnet man das aus ggf. mehr oder weniger vorbehandelten Abwasserteilströmen verschiedener Betriebsteile eines Einleiters zusammengeführte Abwasser, das in einer meistens biologisch arbeitenden zentralen Kläranlage abschließend behandelt wird und bei dem keine Mischungsrechnung aufgrund bereits erlassener Verwaltungsvorschriften durchführbar ist (10). Es erwies sich trotz sehr eingehender und langwieriger Diskussionen in einer vom Institut federführend betreuten Arbeitsgruppe als unmöglich, allgemeingültige Konzentrationsgrenzwerte festzusetzen, und zwar weder für den CSB noch für die anderen Parameter des Abwasserabgabensatzes. Noch weniger war es möglich, den Frachtgedanken in eine entsprechende Verwaltungsvorschrift einzuarbeiten, um ein Maß festzuhalten, an dem künftige Verbesserungen gemessen werden können, wie es bei vielen anderen Verwaltungsvorschriften gelungen ist.

So wird man sich vermutlich auf eine Art Rahmenvorschrift beschränken müssen, in der lediglich ein bestimmter, voraussichtlich 75 % betragender CSB-Abbaugrad innerhalb der abschließenden biologischen Abwasserbehandlung als praktisch einzige Forderung festgelegt werden wird. Entscheidend dafür war, daß man das Abwasser in solchen z.B. zur Großchemie gehörenden Mischabwasserbetrieben als Voraussetzung für spätere gezielte Behandlung vor Ort so konzentriert wie möglich halten wollte. (Konzentrationsgrenzwerte fordern leicht dazu heraus, das Abwasser zu verdünnen, um sie einhalten zu können.)

Folgerichtig werden bei der Einrechnung in den Abbaugrad voraussichtlich auch nur solche Vorbehandlungsmaßnahmen berücksichtigt, die aus betrieblichen Gründen biologisch abbaubare Stoffe vor der Zentralkläranlage eliminieren, da alle anderen Vorbehandlungsmaßnahmen den CSB-Abbaugrad einer biologischen Behandlung automatisch verbessern und für den in solchen Vorbehandlungsanlagen eliminierten CSB ja auch keine Abgabe mehr gezahlt zu werden braucht. Sollten dann die 75 % immer noch nicht erreicht werden, muß durch innerbetriebliche Maßnahmen, ggf. bis in die Produktion hinein, oder durch Produktionsumstellung versucht werden, die zentrale Kläranlage von solchen Abwässern zu entlasten, die hohe Gehalte an schwer abbaubaren Stoffen aufweisen.

Hierfür rechtzeitig die Weichen zu stellen, war das Ziel der Behördenvertreter in der erwähnten Arbeitsgruppe. Dagegen wollten die Industrievertreter in die genannten 75 % Abbau nicht nur alle Abwasservorbehandlungen und andere, an einmal entstandenem Abwassser durchgeführte "Sonderbehandlungen" (z.B. Verbrennung) als a.a.R.d.T. einbezogen wissen, sondern - aus ihrer Sicht durchaus verständlich - auch weitergehende Maßnahmen, wie alle Arten der innerbetrieblichen Abwasserentlastung bis hin zu Produktionsumstellungen, auch wenn die dadurch erzielte Ersparnis an Abwasserabgabe größer ist als ggf. der Verlust der Halbierung. Dem konnten wiederum die Behördenvertreter nicht folgen, weil es verwaltungstechnisch nicht möglich ist, diese Maßnahmen genügend eindeutig von solchen zu trennen, die aus ganz anderen wirtschaftlichen Gründen getroffen werden und bei denen die Abwasserentlastung lediglich als zusätzlicher Nebeneffekt anfällt. Die Auffassung der Behördenvertreter, eine ausreichende Begrenzung der schwer abbaubaren Stoffe schon jetzt als a.a.R.d.T. anzusehen, wird damit begründet, daß diese Stoffe schon seit mehr als 10 Jahren als Hauptproblem der Gewässerverunreinigung, insbesondere im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung, erkannt sind und spätestens nach Erlaß des AbwAG bekannt sein mußte, wo die biologische Behandlung von Abwässern ihre naturgegebenen Grenzen hat.

Auf bestimmte Stoffe ausgerichtete Eliminierungsmaßnahmen im Anschluß an die Biologie sind bekanntlich wegen der im allgemeinen immensen Wassermen-

gen kaum durchführbar, so daß es auf lange Sicht gesehen angesichts der steigenden Abgabensätze auch im Interesse der Einleiter sein mußte, hier rechtzeitig auf fortschrittlichere Lösungen hinzuarbeiten, nämlich auf die erwähnten Vor-Ort-Maßnahmen, am besten in die Produktion integriert und mit ihr gesteuert, oder, noch besser, auf Produktionsumstellungen in Richtung abwasserfreier Produktionen.

5. Künftige Entwicklung

Die Technik der Abwasserbehandlung und auch die Reinhalteanforderungen entwickeln sich stetig fort. Für Branchen, in denen sich die a.a.R.d.T. in einer Umbruchsituation befinden, heißt dies, daß heute die Mindestanforderungen nach den Werten der herkömmlichen Vermeidungsmaßnahmen festgelegt werden müssen. Wenn die zum Stand der Technik zählenden Verfahren dann von den Fachleuten als in breitem Maße anwendbar angesehen werden, müssen auch die Mindestanforderungen fortgeschrieben werden. Diese Fortschreibung, d.h. in der Regel eine Verschärfung der Grenzwerte, ist sehr bedeutsam, weil sonst eine veralterte Vermeidungstechnologie auf lange Sicht festgeschrieben wird. Hinzu kommt, daß ohne Fortschreibung auch diejenigen sehr lange eine "Belohnung" infolge der Halbierung der Abgabe erhalten würden, die am längsten mit der Verbesserung der Vermeidungsmaßnahmen gezögert haben.

Solche Entwicklungen sind bereits heute in einigen Branchen absehbar. Bei ihnen wird in 1 bis 3 Jahren eine Prüfung der Werte der Mindestanforderungen durchgeführt werden.

Auch die Abwasserabgabenregelung wird sich fortentwickeln. Nicht nur, daß die erfaßten Parameter oder die Abgabenhöhe generell überdacht werden müssen, auch sind bereits heute Einzelfestlegungen ins Kreuzfeuer berechtigter Kritik geraten. Nicht zuletzt schlagen sich solche Kritiken in dem seinerzeit durch den Bundesrat eingebrachten Gesetzentwurf zur Änderung des Abwasserabgabengesetzes nieder (11), der allerdings aus verschiedenen Gründen zum damaligen Zeitpunkt u.E. mit Recht abgelehnt wurde.

Im einzelnen ist aber auf jeden Fall zu diskutieren, ob generell der Parameter "absetzbare Stoffe" aus der Abgabe herausgenommen werden sollte, ob der CSB besser von der nicht abgesetzten Probe zu bewerten ist und den Vollzug vereinfacht, oder ob zusätzliche Parameter, wie z.B. TOC, Ammonium-Stickstoff oder extrahierbare organische Halogenverbindungen (EOX), Aufnahme finden sollten, um nur einige Beispiele zu nennen.

Zur Beantwortung dieser und weiterer Fragen sind aber noch eingehende Untersuchungen notwendig, die zum Teil im Institut WaBoLu bereits in Angriff genommen worden sind.

6. Schlußbetrachtung

Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene ist über seine Abteilung Abwasser und Umwelthygiene beim Gewässerschutz und insbesondere über seine Außenstelle in Langen bei Frankfurt im Rahmen eines dort durchgeführten Forschungsvorhabens, aber auch sozusagen von Amts wegen an den seit einigen Jahren sehr intensiv laufenden Bund/Länder-Beratungen und den damit im Zusammenhang stehenden Arbeiten zur Festlegung der Mindestanforderungen nach § 7a WHG beteiligt. Der vorliegende Beitrag gibt Gelegenheit, auf einige Aspekte dieser Mitarbeit und auf wichtige Punkte im Vorfeld des wasserbehördlichen Vollzuges des WHG und des AbwAG durch die Länder in Form eines Überblicks einzugehen sowie künftige Entwicklungstendenzen aufzuzeigen. Zu den behandelten Schwerpunkten zählen Grenzwertbetrachtungen, Sicherheitszuschläge bei deren Festlegung von Grenzwerten, Überwachungskonzept in Abhängigkeit vom Parameter, Probenahme, Analyse und Interpretation der Ergebnisse, Frachtbetrachtungen und Mischabwasser.

Literatur

1. Gemeinsames Ministerialblatt 9 (1981) 138 - 150

2. Rincke, G.: Ordnungspolitische oder ökonomische Steuerung des Kläranlagenbaues, Veröffentlichung des Instituts für das Recht der Wasserwirtschaft an der Universität Bonn, Carl Heymanns Verlag, 21 (1978) 31 - 47

3. Pöpel, J., Krause, G. und Schüer, U., in Berichte über IWL-Kolloquien, 14/II (1977) und
Pöpel, J.: Schwankungen von Kläranlagenabläufen und ihre Folge für Grenzwerte und Gewässerschutz, Schriftenreihe Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) 16 (1971) Aachen

4. Dinkloh, L. und Koppe, P.: Überlegungen zur Definition von Grenzwerten als arithmetische Mittelwerte für die Überwachung von Kläranlagenabläufen, Korrespondenz Abwasser 25 (1978) 344 - 51

5. Niemitz, W.: Mindestanforderungen nach § 7a WHG - Gegenwart und Zukunft, Hydrochem. Hydrogeol. Mitt. 4 (1981) im Druck

6. Schumann, H.: Probensammlung als Voraussetzung zur Bewertung von Abwässern, WaBoLu Bericht 5 (1978) Dietrich Reimer Verlag Berlin

7. Irmer, H. und Schumann, H.: Grundlagen, praktische Anwendung und offene Probleme bei Abwasser-Probenahme, dieser Band ...

8. Keune, H.: Erfahrungen aus Hintergrundkreisen zu § 7a WHG-Arbeitsgruppe, IWL-Forum III (1979) 47 - 69, Köln

9. Irmer, H.: Zur Festlegung von Mindestanforderungen gemäß § 7a WHG, Korrespondenz Abwasser 26 (1979) 66 - 69.

10. Niemitz, W.: Das Mischabwasserproblem aus der Sicht des Wasserhaushaltsgesetzes und des Abwasserabgabengesetzes, Korrespondenz Abwasser 27, 737 - 741 (1980)

11. Bundesratsdrucksache 8/4311 vom 26.06.1980

VEREINFACHTES SCHEMA FÜR DEN ABLAUF DER TÄTIGKEITEN, DIE ZUM ERLASS VON VERWALTUNGS-VORSCHRIFTEN ÜBER MINDESTANFORDERUNGEN GEMÄSS § 7a WHG FÜHREN

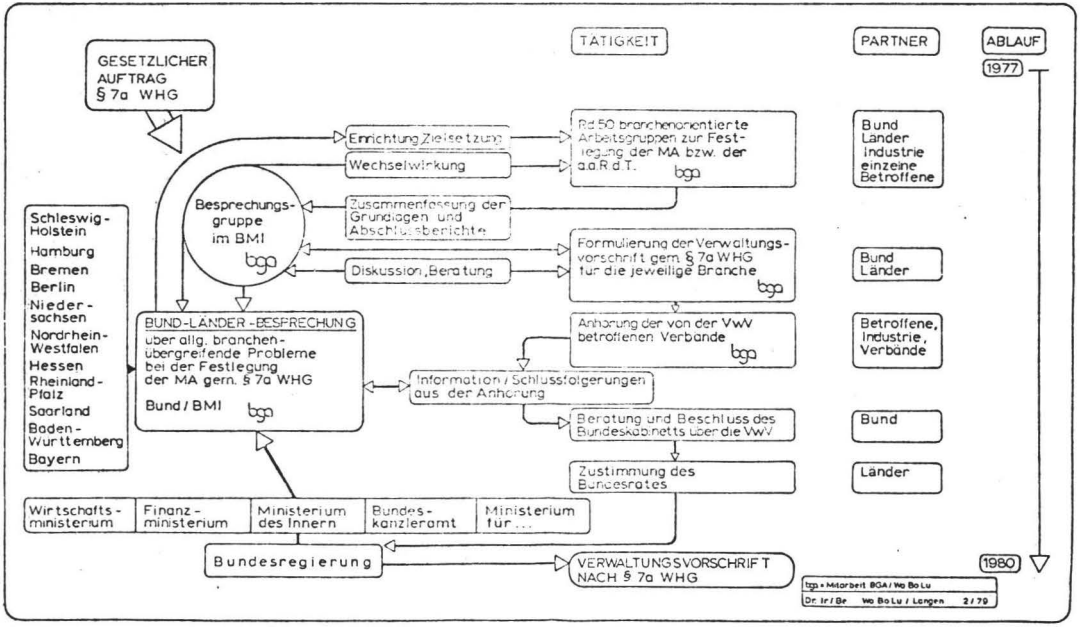


Abbildung 1

Alternativen für eine Emissionsbegrenzung
-dargestellt am Beispiel des CSB-

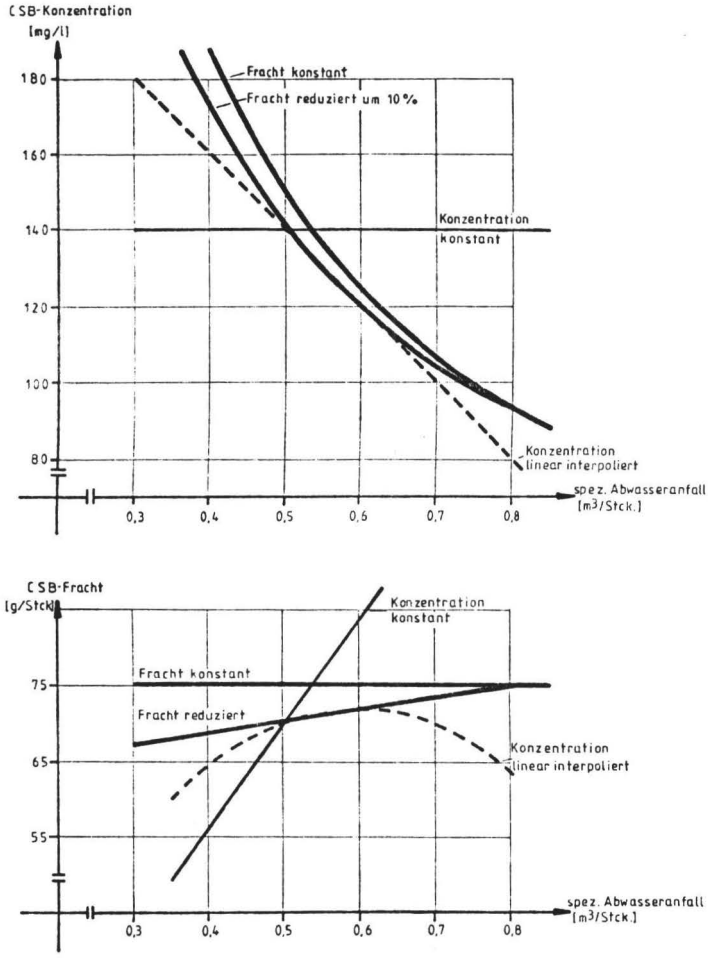


Abbildung 2

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Grundlagen, praktische Anwendung und offene Probleme bei Abwasser-Probenahmen

H. Irmer und H. Schumann

1. Einleitung

Die Bewertung der Ableitung von Abwasser und dessen Auswirkung auf die Gewässer und somit auf den Wasserkreislauf anhand von Untersuchungen setzt eine repräsentative Probenahme voraus. Das Gleiche gilt für Untersuchungen von Abwasserbehandlungs- und Trinkwasseraufbereitungsverfahren, d.h. die Ergebnisse der jeweils untersuchten Proben sind nur dann verwertbar, wenn die Proben repräsentativ für die zu untersuchende Wassermenge sind. Das Problem der Probenahme ist somit nicht nur eine zentrale Frage bei zahlreichen Forschungsvorhaben und Meßprogrammen im Rahmen der Umwelthygiene-Forschung, sondern insbesondere auch für den praktischen Vollzug der dem Schutz der Umwelt, hier speziell der Gewässer dienenden Gesetze und Verordnungen. Dabei müssen sich Art und Technik der Probenahme und ihre Häufigkeit immer nach dem Ziel der Untersuchung und der jeweiligen Fragestellung richten.

Insbesondere für den Vollzug des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) in Verbinddung mit dem Abwasserabgabegesetz (AbwAG) müssen die mit den Abwässern in die Vorfluter gelangenden Inhaltsstoffe nach Art und Menge quantitativ erfaßt werden. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür ist die einwandfreie Probenahme des zu beurteilenden Abwassers, damit zuverlässig und gerichtsfest die Konzentration und auch die emittierte Fracht analysiert und berechnet werden kann.

Die Analyse der einzelnen Schadstoffkonzentration ist in der Regel mit erheblichen instrumentellem Aufwand verbunden und wird somit am zweckmäßigsten in Speziallaboratorien mit einer entsprechenden zuverlässigen personellen und apparativen Ausrüstung durchgeführt. Dieser Aufwand lohnt sich jedoch nur, wenn auch die Probenahme mit entsprechender Sorgfalt und in guter Zusammenarbeit mit dem Speziallaboratorium erfolgt. Das gilt insbesondere auch für die Abwasserprobenahme im bisher wenig überwachten Indirekteinleiterbereich, die zunehmende Bedeutung erhält, weil nur so Emittenten schwer abbaubarer Stoffe oder anderer, die biologische Reinigung behindernder oder störender Stoffe zu ermitteln sind.

2. Grundlagen

2.1 Allgemeine Anforderungen

Stichprobenartige Probenahmen in längeren Zeitabständen vermitteln im allgemeinen kein zutreffendes Bild über die Schadstoffeinleitung, da eine gleichbleibende Beschaffenheit des Abwassers nur in wenigen Fällen gleichbleibender Produktion über 24 Stunden vorausgesetzt werden kann. Insbesondere bei industriellen Einleitern, aber auch im kommunalen Sektor, liegt im allgemeinen weder ein gleichmäßiger Durchfluß vor, noch treten die Schadstoffe in gleichen und unveränderlichen Konzentrationen auf.

Der Entnahmeort muß so gewählt werden, daß die entnommene Probe repräsentativ für den Gesamtabfluß ist, d.h. entweder muß der Gesamtabfluß durch entsprechende Durchmischung homogenisiert werden (was allerdings im allgemeinen nur bei reltiv kleinen Anlagen möglich ist) oder die Entnahmestelle für die Probe muß so gewählt werden, daß sie der mittleren Konzentration des Gesamtabflusses an dieser Stelle entspricht.

Die Probenahmemenge muß der abfließenden Wassermenge proportional sein. Dies wird dadurch erreicht, daß von der pro Zeiteinheit ablaufenden Abwassermenge in konstanten Zeitintervallen ein veränderliches, aber dem Gesamtdurchfluß proportionales Volumen oder in wechselnden Zeitintervallen, deren Frequenz dem Durchfluß entspricht, ein konstantes Teilprobenvolumen entnommen wird.

Die zu erfassenden und zu messenden Eigenschaften und Bestandteile des Abwassers dürfen durch die Probenahme und durch die Aufbewahrung in der Probenahmeeinrichtung selbstverständlich nicht verändert werden.

Die Einrichtungen müssen so betriebssicher konstruiert sein, daß die Möglichkeit einer Probenahme über kürzere oder längere Zeit jederzeit gegeben ist.

2.2 Probleme der Entnahme von Abwasserteilvolumen

Ein generelles Problem der Probenahme besteht in der Forderung, daß die entnommenen relativ kleinen Volumina (z.B. täglich 5 l) quantitativ und qualitativ der um viele Zehnerpotenzen größeren Abwassermenge entsprechen sollen.

Um diesen qualitativ und quantitativ entsprechenden Anteil aus dem Gesamtabfluß zu erhalten, ist für eine mengenproportionale Entnahme eine Fraktionierung in viele kleine Einzelprobenvolumina notwendig.

Für die mengenproportionale Entnahme gilt die Beziehung:

Volumen der Einzelprobe x Entnahmefrequenz =
Konstante x Gesamtabfluß

Aus diesem Zusammenhang lassen sich wesentliche Schlußfolgerungen ableiten:

- Eine mengenproportionale Probenahme ist einerseits mit konstant gehaltenen Einzelprobenvolumen bei geeigneter Änderung der Entnahmefrequenz möglich (Frequenzgesteuerte Fraktionierung),
- die mengenproportionale Probenahme kann auch mit konstanter Entnahmefrequenz erfolgen, wobei das Einzelprobenvolumen dem aktuellen Durchfluß entsprechend variiert wird.
  (Volumengesteuerte Fraktionierung)
- Eine Kombination beider Verfahrensweisen ist grundsätzlich denkbar. Eine mengenproprotionale Probenahme bleibt gewährleistet, sofern das Produkt aus dem Einzelentnahmevolumen und der Probenahmefrequenz konstant gehalten wird.

- Werden die Volumen- und Zeitschritte gegen Null hin verkleinert, so ergibt sich bei differentieller Betrachtungsweise der Idealfall der durchflußproportionalen Probenahme.

Ein Vergleich der verschiedenen Verfahrensweisen sei angeschlossen:

- Frequenzgesteuerte Fraktionierung
  Um eine hohe Aussagesicherheit zu erzielen, ist man bestrebt, die Entnahmefrequenz möglichst hoch zu wählen, also möglichst viele Einzelproben pro Tag zu erhalten. Das sich notwendigerweise hierdurch ergebende kleine Volumen für die Einzelprobeentnahme führt zu Problemen. Für hohe Abflußwerte (vorwiegend Tageswerte) wird eine gute Übersicht erreicht; bei niedrigen Abflußwerten (vorwiegend Nachtwerte) kann in den Intervallpausen das abfließende Abwasser nicht immer korrekt erfaßt werden.

- Volumengesteuerte Fraktionierung
  Die bei dieser Entnahmeart gewählte feste Entnahmefrequenz mit maximal möglicher - optimierter - Intervalldauer bringt größere - variable - Volumen am Tag bei hohem Durchfluß (vorwiegend Tageswerte) und kleine nicht gut reproduzierbare Volumen bei geringem Durchfluß (vorwiegend Nachtwerte).

  Die Grenze für die optimierte Intervalldauer wird hier durch die Einzelvolumenreproduzierbarkeit gegeben, da bei kleinen zu entnehmenden variablen Volumen die Genauigkeit der Volumensteuerung erheblich nachläßt.

Die Probenahmesysteme sowohl zur frequenzgesteuerten Fraktionierung als auch zur volumengesteuerten Fraktionierung sind im Prinzip bei optimaler Dimensionierung des festen Volumens bzw. optimaler Wahl der Frequenz gleichwertig.

2.3 Grundaufbau eines Probenahmegerätes

Eine automatisch arbeitende Probenahmeeinrichtung besteht im allgemeinen aus einer Fördereinrichtung, einer Fraktioniereinrichtung und einer Verteilungseinheit. Bei einigen Probenahme-Prinzipien sind die Förder- und Fraktioniereinrichtungen auch in einer Baugruppe zusammengefaßt.

- Fördereinrichtung
  Verwendet werden im allgemeinen Unterwasser-Kreiselpumpen, Exzenterschnecken- und Schlauchpumpen. Exzenterschneckenpumpen fördern relativ konstante Durchflußraten und eignen sich gut für zeitgesteuerte Fraktionierungen (Weichendosierung).

- Fraktioniereinrichtung
  Folgende Fraktioniereinrichtungen finden zur Entnahme Anwendung:
- Schlauchpumpen
- Schöpfwerke
- Weichen
- Vakuumförderung
- Aufzugsförderung
- Druckluftförderung
- Eintauchsammlung
- Motorpipetten

Die genannten Probenahmeprinzipien sind bereits in (1) eingehend beschrieben worden, sie haben bauart- und betriebsbedingte Vor- und Nachteile. So neigen Geräte mit Weichen - bedingt durch die mechanische Trägheit der Weiche - bei mengenproportionaler Entnahme und geringen Abwasserabflüssen dazu, zu große Probemengen zu entnehmen, während Geräte mit Vakuumförderung z.B. das Ausgasen von leichtflüchtigen Komponenten aus der Abwasserprobe fördern.

- Verteilungseinrichtung
  Bei den Verteilungseinrichtungen der Einzelproben in die Probenahmeflaschen (Flaschenwechsler) ist entscheidend, daß möglichst glatte und senkrechte Förderleitungen gewählt werden, um Verfälschungen der Pro-

be durch Ablagerungen in den Förderleitungen und ggf. deren Abbau möglichst gering zu halten. Die Verteilungseinrichtung sollte zugänglich und leicht zu reinigen sein. Auch ist bedeutsam, daß die Kühleinrichtung zur Verringerung von Abbauvorgängen auch die Verteilungs- und Fraktioniereinrichtung in diesem Bereich einschließt.

- Sammelgefäße
  Bei den Sammelgefäßen muß auf die Abmessung geachtet werden, damit für die Analyse der verschiedenen Abwasserparameter genügend Volumen zur Verfügung steht. Auch kann das Material (Glas, PVC) in unterschiedlicher Weise das Analysenergebnis der verschiedenen Parameter beeinflussen.

2.4 Ergebnisse einer Vergleichsuntersuchung verschiedener Geräte

Im Jahre 1977 wurden vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes 20 verschiedene Probenahmegeräte von verschiedenen Herstellern vergleichend untersucht (1, 2). In den folgenden Jahren erfolgten weitere praktische Erprobungen von zeit- und mengenproportional arbeitenden Probenahmeeinrichtungen auf verschiedenen Kläranlagen des Bundesgebietes.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1) Bei einer Variabilität des Durchflusses von 1:10 ergaben sich an den 20 untersuchten Geräten Abweichungen in der Zeit- bzw. Volumensteuerung der mengenproportionalen Entnahme von 3 % bis zu mehr als 40 %.

   Würde eine Abweichung von bis zu 5 % der Probemenge bei 10 % des Nenndurchflusses als noch tragbar erachtet, dann wären rund 60 % der untersuchten Geräte als mengenproportionale Probenahmeeinrichtung nicht genügend zuverlässig.

2) Durch die in den Zuleitungsschläuchen an den Grenzflächen ablaufenden und durch Lichteinflüsse noch verstärkten biologischen Vorgänge und sonstige Grenzflächeneinflüsse werden vor allem bei geringen Durchsatz-

mengen die Analysenergebnisse zu den organischen Summenparametern verfälscht. Sowohl der chemische sowie biologische Sauerstoffbedarf, als auch der Gehalt an organischem Kohlenstoff können dabei eine so beträchtliche Abnahme erfahren, daß das Meßergebnis unbrauchbar wird. Es ist deshalb darauf zu achten, daß eine große Teilmenge repräsentativen Abwassers möglichst schnell und direkt an den Ort der Probenahmeeinrichtung geführt wird.

Auch bei der bereits gesammelten Probe werden weitere Einflußgrößen wirksam. Zu nennen sind hierbei vor allem der Einfluß durch die Probenkonservierung und die Probenfiltration. Als Konservierungsprinzip ist nur die Aufbewahrung bei niedrigen Temperaturen üblich. Bezogen auf anorganische Ionen, gemessen als elektrolytische Leitfähigkeit, ergaben sich im Vergleichstest dabei keine signifikanten Unterschiede.

3) Energieversorgung

Einige Probenahmeeinrichtungen sind durch eingebaute Akkumulatoren netzunabhängig zu betreiben. Die Betriebsdauern sind aber leider im allgemeinen recht kurz; die Geräte sind z.T. nur wenige Stunden bis maximal einige Tage ohne Zwischenaufladung fuktionsfähig. Ein Netzbetrieb an 220 V Wechselspannung hat sich bei allen bisher dem vergleichenden Test unterzogenen Geräten am besten bewährt. Geräte mit Umschaltmöglichkeit von Wechselspannung auf Akkumulatoren sind sicherlich aufwendiger, aber für die Praxis am brauchbarsten, da auch Netzspannungsausfälle überbrückt werden können.

3. Praktische Anwendungen

3.1 Allgemeines

Im Rahmen eines vom BMI über das Umweltbundesamt geförderten Forschungsvorhabens zur Verbesserung der wissenschaftlich-technischen Voraussetzungen für die Festlegung von Einleitungsstandards gemäß § 7a des Wasserhaushaltsgesetztes (Mindestanforderungen) hat das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes seit 1978 bei zahlreichen Abwassereinleitern Probenahmen durchgeführt (3). Bei den Probenahmen wurden automatische Probenahmegeräte verschiedenen Typs im kommunalen und industri-

ellen Bereich eingesetzt. Im folgenden wird über die im praktischen Betrieb gewonnenen Erfahrungen berichtet.

3.2 Probenahmestelle

Die Auswahl der richtigen Probenahmestelle gehört in das Vorfeld einer Probenahme. Der Ort der Probenahme muß nach Kriterien gewählt werden, die sich aus der speziellen Fragestellung an die Probenahme, aus den im zu untersuchenden Bereich angewendeten Abwasserreinigungs- und Behandlungssystemen, aus der Art und der Zusammensetzung des zu untersuchenden Abwassers und aus der örtlichen Situation ergeben.

Probenahmen bei Abwassereinleitungen in Vorfluter unterscheiden sich daher wesentlich von denen im Indirekteinleiterbereich. Nicht immer kann eine vom wissenschaftlichen Standpunkt für die Abwassersituation repräsentative Probe auch dort gezogen werden, wo sie am zweckmäßigsten ist. Im praktischen Betrieb ist man hier nie vor Überraschungen sicher: So haben wir erlebt, daß eine vom Fließschema der Abwasserreinigungsanlage repräsentative Stelle nicht zugänglich war, weil lokale Umbauten vorgenommen worden waren. Auch sind in einem anderen Fall Abwasserströme "umgeleitet" worden, ohne daß die Verantwortlichen angeblich von dieser Maßnahme unterrichtet waren.

Es mag trivial klingen, aber die Erkundungen vorab sind ebenso wichtig wie die Probenahme. Dies gilt sowohl für den theoretischen Hintergrund der Abwassersituation als auch für die Vorab-Besichtigung der Probenahmestelle und ggf. vorzunehmende Umdispositionen bei der Durchführung. Folgende allgemeine Anforderungen sind zu stellen:

1) Probenahmestelle muß so zugänglich sein, daß Probenahmegeräte dort ohne größere Schwierigkeiten betrieben werden können,
2) sie soll baulich so gestaltet sein, daß auch Hand-Schöpfproben, z.B. zu Vergleichszwecken, möglich sind,
3) eine Abwassermengenmessung sollte vorhanden sein, die auch einen Anschluß für ein durchflußproportionales Probenahmegerät vorsieht (siehe 3.3),

4) ein elektrischer Anschluß für das Probenahmegerät oder andere Meßeinrichtungen ist in jedem Fall erforderlich,
5) Kühl- oder Verdünnungswasser sollte stets erst unterhalb der Abwasserprobenahmestelle eingeleitet werden und
6) eine frostsichere Anordnung der Gesamtanlage ist für einen Betrieb zu jeder Jahreszeit von sehr großem Vorteil.

Daneben kann es von Fall zu Fall weitere Detailanforderungen geben.

Diese allgemeinen Anforderungen gelten für Probenahmestellen bei Abwassereinleitungen in Vorfluter und bei den Übergabestellen bedeutsamer Abwasser-Indirekteinleiter in das Kanalnetz. Daneben kann es von großem Vorteil sein, z.B. zur Aufklärung von Störfällen, auch an bedeutsamen Stellen des Abwassersammelsystems derartige Probenahmestellen vorzusehen, so z.B. am Ende eines Industriegebietes oder einzelner Sammler innerhalb eines solchen Gebietes.

Es wäre zu wünschen, daß Überlegungen zur Probenahmestelle bereits im Planungsstadium der jeweiligen Anlagen angestellt werden und bei der Ausführung Berücksichtigung finden.

3.3. Abwassermengenmessung

Für eine durchflußproportionale Probenahme und zur Frachtermittlung ist eine Abwassermengenmessung notwendige Voraussetzung. Leider handelt es sich um eine Problematik, die bis heute noch nicht als voll befriedigend gelöst bezeichnet werden kann, obwohl eine zuverlässige Abwassermengenmessung für die wasserbehördliche Überwachung von erheblicher Bedeutung ist.

Findet die Probenahme bei einem einzelnen Betrieb statt, ist bisher nur in sehr seltenen Fällen eine Abwassermengenmessung vorgesehen, überdies muß die Meßeinrichtung proportional zum Volumenstrom ein Ausgangssignal von 0 bis 20 mA erzeugen, mit dem das Probenahmegerät angesteuert werden kann. Die Ablesung der Wasseruhr auf der Frischwasserseite genügt nur bei konstanten Abflußverhältnissen den Genauigkeitsanforderungen, weil nur

dann die Geräte zeitproportional betrieben werden können.

Gut gewährt haben sich - auch für provisorische Messungen - alle Methoden, bei denen mit einem Wehr ein Stau erzeugt wird. Die Stauhöhe ist nach verschiedenen Überfallformeln (Dreiecks-, Rechteckwehr) ein genügend genaues Maß für die abfließenden Mengen. Sie kann am besten pneumatisch, mit Ultraschall oder einem Echolot ermittelt und zum mengenproportionalen Ausgangssignal umgewertet werden.

Die an den Abwasserableitungen von Kläranlagen betriebenen Venturimeßstrecken genügen nach unseren Erfahrungen oftmals nur in Annäherung den theoretischen Berechnungen, weil sie abweichend ausgeführt worden sind. Die Fehlerquote liegt entsprechend hoch. Hier wäre es wünschenswert, einheitlich eine "Betriebsgenauigkeit" zu fordern, die von Zeit zu Zeit geprüft werden muß. Jedenfalls ist es unrealistisch anzunehmen, daß die über das Höhenmeßgerät der Venturistrecke angezeigte Abwassermenge "richtig" ist. Abweichungen vor allem im unteren Meßbereich zwischen 10 bis 30 % von der tatsächlichen Menge sind nach unseren Erfahrungen bei den z.Z. vorhandenen Anlagen an der Tagesordnung.

Bei Probenahmen und Mengenmessungen im Indirekteinleiterbereich, also im Kanalnetz, konnten wir nicht auf die bekannten Bemessungstabellen und Teilfüllungskurven zurückgreifen. An den Kanaldeckeln sind die Gefälleverhältnisse oftmals undefiniert, Rückstau trat auf, auch sind die Kanaldeckel ja zwingend an unstetigen Querschnittsprüngen bzw. Gefällewechsel angeordnet. Hier sind wir über eine Messung der Abflußgeschwindigkeit und -fläche (Höhenmessung) eher zu realistischen Ergebnissen gelangt. Für Mengenmessungen im Kanalnetz müssen jeweils an örtliche Randbedingungen angepaßte Lösungen gesucht werden.

3.4 Abwasserförderungssysteme und Probenahmeeinrichtungen

Nach einer vorsichtigen Schätzung ist anzunehmen, daß auf dem deutschen Markt ca. 20 - 30 verschiedene in- und ausländische Probenahmegeräte und Systeme angeboten werden. Sie genügen sehr unterschiedlichen Ansprüchen. Es kann aber auch festgestellt werden, daß für jeden Zweck ein geeigne-

tes Gerät verfügbar ist. Allerdings sind die Preisunterschiede beträchtlich.

Erfahrungsgemäß ist für einen universellen Einsatz die Trennung von Förderungseinrichtung und Probenahme- bzw. Fraktionierungseinheit günstig. Dann kann z.B. leichter eine defekte Pumpe ausgewechselt werden und die Freiräume für den Einsatz und für Ersatzpumpen sind größer. So erweist es sich in einem Fall als vorteilhaft, mit einer Tauchpumpe zu arbeiten, in einem anderen Fall mit einer Exzenterschnecken- oder Schlauchpumpe.

Die Fraktionierung des Abwasser-Teilstroms in die Sammelgefäße bietet mit den bei uns im Einsatz befindlichen Schöpfern und Weichen keine größeren Schwierigkeiten. Für die Fraktionierung und auch die Verteilung darf an dieser Stelle allerdings nicht der Hinweis fehlen, daß in jedem Fall einmal pro Tag am Gerät eine Funktionskontrolle durchgeführt werden sollte. Nicht immer sind die Probenahmegeräte wartungsfreundlich; so ist die Verteilungseinrichtung bei einem unserer Geräte nicht direkt zugänglich und muß mit großem Aufwand regelmäßig gereinigt werden.

Eine abgesetzte Probe, d.h. eine von den in 2 Stunden absetzbaren Stoffen befreite Probe, kann nach unserer Erfahrung mit den herkömmlichen Systemen nicht korrekt gezogen werden. Theoretisch ist es zwar möglich, eine "abgesetzte Probe" dem Probenehmer z.B. nach 4 Stunden zu entnehmen (dann hat sich die 2-Stunden-Mischprobe 2 Stunden abgesetzt), jedoch sind wegen nachfolgender Fällungs- und Flockungseffekte die Probenahmegeräte für eine "automatische" Herstelluung von z.B. 12 Stück abgesetze Proben pro Tag nicht geeignet. Es dürfte sich angesichts des offensichtlichen Trends von abgesetzten zu durchmischten oder filtrierten Proben auch kaum noch lohnen, ein derartiges Entnahmegerät zu konstruieren. Viel wichtiger dürfte es sein, eine eventuelle Filtration unmittelbar nach der Entnahme durchführen zu können, um Nachflockungen u.ä. auszuschließen.

Die Abwasserprobenahme mit automatisch arbeitenden Geräten kann unter technischen Gesichtspunkten für die Einleitung von biologisch gereinigtem Abwasser als gelöst gelten. Es gibt genügend robuste Abwasserförder-, Fraktionierungs- und Verteilungssysteme auf dem Markt. Allerdings sind nicht

alle auf dem Markt angebotenen Geräte korrosions- und wetterfest oder genügen z.B. dem rauhen Klärwerksbetrieb.

Die Abwasserprobenahme im Indirekteinleiterbereich und im Zulauf einer Kläranlage ist weiterhin problematisch. Dort verhindern zahlreiche Grobstoffe den wartungsfreien Betrieb von mechanischen Pumpsystemen. Hier können pneumatische mit einer Rückspülung arbeitende Systeme Vorteile bieten. Allerdings ist generell der Wartungs- und Betriebsaufwand für Probenahmen im Indirekteinleiterbereich größer als der am gereinigten Abwasserstrom des Direkteinleiters.

4. Offene Probleme

Neben den bereits angesprochenen Problemen der Wassermengenmessung, Probenförderung, -fraktionierung und Sammlung spielen für den Gesamtkomplex auch die parameterbezogene Behandlung der Proben vor Ort, die Konservierung und Stabilisierung, die Abfüllung, aber auch die spätere Homogenisierung eine Rolle. Ihr Einfluß auf das Analysenergebnis kann in Abhängigkeit vom Parameter sehr beträchtlich sein.

Die mit dem gesamten Fragenkomplex verbundenen Probleme können zwar als erkannt gelten, sie sind aber keineswegs bundeseinheitlich und gerichtsfest gelöst.

Nützlich wäre z.B. ein bundeseinheitlicher Anforderungskatalog an Mengenmeß- und Probenahmegeräte. Damit könnten auch Genauigkeitsanforderungen, Einsatzgrenzen und Fehlerquellen deutlich gemacht werden.

Zahlreiche Vorschläge zur Behandlung der Proben vor Ort, zur Stabilisierung und Homogenisierung existieren aus Kreisen der Wissenschaft. So hat z.B. eine Arbeitsgruppe der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh 1978 Vorschläge gemacht, die allerdings in den Bundesländern sicherlich unterschiedlich angewendet werden. Im Hinblick auf die Angabengerechtigkeit wäre hier eine bundeseinheitliche, ggf. die LAWA zu erreichende Regelung sehr zu begrüßen.

Auch ist eine einheitliche realistische Genauigkeitsanforderung an Abwassermengenmeßsysteme ein noch offener Wunsch. Mit einer solchen Anforderung könnten sich dann vielversprechende Firmengarantien, die bisher rein theoretisch sind und aus Wettbewerbsgründen in der Vergangenheit oft genug überzogen wurden, endlich auf eine realistische Größenordnung einpendeln.

Nach unseren Erfahrungen ist die Entwicklung zu "vollelektronischen", mit allen Raffinessen ausgestatteten Steuer- und Betriebseinheiten auf dem Probenahmegerätesektor keinesfalls immer zu begrüßen. Vorteilhafter wäre hier ein einheitlicher, funktionaler Bedienungsteil ohne übertriebenen Aufwand und ein sicherer Korrosionsschutz, damit die Probenahmeeinrichtung auch einem robusten Betrieb gewachsen ist.

Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes wird unter Berücksichtigung der auf der IFAT 1981 in München vorgestellten neuen Meßsysteme in einem Forschungsvorhaben der Frage eines einheitlichen Anforderungskataloges an die Mengenmessungen und Probenahmen nachgehen.

Bei der jetzigen unübersichtlichen Marktsituation auf dem Gebiet der Abwassermengenmeßsystem und der Probenahmegeräte ist ein Anwender, der ein System kaufen will, in jedem Fall gut beraten, wenn er für seinen Bereich sich nicht nur unterschiedliche Systeme verschiedener Hersteller vorführen läßt, sondern sie vor der Kaufentscheidung eine Zeit lang selbst im praktischen Alltag betreiben kann. Firmen, die das anbieten können, dürften auf lange Sicht besser fahren, als solche, die mit aller Gewalt möglichst viele Geräte in kürzester Zeit verkaufen wollen.

Literatur

1. Schumann, H.: Probensammlung als Voraussetzung zur Bewertung von Abwässern, WaBoLu-Bericht Nr. 5/1978, Dietrich Reimer Verlag, Berlin (1978)

2. Fuhrmann, D.: Vergleichende Betrachtung zur Abwasserproblematik und zur Einsetzbarkeit und Leistung von Probenahmegeräten, Diplomarbeit an der TU Berlin 1977

3. Irmer, H.: Zur Festlegung von Mindestanforderungen gemäß § 7a WHG, Korrespondenz Abwasser 26 (1979) 66-69

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Erfassung spezieller Radionuklide im Abwasser aus Kernkraftwerken

J. Arndt, I. Gans und H. Rühle

1. Einleitung

Seit 1969 werden im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes im Rahmen eines vom Bundesminister des Innern geförderten Forschungsvorhabens Fragen der Erfassung und Bewertung der Abgaben radioaktiver Stoffe mit dem Abwasser aus Kernkraftwerken untersucht. Zunächst stand die Entwicklung eines geeigneten Systems zur Erfassung der für die Strahlenexposition bedeutsamen Einzelnuklide im Vordergrund. Bis zum Ende des ersten Halbjahres 1978 wurden die Untersuchungen routinemäßig fortgesetzt. Das Ziel war dabei, genügend Datenmaterial zu erhalten, um die Zusammensetzung und den zeitlichen Verlauf der Höhe der Abgaben auch für zukünftige Anlagen beurteilen zu können.

Die im Rahmen dieser Untersuchung gewonnenen Daten wurden in den Jahresberichten "Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung" des Bundesministers des Innern veröffentlicht (1). Darüber hinaus werden die Abgabemengen der routinemäßig bilanzierten Radionuklide mittels des beim Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes entwickelten und geführten Emissions-Informations-Systems EMIS ausgewertet, in dem die Abgaben radioaktiver Stoffe mit dem Abwasser sämtlicher in Betrieb befindlicher Kernkraftwerke gespeichert sind (2).

Die Erfassung der nuklidspezifischen Abgaben mit dem Abwasser aus Kernkraftwerken erfolgt seit dem zweiten Halbjahr 1978 im Rahmen der Eigenüberwachung durch die Betreiber. Sie wird ergänzt durch ein Programm zur

Qualitätskontrolle der Meßverfahren, das für die Überwachung von Schadstoffeinleitungen beispielhaft ist (3,4).
Durch die bei der Überwachung radioaktiver Abwässer eingesetzten Methoden werden sämtliche Radionuklide, die unter Emission von Gamma- und Alphastrahlen zerfallen, erfaßt. Durch die in der Praxis erreichbaren Nachweisgrenzen ist dabei sichergestellt, daß die Strahlenexposition der Bevölkerung, die sich aus den Abgaben unter Anwendung radioökologischer Modelle berechnen läßt (5), nicht unterschätzt werden kann. Von den Radionukliden, die beim Zerfall nur Betastrahlen aussenden ("reine Betastrahler") werden routinemäßig Tritium und die Strontiumisotope 89 und 90 bestimmt, wobei spezielle Meßmethoden und radiochemische Trennverfahren angewendet werden müssen.

Aufgrund der möglichen Bildungsreaktionen bei der Kernspaltung und bei der Neutronenaktivierung von Reaktormaterialien und von stabilen Isotopen, die in Spuren im Primärwasser der Reaktoren enthalten sein können, sind weitere Radionuklide, die keine Gammastrahlen emittieren, im Abwasser von Kernkraftwerken, zu erwarten.

Ab 1975 wurden deshalb Meßmethoden zum Nachweis solcher Radionuklide entwickelt und erprobt. Ab 1976 konnten die Betastrahler Phosphor 32 und Nickel 63, ab 1977 der Betastrahler Kohlenstoff 14 und das durch Elektroneneinfang (K-Einfang) zerfallende Radionuklid Eisen 55 in Abwasserproben erfaßt und bilanziert werden.

Ziel dieser Untersuchungen war es,

a) einen Überblick über die Höhe der Abgaben zu bekommen,
b) die Bedeutung der Abgaben für die Strahlenexposition der Bevölkerung zu bestimmen und
c) die Möglichkeiten der Erfassung der Abgaben dieser Radionuklide durch Vergleich mit den Abgaben gammastrahlender Nuklide oder Nuklidgruppen zu ermitteln.

Im folgenden werden die erfaßten Abgaben für diese vier Radionuklide vorgestellt und unter diesen Gesichtspunkten diskutiert. Eine ausführliche Darstellung, insbesondere auch der verwendeten Meßmethoden, ist in Vorbereitung (6).

2. Erfaßte Abgaben

2.1 Abgabe von Kohlenstoff 14 (C 14)

C 14 ist im wesentlichen als CO_2 im Abwasser gelöst. In der Tabelle sind die Jahresabgaben für die sieben Kernkraftwerke zusammengestellt, für die über mehrere Jahre Messungen durchgeführt wurden. Unabhängig vom Reaktortyp sind die Abgaben der einzelnen Kraftwerke unterschiedlich. Die höchsten Abgaben mit 20 bis 70 mCi traten bei Obrigheim, Brunsbüttel und Philippsburg auf. Bei Stade liegen die Abgaben mit Ausnahme des Jahres 1979 bei 5 mCi, ebenso bei Isar. Bei Würgassen und Neckarwestheim liegen die Abgaben um 1 mCi. Die Unterschiede sind eventuell durch die Art des Betriebes der Verdampferanlage bedingt.

2.2 Abgabe von Phosphor 32 (P 32)

In Abbildung 1 sind die monatlichen Abgaben aus Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktoren dargestellt und die entsprechenden Jahresabgaben angegeben. Die Werte resultieren aus Messungen der P 32-Konzentration an Monatsmischproben des Abwassers der einzelnen Kernkraftwerke. Von den an 177 Monatsmischproben ermittelten Meßwerten lagen 70 oberhalb der Nachweisgrenze, die i.a. zwischen 15 und 40 pCi/l lag. Die höchsten gemessenen Konzentrationen lagen bei einigen Tausend pCi/l. Die jährlichen Abgabemengen für die einzelnen Kernkraftwerke liegen zwischen weniger als 0,1 mCi bis zu 30 mCi. Charakteristisch für die P 32-Abgaben ist, daß bei Siedewasserreaktoren in den ersten Betriebsjahren erhöhte Aktivitäten auftreten, die dann relativ schnell abnehmen und schließlich nicht mehr nachweisbar sind. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Tatsache, daß während der Inbetriebnahmephase häufig große Abwassermengen anfallen, die nicht optimal dekontaminiert werden. Da bei längerem Betrieb eines Siedewasserreaktors und auch Druckwasserreaktors P 32 nur in geringsten Mengen abgegeben wird, kann angenommen werden, daß die im Normalbetrieb am häufigsten angewandte Art der Aufbereitung aktiver Abwässer - die Destillation mittels Verdampfer - den P 32-Gehalt weitgehend reduziert. Von Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren werden insgesamt geringere Mengen an P 32 abgegeben.
Der Grund für das Auftreten von P 32 im Abwasser liegt darin, daß P 32 als

Aktivierungsprodukt im Primärwasser gebildet wird und dort in Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} Ci/m^3 auftritt (s. Abb. 2). In vergleichbaren Konzentrationen treten im normalen Vollastbetrieb andere Aktivierungsprodukte wie z.B. Chrom 51 (Cr 51) und Kobalt 58 (Co 58) im Primärwasser auf.

Vergleicht man die Abgaben von P 32 mit dem Abwasser mit den Abgabemengen von Co 58, so findet man, daß bei optimaler Abwasseraufbereitung P 32-Abgaben zu erwarten sind, die einige Prozent der Co 58-Abgabemengen betragen. Diese Aussage wird in der Abbildung 3 deutlich, in der für 15 Jahresabgaben für Kernkraftwerke mit mehr als zwei Betriebsjahren die Abgaben beider Nuklide verglichen werden. Als oberer Schätzwert für die Jahresabgabe von P 32 erscheint ein Wert von 0,5 mCi bei bis zu 20 mCi Co 58 plausibel.

2.3 Abgabe von Eisen 55 (Fe 55)

In den Abbildungen 4 und 5 sind die vierteljährlichen Abgabemengen für Kernkraftwerke mit Siedewasser- bzw. Druckwasserreaktor dargestellt. Zur Ermittlung der Daten wurde die Fe 55-Konzentration an Vierteljahresmischproben bestimmt (Halbwertzeit von Fe 55: 2,7 a). Die Konzentrationen liegen bei den meisten Kraftwerken bei einigen hundert pCi/l bis zu 2000 pCi/l. Die Jahresabgabemengen für die einzelnen Kernkraftwerke sind ebenfalls in den Abbildungen 4 und 5 angegeben, sie liegen zwischen 2 und 30 mCi. Eine Ausnahme stellt der Abgabewert von 68 mCi beim Kernkraftwerk Brunsbüttel dar (61 mCi im 4. Quartal), der auf Dekontaminationsmaßnahmen nach speziellen Reparaturarbeiten zurückzuführen ist. Ein ähnlicher Effekt konnte beim Kernkraftwerk Isar beobachtet werden. Bei Druckwasserreaktoren treten Spitzenabgaben während der Zeit des Brennelementwechsels und der Revision auf, bei Siedewasserreaktoren konnte dieser Effekt lediglich beim Kernkraftwerk Würgassen beobachtet werde, da nur dieses mehrere Jahre in Betrieb war.

Eine Abhängigkeit der Abgabe von Fe 55 von der Abgabe anderer Nuklide konnte nicht gefunden werden. Das Nuklid Fe 59 tritt im Abwasser in so geringen Konzentrationen auf, daß eine Korrelation der Abgaben beider Isotope nicht nachzuweisen ist. Lediglich obere Schranken der Abgaben können

von anderen Nukliden abgeleitet werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 6 die Jahresabgaben an Fe 55 in Abhängigkeit von denen an Co 60. Rechts von der eingezeichneten Geraden mit der Steigung 1 sind die Abgaben an Co 60 größer als die an Fe 55. Bei Kernkraftwerken mit weniger als drei Betriebsjahren ist es möglich, wie die Punkte links von dieser Geraden zeigen, daß die Fe 55-Abgaben höher sind als die Co 60-Abgaben, was zum Teil auf besondere Dekontaminationsmaßnahmen zurückzuführen ist. Sie liegen jedoch alle unter 10 mCi. Als oberer Schätzwert für die Fe 55-Jahresabgaben ist bei normalem Betrieb 15 bis 20 mCi anzusehen.

2.4 Abgabe von Nickel 63 (Ni 63)

Die Untersuchungen des Abwassers auf seinen Gehalt an Ni 63 wurden ebenfalls an Vierteljahresmischproben durchgeführt (Halbwertszeit von Ni 63: 100 a). In sämtlichen untersuchten Abwasserproben konnte Ni 63 nachgewiesen werden, typische Konzentrationen liegen bei einigen zehn bis einigen hundert pCi/l. Die resultierenden Vierteljahresabgaben für Kernkraftwerke mit Siedewasserreaktoren sind in Abbildung 7 dargestellt und die Jahresabgaben angegeben. Letztere liegen im Bereich von 1 bis 10 mCi. Eine Ausnahme bildet das Kernkraftwerk Gundremmingen. Bereits 1976, als dieses Kraftwerk noch in Betrieb war, wurden 19 mCi abgegeben. Seit dem Stillstand traten infolge der durchgeführten Dekontaminationsmaßnahmen bei Reparaturarbeiten Vierteljahresabgaben in Höhe von bis zu 170 mCi, Jahresabgaben bis zu 190 mCi auf.

Bei Druckwasserreaktoren liegen die Jahresabgaben in der Größenordnung von 1 mCi. Hier fallen die Spitzen der Vierteljahresabgaben mit den Zeiten des Brennelementwechsels zusammen.

Wenn im Primärwasser bei normalem Betrieb von einem konstanten Verhältnis der Aktivitätskonzentrationen von Co 58 und Ni 63 ausgegangen werden kann, sollte im Mittel auch ein konstantes Verhältnis in den Abgabemengen beider Isotope auftreten.

Wie Abbildung 8 zeigt, lassen sich die Jahresabgaben an Co 58 und Ni 63

in dieser Richtung interpretieren. Hier sind die Jahresabgaben an Ni 63 in Abhängigkeit von den Abgaben an Co 58 dargestellt. Die Gerade gibt den Maximalwert an, den die Ni 63-Abgaben als Bruchteil der Co 58-Abgaben bei höheren Abgaben erreichten, nämlich 40 %.

3. Strahlenexposition der Bevölkerung durch die Abgabe der Nuklide C 14, P 32, Fe 55 und Ni 63

Die Abschätzung der Strahlenexposition der Bevölkerung und besonderer Personengruppen wird soweit möglich nach der "Allgemeinen Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer" durchgeführt (5).

3.1 Strahlenexposition durch Abgaben von C 14

Ein Modell zur Abschätzung der Strahlenexposition durch C 14, das als CO_2 im Wasser gelöst ist, existiert nicht. Durch Vergleich mit dem natürlichen C 14-Gehalt von Flußwasser kann jedoch die Strahlenexpositionn abgeschätzt werden. Als Beispiel wird der Rhein herangezogen, dessen Bicarbonatgehalt bei 150 bis 190 mg/l liegt. Dabei kann man davon ausgehen, daß sich das CO_2 der Luft mit dem CO_2-Gehalt des Wassers im Gleichgewicht befindet. Mit einer spezifischen C 14-Aktivität von 8 pCi/gC ergibt sich, daß pro Jahr bei Worms mehr als 10 Ci und bei Bimmen mehr als 15 Ci C 14 im Rhein transportiert werden. Die Aufstockung der C 14-Konzentration liegt hier also im Bereich von einem Prozent, bei Flüssen mit niedrigerem Abfluß wie dem Neckar bei 10 %.

Der spezifischen C 14-Aktivität von 8 pCi/gC entspricht eine Dosis von 1 bis 3 mrem/a für den Ganzkörper und einzelne Organe.

Geht man von der unrealistischen Annahme aus, daß in der gesamten Nahrung eines Menschen die spezifische C 14-Aktivität ähnlich wie im Flußwasser erhöht wird, ergeben sich also Dosiswerte im Bereich von 0,01 bis 0,3 mrem/a. Da der C 14-Gehalt pflanzlicher Nahrung maßgeblich durch die Konzentration in der Luft bestimmt wird, wird durch diese Annahme die Strahlenexposition stark überschätzt.

3.2 Strahlenexposition durch Abgaben von P 32

Eine Strahlenexposition durch die Abgabe von P 32 wird im wesentlichen auf dem Expositionspfad Fischverzehr bewirkt.

Für die relativ hohen P 32-Abgaben der Kernkraftwerke Isar und Brunsbüttel im Jahr 1977 kann mit einem Konzentrationsfaktor von 10 000 (pCi/kg)/(pCi/l) eine maximale Knochendosis von 1 mrem/a abgeschätzt werden. Nach den neueren Erkenntnissen zum Konzentrationsfaktor für Fischfleisch liegen diese Dosisschätzwerte etwa um einen Faktor 10 zu hoch, sie sind jedoch immer noch größer als die Dosiswerte, die sich aus den Abgaben der anderen Spalt- und Aktivierungsprodukte ergeben. Beim Ganzkörper sind die zusätzlichen Dosiswerte zu vernachlässigen. Bei den anderen Kernkraftwerken, die P 32 in geringen Mengen emittieren, ist die daraus resultierende Strahlenexposition gegenüber der durch die anderen Radionuklide verursachten gering.

Die niedrigeren P 32-Abgaben der Jahre 1978 bis 1980 führen ebenso zu keiner wesentlichen Erhöhung derjenigen Strahlenexposition des Ganzkörpers und der Knochen, die aus den Abgaben der übrigen Radionuklide abzuschätzen ist.

3.3 Strahlenexposition durch die Abgabe von Fe 55

Die durch Abgaben an Fe 55 bewirkte Strahlenexposition ist gering. Bei einer Konzentration von 1 pCi/l im Vorfluter ergibt sich für den Ganzkörper eine Dosis von etwa 0,003 mrem/a; für die Milz, dem kritischen Organ, können 0,02 mrem/a abgeschätzt werden. Die Abgaben von Fe 55 aus Kernkraftwerken führten 1976 bis 1979 zu hypothetischen Dosiswerten, die gegenüber denen, die sich aus den Abgaben der anderen Spalt- und Aktivierungsprodukte abschätzen ließen, zu vernachlässigen sind. So resultiert z.B. aus der höchsten Jahresabgabe von 68 mCi (Brunsbüttel 1979) eine jährliche Strahlenexposition der Milz und des Ganzkörpers von weit weniger als 0,01 mrem.

3.4 Strahlenexposition durch die Abgabe von Ni 63

Kritisches Organ für Ni 63 sind die Knochen. Eine Konzentration von 1 pCi/l in einem Vorfluter führt über alle Expositionspfade zu einer Knochendosis von 1 mrem/a. Ähnliche Dosiswerte resultieren im Knochen bei der gleichen Konzentration von Co 60. Die durch Ni 63 verursachte Strahlenexposition ist i.a. gegenüber der durch andere Spalt- und Aktivierungsprodukte resultierenden zu vernachlässigen. Für die höchste Jahresabgabe aus dem Kernkraftwerk Gundremmingen (190 mCi) läßt sich eine Knochendosis von 0,2 mrem/a abschätzen.

4. Anforderungen an die Überwachung

Im Hinblick auf die niedrigen Strahlenexpositionen, die sich aus den C 14-Ableitungen unter auf der sicheren Seite liegenden Annahmen abschätzen lassen, erscheint eine Überwachung der C 14-Abgaben mit Abwasser nicht erforderlich.

Die gewonnenen Ergebnisse über die Abgabe von P 32 mit dem Abwasser aus Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktoren zeigen, daß beim heutigen Stand der Rückhaltetechnik mit Jahresabgaben unter 0,5 mCi zu rechnen ist. Dies gilt auch unter Berücksichtigung der Abwässer, die beim Brennelementwechsel und Revisionen anfallen. Besondere Anforderungen an die Überwachung sind deshalb nicht zu stellen, denn die aus dem Abgabewert von 0,5 mCi resultierende hypothetische Strahlenexposition der Knochen liegt unter 0,01 mrem/a.

Für Kernkraftwerke mit Siedewasserreaktor sind nach den Erfahrungen in den ersten zwei bis drei Betriebsjahren nach Inbetriebnahme P 32-Abgaben über 0,5 mCi zu erwarten, wobei die Jahresabgaben an Co 58 über 20 mCi liegen. Bis aufgrund betriebsinterner Maßnahmen sichergestellt ist, daß die P 32-Abgaben auch in den ersten Betriebsjahren unter 0,5 mCi/a liegen, erscheint eine Überwachung der Abwässer auf P 32 in dieser Zeit notwendig.

Die Jahresabgaben von Fe 55 liegen praktisch für sämtliche Kernkraftwerke zwischen 5 und 20 mCi. Als obere Schranke für die Abgabe von Ni 63 können

40 % der Co 58-Abgaben angenommen werden, wonach eine Abgabe von 20 mCi Ni 63 praktisch nicht überschritten wird. Die aus diesen Abgaben resultierende Strahlenexposition ist gering und gegenüber der durch die Abgabe anderer Spalt- und Aktivierungsprodukte zu vernachlässigen. Eine routinemäßige Erfassung von Fe 55 und Ni 63 erscheint demnach bei normalem Betrieb nicht erforderlich. Bei längeren Stillstandzeiten, in denen besondere Dekontaminationsarbeiten durchgeführt werden, sollte eine Erfassung dieser Abgabe erfolgen.

5. Zusammenfassung

Bei den Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland wurden die Abgaben der Radionuklide C 14, P 32, Fe 55 und Ni 63 mit dem Abwasser über mehrere Jahre untersucht.

Bei den sieben Kernkraftwerken, bei denen C 14 über mehrere Jahre erfaßt wurde, lagen die Abgaben mit dem Abwasser zwischen 1 und 67 mCi.Die jährlichen Abgaben von P 32 liegen i.a. unter 0,5 mCi. Ausnahmen sind Siedewasserreaktoren in den ersten zwei bis drei Jahren nach Inbetriebnahme, bei denen jährliche Abgaben bis zu 30 mCi gemessen werden konnten. Die Abgaben an Fe 55 und Ni 63 sind mit 1-20 mCi/a i.a. gegenüber den Abgaben anderer Aktivierungsprodukte gering. Durch Dekontaminationsmaßnahmen, insbesondere bei längerem Stillstand einer Anlage, traten jedoch Jahresabgaben von bis zu 68 mCi bei Fe 55 und bis zu 190 mCi bei Ni 63 auf.

Die aus den Abgaben resultierende hypothetische Strahlenexposition der Bevölkerung ist gering, sie liegt unterhalb von 1 mrem/a.

Summary

For the nuclear power stations in the Federal Republic of Germany, the emissions of the radionuclides C 14, P 32, Fe 55 and Ni 63 in liquid effluents were investigated for several years.

For the seven nuclear power stations, for which C 14 was measured for years, the releases in liquid effluents were in the range of 1 to 67 mCi.

Yearly releases of P 32 generally do not exceed 0,5 mCi. Exeptions are boiling water reactors during the first two or three years after starting operation. Yearly releases up to 30 mCi were measured. The releases of Fe 55 and Ni 63 are in the range of 1 to 20 mCi per year and thus, in general, low compared to the releases of other activated corrosion products.As a consequence of decontamination measures especially during long shut down of a facility, yearly releases up to 68 mCi of Fe 55 and 190 mCi of Ni 63 occured.
The hypothetical radiation exposure of the public, resulting from these releases is low. The dose is below 1 mrem/a.

Literatur

1. Der Bundesminister des Innern (Hrsg.): Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung, Jahresberichte

2. Arndt, J., Aurand, K., Gans, I., Rühle, H. und Wolter, R.: Das Emissions-Informations-System EMIS, Zur Erfassung und Beurteilung radioaktiver Emissionen mit dem Abwasser aus kerntechnischen Anlagen, in: Radioaktivität und Umwelt. 12 Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, 1978

3 Kontrolle der Eigenüberwachung radioaktiver Emissionen aus Kernkraftwerken - Bek. d. BMI vom 10.05.1978 - RS II 4 - 517037/2, GMBI 1978, Nr.19, 313

4. Gans, I.,Arndt, J.: Praktische Erfahrungen bei der Durchführung von Kontrollmessungen radioaktiver Emissionen mit dem Abwasser aus Kernkraftwerken, in: Der Bundesminister des Innern (Hrsg.): Fachgespräch Überwachung der Umwestradioaktivität - praktische Probleme bei der Durchführung der Umgebungsüberwachung, 3.-5. April 1979, Karlsruhe

5. Der Bundesminister des Innern (Hrsg.): Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer
GMBL 30, 1979, Nr. 21, 371-435

6. Arndt, J. und Gans, I.: Untersuchungen zur Emission von Phosphor 32, Eisen 55 und Nickel 63 mit Abwässern aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland WaBoLu-Bericht 1981 (in Vorbereitung) Dietrich Reimer Verlag, Berlin

Tabelle: C 14-Jahresabgaben mit Abwasser aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland

Kernkraftwerk	C 14-Jahresabgaben (mCi)			
	1977	1978	1979	1980
Obrigheim		16	43	42
Stade	7	4	26	6
Neckarwestheim		1	0,7	0,7
Würgassen		1	1	0,6
Brunsbüttel	40	67	23	3
Isar		6	5	4
Philippsburg			17	26

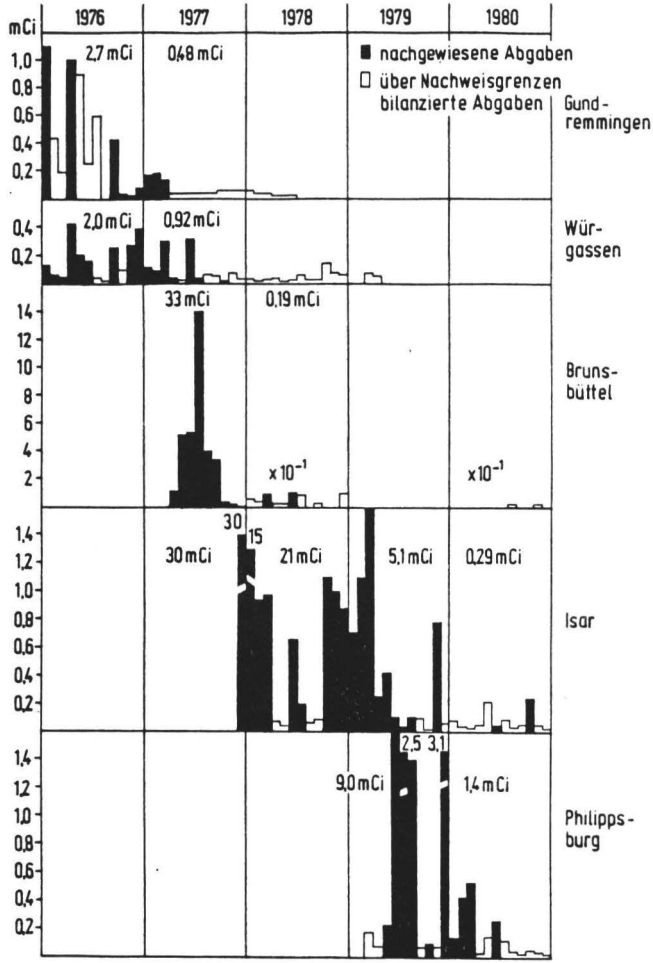


Abb. 1: Monatliche ^{32}P-Abgaben aus Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktor. Die resultierenden Jahresabgaben sind jeweils angegeben

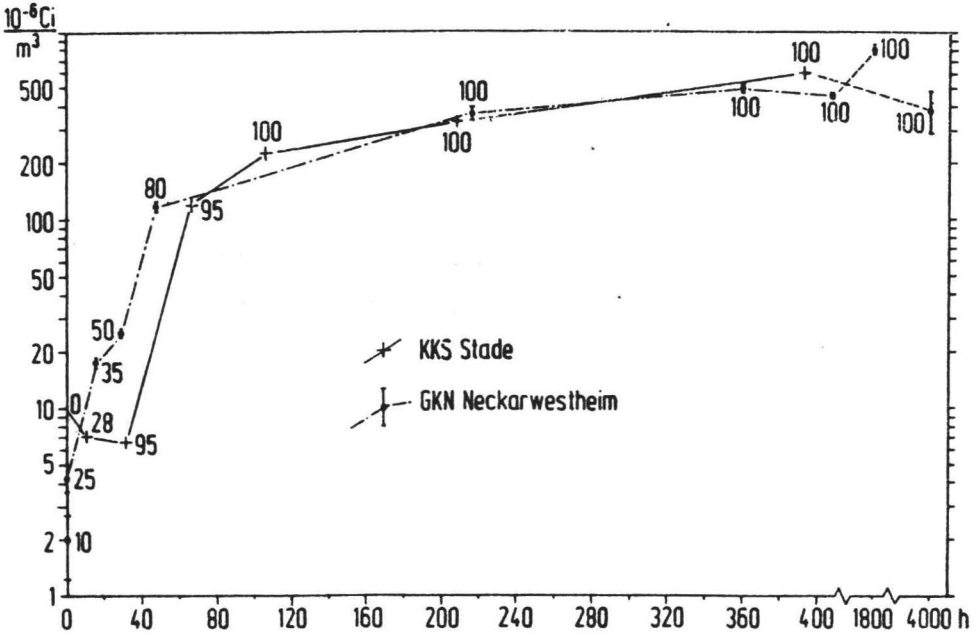


Abb. 2: ^{32}P im Primärwasser bei Inbetriebnahme nach Revision und Brennelementwechsel bei den Kernkraftwerken Stade und Neckarwestheim. Bei Doppelbestimmungen sind neben dem Mittelwert die beiden Einzelwerte als Fehlerbreite eingezeichnet. Die jeweilige Reaktorleistung (in %) ist bei den einzelnen Probenahmezeitpunkten angegeben.

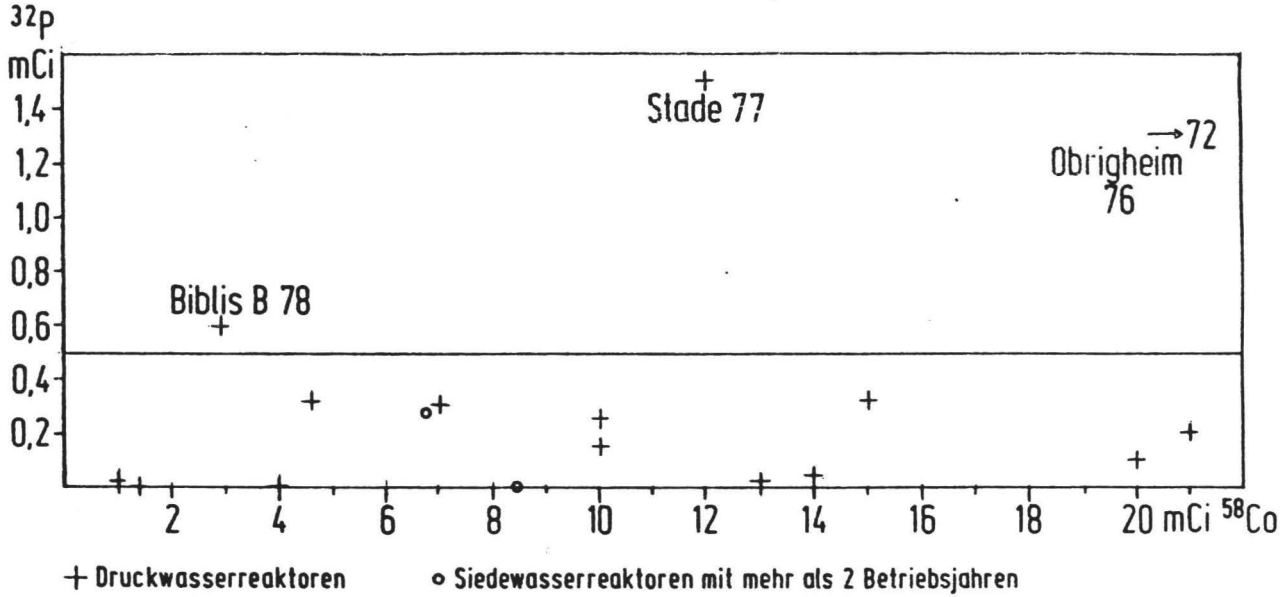


Abb. 3: Jahresabgaben an ^{32}P und ^{58}Co für Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktor und für Kernkraftwerke mit Siedewasserreaktor mit mehr als 2 Betriebsjahren.

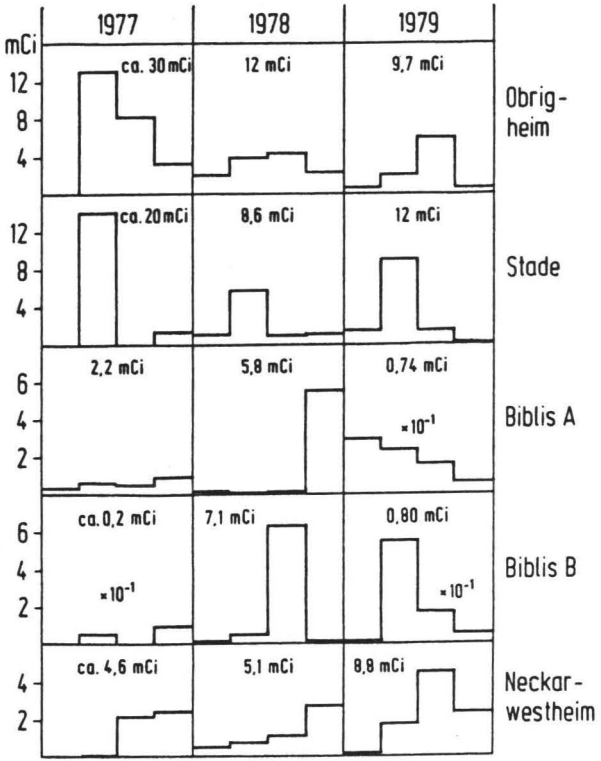


Abb. 4: Vierteljahresabgaben von ^{55}Fe aus Kernkraftwerken mit Druckwasserreaktor

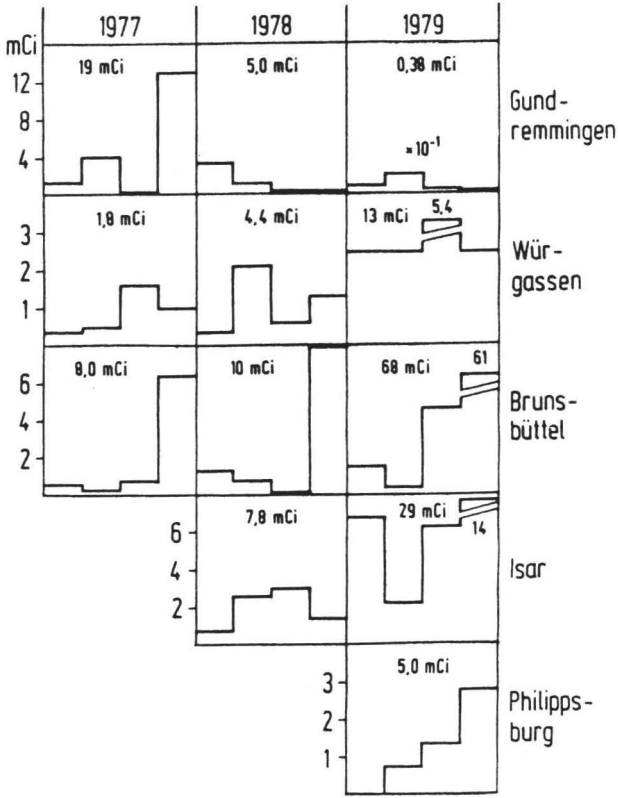


Abb. 5: Vierteljahresabgaben von ^{55}Fe aus Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktor

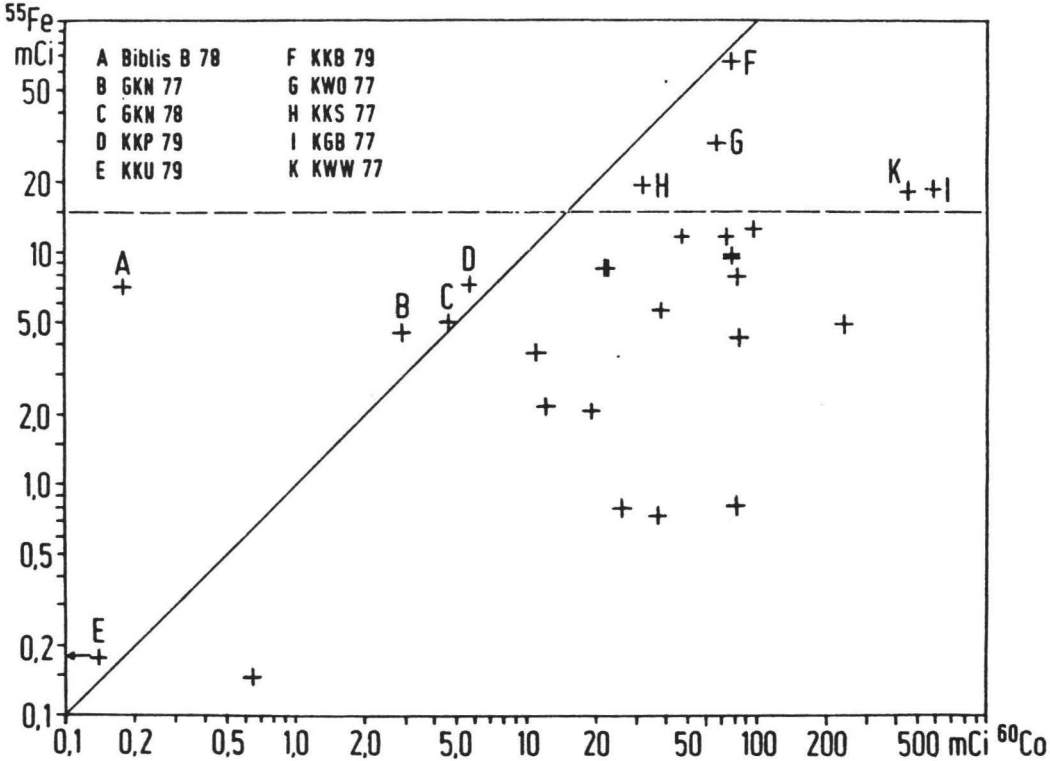


Abb. 6: Jahresabgaben an ^{55}Fe in Abhängigkeit von Jahresabgaben an ^{60}Co

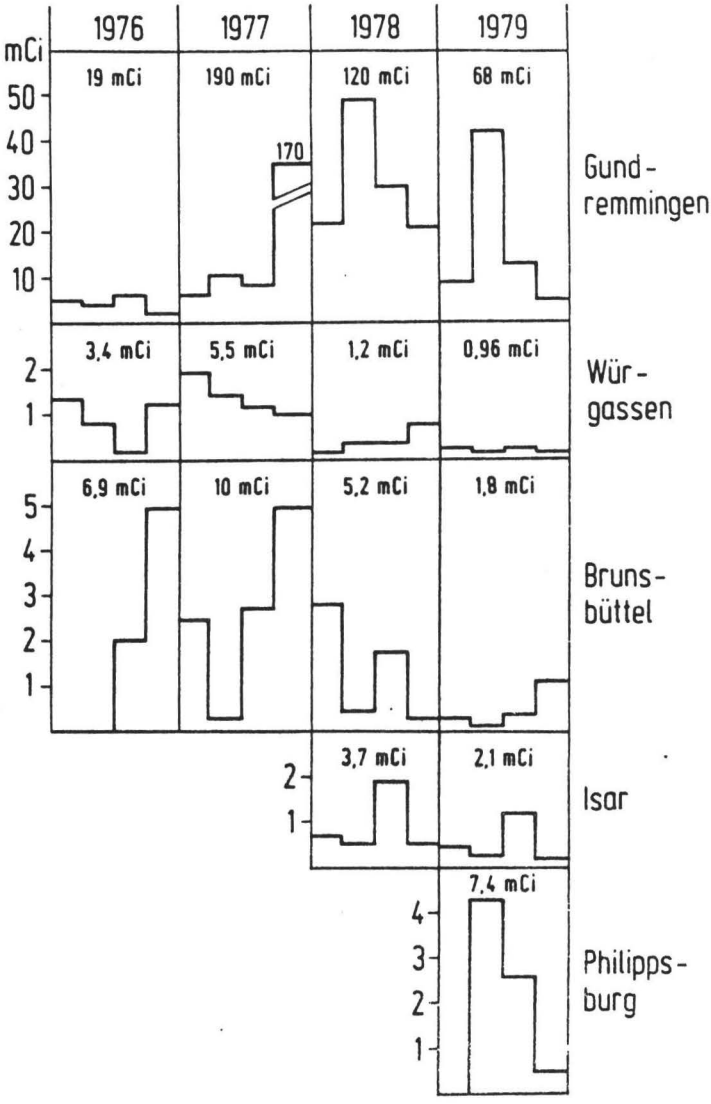


Abb. 7: Vierteljahresabgaben von ^{63}Ni aus Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktor. Die resultierenden Jahresabgaben sind jeweils angegeben.

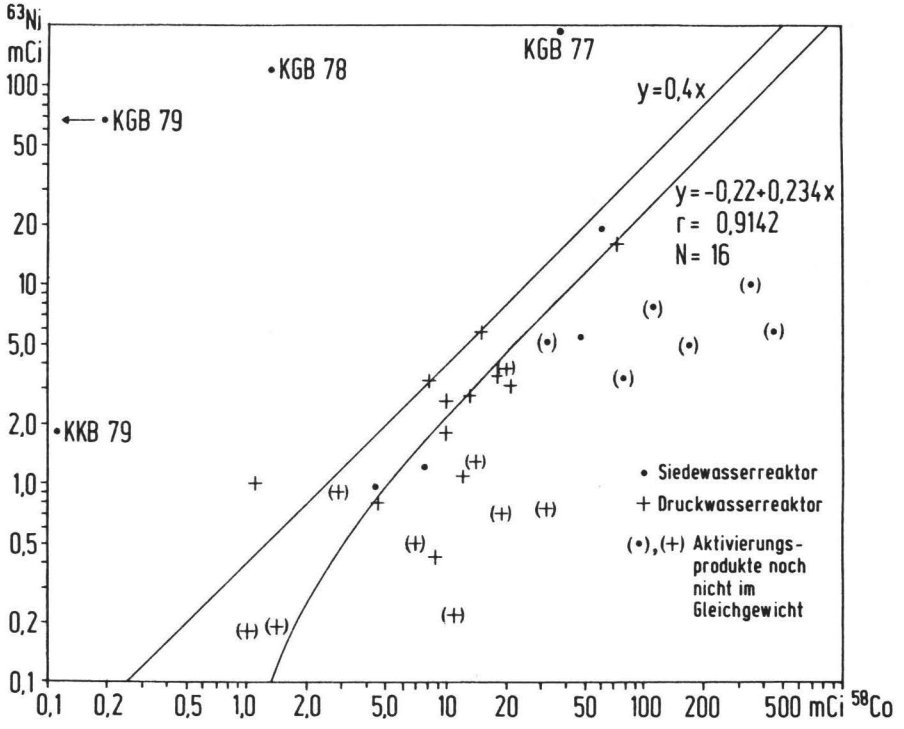


Abb. 8: Jahresabgaben an ^{63}Ni in Abhängigkeit von Jahresabgaben an ^{58}Co

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Ergebnisse von Kohlendioxid-Immissionsmessungen in Berlin

E. Lahmann

Kohlendioxid (CO_2) - in der Ausatemluft zu ca. 4 % enthalten - ist schon seit Pettenkofer ein Indikator für die Luftbeschaffenheit in Aufenthaltsräumen. Bei Außenluftuntersuchungen unter hygienischen Gesichtspunkten werden jedoch gewöhnlich keine CO_2-Bestimmungen vorgenommen. Dieses Gas ist zum einen als ein Stoffwechselprodukt von Mensch, Tier und vor allem Pflanzen schon in relativ hohen Konzentrationen in natürlicher atmosphärischer Luft enthalten (über 300 ppm) und hat zum anderen keinen ausgeprägten Schadstoff-Charakter. Die maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für CO_2 beträgt 5000 ppm (1). Der höchste Halbstundenmittelwert, der bei Untersuchungen in einer verkehrsreichen Straße in Berlin gemessen wurde, beträgt ca. 500 ppm (2,3).

CO_2-Bestimmungen in atmosphärischer Luft können zwei Zielrichtungen verfolgen:

- Parallel zu Schwefeldioxid-Immissionsmessungen können nach Breuer (4, 5) die Ergebnisse (Spitzenwerte) von CO_2-Messungen der Ermittlung von Emissionsquellen dienen. Diese "Ermittlung" beruht auf dem sehr unterschiedlichen CO_2/SO_2-Verhältnis in den Abgasen von mit Kohle oder Öl betriebenen Feuerungsanlagen, von Schwefelsäurefabriken oder von Kraftfahrzeugen. Hier dienen CO_2-Messungen der Ermittlung von SO_2-Emissionsquellen. Seit den Untersuchungen von Breuer, insbesondere im Raum Leverkusen und hier in Kenntnis der tatsächlichen Emissionen der Farbenfabriken Bayer, ist über eine Anwendung dieser Arbeitsrichtung nur wenig bekannt geworden. Aus Frankfurt wurde über "Quellen-Analysen" mittels gleichzeitiger SO_2- und CO_2- Messungen berichtet (6). Hier wurde über-

dies aus dem SO_2/CO_2-Verhältnis an verschiedenen Stellen unter dem Wind eines Kraftwerkes die Oxydationsrate von Schwefeldioxid abgeleitet (6,7).

- Bestimmungen des allgemeinen CO_2-Gehaltes der Atmosphäre sollen die Prognose eines Konzentrationsanstieges infolge der Verfeuerung fossiler Brennstoffe prüfen. Eine solche CO_2-Zunahme kann nach den bisher aufgestellten Berechnungen und Modellen zu Auswirkungen auf das Klima in weiten Gebieten der Erde führen (8-19).

Forlaufende CO_2-Immissionsmessungen in Deutschland wurden nur aus Baden-Württemberg (20,21), Frankfurt/Main (6) und von "Reinluft"-Meßstationen (22,23,24) bekannt. Bei den Meßnetzen anderer Bundesländer (Bayern, Berlin, Hamburg, Hessen, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Saarland) wird CO_2 gemäß den laufend veröffentlichten Untersuchungsberichten nicht erfaßt. Dieses Gas wird auch nicht als "Meßobjekt" in der Verwaltungsvorschrift über die Ermittlung von Immissionen in Belastungsgebieten (25) genannt.

Im folgenden werden Ergebnisse von Kohlendioxid-Immissionsmessungen zusammenfassend dargestellt, die seit August 1972 kontinuierlich mit einem URAS-Gerät (Meßprinzip: nichtdispersive Infrarot-Absorption) an einer Meßstation in Berlin-Jungfernheide ausgeführt werden (26-29). Diese Station befindet sich in einem Wasserwerk. In unmittelbarer Nähe sind keine Emissionsquellen. 1 km westlich befindet sich jedoch das Kraftwerk Ernst Reuter (440 MW Leistung). Die in Berlin vorherrschende Windrichtung West führt also die Abgase vom Kraftwerk in Richtung auf die Meßstation.

In der Tabelle 1 sind Kenngrößen der CO_2-Immissionskonzentration von der Meßstation Junfernheide für die Jahre 1973 bis 1980 zusammengestellt. Tabelle 2 enthält sämtliche Monatsmittelwerte des Untersuchungszeitraumes, die hieraus für jeden Monat errechneten Gesamtmittel und die Variationskoeffizienten für die Werte der Jahre und der Monate. Der mittlere Jahresgang ist überdies in Bild 1 dargestellt. Bild 2 zeigt den für das Jahr 1980 berechneten mittleren Tagesgang der CO_2-Konzentration. Die Häufigkeitsverteilung der Tagesmittelwerte jeden Meßjahres ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Meßergebnisse der Jahre 1973 bis 1980 lassen sich folgendermaßen zusammenfassend charakterisieren: Die Jahresmittel stiegen von 1973 bis 1975 an und veränderten sich dann nicht mehr signifikant. Die maximalen Monats-, und Halbstunden-Mittelwerte zeigten keinen erkennbaren Trend. Eine Tendenz ist jedoch bei der Überschreitungshäufigkeit der Konzentrationsgrenzen von 330 ppm (als einem Wert für niedrige Immissionen) und von 450 ppm (für hohe Immissionen) zu beobachten: 330 ppm wurden im Verlauf der Untersuchungszeit ständig häufiger (in den letzten Jahren fast stets) überschritten, 450 ppm jedoch seltener überschritten. Dementsprechend nahm die Streuung der Monatsmittelwerte innerhalb der Jahre (im Mittel 3,1 %) im Verlauf des Untersuchungszeitraumes ab.

Die Streuung der Jahresmittel betrug 1,1 %, die der mittleren Monatsmittel 3,0 %. Die Gesamtmittel der Kalendermonate streuten im Mittel um 3,7 %. Demnach war die Streuung gleicher Monate in verschiedenen Jahren größer als die Streuung der verschiedenen Monate im gleichen Jahr.

Die höchsten mittleren CO_2-Konzentrationen traten in den Monaten Januar und Februar auf, die niedrigsten (überraschend) im Dezember. Die Gesamtmittel für Sommer und Winter unterschieden sich nur wenig:

Gemittelte Zeit	ppm CO_2
Dezember - Februar	359
Juni - August	354
Oktober - März	357
April - September	355

Der CO_2-Tagesgang zeigt ein Maximum am frühen Vormittag und ein sehr deutliches Minimum in den Mittagsstunden. Dieser Verlauf korrespondiert mit dem von Luftverunreinigungen wie Schwefeldioxid und Staub her bekannten Tagesgängen.

Die höchsten 30-Minuten-Einzelwerte lagen höher als 500 ppm, maximal 580 ppm CO_2. Sie übertrafen damit die Höchstwerte eines seinerzeit nur während

2 Monaten (August, September) durchgeführten Meßprogrammes an einer verkehrsreichen Straße in Berlin (2).

Windrichtungsabhängige Auswertungen der mittleren CO_2-Immissionskonzentrationen zeigten für die Jahre 1973 bis 1976 kein eindeutiges Bild. Bei meist recht gleichmäßigen Verteilungen der mittleren CO_2-Gehalte ergeben sich bei Wind aus östlichen Richtungen etwas höhere CO_2-Mittelwerte als bei westlichen Windrichtungen (26-29). Westlicher Wind trägt zwar Abgase des Kraftwerkes Ernst Reuter in Richtung auf die Meßstation; diese erreichen jedoch die Bodennähe an der nur 1 km vom Kraftwerk gelegenen Station wegen der Höhe ihrer Ableitung nur unter besonderen meteorologischen Bedingungen. Bei östlichen Windrichtungen passiert die Luft die größte "Stadtmasse" von Berlin. Überdies sind die bevorzugt im Winter auftretenden östlichen Winde mit einer im Mittel niedrigen Windgeschwindigkeit verbunden. Ein gleichartiger Befund ergab sich bei früheren Auswertungen von SO_2-Immissionsmessungen an mehreren Stationen in der Umgebung des Kraftwerkes Ernst Reuter (30).

An den Meßdaten der Jahre 1977 bis 1980 wurde geprüft, welche an der gleichen Meßstation in Berlin-Jungfernheide gemessenen Schwefeldioxid-Immissionen und welche Werte für Wetter-Parameter an Tagen mit überhöhten CO_2-Konzentrationen herrschten. Hierzu wurden die 33 Tage (ca. 2,3 % der Gesamtzahl) herangezogen, an denen die mittlere CO_2-Konzentration über 400 ppm lag. Für diese Tage wurden die folgenden Wetter-Daten der vom Institut für Meteorologie der Freien Universität Berlin herausgegebenen Berliner Wetterkarte entnommen und in der Tabelle 4 zusammengestellt: Windrichtung und -geschwindigkeit (vektoriell und skalar), Lufttemperatur, maximale Mischungsschichthöhe und besondere Wetterlagen. Als wichtig in Erscheinung tretende "besondere Wetterlagen" wurden berücksichtigt: "Inversionswetterlage"; "austauscharme Wetterlage"; "Smog-Alarm" gemäß der Smog-Verordnung von Berlin (31); "Stagnationsindex" nach Fett (32). Die Werte dieses Index signalisieren mit dem Wert 10 besonders günstige Austauschbedingungen ("Ventilation") und mit dem Wert 100 besonders ungünstige Bedingungen ("Stagnation").

Aus der Tabelle 4 läßt sich erkennen:

- Die CO_2-Konzentration zeigt eine zunehmende Tendenz mit steigenden SO_2-Immissionen.
- Die hohen CO_2-Werte traten markant am häufigsten bei östlichen Winden bis südwestlichen Winden auf (die nur einen geringen Anteil an der Gesamtzeit haben). Nur in etwa 10 % der Fälle lag Wind aus westlicher (bis nördlicher) Richtung vor, obwohl diese insgesamt am häufigsten auftrat und die Meßstation dann im Lee zum Kraftwerk Ernst Reuter lag.
- Mit nur einer Ausnahme traten die hohen CO_2-Werte stets bei einer Windgeschwindigkeit auf, die - meist wesentlich - unter dem Normalmittel des jeweiligen Monats lag.
- Eine Temperaturabhängigkeit der CO_2-Werte war nicht zu erkennen.
- Hohe CO_2-Werte korrespondierten mit in der Wetterkarte veröffentlichten austauscharmen Wetterlagen (Inversionswetterlagen) oder sogar mit der offiziellen Smog-Alarm-Stufe.
- Die CO_2-Werte korrelieren positiv mit dem Stagnationsindex.
- Die hohen CO_2-Werte korrelieren nur wenig mit der maximalen Mischungsschichthöhe; sie traten jedoch meist bei niedrigen Höhen auf.

Somit können die hohen CO_2-Konzentrationen an der Meßstation Jungfernheide nicht den Abgasen des nahe gelegenen Kraftwerkes, sondern eher dem Einfluß der östlich bis südlich vorgelagerten Stadtgebiete zugeschrieben werden. Die CO_2-Werte zeigen einen deutlichen Zusammenhang mit der atmosphärischen Durchmischung, die bei südlichem bis östlichem Wind vermindert ist.

Die in Berlin festgestellten CO_2-Konzentrationen entsprechen den in Frankfurt (6), Gelsenkirchen (22-24), Karlsruhe und Mannheim (20,21) gemessenen Werten. Der Grundpegel in "Reinluftgebieten" (wie auch dessen Streuungen) liegt deutlich unter den Immissionen in den Städten, z.B. am Schauinsland (Schwarzwald) bei 320 - 330 ppm CO_2 (21-24).

Zusammenfassung

Für die von 1973 bis 1980 in Berlin-Jungfernheide automatisch-kontinuierlich gemessenen Kohlendioxid-Konzentrationen werden die Häufigkeitsver-

teilungen der Halbstunden- und der Tagesmittelwerte, Maximalwerte, Jahresgang, Tagesgang und wetterabhängige Auswertungen dargestellt. Der CO_2-Gehalt der Luft lag an der Meßstation deutlich höher als in Reinluftgebieten, entsprach jedoch den Werten in anderen deutschen Großstädten. Die höheren CO_2-Immissionen ließen sich eher auf den städtischen Ballungsraum als auf die Abgase eines 1 km von der Meßstation entfernten Kraftwerkes zurückführen. Entscheidenden Einfluß auf die Höhe der CO_2-Werte hat die atmosphärische Durchmischung.

Literatur

1. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen 1980. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung XVI. Harald Boldt Verlag, Boppard 1980

2. Lahmann, E. und Prescher, K.-E.: Kohlendioxid-Konzentrationen in der Luft einer verkehrsreichen Straße. Bundesgesundheitsblatt 11 (1968) 204-205

3. Lahmann, E.: Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 28, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1969

4. Breuer, W.: Die Aussagekraft kontinuierlicher Immissionsmessungen. IWL-Forum 3 (1965) 381-400. (Berichte über die IWL-Kolloquien. Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung, Köln)

5. Breuer, W. und Winkler, K.: Schwefeldioxid-Immissionen bei austauscharmen Wetterlagen. Staub 25 (1965) 98-101

6. Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik Frankfurt/Main: Wissenschaftliche Arbeiten zur Luftreinhaltung. Dezember 1972

7. Weber, E.: Contribution to the residence time of sulfur dioxide in a polluted atmosphere. J. Geophys. Research 75 (1970) 2909-2914

8. Peterson, E.K.: Carbon dioxide affects global ecology. Environm. Science & Technol. 3 (1969) 1162-1169

9. Attiwill, P.M.: Atmospheric carbon dioxide and the biosphere. Environm. Pollution 1 (1971) 249-261

10. Cramer, J. and Myers, A.L.: Rate of increase of atmospheric carbon dioxide. Atmosph. Environm. 6 (1972) 563-573

11. Smil, V. and Milton, D.: Carbon dioxide - alternative futures. Atmosph. Environm. 8 (1974) 1213-1223

12. Hoffert, M.I.: Global distributions of atmospheric carbon dioxide in the fossil-fuel era: A projection. Atmosph. Environm. 8 (1974) 1225-1249

13. Bach, W.: Global air pollution and climatic change. Rev. of Geophys. and Space Phys. 14 (1976) 429-474

14. Flohn, H.: Some aspects of man-made climate modification and desertification. Applied Sciences and Development 10 (1977) 44-58

15. Zimen, K.E.: Das CO_2-Problem. Atomwirtschaft 22 (1977) 516-518

16. Siegenthaler, U. and Oeschger, H.: Predicting future atmospheric carbon dioxide levels. Science 199 (1978) 388-395

17. Rotty, R.M.: Atmospheric CO_2 consequences of heavy dependence on coal. Environm. Health Perspectives 33 (1979) 273-283

18. Broecker, W.S., Takahaski, T., Simpson, H.J. and Peng, T.-H.: Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget. Science 206 (1979) 409-418

19. Bach, W. und Breuer, G.: Wie dringend ist das CO_2-Problem? Umschau 80 (1980) 520-525

20. Immissions-Konzentrationsmessungen. Monatsberichte. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Institut für Immissions-, Arbeits- und Strahlenschutz, Karlsruhe

21. Umweltqualitätsbericht Baden-Württemberg 1979. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe 1980

22. Köhler, A. und Fleck, W.: Konzentration gasförmiger Luftverunreinigungen in belasteten und "reinen" Gebieten. Staub - Reinhalt. Luft 29 (1969) 499-503

23. Köhler, A.: Luftverunreinigung in der Bundesrepublik Deutschland, 1967-1970. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kommission zur Erforschung der Luftverunreinigung. Mitteilung XV. Harald Boldt Verlag, Boppard 1974

24. De Haar, U.: Das Meßstellen-Projekt. Ibid., Mitteilung XVI, 1979

25. Vierte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Ermittlung von Immissionen in Belastungsgebieten - 4. BImSch VwV) vom 8. April 1975. Gemeins. Min. Bl. 26 (1975) 358-365

26. Prescher, K.-E.: Automatische Luftmessungen in Berlin (1973). WaBoLu-Bericht 13-74. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin 1974

27. Lahmann, E. und Prescher, K.-E.: Luftuntersuchungen in Berlin. Automatische Messungen 1974. Manuelle Schwefeldioxid-Bestimmungen 1968 - 1974. Ibid. 22-75

28. Prescher, K.-E.: Automatische Luftmessungen in Berlin (1975). Ibid. 31-76

29. Prescher, K.-E.: Automatische Luftmessungen in Berlin (1976). Ibid. 37-77

30. Lahmann, E. und Prescher, K.-E.: Schwefeldioxid-Immissionen in der Umgebung von Kraftwerken. Staub - Reinhalt. Luft 32 (1972) 390-392

31. Verordnung zur Verhinderung schädlicher Umwelteinwirkungen bei austauscharmen Wetterlagen (Smog-Verordnung) vom 24.10.1977. Gesetz- und Verordnungsblatt für Berlin 34 (1978) 393-395

32. Fett, W.: Ein Index für das Stagnieren der bodennahen Luft. Beilage zur Berliner Wetterkarte des Instituts für Meteorologie der Freien Universität Berlin Nr. 41/74 (1974)

Tabelle 1: Ergebnisse von CO_2-Bestimmungen in der atmosphärischen Luft (in ppm) am Wasserwerk Berlin-Jungfernheide

Jahr	Jahres-mittel	Monatsmittel von	Monatsmittel bis	Tagesmittel von	Tagesmittel bis	30-Min.-Mittel von	30-Min.-Mittel bis	50%-Wert der Summenhäufigkeit der 30-Min.-Werte	95%-Wert der Summenhäufigkeit der 30-Min.-Werte	97,5%-Wert der Summenhäufigkeit der 30-Min.-Werte	%-Anteil der 30-Min.-Werte >330 ppm	%-Anteil der 30-Min.-Werte >450 ppm
1973	343	329	390	310	505	297	557	337	398	435	65,6	2,0
1974	344	338	370	319	414	315	507	343	370	380	86,4	1,3
1975	374	337	374	347	479	339	580	360	479	506	87,0	2,4
1976	358	332	368	320	445	312	568	355	397	423	94,7	1,1
1977	360	345	378	334	464	324	564	356	400	412	99,3	0,8
1978	360	353	370	337	447	323	547	358	394	407	99,9	0,2
1979	369	348	390	320	450	316	563	367	404	417	98,6	0,6
1980	360	348	378	327	435	318	536	357	397	409	97,9	0,3

Tabelle 2: Monatsmittelwerte der CO_2-Konzentration in ppm in Berlin-Jungfernheide

Jahr	Januar	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Variations-koeffizient %
1973	390	333	330	333	339	342	335	334	337	337	355	342	4,8
1974	344	341	344	343	370	347	346	369	348	339	347	338	3,0
1975	350	375	359	345	340	338	340	355	355	361	358	337	3,3
1976	333	370	368	361	360	367	357	344	347	364	360	362	3,1
1977	378	374	358	348	361	364	353	357	351	371	346	355	2,9
1978	354	364	364	354	359	366	358	350	356	364	371	365	1,7
1979	368	390	378	372	377	378	369	363	374	353	352	348	3,4
1980	378	367	348	367	368	353	357	351	369	353	351	356	2,6
Mittel 1973-1980	362	364	356	353	359	357	352	353	355	355	355	350	3,1 / 3,0
Variations-koeffizient %	5,4	5,1	4,2	3,7	3,8	3,9	3,1	3,1	3,4	3,4	2,3	3,1	3,7

Tabelle 3: Häufigkeitsverteilung der Tagesmittelwerte der CO_2-Konzentration in ppm

Jahr	Anzahl der Werte	bis 314	315 bis 329	330 bis 344	345 bis 359	360 bis 374	375 bis 389	390 bis 404	405 bis 419	420 bis 434	435 bis 449	450 bis 464	465 bis 479	480 bis 494	495 bis 509
1973	365	11	80	150	67	25	18	6	2	2	1	1	1	-	1
1974	363		26	148	126	39	13	5	5	-	1	-	-	-	-
1975	365		19	148	117	47	10	16	3	1	2	1	1	-	-
1976	352		11	59	139	93	38	3	4	4	1	-	-	-	-
1977	365		-	47	169	95	32	16	4	1	-	1	-	-	-
1978	365		-	25	175	124	32	4	4	-	1	-	-	-	-
1979	365		2	19	79	143	94	20	5	2	-	1	-	-	-
1980	364		3	65	128	105	46	12	4	-	1	-	-	-	-

Tabelle 4: CO_2- und SO_2-Tagesmittel und meteorologische Daten an Tagen mit über 400 ppm CO_2

Tag	ppm CO_2	/ug/m³ SO_2	WIND VEKTOR Richtung /°/	WIND VEKTOR Geschwindigkeit v /Kn/	WIND Skalar Geschwindigkeit v /Kn/	Windbeständigkeit v_{Vektor}/v_{Skalar} /%/	Temperatur /°C/	Stagnationsindex	Max. Mischungsschichthöhe /m/	Besondere Wetterlage (nach Wetterkarte)
1977										
4. 1.	464	494	218	0,7	1,1	69	0,0	100	55	Inversionswetterlage
17. 1.	402	310	80	0,5	1,5	33	0,2	82	147	
23. 2.	406	168	194	3,4	3,5	97	6,8	24	1398	
3. 9.	411	94	180	1,1	2,5	44	18,7	51	381	
9.10.	411	103	190	1,6	2,0	80	11,8	71	197	
10.10.	426	110	301	3,2	3,3	97	12,9	69	128	
19.10.	401	275	210	0,9	1,6	56	5,4	63	253	dichter Nebel
20.10.	409	332	110	3,7	3,9	95	7,2	48	223	
1978										
1. 3.	447	340	115	2,6	2,9	90	7,5	37	560	
10.10.	408	145	145	2,6	3,3	79	14,8	40	458	
11.10.	403	140	117	2,9	3,0	97	14,8	38	471	
10.11.	409	329	167	2,8	3,1	90	0,1	57	216	Austauscharme Wetterlage
11.11.	406	237	217	2,9	3,4	85	-0,8	82	20	Inversionswetterlage
6.12.	411	269	123	2,8	3,5	80	-3,5	48	303	
1979										
30. 1.	450	473	144	1,9	2,4	79	-0,4	57	305	
5. 2.	403	369	34	2,3	4,1	56	-0,8	47	390	
11. 2.	420	400	101	5,8	5,9	98	-2,7	42	193	
18. 2.	403	348	90	7,3	7,4	99	-2,0	-	-	
20. 2.	407	442	88	4,8	4,9	98	-2,1	37	301	
21. 2.	421	562	87	4,5	4,6	98	-3,1	47	198	
22. 2.	411	532	150	2,4	3,6	67	-2,4	39	533	
23. 2.	408	352	210	2,4	3,5	69	-3,2	45	406	
24. 2.	401	298	324	3,0	4,5	67	-1,5	39	435	
27. 2.	409	420	221	3,7	4,1	90	-0,5	39	337	
6. 3.	402	260	131	5,1	5,3	96	1,2	28	454	
6. 5.	401	124	144	1,9	3,9	49	5,4	32	1360	
12. 6.	412	74	219	1,8	3,0	60	19,2	32	2345	
1980										
19. 1.	408	587	104	4,0	4,1	98	-5,0	56	155	Inversionswetterlage
24. 1.	435	474	189	1,3	1,5	87	0,1	91	121	Smog-Alarm
25. 1.	401	328	285	1,8	2,5	72	0,2	61	265	
22. 9.	411	136	101	2,0	2,5	80	14,9	40	615	
23. 9.	406	128	93	2,4	2,5	96	15,1	49	344	
24. 9.	408	83	188	1,5	1,8	83	16,0	55	327	

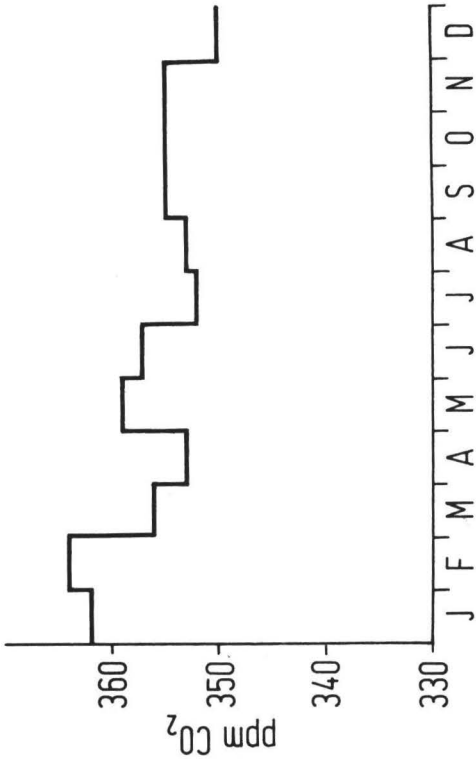


Bild 1: Jahresgang der mittleren CO_2-Konzentrationen in Berlin-Jungfernheide, 1973 - 1980

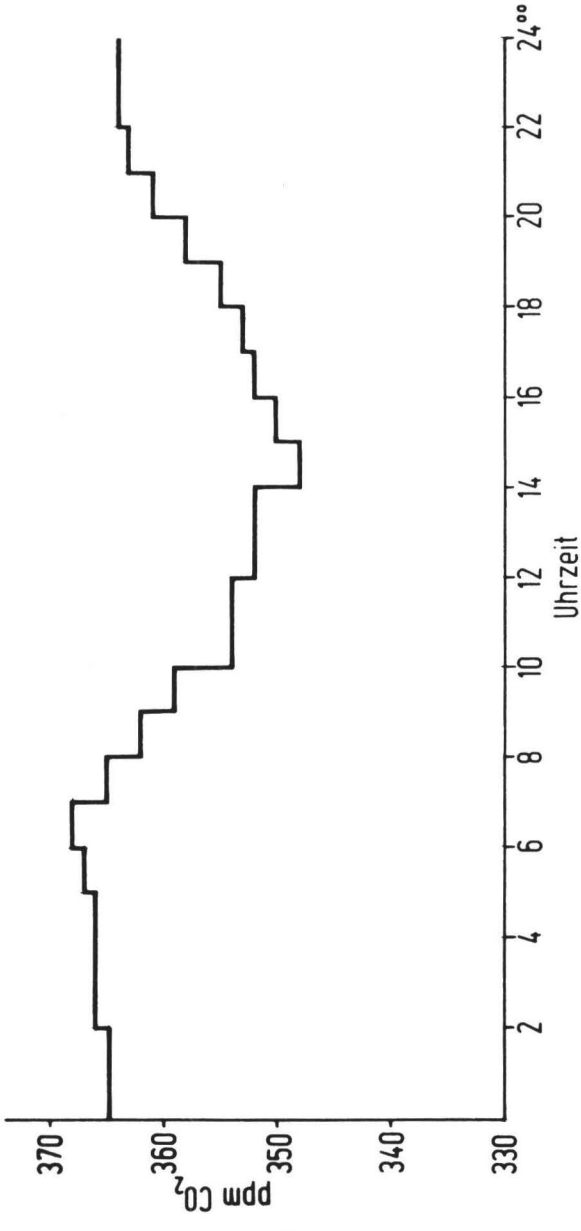


Bild 2: Tagesgang aus der mittleren CO_2-Konzentrationen, 1980

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Untersuchungen zur lufthygienischen Bedeutung von Stickstoffoxiden - Emissionen - Immissionen - Wohnraumluft - Wirkungen

E. Lahmann, K. Jander, K.-E. Prescher, G. v. Nieding und M. Wagner

Stickstoffoxide haben als Luftverunreinigung eine besondere Beachtung gefunden, weil sie zum einen - über ihre direkte medizinisch-biologische Wirkung hinaus - bereits in sehr niedrigen Konzentrationen an photochemischen Reaktionen in der Atmosphäre unter Bildung von "Smog" beteiligt sein können und weil zum anderen für sie eine Tendenz zu steigenden Emissionen und Immissionen erwartet wird. Stickstoffoxide entstehen praktisch bei jedem Verbrennungsprozeß. Sie werden mit den Rauchgasen häuslicher und industrieller Feuerungsanlagen, bei anderen thermischen Vorgängen in Industrie, Gewerbe und Haushalt und mit den Auspuffgasen des Kraftverkehrs in die atmosphärische Luft bzw. auch die Raumluft ausgeworfen. Die Emission von Stickstoffoxiden erfolgt somit sowohl durch sogenannte Flächenquellen (Haushaltungen), Linienquellen (Verkehr) und Punktquellen (Industrieanlagen). Die Ableitungshöhe kann dabei wenige Zentimeter über Boden (Kraftverkehr) bis über 200 m Höhe (Kraftwerke) erfolgen. Untersuchungen über die Analyse, das Auftreten, die Bewertung und die Wirkung von Stickstoffoxiden sind daher seit Jahren in verschiedenen wissenschaftlichen Arbeitsprogrammen im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene vorgenommen worden. Im folgenden soll ein zusammenfassender Überblick über Arbeiten gegeben werden, die die Messung von Stickstoffoxiden im Rauchgas eines ölgefeuerten Kraftwerkes, die Belastung von atmosphärischer und von Wohnraumluft mit Stickstoffoxiden und experimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Stickstoffoxiden auf den Menschen und auf Versuchstiere betreffen.

1. Rauchgas-Untersuchungen in einem ölgefeuerten Kraftwerk

In einem Kraftwerk mit Schwerölfeuerung in Berlin-Lichterfelde hatte das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene für die Durchführung von Rauchgas-Untersuchungen eine Meßstelle eingerichtet. Hier wurden, überwiegend im Rahmen von Forschungsaufträgen, Verfahren und Geräte zur quantitativen Bestimmung von Schadgasen - insbesondere von Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden - erprobt. Diese Arbeiten, denen somit meßtechnische Aufgaben gestellt waren, führten bezüglich der auftretenden Stickoxid-Emission zu folgenden Ergebnisse (1):

1. Das kurz vor dem Luftvorwärmer aus dem Rauchgaskanal entnommene Abgas enthielt Stickstoffoxide nur als Stickstoffmonoxid (NO); Stickstoffdioxid (NO_2) - wahrscheinlich in Spuren vorhanden - war nicht nachweisbar.

2. Die NO-Konzentration im Rauchgas ist vom Lastbetrieb des Kraftwerkes abhängig. Sie betrug bei Vollast (November und Dezember) 250 - 350 ppm, bei Teillast (Juli - August) nur 150 - 250 ppm. (1 ppm = ca. 1,25 mg NO/m_n^3).

Sowohl die manuelle chemische Analytik als auch die apparativ-automatische Messung war bezüglich Aufwand und Zuverlässigkeit problematisch. Seit der Entwicklung der Chemilumineszenz-Verfahren stehen jetzt zwar genau arbeitende Geräte zur Verfügung; sie sind jedoch recht teuer und zeigten bei den seinerzeitigen Arbeiten hohen Wartungsbedarf und Störanfälligkeiten (1).

Wegen des hohen Schwefelgehaltes von Schweröl ist auch der Schwefeldioxid-Gehalt des Rauchgases entsprechend hoch. Er lag bei den genannten Untersuchungen bei etwa 900 - 1000 ppm (ca. 2,5 - 2,8 g SO_2/m_n^3). Durch die heute für Kraftwerke geforderte Rauchgasentschwefelung erniedrigt sich der SO_2-Gehalt im Rauchgas erheblich.

Stickstoffmonoxid wird jedoch bei den meisten Entschwefelungsverfahren nicht in nennenswertem Maße zurückgehalten. Daher wird den Stickoxid-Emis-

sionen von Kraftwerken in Zukunft eine relativ höhere lufthygienische Bedeutung zukommen, zumal eine Naßwäsche die Temperatur des Abgases erniedrigt und den Wasserdampfgehalt erhöht und damit schlechtere Verteilungsbedingungen in der Atmosphäre gegeben sind.

2. Außenluftuntersuchungen

Seit den bereits 1966 begonnenen Untersuchungen über die Luftverunreinigung durch den Kraftverkehr (2,3) wurden vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in mehreren Meßprogrammen automatisch-kontinuierliche und manuelle Stichproben-Messungen der Stickstoffoxid-Immission in Berlin vorgenommen. Automatische Bestimmungen wurden an zwei Meßstationen ausgeführt:
Rathaus Steglitz (kraftverkehrsnah)
Wasserwerk Jungfernheide (verkehrsfern)

Von deren Ergebnissen, die zum Teil schon an anderen Stellen veröffentlicht wurden (4-7), sollen hier nur neuere Daten dargestellt werden, die 1976 in Jungfernheide und 1980 in Steglitz mit einem nach der Chemilumineszenz-Methode arbeitenden Gerät (8) gewonnen wurden.

In den letzten Jahren trat die Stichprobenmessung in größeren Gebieten gemäß den Angaben in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (9) in Zusammenhang mit der geplanten Errichtung neuer Kraftwerksanlagen in Berlin in den Vordergrund der Arbeiten zur Außenluftuntersuchung auf Stickstoffoxide. Die oben angeführte erhöhte Bedeutung von Stickstoffoxiden bei Kraftwerken mit Rauchgasentschwefelung kann zur Folge haben, daß die zu fordernde Schornsteinmindesthöhe im wesentlichen durch die Emissionen und Immissionen dieser Gase bedingt wird. Aus dem primär emittierten NO wird in der Atmosphäre das lufthygienisch kritische NO_2 gebildet. Daher sind Stickstoffoxid-Immissionsmessungen im Umfeld von geplanten Kraftwerksstandorten erforderlich.

Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene führte in Berlin folgende Stichprobenmeßprogramme durch:

1. Von Juli bis Dezember 1976 im Umfeld der Kraftwerksstandorte Oberhavel und Ernst Reuter (Spandau, Reinickendorf, Charlottenburg, Tiergarten, Schöneberg, Wilmersdorf) (5).

2. Von Juli bis Dezember 1978 im Umfeld des Kraftwerksstandortes Neukölln (Neukölln, Kreuzberg, Tempelhof) (6).

3. Im Kalenderjahr 1980 von Reinickendorf im Norden bis Tempelhof im Süden. Diese Untersuchungen füllten den freien Raum zwischen den Meßgebieten der beiden erstgenannten Programme aus. Dabei wurden in beiden Randgebieten zu den frühreren Untersuchungen an gleichen Meßstellen erneute Analysen vorgenommen, um Vergleiche der zu verschiedenen Zeiten erzielten Meßergebnisse zu ermöglichen (10).

Die Stichprobenmessungen konnten aus technischen und geographischen Gründen in der zeitlichen Häufigkeit und in der räumlichen Anordnung nicht genau den Angaben in der TA Luft folgen. Die Analysen auf Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid und Gesamtstickstoffoxide (NO_x) wurden nach dem photometrischen Saltzman-Verfahren ausgeführt (11).

Die automatischen und manuellen Außenluftuntersuchungen dienten neben der Erfassung der Immissionssituation in Berlin der Erarbeitung allgemeiner Erkenntnisse über
die Relation der Immissionskonzentrationen der verschiedenen Stickstoffoxide,
die Relationen der Stickstoffoxid-Immissionen zu Immissionen anderer luftverunreinigender Komponenten,
die räumliche und
die zeitliche Verteilung der Stickstoffoxid-Immissionen.

Die wichtigsten Ergebnisse der Außenluftmessungen in Berlin, die überwiegend an anderen Stellen näher dargestellt werden (4-7,10), sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengefaßt. Die Abbildung 1 stellt die mittleren NO_2-Konzentrationen graphisch dar. Für jeden Quadratkilometer der Stadtfläche wurden die von den Eckpunkten stammenden Meßwerte gemittelt (10).

Aus den Immissionsmessungen in Berlin lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Die sich über ein Gebiet von ca. 270 km^2 erstreckenden Stichprobenmessungen ergaben in Richtung auf die Innenstadt zunehmende Immissionskonzentrationen. Während in den nordwestlichen und in den südöstlichen Randgebieten der Stadt mit Mittel z.T. noch unter 10 $\mu g\ NO/m^3$, 20 - 30 $\mu g\ NO_2/m^3$ und 40 bis 50 $\mu g\ NO_x/m^3$ gemessen wurden, lagen die entsprechenden Werte im Stadtinnern deutlich über 100 $\mu g/m^3$ NO, 60 $\mu g\ NO_2/m^3$ und 200 $\mu g\ NO_x/m^3$ (7,10).

- Die Bedeutung der Kraftverkehrsabgase auf die Stickoxid-Immission zeigt sich u.a. aus deutlichen Konzentrationsabnahmen in unmittelbarer Straßennähe in horizontaler und vertikaler Richtung. So nahm die NO_x-Konzentration in der Luft in 40 bis 50 m seitlicher Entfernung vom Straßenrand um rund 50 % und in 24 m Höhe über Boden um rund 35 % ab (5). Diese Immissionsänderungen auf engem Raum sind von erheblicher Bedeutung für die Planung und Durchführung von Meßprogrammen und die Bewertung von Ergebnissen, so insbesondere bei Grundbelastungsmessungen nach den Vorschriften der TA Luft.

- Das Bild der höchsten Absolutkonzentrationen wird stark durch die Höchstwerte geprägt, die Anfang 1980 während Smog-Situationen auftraten. Die gemessenen Extremwerte von z.T. deutlich über 1 mg/m^3 betrafen nur NO und das (als NO_2 berechnet) NO_x. Das lufthygienisch bedeutsame Stickstoffoxid NO_2 erreichte oder überschritt nur selten den Wert von 200 $\mu g/m^3$ und lag stets deutlich unter der Konzentration des Kurzzeit-Immissionsgrenzwertes der TA Luft (9,12) von 300 $\mu g/m^3$ (IW2).

- An der verkehrsnahen Meßstation in Steglitz zeigte sich eine enge Korrelation zu den kraftverkehrstypischen CO-Immissionen. In Jungfernheide war dieser NO_x/CO-Zusammenhang nicht gegeben. Hier - in der Nähe des Kraftwerkes Ernst Reuter - war zwar der Korrelationskoeffizient r für die NO_x/SO_2-Beziehung deutlich höher als in Steglitz, mit 0,43 jedoch nicht so hoch, um einen engen Zusammenhang anzuzeigen (Tabelle 2).

- Mit zunehmenden NO_x-Gehalten nimmt der prozentuale NO_2-Anteil ab. Bei NO_x-Konzentrationen über 100 $\mu g/m^3$ lag er in der Regel unter 40 %, bei extremen NO_x-Werten weit niediger.

- Jahresgänge der Immissionskonzentration, die von nur 12 Monaten ermittelt wurden, unterliegen offensichtlich meteorologisch bedingten Zufälligkeiten. Im Jahr 1980 wies der ("smogreiche") Monat Januar die höchste mittlere NO- und NO_x-, der Mai die höchste NO_2-Konzentration auf (Tabelle 3).

3. Innenraumluftuntersuchungen

Im Rahmen eines Forschungsauftrages des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit über Luftverunreinigungen in Wohnräumen, insbesondere in Küchen, wurden auch Stickstoffoxid-Messungen vorgenommen. Die Wohnraumluft kann durch Abgase offener Feuerungen - Gasherde, Gasheizungen, Gas-Durchlauferhitzer - mit Stickoxiden beaufschlagt werden.

Für das erste Meßprogramm zur Raumluftuntersuchung wurden Diffusionsprobenahmeröhrchen eingesetzt, die in den USA für personengebundene Probenahmen ("personal sampler") verwendet werden (13). Das aus der umgebenden Luft in die Röhrchen eindiffundierende Stickstoffdioxid wird durch eine Triethanolamin-Schicht absorbiert, nach Ende der Exposition eluiert und photometrisch nach einer modifizierten Saltzman-Methode bestimmt (13).

Die Diffusionsprobenahmeröhrchen wurden in Berlin in einer größeren Zahl von Wohnungen mit unterschiedlichen Heiz- und Kochanlagen über jeweils 48 Stunden exponiert. Diese relativ lange Probenahmedauer war durch die Nachweisgrenze des Meßverfahrens bedingt. Die in Küchen und sonstigen Zimmern gemessenen NO_2-Konzentrationen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen

- keine bedenklich hohen Konzentrationen, wenn als Maßstab der Jahresmittelwert für NO_2, wie er im Entwurf einer Novelle der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (12) vorgeschlagen wurde, herangezogen wird (80 $\mu g/m^3$),

- stets höhere mittlere NO_2-Werte in den Küchen gegenüber sonstigen Zimmern und
- eine eindeutige Abhängigkeit des NO_2-Gehaltes der Wohnraumluft - insbesondere in den Küchen - vom Betreiben offener Feuerungen. Der höchste Mittelwert mit 62,8 $\pm$ 40,3 $\mu g/m^3$ NO_2 ergab sich für Küchen von Wohnungen mit gasbetriebenen Heizungen, Herden und Durchlauferhitzern.

Mit den 48-Stunden-Mittelwerten werden Zeiten von recht unterschiedlicher Luftverunreinigung erfaßt, weil der Betrieb der emittierenden Anlagen zeitlich begrenzt ist. Erste automatisch-kontinuierliche Stickoxid-Messungen zeigen, daß in Küchenluft kurzzeitig erheblich mehr als 1000 μg NO_x/m^3 auftreten können.

Als ein Test für die Einsetzbarkeit des Diffusionsprobenahmeröhrchen-Verfahrens wurden vergleichende Untersuchungen im Rahmen der oben beschriebenen Stichprobenmessungen von NO_2-Immissionen im Jahre 1980 in Berlin vorgenommen. Dazu wurden die Röhrchen im Innenraum des für die Immissionsmessungen eingesetzten Kraftwagens für die Dauer der Probenahmefahrten jeweils einer Meßwoche exponiert. Die Exposition währte dabei etwa doppelt so lange wie die Dauer der eigentlichen Immissionsprobenahmen. Nach Abschluß der jeweiligen Meßfahrten bis zum Wiederbeginn am nächsten Tag blieben die Röhrchen verschlossen. Diese Messungen sollten einen Anhalt über die Aussage der Ergebnisse der summarischen Relativmethode im Vergleich zu den Stickstoffdioxid-Konzentrationen in der Außenluft geben. Die Tabelle 6 zeigt die parallel gewonnenen Daten, einerseits die mittlere Innenraumluftkonzentration im Meßwagen, die mittels Diffusionsprobenahmeröhrchen während der Außenluft-Probenahmezeiten gewonnen wurde, und andererseits die mittlere Außenluftkonzentration von denjenigen Meßstellen, an denen bei den Meßfahrten der jeweiligen Untersuchungswoche Proben gezogen wurden. Die Gesamtmittel differierten mit 73 zu 63 μg NO_2/m^3 Luft nur relativ wenig. Dieser Unterschied ließ sich statistisch nicht sichern.

Die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß
- die Diffusionsprobenahmeröhrchen-Methode mittlere Stickstoffdioxid-Konzentrationen in etwa - und für Wirkungsuntersuchungen in ausreichender Genaugkeit - wiederzugeben vermag

und

- die mittlere Luftverunreinigung durch Stickstoffdioxid am Straßenrand und im Kraftwageninnern nicht sehr stark differierte.

4. Untersuchungen über die biologische Wirkung von Stickoxiden

Im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene wurden innerhalb der letzten Jahre umfangreiche experimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Stickoxiden durchgeführt. Als Voraussetzung hierzu wurden verschiedene Expositionsanlagen entwickelt:

- Human-Expositionskammer, in der gleichzeitig 2 Probanden exponiert werden können,
- Klein-Expositionskammern aus Kunststoff, in denen an Einzeltieren kontinuierlich Blutproben gezogen und weitere Messungen vorgenommen werden konnten,
- Große Expositionskammern aus Edelstahl mit quasi laminarer Luftstromführung und einer Kapazität von je 150 Ratten,
- Ratten-Schwimmanlage zur Untersuchung der Schwimmleistung unterschiedlich exponierter Kollektive,
- Expositionsanlage für Gewebekulturen.

Von den beiden Stickoxiden NO und NO_2 ist das NO_2 wegen seiner Aggressivität das lufthygienisch bedeutsamere; deshalb befaßt sich der überwiegende Teil der Untersuchungen mit diesem Stoff. Da NO ständig mit Luftsauerstoff zu NO_2 weiterreagiert, ist es außerdem schwer, bei Expositionsversuchen eine Versuchsanordnung zu entwickeln, mit der eine reine NO-Wirkung untersucht werden kann. Mittels spezieller Absorptionslösungen und einer Gasmischanordnung mit sehr kurzen Verweilzeiten gelang es jedoch, einen Vergleich der Wirkung von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid auf die Lungenfunktion des Menschen durchzuführen (14). Bei insgesamt 298 lungengesunden und 132 lungenkranken (CNSLD)*) Probanden im Alter zwischen 18 und 72 Jahren wurde der akute Einfluß von NO_2 und NO auf den respiratorischen Gasaustausch und die Atemmechanik untersucht. Nach Inhalation von 5 ppm NO_2 bzw. mehr als 15 ppm NO über 15 Minuten zeigte sich eine signifikante Abnahme des arteriellen Sauerstoffpartialdruckes. Die Diffusions-

kapazität für CO (D_{LCO}) nimmt bei Einwirkung von 5 ppm NO_2 nach 15 min signifikant ab. Bei NO ließ sich dieses Phänomen bis 39 ppm nicht beobachten. Die Strömungswiderstände in den Atemwegen (Resistance "R_t") nehmen bereits bei Inhalation von 1.6 bis 2.0 ppm NO_2 signifikant zu, bei NO erst bei Konzentrationen von etwa 20 ppm. Die Methämoglobinbildungstendenz ist jedoch bei beiden Stoffen annähernd gleich. Sie läßt sich erst oberhalb 15 ppm nachweisen (15).

Es wurde auch die Frage untersucht, ob bei manchen Personengruppen, z.B. Bronchitikern, eine erhöhte Empfindlichkeit des Atemtraktes gegenüber NO_2 vorliegt. Dies ist für die Ermittlung lufthygienischer Grenzwerte von Bedeutung, da der Schutz besonders empfindlicher Individuen hierbei miteingeschlossen sein soll. Es wurde an 49 gesunden Personen und 40 chronischen Bronchitikern (12 Personen dieses letzteren Kollektivs litten außerdem an Silikose) anhand von Messungen des Atemwiderstandes die Reaktion auf Konzentrationen von NO_2 im Bereich der Maximalen Arbeitsplatzkonzentration und darunter getestet (16).

Es zeigte sich, daß die mittlere Erhöhung der Resistance bei Bronchitikern im allgemeinen nur geringfügig größer war als bei Gesunden, obwohl die Ausgangswerte bei den Bronchitikern naturgemäß höher lagen. Dieser Befund gilt jedoch nur, wenn die "Hyperreagiblen" bei der Berechnung der mittleren Resistancezunahme nicht mitberücksichtigt wurden. Diese kleine Gruppe (3 von 14) von besonders empfindlich reagierenden Individuen zeigte eine wesentlich deutlichere Reaktion als der Rest der Bronchitiker. Bei dem Kollektiv der Gesunden lag in einem Fall die mittlere Resistance-Zunahme zwar auch deutlich über dem der anderen Probanden, war aber größenordnungsmäßig nicht mit den "Hyperreagiblen" der Bronchitikergruppe zu vergleichen.

Es wurde auch die Frage der Kombinationswirkung von NO_2 mit Schwefeldioxid (SO_2) und dem im "photochemischen Smog" stets mit Stickoxiden auftretenden Ozon (O_3) untersucht:
Elf gesunde männliche Probanden im Alter zwischen 23-38 Jahren (einschließlich zweier Raucher) wurden über 2 Stunden gegenüber den einzelnen Schadstofffen, ferner den Kombinationen von NO_2 + SO_2 und NO_2 + O_3 und einem

Gemisch aller 3 Gase exponiert (17,18). Die verwendeten Konzentrationen lagen einerseits im Bereich der maximalen Arbeitsplatz-Konzentration (MAK) und im Fall der Kombination aller 3 Stoffe zusätzlich im Bereich von Immissions-Konzentrationen (MIK).

Anhand vorangegangener Messungen war zu erwarten, daß bei der Exposition im MIK-Bereich mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden Methoden keine Effekte gemessen werden können. Deshalb wurde in diesem Fall eine Versuchsanordnung gewählt, die einen indirekten Nachweis einer Reaktion der Atemwege auf die Belastung mit dem Schadstoffgemisch bei diesen geringen Konzentrationen gestattete: Durch einen "Provokationstest" mit Acetylcholin-Aerosol verschiedener Konzentrationen, der zu starken Erhöhungen der Resistance führt, wurde ein "Verstärkungseffekt" erzielt, der eine etwaige Vorschädigung des Atemtraktes durch Luftschadstoffe meßbar werden läßt.

Folgende Ergebnisse wurden bei dieser Versuchsreihe erzielt:

- Eine signifikante Abnahme des arteriellen Sauerstoffpartialdruckes (PaO_2) und Zunahme der Resistance (R_t) wurden in allen Versuchen im MAK-Konzentrationsbereich gemessen.

- Die Kombinationen von NO_2 + O_3, NO_2 + SO_2 oder NO_2 + SO_2 + O_3 zeigten keinen stärkeren Effekt als NO_2 allein. In der letzteren Serie hatten sich die Werte auch nach einer einstündigen Erholzeit noch nicht völlig normalisiert, im Falle der R_t ließ sich nach dieser Zeit noch tendenziell eine Zunahme feststellen.

- Die Exposition gegenüber NO_2 + SO_2 + O_3 in MIK-Konzentrationen zeigte keine meßbare Wirkung auf PaO_2 und Raw.

- Die Provokation der Atemwege mit Acetylcholin (ACh) zeigte nach der Exposition von NO_2 + SO_2 + O_3 in MIK-Konzentrationen eine signifikant erhöhte Empfindlichkeit gegenüber ACh.

Bei den den Probandenversuchen vorangegangenen tierexperimentellen Untersuchungen wurden akute chronisch, spezifische und allgemeine Auswirkungen von NO_2 untersucht. U.a. wurden folgende Projekte durchgeführt:

- Methämoglobin-Bildung bei Ratten durch Kurzzeit-Inhalation von NO bzw.-NO_2 und kontinuierliche Exposition gegenüber NO_2

Kurzzeit-Exposition

NO: Die NO-Grenzkonzentration für eine nachweisbare Met-Hb-Bildung, gemessen in arteriellem Blut von Wistarratten, liegt zwischen 5 und 10 ppm.

Selbst nach einstündiger Exposition der mit 5 ppm NO begasten Tiere ließ sich kein Met-Hb nachweisen. 10 ppm NO über die gleiche Zeitdauer führten im Mittel zu einer Erhöhung des ursprünglichen Wertes um 50 %. Innerhalb einer Stunde nach Absetzen der Begasung hatte sich der Met-Hb- Spiegel wieder normalisiert.

NO_2: In seiner Fähigkeit, Met-Hb zu bilden, weicht das NO_2 nicht von dem NO ab. Auch hier liegt bei Inhalation geringer NO_2-Konzentrationen der Grenzwert einer nachweisbaren Met-Hb-Bildung bei der Ratte zwischen 5 und 10 ppm NO_2. Dies gilt für eine Expositionsdauer von 60 min. Bei einer Konzentration von 10 ppm NO_2 ist die Zunahme an Met-Hb im arteriellen Blut bereits signifikant.

Kontinuierliche Exposition

Bei 5 ppm NO_2 kommt es auch bei einer Dauerexposition von über 10 Monaten nicht zu einer Erhöhung des Met-Hb-Spiegels im arteriellen oder venösen Blut. Diese kontinuierliche NO_2-Belastung führt auch nicht zu einer Erhöhung der Met-Hb-Reduktase.

- Verminderung der physischen Leistungsfähigkeit von Ratten durch akute Einwirkung von NO_2 (Schwimmversuch) (19)

Akute Belastung

Der Einfluß geringer Konzentrationen von NO_2 in der Atemluft während physischer Belastung von Ratten wurde untersucht. Als Kriterium diente die Schwimmleistung der Versuchstiere. Hierfür wurde folgende Versuchsanordnung verwendet: Das Versuchstier durchschwimmt zwanzigmal eine Strecke

von ca. 4 m Länge, wobei nach jeder Einzelstrecke eine Ruhepause von 20 s eingelegt wird. Der Schwimmversuch wurde dreimal wöchentlich wiederholt und über mehrere Wochen durchgeführt.

Bei einer Konzentration von 20 ppm NO_2, zeigten die exponierten Tiere eine deutliche Leistungsverminderung vom zweiten Monat an, während die Kontrollen ihre Leistung durch den Trainingseffekt verbessern konnten. Bei einem anderen Kollektiv, das mit 5 ppm NO_2 während des Schwimmens belastet wurde, trat eine 25%ige Leistungsverminderung nach der 5. bzw. 6. Woche auf. Während der gesamten Versuchsdauer zeigten die Kontrollen eine höhere Schwimmleistung. Sogar bei einer Exposition mit 1 ppm NO_2 zeichnete sich noch eine leichte Tendenz zur Leistungsabnahme ab. Dieser Unterschied zum Vergleichskollektiv war jedoch nicht signifikant (Abb. 2).

Chronische Belastung

22 männliche Wistarratten, die kontinuierlich gegenüber 5 ppm NO_2 exponiert wurden, wurden zusammen mit 17 Kontrolltieren (Frischluft) hinsichtlich ihrer Schwimmleistung untersucht. 2 Monate nach Beginn des Expositionsversuches wurde mit dem Training der Tiere begonnen (eine Strecke von ca. 4 m mußte von jedem Tier 20mal durchschwommen werden, mit einer Pause von 20 s nach jeder Strecke). Die mittlere Schwimmdauer der letzten 8-10 Schwimmstrecken wurde mit der der Kontrollen verglichen.

Eine signifikante Abnahme der Schwimmleistung gegenüber der der Kontrollen wurde nach dem 5. Monat der Begasung evident. Dieser Unterschied blieb mehrere Wochen bis zum Versuchsende konstant.

- Einfluß chronischer NO_2-Belastung auf den Serum-Cholesterin-Spiegel von Ratten

Ein Anstieg des Serum-Cholesterin-Spiegels kann als Indikator für eine unspezifische Stresswirkung einer Langzeit-Exposition mit niedrigen Konzentrationen von Stickoxiden gewertet werden. 51 männliche und 40 weibliche Haubenratten wurden über maximal 22 Monate einem Dauerpegel von 5 ppm NO_2 ausgesetzt. Sowohl bei den männlichen als auch weiblichen Versuchs- und Kontrolltieren kam es zu einem altersbedingten Anstieg des

Serum-Cholesterin-Spiegels. Die begasten Tiere hatten jedoch ab einer Begasungsdauer von über 12 Monaten einen signifikant höheren Cholesterinspiegel als die Kontrollen (s. Abb. 3).

- Änderungen der Lungen-Perfusion von Kaninchen bei Inhalation von NO_2 Konzentrationen von 50, 40 und 30 ppm über 15 min inhaliert, verursachten eine ausgeprägte Verteilungsstörung der Perfusion in vivo. Dies ließ sich mittels 2-Phasen-Lungenscintigraphie mit ^{99m}Tc-MAA**) (zur Feststellung der Perfusion vor der Exposition) und ^{131}J-MAA am Ende der Exposition feststellen.

5. Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht über die experimentellen Arbeiten und deren Ergebnisse über Auftreten und Wirkungen von Stickstoffoxiden in atmosphärischer Luft gegeben, die in den letzten Jahren von Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin durchgeführt wurden. Stickoxide wurden im Abgas eines ölgefeuerten Kraftwerkes, in der Außenluft in mehreren Meßprogrammen automatisch-stationär und mittels manueller Stichproben in größeren Gebieten der Stadt und in Wohnraumluft bestimmt. Wirkungsuntersuchungen wurden über akute Expositionen auf den Menschen und über chronische Belastungen von Versuchstieren angestellt. Als Versuchskollektiv dienten dabei auch hyperreagible Bronchitiker. Die Wirkung von NO_2 wurde überdies in Kombination mit SO_2 und O_3 getestet. Die Schadstoff-Konzentrationen lagen dabei meist deutlich höher als die gemessenen Stickstoffoxid-Immissionen.

*) CNSLD = "Chronic non-specific lung disease"
**) MAA = "Makro-Albumin-Aggregat"

Literatur

1. Jander, K.: Prüfung und Bewertung von Meßverfahren zur Bestimmung smogbildender Komponenten im Abgas ölgefeuerter Großkessel. Bericht über ein Forschungsvorhaben des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes. B IV 1 - B 130, März 1979

2. Lahmann, E.: Untersuchungen über Luftverunreingungen durch den Kraftverkehr. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 28 (1969). Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

3. Lahmann, E.: Messungen von Kraftfahrzeug-Abgasbestandteilen in Berlin. Ibid. Nr. 42, 91-100 (1974)

4. Lahmann, E. und Prescher, K.-E.: Ergebnisse von Stickoxid-Immissionsmessungen in Berlin. Gesundh.-Ing. 96 (1975) 1-4

5. Lahmann, E. und Prescher, K.-E.: Räumliche und zeitliche Verteilung von Stickstoffoxiden in städtischer Luft. Ibid. 99 (1978) 32-36

6. Lahmann, E., Palm H., Prescher, K.-E. und Schöndube, M.: Stickstoffoxid-Immissionen in Berlin. WaBoLu-Berichte 4/1979. Dietrich Reimer Verlag, Berlin

7. Lahmann, E.: Luftschadstoff-Immissionsmessungen in Berlin. Literaturstudie über Meßprogramme und deren Ergebnisse. Ibid. 1/1980

8. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI 2453, Blatt 6: Messen gasförmiger Immissionen. Messen von Stickstoffmonoxid-Gehalten. Messen von Stickstoffdioxid-Gehalten unter Verwendung eines Konverters. Chemilumineszenz-Analysator Bendix 8101 C. VDI-Verlag, Düsseldorf 1979

9. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Gemeins. Ministerialbl. Ausg. A, 25 (1974) 425-452

10. Lahmann, E., Konieczny, L., Palm, H., Prescher, K.-E. und Schöndube, M.: Ergebnisse von automatisch-stationären und manuellen Stickoxid-Bestimmungen in Berlin. WoBoLu-Berichte 2/1981. Dietrich Reimer Verlag, Berlin

11. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI 2453: Messung gasförmiger Immissionen. VDI-Verlag, Düsseldorf
Blatt 1: Messen der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentration. Übersicht und manuelles photometrisches Verfahren (Saltzman) (1972)
Blatt 2: Bestimmen von Stickstoffmonoxid. Oxidation zu Stickstoffdioxid und Messung nach dem photmetrischen Verfahren (Saltzman) (1974)

12. Entwurf der Bundesregierung: Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Ersten Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Deutscher Bundestag, 8. Wahlperiode. Drucksache 8/2751 vom 11.04.1979, 19-35

13. Palmes, E.D., Gunnison, A.F., DiMattio, J. and Tomczyk, C.: Personal sampler for nitrogen dioxide. Amer. Industr. Hyg. Assoc. J. 37 (1976) 570-577

14. Nieding, G. v. und Wagner, H.M.: Vergleich der Wirkung von Stickstoffoxid und Stickstoffmonoxid auf die Lungenfunktion des Menschen. Staub - Reinhalt. Luft 35 (1975) 175-178

15. Nieding, G. v., Wagner, H.M. und Krekeler, H.: Investigation of the effects of nitrogen monoxide on lung function in man. Proc. 3rd Int. Clean Air Congr., Düsseldorf, FRG, 1973, A 14 - A 16

16. Nieding, G. v., Wagner, H.M. Casper, H., Neuthan, A. und Smidt, U.: Effect of experimental and occupational exposure to NO_2 in sensitive and normal subjects. Aus LEE, S.D. (Editor) Nitrogen oxides and their effects. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980

17. Nieding, G. v., Wagner, H.M., Krekeler, H. Löllgen, H. Fries, W. und Beuthan, A.: Controlled studies of human exposure to signale and combined action of NO_2, O_3 and SO_2. Int. Arch. Occup. Environ. Health 43 (1979) 195-210

18. Nieding, G. v. und Wagner, H.M.: Effects of NO_2 on chronic bronchitics. Environ. Health Perspectives 29 (1979) 137-142

19. Tusl, M., Stolin, V., Wagner, H.M. und Ast, D.: Physical exertion (swimming in rats under the effect of chemical agents:) Proc. of the I.A.O.H. Study Croup on Functional Toxicity, 1st Vol., Elsevier, Amsterdam - London - New York (1973)

20. Wagner, H.M.: Wirkungen von Einzelkomponenten aus Kraftfahrzeug-Abgasen auf Mensch und Tier. Schr. Reihe Ver. Wass.-, Boden-Lufthyg., H. 38 (1972) 314-325

21. Nieding, G. v., Krekler, H., Fuchs, R., Wagner, H.M. und Koppenhagen, K.: Studies of the acute effects of NO_2 on lung function: Influence of diffusion, perfusion, and ventilation in the lungs. Int. Arch. Arbeitsmed. 31 (1973) 61-72

Tabelle 1: Ergebnisse von automatischen Stickstoffoxid-Immissionsmessungen in $\mu g/m^3$ am Rathaus Steglitz im Jahre 1980

Gas	Anzahl der 30-Minuten-Einzelwerte	Jahres-mittel (I1)	Höchstes Monats-mittel	Höchstes Tages-mittel	Höchstes 30-Minuten-Mittel	50%-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung (I2)	95%-	97,5%-
NO	17488	118	160	470	944	78	361	424
NO_2	17488	73	126	173	271	69	146	157
NO_x	17488	282	389	935	1725	233	706	823

Tabelle 2: Korrelationskoeffizienten zwischen NO_x-Konzentrationen und anderen Immissionsmeßwerten (Tagesmittelwerte von automatischen Messungen) /5/

Meßstation	Verglichene Wertepaare	Anzahl der Wertepaare	Korrelationskoeffizient r
Steglitz	NO_x/CO	176	0,86
	NO_x/SO_2	176	0,28
Jungfernheide	NO_x/CO	160	0,06
	NO_x/SO_2	160	0,43
Jungfernheide/Steglitz	NO_x	156	0,11

Tabelle 3: Aus automatisch-kontinuierlichen Messungen am Rathaus Steglitz berechnete Monatsmittel der Stickstoffoxid-Immission im Jahr 1980 in $\mu g/m^3$

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.
NO	160	122	82	138	107	122	111	90	132	125	100	126
NO_2	103	100	106	116	126	74	53	57	40	31	35	31
NO_x	389	319	258	365	325	292	250	219	270	248	208	249

Tabelle 4: Ergebnisse von Stichproben-Messungen der Stickstoffoxid-Konzentrationen in der atmosphärischen Luft in Berlin

Gas	Anzahl der Meß-stellen	Anzahl der Halbstunden-Mittelwerte	Immissionskenngröße I1 (Mittelwert) /ug/m³	I2 (95%-Wert) /ug/m³	Anzahl der Einzelwerte mit Konzentrationen über /ug/m³ 100	200	300	400	Maximalwert /ug/m³
		1. Meßprogramm: Umfeld der Kraftwerksstandorte Oberhavel und Ernst Reuter, Juli-Dezember 1976							
NO	97	581	27	144	26	8	2	1	426
NO_2	97	582	39	82	10				143
NO_x	97	581	80	280	154	34	11	8	742
		2. Meßprogramm: Umfeld des Kraftwerksstandortes Neukölln, Juli-Dezember 1978							
NO	141	846	41	147	82	19	8	2	510
NO_2	141	846	44	83	13				124
NO_x	141	846	108	292	307	97	39	19	898
		3. Meßprogramm: Mittlere Stadtgebiete von Reinickendorf bis Tempelhof, 1980							
NO	113	1846	76	336	296	103	39	21	2064[1)]
NO_2	113	1846	63	116	158	1			208
NO_x	113	1846	179	605	653	274	123	157	3335[2)]

[1)] Zweithöchster Wert 792 /ug/m³

[2)] Zweithöchster Wert 1308 /ug/m³

Tabelle 5: Ergebnisse von NO_2-Messungen in Wohnraumluft, Berlin 1980
Mittelwerte über 48 Stunden

Ausstattung der Wohnung	Gasheizung Gasherd Gasdurchlauferhitzer		Zentralheizung Gasherd		Zentralheizung Elektroherd Gasdurchlauferhitzer		Gasheizung Elektroherd		Ölofen Gasherd		Zentralheizung Elektroherd	
Untersuchter Raum	Küche	andere Zimmer	Küche	andere Zimmer	Küche	andere Zimmer	Küche	andere Zimmer	Küche	andere Zimmer	Küche	andere Zimmer
Anzahl der untersuchten Räume	25	101	33	87	15	62	2	10	2	5	10	33
Mittelwert /ug NO_2/m^3	62,8	30,5	45,8	26,0	29,7	23,7	29,5	26,1	47,5	43,2	24,2	17,9
Standardabweichung /ug NO_2/m^3	40,3	14,2	22,3	10,7	11,4	8,6	16,3	23,3	12,0	14,5	17,5	14,9
Maximalwert /ug NO_2/m^3	190	72	109	53	61	54	41	82	56	67	67	49

Tabelle 6 : "Wochenmittel" der NO_2-Konzentration im Kraftwagen-Innenraum und an der Außenluft, Berlin 1980

Wochentage von - bis Jahr 1980	Innenraum des Meßwagens	Meßstellen an der Außenluft
10. 3.-14. 3.	33,1	68,5
17. 3.-20. 3.	50,7	60,7
24. 3.-27. 3.	155,6	73,5
31. 3.- 3. 4.	65,8	64,4
14. 4.-17. 4.	83,8	91,3
21. 4.-24. 4.	59,5	71,7
28. 4.- 2. 5.	49,0	71,9
5. 5.- 8. 5.	90,4	62,2
12. 5.-16. 5.	94,8	59,8
19. 5.-21. 5.	77,2	61,5
27. 5.-30. 5.	57,3	83,2
2. 6.- 5. 6.	61,7	48,6
9. 6.-12. 6.	77,2	68,2
16. 6.-20. 6.	75,0	58,9
23. 6.-26. 6.	60,0	66,1
30. 6.- 3. 7.	68,3	61,3
7. 7.-10. 7.	147,7	59,2
14. 7.-17. 7.	52,9	49,8
21. 7.-24. 7.	81,7	69,2
28. 7.-31. 7.	52,9	46,5
4. 8.- 7. 8.	50,7	45,9
11. 8.-14. 8.	68,3	65,3
18. 8.-21. 8.	103,6	54,3
25. 8.-28. 8.	59,5	57,4
1. 9.- 4. 9.	83,8	67,5
8. 9.-11. 9.	59,5	58,4
15. 9.-18. 9.	77,2	62,5
22. 9.-25. 9.	116,9	83
29. 9.- 1.10.	59,2	57,4
6.10.- 9.10.	90,4	60,4
13.10.-16.10.	44,1	72,3
20.10.-23.10.	33,1	59,6
27.10.-30.10.	46,3	54,6
3.11.- 6.11.	39,7	49,1
10.11.-13.11.	44,1	60,5
17.11.-21.11.	37,5	56,5
24.11.-27.11.	172	62,1
1.12.- 4.12.	39,7	67,5
8.12.-11.12.	92,6	69,6
15.12.-18.12.	101,4	59,7
Gesamtmittel	72,9	63,0

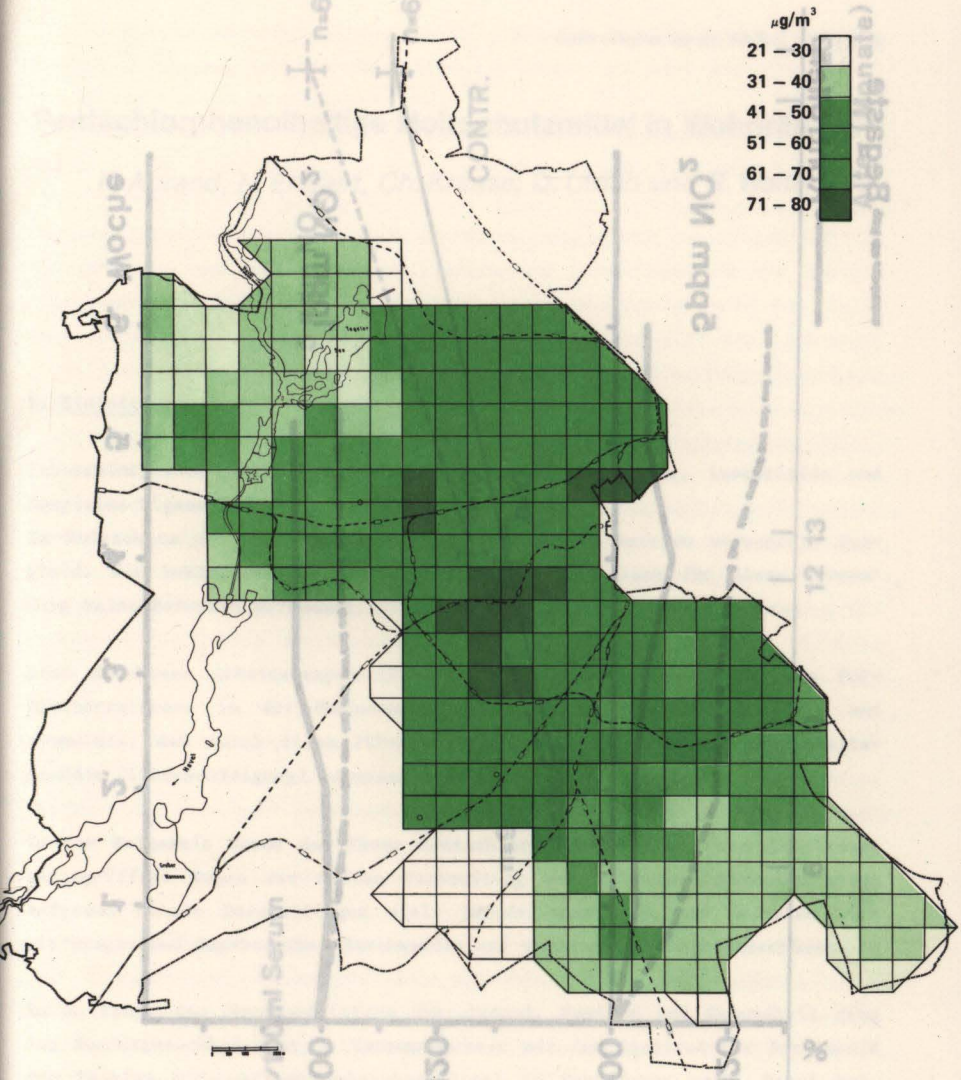


Abbildung 1: Mittlere NO_2-Konzentrationen in Berlin von 6 bis 16 Uhr MEZ aus Meßwerten der Jahre 1976 bis 1980

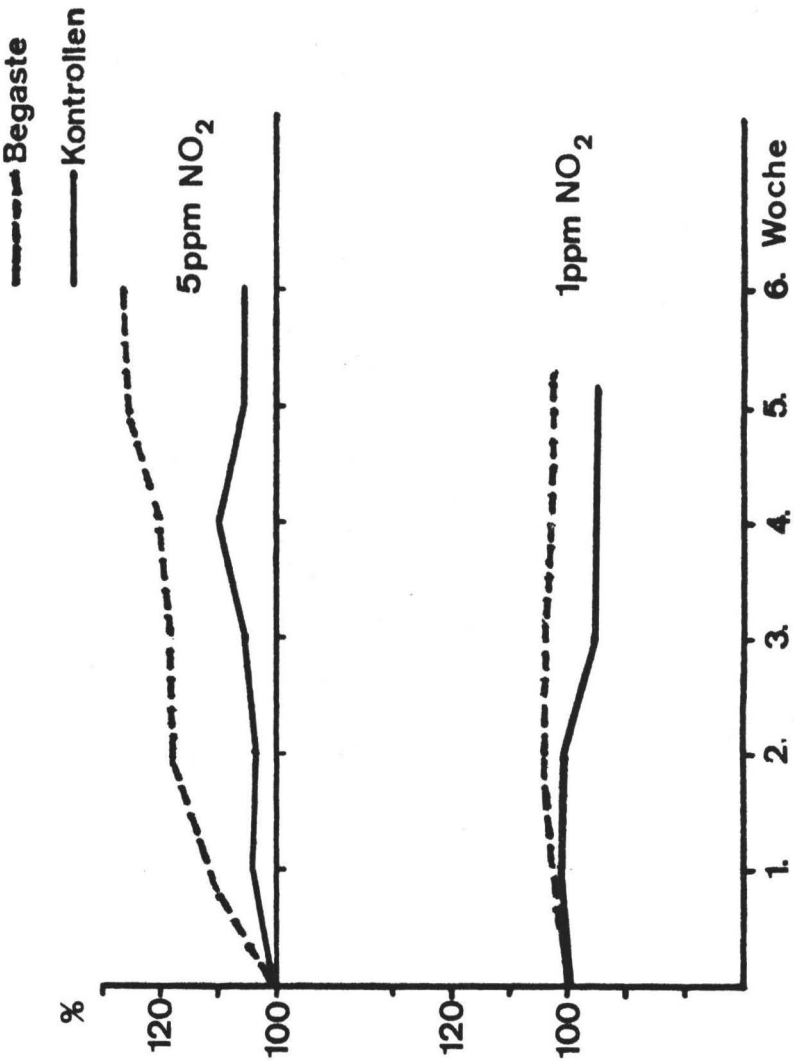


Abbildung 2: Schwimmversuche mit NO_2-exponierten Ratten. Mittlere Schwimmdauer in % im mehrwöchigen Experiment (Ausgangsleistung = 100 %).

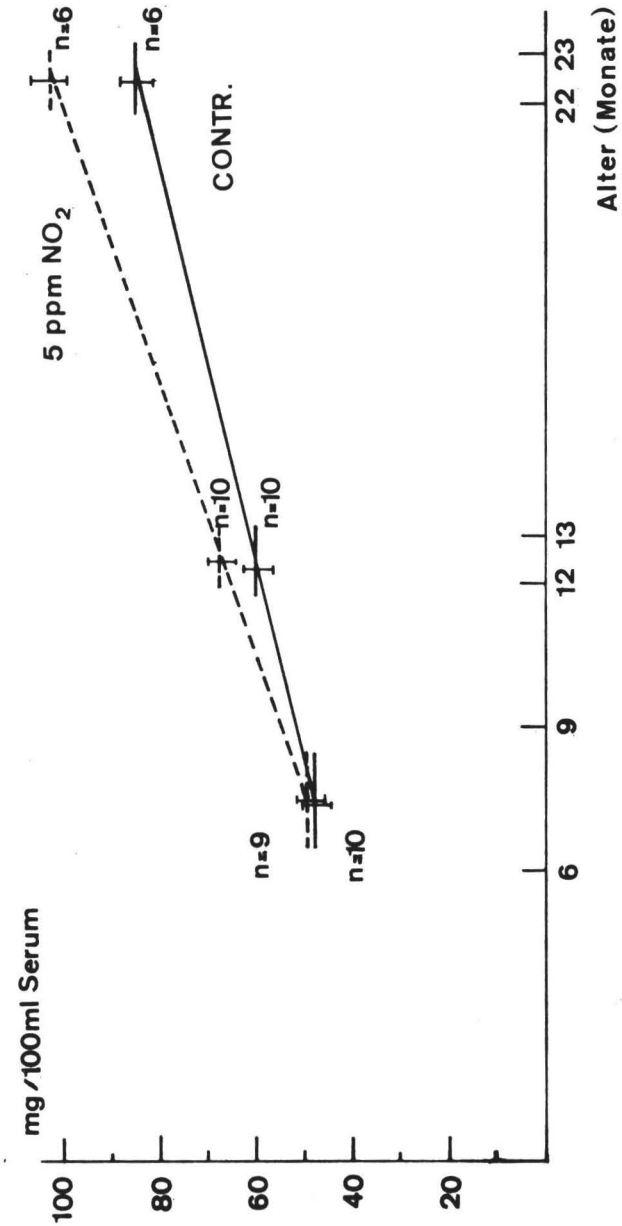


Abbildung 3: Einfluß chronischer NO_2-Belastung auf den Serum-Cholesterinspiegel von Ratten

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Pentachlorphenolhaltige Holzschutzmittel in Wohnräumen;

K. Aurand, N. Englert, Ch. Krause, D. Ulrich und R. Walter

1. Einleitung

Pentachlorphenol (PCP) besitzt antiseptische, herbizide, insektizide und fungizide Eigenschaften.
Im Holzschutz ist es seit etwa 40 Jahren das am meisten verwendete Fungizid. Die bekannterweise hohe Toxizität des PCP ließ für diese Verwendung keine Bedenken aufkommen, da man das PCP im Holz fixiert wähnte.

Eine Münchener Arbeitsgruppe (Parlar 1978) analysierte jedoch hohe PCP-Konzentrationen in der Wohnraumluft nach Holzschutzmittelbehandlung und vermutete, daß durch diese PCP-Exposition bei den Bewohnern Gesundheitsschäden (Leberschädigung) verursacht worden waren.

In der Folgezeit wurde das Thema Pentachlorphenol mehrmals von der Presse aufgegriffen. Wegen der weiten Verbreitung von Holz in Wohnräumen waren aufgrund dieser Darstellungen viele Bürger beunruhigt und meldeten sich mit Fragen und Angaben über Beschwerden und vermutete Gesundheitsschäden.

Im Auftrage des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit ging das Bundesgesundheitsamt in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bautechnik dem Problem PCP-haltiger Holzschutzmittel in Wohnräumen nach. Dabei kristallisierten sich folgende Fragen heraus:

- Treten bei den Bewohnern von Häusern, in denen PCP-haltige Holzschutzmittel angewandt wurden, gesundheitliche Schädigungen oder Beeinträchtigungen auf?
- Welcher Art können solche Schäden oder Beeinträchtigungen sein?

- Sind das Einzelfälle oder handelt es sich um ein allgemeines Problem?
- Sind Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Exposition und Schädigung möglich?
- Wie kann die Belastung erfaßt werden?
- Welche Gegen- oder Vorsichtsmaßnahmen sind zu ergreifen?

Zur Klärung dieser Fragen wurden die Angaben aus etwa 1500 eingegangenen Briefen aus der Bevölkerung ausgewertet, Untersuchungen "vor Ort" durchgeführt und eine ad-hoc-Kommission "Holzschutzmittel (PCP) in Wohnräumen" gegründet, die alle zugänglichen Informationen zu diesem Problemkreis aus- und bewerten sollte.

2. Untersuchungsprogramm

Zu Beginn der Untersuchungen wurden im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes Verfahren zur Bestimmung des PCP-Gehaltes von Luft- und Urinproben geprüft. Im Hinblick auf den Wirkstoff PCP waren damit Aussagen über die inhalative Belastung und über die individuelle Aufnahme möglich, die durch Informationen aus einem Fragebogen über die Anwendung der Holzschutzmittel ergänzt wurden.

Um die Auswirkung der Holzschutzmittel auf die Gesundheit zu erfassen, konnte auf die Beschwerden zurückgegriffen werden, die von den Betroffenen spontan oder auf Befragen mitgeteilt wurden. Neben diesen subjektiven Daten sollten auch objektive Befunde erhoben werden. Dafür kamen eine eingehende ärztliche Untersuchung und laborchemische Blutanalysen in Frage.

Für die Beschwerden wurde, gestützt auf häufig im Zusammenhang mit Holzschutzmitteln genannte Beobachtungen, ein Anamnesebogen entworfen, mit dessen Hilfe Art und zeitliche Zuordnung von Beschwerden möglichst genau und vergleichbar erfaßt werden konnten.

Die Ergebnisse der ärztlichen Untersuchung wurden ebenfalls in einem standardisierten Befundblatt festgehalten.

Das volle Untersuchungsprogramm umfaßte also:

- PCP-Bestimmung in Urinproben
- PCP-Bestimmung in der Wohnraumluft
- Anamnese
- Ärztliche Untersuchung
- Blutuntersuchung (im Hinblick auf Leber, Niere, Stoffwechsel, Bluteiweiße, Elektrolyte, rotes und weißes Blutbild).

3. Probanden

Die Untersuchungskapazität reichte nicht aus, um alle, die sich an das Bundesgesundheitsamt gewandt hatten, in das volle Untersuchungsprogramm einzubeziehen. Insgesamt gingen etwa 1500 schriftliche Anfragen von Einzelpersonen oder Familien ein. Das Angebot, den PCP-Gehalt an Urinproben untersuchen zu lassen, ging an alle Anfragenden, die Beschwerden äußerten oder die wegen möglicher Gesundheitsschäden besorgt waren. Von diesem Angebot machten etwa 900 Personen Gebrauch. Die Proben wurden per Post in besonderen Probengefäßen aus Glas verschickt (Ergebnisse: Krause 1980).

Für das "volle Programm" wurden mehr als 100 Familien aus dem gesamten Bundesgebiet ausgewählt, bei denen mindestens einer der folgenden Punkte zutraf:

- ausgeprägte Beschwerden
- enger (zeitlicher) Zusammenhang zwischen Beschwerden und Holzschutzmittel-Anwendung
- sehr hohe PCP-Werte in Urinproben
- Anwendung sehr großer Mengen von Holzschutzmitteln.

Als Vergleichsgruppe bezüglich der PCP-Konzentration in Urinproben wurden 207 Personen ausgewählt (106 Bereitschaftspolizisten, 73 Institutsangehörige und Bekannte, 18 Schulkinder und 10 Vorschulkinder), bei denen kein PCP-Kontakt bekannt war.

4. Bestimmungsmethoden

4.1. PCP in Raumluftproben

Es wurde eine von Gebefügi (1977) angegebene Bestimmungsmethode mit leichten Modifikationen angewandt.
Die Raumluft wird mit etwa 100 l/h durch zwei hintereinandergeschaltete Frittenflaschen gesaugt, die mit je 75 ml 0,1 m K_2CO_3-Lösung beschickt sind.

Nach der Probenahme wird zum vereinigten Inhalt der Waschflaschen 1 ml Essigsäureanhydrid gegeben und umgeschwenkt, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung wird mit 10 ml Hexan versetzt und kräftig geschüttelt. Der durch entstehendes CO_2 bedingte Überdruck wird ausgeglichen. Der Schütteltrichter bleibt 5 min. lang stehen. Nach mehrfachem Schütteln und Stehenlassen wird die organische Phase abgenommen, eingedampft und in einem definierten Volumen Cyclohexan wieder aufgenommen.

Die gaschromatographische Bestimmung des gebildeten PCP-Acetats erfolgt an einer gepackten Säule mit 7 % Silikon OV17 auf Chromosorb G-HP 100-120 Mesh bei 200° mit ECD (Elektroneneinfangdetektor) bei Stickstoff als Trägergas. Zur Eichung wird der Analysengang mit acetonischen Stammlösungen mit bekanntem PCP-Gehalt durchgeführt.

4.2. PCP in Urinproben

10 ml Urin (wenn über 100 µg PCP/l Urin, neue Analyse mit 1 ml Urin) werden bei pH $\leq$ 7 einmal mit 20 ml Äther und zweimal mit 10 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Phenol wird mit Diazomethan (frisch aus N-Nitrosomethylharnstoff hergestellt) zum PCP-Methyläther umgesetzt.
Bei Wasserstrahlvakuum werden aus der Reaktionslösung das Lösungsmittel und überschüssiges Diazomethan abgesaugt. 2 µl dieser Lösung werden im Gaschromatographen (PE 900 ECD NI 63) bei folgenden Bedingungen vermessen: Pulsbetrieb 50 µs (Bereich I); 6ft. Glassäule, 2,5 % OV 1 auf Chromosorb G (AW-DMCS) 80 - 100 mesh; Temp.: Ofen 210°C, Inj. 220°C, Man. 240°C, ECD 300°C.

Ein GC/MS-Vergleich mit der Eichsubstanz ergab denselben Molpeak und weitgehende Übereinstimmung des Fragmentspektrums.

5. Auswertung

Für die Laborwerte wurde jeweils die Verteilung ermittelt. Als Kennzahlen sind der Medianwert ($\tilde{x}$) und der 2/3 Bereich (zwischen 16 2/3 - Perzentile und 83 1/3 - Perzentile) angegeben.
Für die Ergebnisse des vollen Untersuchungsprogramms stand kein geeignetes Vergleichskollektiv zur Verfügung, da ein solches Kollektiv nach ähnlichen Gesichtspunkten hätte ausgewählt werden müssen, d.h. man hätte eine Gruppe von Personen durch erfundene Meldungen über mögliche Gesundheitsschäden künstlich beunruhigen müssen. Das kam natürlich nicht in Frage.

Also wurden die untersuchten Probanden in eine "belastete" und eine "weniger belastete" Gruppe eingeteilt, wobei sich die Trennlinie an den höchsten PCP-Werten in Urinproben von Personen ohne bekannten PCP-Kontakt orientierten.
Um zufällige Verzerrungen durch unterschiedlich stark konzentrierte Urinportionen (für die Analysen wurden jeweils Morgenurin-Proben erbeten) zu vermeiden, wurde die PCP-Konzentration nicht nur auf das Urinvolumen (µg PCP/l Urin) bezogen, sondern auch auf den Kreatinin-Gehalt der Proben (µg PCP/g Kreatinin), da Kreatinin in Abhängigkeit von der Muskelmasse etwa zeitkonstant ausgeschieden wird. Die Häufigkeit von Beschwerden und Veränderungen wurde dann in den beiden Gruppen mit dem Chiquadrat-Test ausgewertet.

6. Ergebnisse

Im folgeden werden die Ergebnisse der Untersuchungen in tabellarischer Form zusammengestellt

6.1. Altersstruktur

6.1.1. HSM[x] - Anwender mit ärztlicher Untersuchung

Alter (Jahre)	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	9	32	78	13	36	83
$\tilde{x}$	2	10	37	3	10	34
2/3	1-4	6-13	33-45	2-4	7-14	29-41

6.1.2. HSM[x]- Anwender (Gesamt)

Alter (Jahre)	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	36	107	276	38	103	282
$\tilde{x}$	3	10	37	3	11	34
2/3	1-4	6-14	32-48	1-4	7-14	28-44

6.1.3. Kontrollgruppe

Alter (Jahre)	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	5	109	37	5	12	39
$\tilde{x}$	4	17	?	3	?	?
2/3	4	17	?	3	?	?

[x]HSM = Holzschutzmittel

6.2. PCP in Urinproben (µg/l Urin)

6.2.1. HSM - Anwender mit ärztlicher Untersuchung

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	8	31	75	12	35	82
$\tilde{x}$	41,2	54,4	26,2	60,4	31	32,7
2/3	19-97.6	16,5-116,3	10,5-81,0	23-103,4	11,2-80,0	15,1-103,7

6.2.2. HSM - Anwender (Gesamt)

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	36	107	276	38	103	282
$\tilde{x}$	46,2	37,7	24,8	53,4	26,3	25,6
2/3	12,7-94	16,7-75	10,8-59,5	24,2-91,3	11-80	12,7-63,7

6.2.3. Kontrollgruppe

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	5	109	37	5	12	39
$\tilde{x}$	15	13,2	8,9	14,2	10,1	9,1
2/3	100% 7,4-27,3	8-18,8	2,4-18,8	100% 7,5-22,1	6-19,5	4,2-13,8

6.3. PCP in Urinproben (µg/g Kreatinin)

6.3.1. HSM - Anwender mit ärztlicher Untersuchung

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	8	31	75	12	35	82
$\tilde{x}$	68,6	40,6	14	72,3	27	20
2/3	25,7-107,8	9,2-85,2	5,7-36,4	27,7-112,3	7,4-47,3	9,7-59,9

6.3.2. HSM - Anwender (Gesamt)

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	36	106	276	38	102	282
$\tilde{x}$	51,2	25,8	12,8	49	18,7	17,2
2/3	26,1-85,3	10,4-49,4	6,0-28,6	34,8-127,8	7,7-46,3	8,7-40,8

6.3.3. Kontrollgruppe

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥18
n	5	109	37	5	12	39
$\tilde{x}$	32,2	5,5	3,5	19,4	4,1	4,6
2/3	100% 5,1-4,5	2,9-8,9	1,0-8,4	100% 8,6-26,7	2,2-7,4	2,5-8,7

6.4. PCP in Urinproben (/ug PCP /(g Kreatinin / kg KG)

6.4.1. HSM - Anwender mit ärztlicher Untersuchung

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥ 18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥ 18
n	7	31	74	12	35	82
$\tilde{x}$	1045	1171	1093	972	858	1187
2/3	386-1778	312-2415	415-2965	415-1451	285-2011	548-3732

6.4.2. HSM - Anwender (Gesamt)

Alter	♂ 0-4	♂ 5-17	♂ ≥ 18	♀ 0-4	♀ 5-17	♀ ≥ 18
n	35	101	272	36	97	278
$\tilde{x}$	715	825	985	684	590	1002
2/3	322-1425	363-1810	447-2233	392-1392	268-1462	490-2391

6.5. PCP in Raumluftproben

n 107

$\tilde{x}$ 4,91 $\mu g / m^3$

2/3 2,5 - 9,78 $\mu g / m^3$

6.6. PCP in Raumluftproben ($\mu g/m^3$) nach Alter des Anstrichs geordnet (ohne Berlin)

	Gesamt	$\leq$ 2 Jahre	$>$ 2 Jahre
n	82	55	27
$\tilde{x}$	5,66	6,10	4,25
2/3	2,84-10,47	3,15-12,52	2,54-9,13

6.7. PCP in Urinproben nach Raumluftkonzentrationen geordnet

6.7.1. PCP in µg / l Urin

Raumluftkonzentration	≤5 µg PCP/m³		>5 µg PCP/m³	
Gruppe ♂	0-17	≥18	0-17	≥18
n	16	39	23	35
$\tilde{x}$	47,2	23,1	79,4	43,1
2/3	16,7-106,6	10,5-51,7	14,4-125,3	10,5-146,4
Gruppe ♀				
n	22	39	25	43
$\tilde{x}$	32,8	25,8	58,6	39,3
2/3	15,7-60,0	14,6-58,5	11,2-103,4	21,2-124,7

6.7.2. PCP in µg / g Kreatinin

Raumluftkonzentration	≤5 µg PCP/m³		>5 µg PCP/m³	
Gruppe ♂	0-17	≥18	0-17	≥18
n	16	39	23	35
$\tilde{x}$	29,5	12,3	55,4	20,2
2/3	13,3-85,2	6,0-25,5	8,8-94,5	4,6-57,1
Gruppe ♀				
n	22	39	25	43
$\tilde{x}$	28,8	17,3	45,1	29,8
2/3	8,2-47,3	9,4-39,5	9,6-92,4	10,5-61,4

6.7.3. PCP in µg / (g Kreatinin / kg KG)

Raumluftkonzentration	≤5 µg PCP/m³		> 5 µg PCP/m³	
Gruppe ♂	0-17	≥18	0-17	≥18
n	15	38	23	35
$\tilde{x}$	1171	904	1097	988
2/3	356-2372	450-1842	220-3047	351-4726
Gruppe ♀				
n	22	39	25	43
$\tilde{x}$	742	1037	1204	2045
2/3	320-1457	535-2055	261-1796	639-3924

6.8. PCP und Transaminasen

Hierbei sind Probanden 16 Jahre berücksichtigt

6.8.1. GOT (U/l)

PCP /ug/l	n	♂ $\tilde{x}$	2/3	n	♀ $\tilde{x}$	2/3
≤30	36	11,6	9,3-13,4	35	9,3	7,3-12,6
>30	30	10,7	8,8-13,1	42	9,6	7,6-10,7
≤60	50	11,5	9,1-13,3	56	9,4	7,4-11,5
>60	16	11,1	8,5-13,1	21	9,6	7,4-10,5
PCP /ug/g Kreatinin						
≤12	27	11,7	9,5-15,5	18	10,4	8,3-12,6
>12	38	10,6	8,8-12,8	58	9,2	7,4-10,8
≤25	45	11,6	9,3-14,9	42	9,4	7,5-11,5
>25	20	10,4	8,5-12,3	34	9,6	7,5-11,2

6.8.2. GPT (U/l)

PCP /ug/l	n	♂ $\tilde{x}$	2/3	n	♀ $\tilde{x}$	2/3
≤30	34	11,6	8,6-20,7	34	8,4	6,3-11,9
>30	29	10,2	6,7-14,3	43	7,0	5,6-10,5
≤60	47	10,5	8,6-16,7	56	7,8	6,0-11,7
>60	16	10,0	6,7-14,3	21	6,6	5,2-9,8
PCP /ug/g Kreatinin						
≤12	27	13,4	9,0-23,1	18	9,0	6,4-13,5
>12	35	9,5	7,9-14,3	58	7,2	5,3-10,8
≤25	43	11,1	8,7-20,7	42	8,4	6,2-11,7
>25	19	9,5	7,9-11,1	34	6,8	4,9-10,3

6.8.3. γ - GT (U/l)

PCP /ug/l	n	♂ x̃	2/3	n	♀ x̃	2/3
≤30	35	13,2	9,0-28,3	34	6,8	5,0-12,9
>30	26	12,8	7,5-29,9	36	8,2	6,1-10,9
≤60	47	13,0	8,7-28,3	54	7,3	5,1-10,9
>60	14	13,6	7,5-29,9	16	8,4	6,5-29,1
PCP /ug/g Kreatinin						
≤12	28	14,2	9,0-28,3	18	7,8	6,2-14,0
>12	32	11,8	7,5-29,9	51	7,4	5,1-10,9
≤25	44	12,6	9,0-31,7	42	7,3	5,1-11,6
>25	16	13,6	7,5-31,7	27	8,1	5,9-12,5

6.9. PCP und Beschwerden

Grenzen µg PCP /l Urin µg PCP /g Kreatinin		< 30/>30	<60/>60	< 12/>12	< 25/>25
Gruppe	Beschwerden				
♂, <18	Bronchitis				< 0,025
♀, <18	Kopfschmerzen	< 0,025			
	Müdigkeit	< 0,01			< 0,005
	Halsentzündung	< 0,025			< 0,025
♂, ≥18	Aggressivität	< 0,05			
	Muskelschwäche	< 0,05		< 0,05	< 0,05
	Bronchitis	< 0,05		< 0,05	< 0,05
♀, ≥18	Zerschlagenheit		> 0,05		

Die Gruppen sind durch eine Trennungslinie in 2 Untergruppen geteilt. Die Lage der Trennungslinie ist angegeben:

< 30 /> 30 = Trennung bei 30 µg PCP /l Urin

< 60 /> 60 = " " 60 " "

< 12 /> 12 = Trennung bei 12 µg PCP /g Kreatinin

<25 /> 25 = " " 25 " "

Dabei ist angegeben, ob der Anteil der Probanden, die die genannten Beschwerden angegeben haben, bei der Untergruppe mit höheren PCP--Werten im Urin kleiner (<) oder größer (>) ist als in der Untergruppe mit niedrigeren PCP-Werten. Dahinter ist die Irrtumswahrscheinlichkeit (p<angegebener Wert) angegeben , wenn mit dem Chi^2--Test verglichen wird. Wenn keine Angaben eingesetzt sind, ist der Unterschied nicht signifikant (p>0,05).

6.10. PCP und Befunde der ärztlichen Untersuchung

Grenzen µg PCP /l Urin µg PCP /g Kreatinin		<30/>30	< 60/>60	< 12/>12	< 25/>25
Gruppe	Befund				
♂, <18	∅				
♀, <18	Hautveränderungen	< 0,05			
♂, ≥18	Rachenschleimhaut/ Tonsillen gerötet	> 0,05	> 0,05		> 0,005
♀, ≥18	Rachenschleimhaut/ Tonsillen gerötet			< 0,025	
	Leber vergrößert	< 0,05			
	Haarausfall			< 0,025	

Die Gruppen sind durch eine Trennungslinie in 2 Untergruppen geteilt. Die Lage der Trennungslinie ist angegeben:

<30 /> 30 = Trennung bei 30 µg PCP /l Urin

<60 /> 60 = " " 60 " "

<12 /> 12 = Trennung bei 12 µg PCP /g Kreatinin

<25 /> 25 = " " 25 " "

7. Diskussion und Bewertung

Die wesentlichen Ziele der Untersuchung lagen in der Definition eines geeigneten PCP-Belastungsparameters für das Individuum und die Gruppe, sowie in der Erfassung der Auswirkungen von PCP auf die Gesundheit. Als Belastungsparameter kamen in Frage:

- die verarbeitete Menge an PCP-haltigen Holzschutzmitteln (je mehr PCP verstrichen wurde, desto größer ist die inhalierbare Menge)
- die verarbeitete PCP-Menge pro Rauminhalt (je mehr PCP pro Volumen zur Verfügung steht, desto höher könnte die Raumluft-Konzentration sein)
- die gemessene PCP-Raumluft-Konzentration (nur was tatsächlich in der Raumluft ist, kann inhaliert werden)
- die individuell aufgenommene PCP-Menge (nur was der Einzelne aufnimmt, kann für ihn auch schädliche Auswirkungen haben).

Einige Punkte konnten zusätzlich wichtig sein:

- die Dauer der PCP-Exposition
- der zeitliche Verlauf der Belastungshöhe
- spielt neben der Inhalation auch eine perorale oder perkutane Aufnahme eine Rolle?
- wie wirken sich hohe Belastungen (Verarbeitung, Bewohnen der Räume kurze Zeit nach der Verarbeitung) aus?

Die zuverlässigste Information über die individuelle Belastungshöhe durfte von der PCP-Konzentration in Urinproben erwartet werden.
Außerdem ist der Aufwand im Vergleich zu der gewonnenen Aussage vertretbar. Urinproben sind leicht zu erhalten, können mit der Post ohne wesentliche Schwierigkeiten verschickt werden und sind im Bedarfsfall auch leicht zu wiederholen.

Grundsätzlich sind damit zwar Aussagen über die individuelle Belastung möglich, aber es wird nur ein kurzer Zeitraum vor der Urinprobe beurteilt. Expositionen, die länger zurückliegen, z.B. hohe Belastungen nur bei der Verarbeitung oder bei alten Anstrichen, können nicht adäquat erfaßt werden. Hier besteht durchaus die Möglichkeit, daß bei abgeklungenen Expositionen

und anhaltenden Beschwerden oder Veränderungen Zusammenhänge übersehen werden können. Bei der Bestimmung der Raumluftkonzentration bestehen diese Unsicherheiten ebenfalls, außerdem ist der Aufwand wesentlich größer, und individuelle Aussagen sind aus nur einer Messung nicht möglich.

Legt man die verarbeitete Menge an PCP zugrunde, so sind daraus nur sehr unsichere Rückschlüsse auf die tatsächlich vorliegenden Exopsitionsbedingungen möglich, und die Mengengangaben sind mit Unsicherheiten in der Erinnerung der Verarbeiter belastet und in der Regel auch nicht mehr durch Nachprüfung zu objektivieren. Auch der zeitliche Verlauf der Exposition könnte bestenfalls vermutet werden.
So zeigt sich die PCP-Konzentration im Urin trotz der genannten Einschränkungen noch als das beste Belastungsmaß.

"PCP im Urin" ist jedoch keine definierte Größe. Da die Urinproben unterschiedlich stark verdünnt sind, gibt die PCP-Menge pro Volumeneinheit, z.B. µg PCP/l Urin, zumindest für die einzelnen Probanden kein eindeutiges Bild, denn bei einer großen täglichen Urinmenge muß die Konzentration niedriger sein als bei einem kleinen täglichen Ausscheidungsvolumen. Für Kollektive dürfte sich das weitgehend ausgleichen.

Da Kreatinin mit dem Urin etwa zeitkonstant in Abhängigkeit von der Muskelmasse ausgeschieden wird, bietet sich anstelle des Bezugs auf das Urinvolumen der Bezug auf die ausgeschiedene Kreatininmenge an, die Benennung wäre dann µg PCP/g Kreatinin. Verdünnungseffekte sind damit weitgehend ausgeglichen, wenn man von gleicher Kreatinin-Ausscheidung pro Zeiteinheit ausgehen kann. Das ist z.B. bei Erwachsenen gleichen Geschlechts mehr oder weniger der Fall. Bei Kindern ist wegen der geringen Muskelmasse die Kreatinin-Ausscheidung kleiner, d.h. die Angaben in µg PCP/g Kreatinin nehmen bei Kindern notwendigerweise höhere Werte an als bei Erwachsenen, ohne daß daraus schon eine höhere PCP-Belastung der Kinder abgeleitet werden darf.

Berücksichtigt man bei diesen Überlegungen auch noch das Körpergewicht, so kommt man zu der Maßbezeichnung µg PCP/(g Kreatinin/kg Körpergewicht), wobei die gewonnenen Werte etwa proportional zur Zeit gehen, d.h. man er-

hält annähernd ein Äquivalent zum 24h-Urin. Hierbei müßten bei "gleicher" Belastung die Werte für Kinder niedriger liegen als für Erwachsene. In den Ergebnis-Tabellen sind meistens diese verschiedenen Bezugsmöglichkeiten berücksichtigt.

Betrachtet man nun die Ergebnisse, so sieht man, daß die Altersstruktur des Kollektivs, das das "volle Untersuchungsprogramm" (PCP-Anwender mit ärztlicher Untersuchung) mitgemacht hat, sehr gut mit der Altersverteilung des gesamten PCP-Kollektivs übereinstimmt, sich aber von dem Vergleichskollektiv unterscheidet. Der Vergleich der PCP-Werte für die verschiedenen Altersgruppen ergibt in Bezug auf das Urinvolumen und auf die Kreatinin-Konzentration, daß bei Kindern höhere Werte auftraten als bei Erwachsenen, wobei die Gruppen der männlichen 5 - 17jährigen eher mit den jüngeren Gruppen übereinstimmt, während die entsprechenden weiblichen Probanden fast Erwachsenen-Werte aufweisen. Insgesamt liegen die Werte deutlich über denen der Vergleichsgruppen (Kontrollgruppen).

Bei den auf Kreatinin und Körpergewicht bezogenen Werten sind die jüngeren Altersgruppen bei dem ausgewählten Kollektiv mit vollem Programm (siehe Tabelle 6.4.1.) relativ höher belastet als die Erwachsenen, während bei dem gesamten PCP-Kollektiv (Tab. 6.4.2.), die Kinder-Werte unter denen der Erwachsenen liegen. Daher ist hier keine stärkere Exposition der Kinder im Vergleich zu den Erwachsenen mehr abzuleiten.

Das Alter des Holzschutzmittel-Anstrichs wirkt sich erwartungsgemäß auf die Höhe der PCP-Raumluftkonzentration aus, wobei aber nur gesagt werden kann, daß bei den älteren Anstrichen insgesamt die Werte etwas tiefer liegen als bei den jüngeren. Eine ausgeprägte Grenze, von wann an eine bestimmte Konzentration nicht mehr überschritten wird, kann nicht angegeben werden.
Ein Zusammenhang zwischen Raumluftkonzentration und PCP im Urin wird in Tab. 6.7. gezeigt, wiederum nicht individuell, sondern nur gruppenbezogen.

Zieht man die Grenze bei 5 μg PCP/m^3, so liegen die PCP-Urinwerte bei den höheren Raumluftwerten mehr oder weniger deutlich höher als bei niedrigen Luftwerten, mit Ausnahme der männlichen Probanden bei Bezug auf

Kreatinin und Körpergewicht (6.7.3.). Eine überzeugende Erklärung für diesen Befund kann z.Z. nicht gegeben werden.

Da unter den vermuteten PCP-Wirkungen auch Leberschäden genannt worden waren, wurden die Meßwerte von GOT, GPT und γ-Gt zu den PCP-Werten in Beziehung gesetzt. Beim Vergleich der Leberwerte von Probanden mit niedrigen und hohen PCP-Urinwerten zeigte sich kein Einfluß der PCP-Expostition auf die Leberwerte. Da die Transaminasen auch vom Lebensalter beeinflußt werden, wurden Probanden unter 16 Jahren nicht berücksichtigt.

Die Gruppeneinteilung geht von der Überlegung aus, daß Wirkungen erst oberhalb der Schwankungsbreite der PCP-Konzentration bei unbelasteten Probanden mit gewisser Wahrscheinlichkeit durch PCP verursacht sein könnten (30 μg PCP/l und 12 μg PCP/g Kreatinin) und daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenhangs bei höheren Konzentrationen (60 μg PCP/l und 25 μg PCP/g Kreatinin) zunimmt. Ein Zusammenhang zwischen den genannten Beschwerden und der PCP- Exposition konnte nicht nachgewiesen werden. Damit ist wegen des möglicherweise unterschiedlichen Zeitverlaufs von Beschwerden und Belastung ein Zusammenhang zwar auch nicht ausgeschlossen, aber es bleibt doch festzuhalten, daß signifikante Unterschiede, wenn überhaupt vorhanden, vorzugsweise in der Art auftraten, daß Beschwerden häufiger bei geringer Belastung auftraten. Bei den Befunden der ärztlichen Untersuchung sind auch nur weniger signifikante Unterschiede zwischen wenig und mehr Exponierten aufgetreten. Durch diese Einteilung ergibt sich gewissermaßen bei den PCP-Exponierten eine belastete und eine weniger belastete Untersuchungsgruppe, wobei die weniger belasteten Gruppen beim Vergleich gewissermaßen als Kontrollgruppe betrachtet werden.

8. Zusammenfassung

Bei den Holzschutzmittel-exponierten Personen traten erwartungsgemäß höhere PCP-Werte im Urin auf als bei den Vergleichspersonen, bei Kindern höhere als bei Erwachsenen und bei Frauen etwas höhere als bei Männern. Ein Zusammenhang zwischen den gesamten Beschwerden und objektivierbaren Veränderungen einerseits und der PCP-Belastung andererseits konnte nicht nachgewiesen werden.

Zu diesen Feststellungen gehören einige notwendige Ergänzungen: Ein Beweis, daß kein Zusammenahng zwischen Beschwerden und PCP besteht, konnte ebenfalls nicht erbracht werden. Lebensveränderungen, die sich in den untersuchten Parametern GOT, GPT und γ-Gt zeigten, konnten als Gruppenphänomen ebensowenig bestätigt werden wie Veränderungen im Blutbild.

Für seltene Veränderungen bei Einzelpersonen können keinerlei Aussagen gemacht werden. Seltene Veränderungen können durchaus von PCP verursacht worden sein, ohne daß dies bei den hier beschriebenen Untersuchungen hätte zutage treten müssen oder sogar können. Die gesamte Auswertung mußte von der Höhe der PCP-Exposition zum Zeitpunkt der Urinanalysen ausgehen. Zeitliche Verschiebung zwischen Ursache und Wirkung können mögliche Zusammenhänge ebenso verschleiern wie Abwehrmaßnahmen der Probanden, die die Exposition verringert haben können, während die Beschwerden oder Veränderungen weiter bestehen.

Keine Aussage ist über die Auswirkung von Verunreinigungen oder Begleitsubstanzen der Holzschutzmittel möglich, da die Analysen nur auf PCP ausgerichtet waren. Nur mit diesen Einschränkungen ist die Aussage vertretbar, daß keine gesundheitsschädlichen Auswirkungen von PCP als Bestandteil von HSM nachgewiesen werden konnten. Die glaubwürdig vorgebrachten Klagen über Beschwerden der Bewohner HSM-behandelter Räume warten nach wie vor auf eine Erklärung.

Literatur

1. Gebefügi, I.: Verhalten und Vorkommen von Pentachlorphenol in geschlossenen Räumen. Dissertation, Technische Universität München (1977)

2. Krause, Chr., Englert, N.: Zur gesundheitlichen Bewertung pentachlorphenolhaltiger Holzschutzmittel in Wohnräumen, Holz Roh-Werkstoff 38 (1980) 429-432

3. Parlar, H., Gebefügi, I.: Vorkommen und Verhalten von PCP in geschlossenen Räumen (1978) in
Aurand, K., Hässelbarth, U., Lahmann, E., Müller, G., Niemitz, W.: Organische Verunreinigungen in der Umwelt - Erkennen, Bewerten, Vermindern. Berlin: E. Schmidt (1978) 436-447

Bundesgesundheitsamt
Abschlußbericht der Ad-hoc-Kommission des BGA „Holzschutzmittel (PCP) - Wohnräume“

Abschlußbericht

I. Veranlassung

1976 wurde in einer wissenschaftlichen Mitteilung aufgrund eines entsprechenden Verdachtfalles die Vermutung ausgesprochen, daß Pentachlorphenol (PCP)-haltige Holzschutzmittel*) nicht nur - wie seit langem bekannt - bei unsachgemäßem Gebrauch am Arbeitsplatz, sondern auch nach Anwendung in Wohn- und Aufenthaltsräumen durch allmähliche PCP-Abgabe an die Raumluft ernsthafte Gesundheitsstörungen bei exponierten Personen bewirken können. Durch Presse und Fernsehen wurde diese Hypothese einer breiten Öffentlichkeit bekannt, was zu erheblicher Beunruhigung zahlreicher betroffener Bürger führte und mehrere tausend besorgte Anfragen zu diesem Thema an Behörden, Presse, Rundfunk, Fernsehen, Industrie und andere Institutionen induzierte.

Das Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit beauftragte daraufhin 1977 das Bundesgesundheitsamt, in enger Kooperation mit dem Institut für Bautechnik (Berlin), den zuständigen Behörden der Länder und wissenschaftlichen Einrichtungen die Problematik der Anwendung von PCP-haltigen Holzschutzmitteln abzuklären und zu bewerten. Im Rahmen dieses Auftrages wurde im Bundesgesundheitsamt (BGA) eine ad-hoc-Sachverständigen-Kommission "Holzschutzmittel (PCP) in Wohnräumen" gegründet, der Fachwissenschaftler aus Universitäten, staatlichen Forschungseinrichtungen und Industrie angehörten.

II. Arbeitsprogramm

Aufgabe der Kommission war es vor allem, auf der Grundlage der einschlägigen Fachliteratur, der vorliegenden Befunde und Beobachtungen bei belasteten Bevölkerungsgruppen sowie der Ergebnisse gezielter Feld- und Laboruntersuchungen zu klären, inwieweit die von Bewohnern entsprechend behandelter Räume vorgebrachten Beschwerden mit der Verwendung PCP-haltiger Holzschutzmittel in Verbindung gebracht werden können.

III. Untersuchungen

Darüber hinaus führte das Bundesgesundheitsamt ein umfangreiches Untersuchungsprogramm durch, bei dem u.a. über 1500 Anfragen aus betroffenen Bevölkerungskreisen ausgewertet und mehr als 1000 Urinproben exponierter Personen auf ihren PCP-Gehalt analysiert wurden. Außerdem wurden über 100 Familien mit rund 250 Personen im gesamten Bundesgebiet direkt in ihren Wohnungen aufgesucht, um die PCP-Konzentrationen in der Raumluft zu bestimmen, die einzelnen Familienmitglieder anamnestisch zu befragen und ärztlich zu untersuchen sowie in jedem Fall über 30 klinisch-chemische und hämatologische Blutparameter zu bestimmen und diagnostisch zu bewerten. Die Untersuchungsergebnisse dieser Feldstudie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

PCP ließ sich in allen untersuchten Urinproben nachweisen - auch bei Kontrollpersonen ohne bekannten Holzschutzmittelkontakt. Das zeigt, daß PCP heute als Umweltchemikalie betrachtet werden muß, der praktisch die gesamte Bevölkerung in der Bundesrepublik ausgesetzt ist.

Bei Personen aus holzschutzmittelbehandelten Wohnungen fanden sich je nach Ausmaß und Zeitpunkt der Anwendung durchschnittlich größere PCP-Mengen im Urin als bei nicht exponierten Kontrollpersonen; eine signifikante Abhängigkeit der PCP-Ausscheidung von der Menge der aufgebrachten Holzschutzmittel war noch nach mehreren Jahren zu erkennen. Die bei beruflich PCP-belasteten Personen häufig vorkommenden hohen Uringehalte wurden allerdings von dem Kollektiv nicht erreicht.

Die ärztliche Untersuchung und die überprüften klinisch-chemischen und hämatologischen Funktionsparameter ergaben keine Hinweise auf ein signifikant häufigeres Auftreten abnormer bzw. krankhafter Befunde bei Personen mit nachgewiesener erhöhter PCP-Exposition. Auch die von diesem Personenkreis gehäuft vorgebrachten Klagen über auftretende Allgemeinbeschwerden (Kopfschmerzen, Übelkeit, Müdigkeit usw.) nach erfolgter Holzschutzmittelimprägnierung seiner Wohnräume konnte im Rahmen dieser Arbeit in keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Wirkstoff PCP gebracht werden. Es muß offenbleiben, ob möglicherweise andere Bestandteile bzw. Verunreinigungen der verwendeten Holzschutzmittel oder eventuell auch ganz andere Ursachen für die geäußerten Beschwerden verantwortlich zu machen sind.

IV. Folgerungen

Die ad-hoc-Kommission kam nach kritischer Würdigung der genannten Untersuchungsergebnisse zu dem Schluß, daß Beweise für einen ursächlichen Zusammenhang zwischen dem Wirkstoff PCP und den aus mit Holzschutzmitteln behandelten Wohnungen berichteten gesundheitlichen Beschwerden bzw. Beeinträchtigungen bisher nicht vorliegen.

Diese Schlußfolgerung steht im Einklang mit den vorliegenden Erkenntnissen aus der toxikologischen und arbeitsmedizinischen Fachliteratur des In- und Auslandes.

Gezielte Schutzmaßnahmen zur Verringerung des PCP-Übertritts aus alten Holzimprägnierungen in die Raumluft (z.B. nachträgliche Schutzanstriche) dürften sich aus diesen Gründen nach Meinung der ad-hoc-Kommission im allgemeinen erübrigen (zum mindesten bei ausreichend gelüfteten Räumen); auch neuere Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der PCP-Abgabe aus imprägniertem Holz sprechen in diesem Sinne.

Bei solchen Überlegungen muß grundsätzlich auch berücksichtigt werden, daß bei jedem Einsatz biologisch wirksamer Chemikalien (wie z.B. Fungiziden, Insektiziden) potentielle Gefahren für den Verbraucher - im Sinne eines

Restrisikos - nie mit letzter Sicherheit auszuschließen sind. Dies gilt natürlich in besonderem Maße bei der Anwendung in bewohnten Innenräumen. Die ad-hoc-Kommission hält es daher für dringend erforderlich, daß die Anwender solcher biologisch wirksamer Chemikalien künftig wesentlich stärker als bisher auf derartige mögliche Nebeneffekte hingewiesen werden, damit unter Abwägung von Nutzen einerseits und unerwünschten Wirkungen bzw. Expositionen andererseits ein sinnvoller Gebrauch möglich wird.

Jede unnötige Belastung der Bevölkerung mit biologisch wirksamen Chemikalien sollte vermieden werden. Dies ist bisher bei der Anwendung von Holzschutzmitteln zu rein innenarchitektonisch dekorativen Zwecken zu wenig berücksichtigt worden.

Bei der Auswertung der Fachliteratur und sonstiger Erkenntnisse aus dem In- und Ausland wurde außerdem den potentiellen Gefahren durch Verunreinigungen und sonstigen Bestandteilen, durch entstehende Sekundärprodukte bei der Verbrennung und Beseitigung von PCP und damit behandeltem Material Aufmerksamkeit gewidmet, zumal diese Gesichtspunkte z.T. zu Anwendungsbeschränkungen im Ausland geführt haben.

V. Konsequenzen

Die ad-hoc-Kommission fordert, daß in Zukunft kein Holzschutzmittel in den Verkehr gebracht wird, ohne daß es vorher auf mögliche gesundheitliche Auswirkungen, vor allem bei Anwendung in Innenräumen, geprüft wurde. Darüber hinaus sollte sichergestellt sein, daß Verbraucher und Anwender solcher Mittel ausreichend und objektiv über mögliche Nebenwirkungen, Anwendungsweisen und Anwendungsbeschränkungen informiert werden.

Die ad-hoc-Kommission begrüßt, daß diese Forderung bei der Prüfzeichenerteilung durch das Institut für Bautechnik bereits weitgehend berücksichtigt wird. Die Prüfzeichen sollen nur noch dann vergeben werden, wenn der Antragsteller anhand eines Gutachtens Daten über die gesundheitsschädlichen und umwelttoxischen Wirkungen sowie über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substanzen vorlegt, damit so eine sichere

Anwendung gewährleistet ist. Die Industrie hat diesem Verfahren zugestimmt und sich an der Ausarbeitung des Katalogs der vorzulegenden Daten beteiligt.

Allerdings weist die Kommission auch darauf hin, daß derartige Präparate mit Prüfzeichen nur einen kleinen Teil der insgesamt zur Anwendung kommenden Holzschutzmittel ausmachen. Nach derzeitiger Rechtslage werden auch Mittel ohne Prüfzeichen und damit ohne behördliche Überprüfung auf mögliche gesundheitliche Auswirkungen an Endverbraucher vertrieben. Die Kommission appelliert daher an den Gesetzgeber, dieser Problematik im Rahmen der Möglichkeiten des Chemikaliengesetzes sowie anderer administrativer Regelungen und Auflagen erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Nur dadurch ist dem gemeinsamen Ziel näherzukommen, den Verbraucher generell vor einer unnötigen Exposition sowie unter Umständen auch vor unbekannten Gefährdungen durch biologisch wirksame Substanzen speziell im Wohn- und Freizeitbereich zu schützen.

---

*) Der Begriff Holzschutzmittel ist hier im weiteren Sinne zu verstehen, d.h. unter Einschluß auch von sonstigen PCP-haltigen Holzbehandlungsmitteln.

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Untersuchung der Konzentration und der Korngrößenverteilung des hygienisch relevanten Schwebstaubes

L. Laskus und D. Bake

Zusammenfassung

Untersuchungen über die Aufnahme von Staub in den Atemtrakt und Korngrößenanalysen des Luftstaubes haben ergeben, daß zwischen dem Gesamtschwebstaub und dem insgesamt im menschlichen Atemtrakt deponierbaren Staub nicht unterschieden werden kann. Zudem weisen epidemiologische Untersuchungen bei Episoden mit hohen Luftverunreinigungen auf einen engen korrelativen Zusammenhang zwischen der menschlichen Mortalität und der Schwebstaubkonzentration hin. Eine routinemäßige gesonderte Erfassung und Bewertung des in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft besonders hervorgehobenen Feinstaubes bis zu 10 µm Korngröße ist entbehrlich, weil dieser Staubanteil im Mittel bereits etwa 85 bis 90 % des Gesamtstaubes beträgt. Darüberhinaus erwies sich der Feinstaubanteil selbst schon bis zu 5 µm Korngröße - weitgehend unabhängig von Gesamtstaubkonzentrationen, Geographie und Klima - als ein recht hoher und mengenmäßig konstanter Bestandteil des Schwebstaubes. Wegen der im allgemeinen recht hohen Ungenauigkeit fraktionierender Messungen könnte hier zwischen dem Gesamtstaub und diesem Feinstaubanteil kaum noch unterschieden werden. Zur Gesamtstaubmessung stehen inzwischen einfache und genaue Verfahren zur Verfügung. Durch Optimierung von Probenahmesystemen an Rauchströmungen und mittels Testaerosolen konnte erreicht werden, daß Staubmeßverfahren auch bei unterschiedlichen meteorologischen Verhältnissen miteinander vergleichbare Ergebnisse erzielen.

1. Wirkung des Schwebstaubes

In den letzten Jahren ist das Bedürfnis nach Immissionsschutzmaßnahmen stark angestiegen. Solche Maßnahmen beinhalten notwendigerweise die meßtechnische Erfassung und Bewertung von Luftschadstoffen. Zur Bewertung der gesundheitlichen Belastung der Bevölkerung durch die Immissionskomponente Schwebstaub wird heute die Depositionswahrscheinlichkeit der inhalierten Staubpartikel im menschlichen Atemtrakt herangezogen.

In Abb. 1 sind die nach Heyder (1) und Stahlofen (2) bei Mund- und Nasenatmung gegebenen relativen Totaldepositionen eingeatmeter Partikel im gesamten menschlichen Atemtrakt wiedergegeben. Demnach können bei Nasenatmung bereits Partikel mit 2,5 µm Korngröße und bei Mundatmung Partikel mit 5 µm Korngröße zu mehr als 90 % im Atemtrakt abgeschieden werden. Die Depositionskurven tendieren dabei mit wachsender Partikelgröße zu einer Partikeldeposition von 100 %. Modellbetrachtungen (3) zeigen, daß bei den in der Legende der Abb. 1 aufgeführten physiologischen Parametern noch Partikel mit aerodynamischen Durchmessern von mehr als 200 µm wahrscheinlich eingeatmet werden können.

Weiterhin konnte Armbruster (4) durch Untersuchungen im Staubkanal an einem Kopf-Modell nachweisen, daß die Konzentration der groben Partikel in der eingeatmeten Luft (aerodynamischer Durchmesser etwa 50 µm) bei frontaler Anströmung des Kopfes sogar überproportionale Werte von 150 bis 200 %, bezogen auf die Konzentration dieser Partikel im freien Luftstrom vor dem Kopf, annehmen kann. Partikel unter etwa 0,5 µm Korngröße werden mit abnehmendem aerodynamischem Durchmesser ebenfalls mit steigender Tendenz gemäß des Modells der ICRP Task Group on Lung Dynamics (5) bis zu fast 100 % in der Lunge abgeschieden (s. strichpunktierte Kurventeile in Abb. 1). Maßgebend für den Abscheidevorgang ist hier die Diffusionsbewegung der Feinstaubpartikel; hingegen werden gröbere Partikel im wesentlichen durch Impaktion und Sedimentation abgelagert. Wird der ohnehin mengenmäßig geringe nicht deponierbare Feinstaubanteil im Bereich von 0,5 µm Korngröße - im Sinne einer kumulativen Risikobetrachtung - in einer Belastungsbilanz des menschlichen Atemtraktes mitbewertet, so kann zwischen dem gesamten Schwebstaub mit einer oberen Partikelgröße im Bereich von etwa

150 µm (6) und dem insgesamt im menschlichen Atemtrakt deponierbaren Staub nicht unterschieden werden.

Die Deposition von Partikeln in den verschiedenen regionalen Bereichen des Atemtraktes, der naso-pharyngealen, der tracheo-bronchealen und der pulmonalen Zone (Alveolen), sind den in Abb. 2 aufgetragenen additiven Depositionskurven zu entnehmen. Die Kurven zeigen, daß dem Depositionsmaximum im pulmonalen Bereich eine Partikelgröße von 2 bis 4 µm zuzuordnen ist. Die Depositionswahrscheinlichkeit beträgt hier in Abhängigkeit von Nasen- oder Mundatmung und den physiologischen Parametern etwa 40 bis 70 % (2,7). Bei Nasenatmung erreicht die Depositionswahrscheinlichkeit im Nasen-Rachenraum für Partikel im Größenbereich des pulmonalen Depositionsmaximum von 2 bis 4 µm jedoch bereits schon höhere Werte als in der Lunge. Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von etwa 10 µm und mehr werden gemäß der Kurve für die Nasendeposition nahezu vollständig im Nasen-Rachenraum abgeschieden.

Anlagerungen an Partikeln oder auch die Partikel selbst werden vom Körper in Abhängigkeit von ihrer Verweilzeit im Atemtrakt und ihrer Löslichkeit durch die Körperflüssigkeit im Depositionsbereich resorbiert. Die Aufenthalts- und auch die Resorptionswahrscheinlichkeit der Partikel ist zwar im pulmonalen Bereich größer als im oberen Bereich des Atemtraktes, jedoch treten auch für grobe Partikel in der naso-pharyngealen Zone relativ lange Verweilzeiten auf (8). Dabei ist ebenfalls zu beachten, daß grobe Staubpartikel häufig als Vehikel für kleinere toxische Partikel fungieren können. Als besondere gesundheitsgefährdende Wirkung des Feinstaubes sind Lungenfibrosen durch resistente mineralische Partikel zu nennen, was jedoch - anders als an staubreichen Arbeitsplätzen (Steinkohlebergbau, Asbestindustrie) - bei den Verhältnissen an der Außenluft bisher nicht nachgewiesen wurde (9). Hingegen wiesen epidemiologische Untersuchungen bei Episoden mit hohen Luftverunreinigungen auf einen engen korrelativen Zusammenhang zwischen der menschlichen Mortalität sowie auch von Bronchialerkrankungen und der Gesamtschwebstaubkonzentration hin (10). Somit muß vorrangig dem gesamten Schwebstaub und nicht nur dem Feinstaub eine mögliche gesundheitsgefährdende Wirkung beigemessen werden. Es ist anzumerken, daß auch allgemein beeinträchtigende bzw. belästigende Wirkungen hoher Schwebstaubkonzen-

trationen wie z.B. Verschmutzungen ebenfalls nicht nur auf bestimmte Feinstaubfraktionen zurückgeführt werden können.

Eine gesonderte Bewertung des lungengängigen atmosphärischen Staubes durch Korngrößenanalysen an der freien Atmosphäre ist zudem mit Unsicherheit behaftet, weil sich die Korngrößenverteilung des inhalierten Staubes im Atemtrakt durch die Einflußgrößen

- chemische Beschaffenheit des Staubes
- Temperatur im Atemtrakt
- Feuchte im Atemtrakt

weitgehend verändern kann. Erfahrungen aus dem Bereich der Arbeitsmedizin über die unterschiedliche Eindringtiefe von Partikeln in das Atmungssystem bei Personen, die an staubhaltigen Arbeitsplätzen (z.B. Steinkohlenbergbau) tätig sind, können nicht generell auf die Verhältnisse an der freien Atmosphäre übertragen werden. Wegen der - im Gegensatz zum atmosphärischen Staub - teilweise recht einheitlichen Beschaffenheit des Staubes am Arbeitsplatz ist es hier möglich, die Veränderung der Staubkorngrößenverteilung nach der Inhalation und somit das Depositionsverhalten der Partikel in einem gewissen Grade mitzuberücksichtigen.

Veränderungen der Staubkorngrößenverteilung treten ebenfalls in der freien Atmosphäre in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit auf. Insbesondere kann bei feuchten Inversions- und Smogwetterlagen mit einem Teilchenwachstum durch Wasseradsorption der Partikel gerechnet werden. Auf den Feinstaub begrenzte Messungen würden bei solchen Verhältnissen in Relation zu trockenen Wetterlagen niedrigere Werte ergeben und somit die tatsächliche Belastung der Luft mit Schadstoffen nur unzureichend erfassen.

2. Grenzwerte und Ergebnisse von Schwebstaubmessungen

Bisher wurde in Deutschland - offensichtlich beeinflußt von fibrogenen Erkrankungen (Silikose) im Steinkohlenbergbau - dem lungengängigen atmosphärischen Feinstaub eine besondere gesundheitsgefährdende Wirkung beigemessen. In der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) von 1974 (11) sind für den Feinstaub bis zu einer oberen Partikelgröße von 10 µm die folgenden Immissionswerte festgelegt:

IW1 (Langzeiteinwirkung über 1 Jahr) : 100 $\mu g/m^2$
IW2 (Kurzzeiteinwirkung über 24 Stunden) : 200 $\mu g/m^3$

Neben diesen Werten enthält die TA Luft ebenfalls Immissionswerte für die Gesamtschwebstaubkonzentration, die jedoch nur dann anzuwenden sind, wenn mit den zur Verfügung stehenden Meßgeräten der Feinstaub bis zu 10 μm Partikelgröße nicht gesondert erfaßt werden kann. Die Gesamtstaubimmissionswerte sind mit den folgenden Konzentrationen doppelt so hoch angesetzt wie die Feinstaub-Immissionswerte:

IW1 (Langzeiteinwirkung über 1 Jahr) : 200 $\mu g/m^3$
IW2 (Kurzzeiteinwirkung über 24 Stunden) : 400 $\mu g/m^3$

Ergebnisse von Untersuchungen der Konzentration und der Korngrößenverteilung des Schwebstaubes (12), die in sieben verschiedenen deutschen Städten unter sehr unterschiedlichen geographischen, klimatischen und Emissions-Bedingungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Korngrößenanalysen wurden dabei mit Kaskadenimpaktoren vorgenommen. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Feinstaubanteil bis zu 10 μm Korngröße im Mittel 86 Massen-% des Gesamtstaubes beträgt und unabhängig von der mittleren Gesamtstaubkonzentration (Schwankungsbreite $\pm$ 53 $\mu g/m^3$ bzw. $\pm$ 48 %) mit einer Schwankungsbreite von $\pm$ 6 Massen-% an allen Meßstellen sehr einheitlich liegt. Im Vergleich zu den hier wiedergegebenen Werten für den Feinstaubanteil bis zu 10 μm Korngröße von 85 bis 90 Massen-% am Gesamtstaub ergaben die von R.E.Lee (13, 14) in Städten in den USA durchgeführten Messungen sogar noch höhere Werte. Sie betrugen für die Abscheidegrenze von 10 μm 88 bis 97 Massen-% des Gesamtstaubes bei ebenfalls sehr geringer Schwankungsbreite.

Die Befunde über den sehr einheitlichen sowie relativ hohen Anteil des Schwebstaubes bis zu 10 μm Korngröße bestätigen auch frühere Ergebnisse (1966) aus der Aerosolforschung von Jänicke und Junge (6,15) über das Vorkommen von Grobaerosolen in der bodennahen Atmosphäre. Diese Untersuchungen hatten schon damals ergeben, daß das atmosphärische Aerosol in städtischen und ländlichen Gebieten, an der See und im Gebirge eine lückenlose

Korngrößenverteilung von etwa 0,1 bis 150 µm und mehr aufweist, ohne daß sich eine obere Grenzgröße für Luftstaubpartikel erkennen läßt. Das Grobaerosol mit mehr als 10 µm Korngröße erwies sich dabei als ein mengenmäßig konstanter Bestandteil des Schwebstaubes, dessen Anteil am Gesamtschwebstaub mit etwa 10 bis 15 Massen-% angegeben wurde. Die Untersuchungen in den verschiedenen deutschen Städten (12) zeigten weiterhin, daß selbst der Feinstaubanteil bis zu 5,5 µm Korngröße (77 Massen-% des Gesamtstaubes) noch eine sehr geringe Schwankungsbreite (± 10 Massen-%) im Vergleich zu der des Gesamtstaubes aufweist. Der mediane Massendurchmesser des Schwebstaubes (50%-Wert der Staubkorngrößenverteilung) beträgt nach den vorliegenden Ergebnissen in städtischen Bereichen etwa 1 µm.

Zur weiteren Absicherung der Befunde über den allgemeinen einheitlichen Schwebstaubanteil bis zu 10 µm Korngröße am Gesamtstaub wurden vom Bundesgesundheitsamt zusätzliche Schwebstaub-Korngrößenanalysen an sogenannten Reinluftmeßstellen auf Sylt und im Schwarzwald (Schauinsland) vorgenommen. Die Meßdaten dieser Korngrößenanalysen sind zusammen mit der in den verschiedenen deutschen Städten gemessenen mittleren Korngrößenverteilung in Abb. 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß auf der Insel Sylt wegen des hohen Anteils an grobkörnigem Seesalzaerosol in der Luft eine Veschiebung der Verteilung zum Grobstaub hin vorliegt, und im Gegensatz dazu die auf dem Schauinsland gemessene Korngrößenverteilung wegen des weitgehenden Fehlens von anthropogenen und natürlichen Staubquellen eine Verschiebung zum Feinstaub hin aufweist. Für den Feinstaubbereich bis zu 10 µm Korngröße konnten jedoch zwischen den einzelnen Verteilungen keine signifikanten Abweichungen mehr festgestellt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Relation der Immissionswerte in der TA Luft von 1974 für den Feinstaub bis zu 10 µm Korngröße und den Gesamtschwebstaub von 50:100 nicht der im allgemeinen tatsächlich vorhandenen Relation zwischen diesem Feinstaubanteil und dem Gesamtstaub entspricht. So geht durch Umrechnungen der in Tabelle 1 aufgeführten Meßdaten hervor, daß die Konzentration des Immissionswertes für den Gesamtschwebstaub (Langzeitwert: 200 $\mu g/m^3$) an allen Meßstellen bei weitem nicht erreicht wird, die Konzentration des besonders hervorgehobenen Immissionswertes für den Feinstaub (Langzeitwert: 100 $\mu g/m^3$) hingegen an der Meßstelle Duisburg

zu mehr als 25 % überschritten und an drei weiteren Meßstellen (Mannheim, Nordenham, Berlin) erreicht wird.

Die getrennte Erfassung des Schwebstaubanteils bis zu 10 µm Korngröße gemäß der TA Luft stellt wegen seines hohen Anteils an Gesamtstaub zudem sehr hohe Anforderungen an die Trennschärfe von fraktionierenden Meßverfahren. Die Abscheidecharakteristik von fraktionierenden Meßgeräten wird wegen des nicht linearen Zusammenhangs zwischen der Größe und den Trägheitskräften der Partikel mit steigender Partikelgröße zunehmend flacher und damit auch unschärfer. Daher ist zur genauen Trennung des Gesamtkollektivs der Partikel im Bereich von 10 µm Korngröße ein großer meßtechnischer Aufwand erforderlich. Bisher waren Korngrößenanalysen an der atmosphärischen Luft bis zu 10 µm Partikelgröße nur mittels Kaskadenimpaktoren möglich, bei denen der Geräteaufbau und die Auswertung wesentlich komplizierter als bei Filtergeräten zur Gesamtstaubmessung sind. Ein derartiger Meßaufwand könnte bei routinemäßigen Überwachungen des Feinstaubes bis zu 10 µm Korngröße in den meisten Fällen nicht betrieben werden, wodurch eine Unterscheidung zwichen einer Staubfraktion, deren Anteil am Gesamtstaub 85 bis 90 Massen-% beträgt, und dem Gesamtstaub selbst kaum noch gegeben wäre. Für eine Beurteilung von Schwebstaubimmissionen ist daher sowohl für die hygienische Bewertung als auch hinsichtlich der Meßtechnik eine Gesamtschwebstaubmessung der Feinstaubmessung vorzuziehen. Beiden Aspekten, dem kumulativen Gesundheitsrisiko durch die Gesamtstaubimmission und der sicheren meßtechnische Überwachung, wurde mit dem Entwurf zur Änderung der TA Luft vom April 1979 (16) Rechnung getragen, in dem lediglich Immissionswerte für den Gesamtschwebstaub vorgeschlagen werden.

3. Erfassung des Gesamtstaubes

Zur repräsentativen Erfassung der Gesamtschwebstaubkonzentration sind Probenahmesysteme geeignet, die unabhängig von unterschiedlichen meteorologischen Verhältnissen (Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Turbulenz) die Schwebstaubpartikel vollständig auf einem Filter abscheiden. Diese Forderung ist ebenfalls dann von Bedeutung, wenn differenzierende chemische und physikalische Untersuchungen des z.B. auf Filtern gesammelten Staubes

zur Beurteilung spezieller Immissionen notwendig werden. Auch in solchen Fällen ist von definierten Probenahmenbedingungen auszugehen und - wie bereits oben angesprochen - der Transport kleinerer toxischer Teilchen durch grobe Schwebstaubpartikel zu berücksichtigen.

Die Abscheideleistung von Staub-Probenahmesystemen kann nicht berechnet werden, weil zum einen in der Außenluft stets turbulente Strömungsverhältnisse vorherrschen und zum anderen die Luftstaubpartikel bereits schon aufgrund ihrer z.T. sehr unregelmäßigen Form eine sehr unterschiedliche wirksame Dichte in der Luftströmung aufweisen können. Ebenso ist es nicht möglich, Probenahmesysteme - analog zu der Kalibrierung von Gasmeßgeräten - zu eichen. Hierzu wäre ein Prüfaerosol mit bekannten Parametern wie Konzentration- und Korngrößenverteilung erforderlich, das zudem dieselbe stoffliche Beschaffenheit wie der Schwebstaub aufweist und sich auch so wie der Schwebstaub in der turbulenten Außenluft verhält. Der Gesamtschwebstaub ist daher nur mit Hilfe eines Referenz-Probenahmesystems zu definieren, dessen Ergebnisse als "richtig" vorausgesetzt werden. Es ist aber möglich, Probenahmesysteme für den Einsatz in der freien Atmosphäre zu optimieren.

Bei der Erfassung des Gesamtschwebstaubes wirkt sich nachteilig aus, daß die Probeluft aus der in Bodennähe weitgehend horizontal verlaufenden Strömung in das vertikal ausgerichtete rotationssymmetrische Probenahmesystem hinein umgelenkt werden muß. Wegen der Luftturbulenzen ist dabei mit diffusen Bewegungen der Staubpartikel im Ansaugbereich und daraus resultierenden Entmischungen von Partikelfraktionen sowie Ablagerungen an Bauteilen zu rechnen. In Abb. 4 sind die Strömungsverhältnisse am Beispiel eines vertikal angeordneten Ansaugtubus (Probenahmesystem des LIB-Filtergerätes (17)) wiedergegeben. Der bereits vor der Ansaugöffnung verwirbelte Ölnebel, der das Probenahmesystem horizontal anströmt, wird in verwirbelter Form nach oben abgesaugt. Hierbei gewinnt die Frage der Entmischung und Staubablagerung entscheidende Bedeutung, wie insbesondere auch windabhängige Auswertungen von Feldmessungen mit LIB-Geräten ergeben haben (12).

Zur Glättung der verwirbelten Ansaugströmung wurde den Probenahmesystemen verschiedener Filtergeräte im Ansaugbereich jeweils eine dünne Platte vorgeschaltet. In der Mitte der Platten war zur Ausfüllung eines Strömungstot-

raumes, der sich beim Umlenken der Luftströmung in den Tubuss hinein bilden würde, ein kegelförmiger Verdrängungskörper aufgesetzt. Abb. 5 zeigt am Beispiel des ebenfalls von unten nach oben ansaugenden Probenahmesystems des Kleinfiltergerätes GS050/3(18), daß bei Verwendung der Platte die Strömung im Gegensatz zu den aus Abb. 4 ersichtlichen Verhältnissen deutlich geglättet in den Tubus einläuft.

Aus den Strömungsuntersuchungen konnte geschlossen werden, daß die Platte eine Ankopplung der instabilen Außenströmung an die definierten Strömungsverhältnisse im Probenahmesystem bewirkt und somit wahrscheinlich Entmischungen des Partikelkollektivs durch Turbulenzen an der Ansaugöffnung reduziert. Genaue Aussagen über die Abscheideleistung dieser Systeme konnten nur durch Vergleichsmessungen in einem Staubkanal mit einem grobkörnigen Testaerosol bekannter Korngrößenverteilung und hoher Konzentration sowie durch Vergleichsmessungen in der Außenluft gewonnen werden.

Abb. 6 zeigt die Versuchsanordnung in der Meßstrecke des Staubkanals (4, 18). Als Teststaub wurde gemahlener Kohlenstaub verwendet, der ca. 8 m vor der Meßstrecke zerstäubt wurde, so daß in der Meßstrecke weitgehend eine einheitliche Aerosolkonzentration vorlag. Die Ausströmungsgeschwindigkeit wurde für die Untersuchungen auf ca. 2 m/s eingestellt und entsprach somit etwa dem langjährigen Jahresmittelwert der in Deutschland auftretenden Windgeschwindigkeiten. Als Referenzmeßsystem für die Untersuchungen der Probenahmesysteme in der gerichteten Strömung des Staubkanals wurde ein Vielfachmeßkopf (VMK) verwendet, der aus 9 rasterförmig über dem rechteckigen Querschnitt der Meßstrecke angeordneten, isokinetisch absaugenden Einzelsonden bestand. Durch die rasterförmige Anordnung der Absaugdüsen konnte auch während der Versuche die gleichmäßige Verteilung des Aerosols über den Querschnitt der Meßstrecke überprüft werden.

Die Ergebnisse der Staubkanaluntersuchungen für die Probenahmesysteme des Kleinfiltergerätes GS050/3 und des LIB- Fitergerätes sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die mit dem VMK gemessenen Werte wurden dabei im Sinne eines Referenzverfahrens als 100 % gesetzt. Die in der Tabelle aufgeführten Werte zeigen, daß sich für die optimierten Probenahmesysteme (jeweils mit Platte), die bereits bei den Strömungsuntersuchungen eine wesentlich

verbesserte Strömungsführung im Ansaugbereich des Tubus aufwiesen, auch eine relativ hohe Abscheideleistung im Vergleich zu der des VMK ergab. Gegenüber den auf den VMK bezogenen Abscheideleistungen der optimierten Systeme von ca. 85 % setzen sich die Werte für die gleichen Probenahmesysteme ohne Platte deutlich ab. Die unterschiedlichen Abscheideleistungen des Kleinfilter-Probenahmesystems ohne Platte und des Original -LIB-Probenahmesystems (ebenfalls ohne Platte) sind hierbei wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Ansauggeschwindigkeiten an der Tubusöffnung zurückzuführen.

Die Abscheideleistung der an Rauchströmungen und mittels Testaerosolen optimierten Probenahmesysteme wurden zusammen mit anderen abschließend im Einsatz in der Außenluft getestet. In Abb. 7 sind die mit den verschiedenen Geräten erzielten Ergebnisse in Relation zueinander als Histogramm für drei verschiedene Windgeschwindigkeitsbereiche dargestellt. Für die Untersuchungen in der turbulenten Strömung der atmosphärischen Luft wurde das Kleinfiltergerät GS050/3 mit dem optimierten Probenahmesystem als Referenz- bzw. Bezugssystem festgelegt und somit auch die mit diesem Gerät erzielten Ergebnisse als 100 % gesetzt. Neben dem Kleinfiltergerät und dem LIB-Filtergerät mit optimiertem Probenahmesystem wurden noch das LIB-Filtergerät in Originalbauform, der High Volume Sampler (HVS) als Standardgerät in den USA, ein ebenfalls an Rauchströmungen und mittels Testaerosolen optimierter 9stufiger Andersen Kaskadenimpaktor - der auch zu den unter Abschn. 2 beschriebenen Korngrößenanalysen verwendet wurde - und das Black-Smoke-Gerät als britisches Standardgerät eingesetzt. Die Auswertung der Meßfilter und der Impaktor-Sammelscheiben wurde mit Ausnahme der Filter des Black-Smoke-Gerätes gravimetrisch vorgenommen. Die eingesetzten Black-Smoke-Filter wurden dem hier vorgegebenen Verfahren entsprechend durch lichtoptische Reflexionsmessung ausgewertet, wobei der Anteil des von dem bestaubten Filter adsorbierten Lichtes ein Maß für die gesammelte Staubmenge war. Die Meßwertkollektive umfassen für die einzelnen Windgeschwindigkeiten 13 bis 100 Vergleichsmessungen (12, 18, 19).

Das Histogramm zeigt, daß in den Windgeschwindigkeitsbereichen von 0 bis 2 und von 2 bis 4 m/s die Geräte mit Ausnahme des Black-Smoke-Gerätes miteinander vergleichbare Ergebnisse aufweisen. Ebenso bestand zwischen den

einzelnen mit den gravimetrischen Geräten ermittelten Wertkollektiven jeweils ein enger korrelativer Zusammenhang mit Korrelationskoeffizienten von 0,91 (Impaktor bezogen auf das Kleinfiltergerät) bzw. 0,96 bis 0,995 (Filtergeräte bezogen auf Kleinfiltergerät). Zwischen den mit dem Black-Smoke- und dem Kleinfiltergerät gemessenen Kollektiven lagen die Korrelationskoeffizienten für die oben genannten Windgeschwindigkeitsbereiche, bedingt durch das optische Auswerteverfahren für die Meßfilter des Black-Smoke-Gerätes, mit 0,86 und 0,69 niedriger.

Die in dem oberen Windgeschwindigkeitsbereich von 4 bis 8 m/s gemessenen Wertkollektiven sind nur noch bei den Geräten mit optimierten Probenahmesystemen miteinander vergleichbar; das Original - LIB - Filtergerät zeigt hier eine deutliche Abnahme und der HVS eine deutliche Zunahme der Abscheideleistung. Im Falle des Original - LIB - Gerätes ist dieser Effekt - wie schon bei den Staubkanaluntersuchungen - wahrscheinlich auf Entmischungen von Staubfraktionen an der Ansaugöffnung des Tubus zurückzuführen, beim HVS auf ein zusätzliches Eintragen von Luftstaub durch den Wind, dem sogenannten "Oversampling". Neben der nur noch eingeschränkten Vergleichbarkeit der Abscheideleistung der beiden letztgenannten Geräte mit der der optimierten Geräte ergaben sich auch für einstufige Filtergeräte schon als relativ gering zu bezeichnende Korrelationskoeffizienten von etwa 0,9 zwischen den Wertekollektiven dieser Geräte und dem des Kleinfiltergerätes. Hingegen war der korrelative Zusammenhang zwischen dem optimierten - LIB - Gerät sowie dem Impaktor und dem Kleinfiltergerät unverändert hoch mit Korrelationskoeffizienten von 0,98 bzw. 0,90. Das Black-Smoke-Gerät wies im oberen Windgeschwindigkeitsbereich ebenfalls eine geringe Abnahme seiner Abscheideeffizienz im Vergleich zum Kleinfiltergerät auf, wobei der Korrelationskoeffizient zwischen den mit diesem Gerät und dem Kleinfiltergerät gemessenen Werte bei 0,37 lag (Anzahl der Wertpaare: 13).

Die besonderen Einflußgrößen auf die mit dem Black-Smoke- Gerät erzielten Meßergebnisse sind der Abb. 8 zu entnehmen. Das Gesamt-Vergleichskollektiv Black-Smoke/Kleinfiltergerät wurde hier in eine "Winter"-Periode mit hohem Rußanteil in der Luft, eine "Sommer"-Periode mit geringem Rußanteil in der Luft und in eine "weiße" Periode, der ausschließlich Messungen an heizungsfreien Tagen zugrunde lagen, aufgeteilt. Die Darstellung zeigt, daß

der mit dem Black-Smoke- Gerät gemessene Schwebstaubanteil im Vergleich zum Kleinfiltergerät von der "Winter"- bis zur "weißen" Periode um mehr als 50 % abnimmt, wobei ebenso der Korrelationskoeffizient zwischen den Wertkollektiven von 0,94 auf 0,61 fällt. Demnach sind die Ergebnisse von Black-Smoke-Messungen nur dann ein Maßstab für Konzentration partikulärer Luftverunreinigungen, wenn diese einen ausreichend hohen schwarzen Anteil enthalten.

Die Meßergebnisse zeigen, daß mit einigen Geräten in Abhängigkeit von meteorologischen Bedingungen und von unterschiedlichen Immissionsverhältnissen nicht miteinander vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Zur Überprüfung von Immissionsbegrenzungen und zur Absicherung von Wirkungsbefunden ist jedoch gerade zu fordern, daß Meßverfahren zur Ermittlung des Schwebstaubgehaltes der Luft nicht von äußeren Bedingungen beeinflußt werden. Daher ist bei Schwebstaubmessungen der Bezug auf ein optimiertes Referenzverfahren im Hinblick auf die Sicherheit der Meßaussage notwendig.

Literatur

1. Heyder, J., Armbruster, L., Gebhart, J., Grein, E. und Stahlofen, W.: Total Deposition of Aerosol Particles in the Human Respiratory Tract for Nose and Mouth Breathing. Journ. Aerosol Science 6 (1975) 311-328

2. Stahlofen, W., Gebhart, J. und Heyder, J.: Experimental Determination of the Regional Deposition of Aerosol Particles in the Human Respiratory Tract. Am. Ind. Hyg. Ass. Journ. 6 (1980) 385-398a

3. Stöber, W.: Unveröffentlichte Mitteilung. Institut für Aerobiologie, Grafschaft/Schmallenberg

4. Armbruster, L., Breuer, H., Ioos, E. und Neulinger, G.: Aufnahme von Staub in den Atemtrakt, dessen Ablagerung in der Lunge und die Problematik der Messung des einatembaren Gesamtstaubes und des lungengängigen Feinstaubes - Teil II: Die Ansaugfunktion. Silikosebericht Nordrhein-Westfalen, Bd. 12 (1979) 237-244

5. Airborne Particles. National Academy of Sciences, National Research Council, Subcommittee on Airborne Particles, Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants (1977) 155

6. Jaenicke, R. und Junge C.E.: Studien zu oberen Grenze des natürlichen Aerosols. Beitr. Phy. Atmos. 40 (1967) Heft 1/2, 129-143

7. Lippmann, M.: "Respirable" Dust Sampling. Air Sampling Instruments 5th Ed., American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (1978) G 1-23

8. Fry, F.A., and Black, A.: Regional Deposition and Clearance of Particles in the Human Nose. Journ. Aerosol Science 4 (1973) 113-124

9. Ulmer, R.E., Reichel G., Czeike, A. und Leuschner, A.: Regionale Häufigkeit unspezifischer Atemwegserkrankungen. IV. Mitteilung, Int. Arch. Arbeitsmed. 27 (1970) 73-100

10. Lipfert, F.W.: Sulfur Oxides, Particulates and Human Mortality: Synopsis of Statistical Correlations. Journ. Air Poll. Contr. Ass. 30 (1980) 366-371

11. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsgesetz - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, GMBl. 25 (1974) Nr.24, 432

12. Bake, D., Laskus, L., Möller, M. und Kura, J.: Konzentration und Korngrößenverteilung des Luftstaubes in deutschen Städten WaBoLu-Berichte 4/1978, Dietrich Reimer Verlag, Berlin

13. Lee, R.E. Jr.: The Size of Suspended Particulate Matter in Air. Science 178 (1972) No. 4061, 567-575

14. Lee, R.E., Jr., and Goranson, St.: National Air Surveillance Cascade Impaktor Network I. Environ. Science and Techn 6 (1972) No. 12, 1019-1024

15. Junge, C.E.: Air Chemistry and Radioactivity. Academic Press. New York and London (1963) 113-131

16. Entwurf der Bundesregierung: Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Deutscher Bundestag, 8. Wahlperiode, Drucksache 8/2751 vom 11.04.1979, 19-35

17. Herpertz, E.: Methoden zur Bestimmung partikelförmiger Beimengungen in der Atmosphäre. Neue Technik (Zürich) 12 (1973) 449-460

18. Laskus, L., Bake, D., Möller, M. und Kura, J.: Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen mit Filterverfahren für den einatembaren Luftstaub. WaBoLu-Berichte 3/1980, Dietrich Reimer Verlag, Berlin

19. Laskus, L. und Bake, D.: Zur Erfassung und gesundheitlichen Bewertung des Schwebstaubes. Bundesgesundheitsblatt 24 (1981) Nr. 2, 21-27

20. Tables for Calculation of Smoke Concentration. Warren Spring Laboratory, Stevenage, Hertfordshire (Juli 1965)

Tabelle 1: Ergebnisse von Konzentrations- und Korngrößenbestimmungen des Schwebstaubes in verschiedenen deutschen Städten (1975 - 1980)

	Anzahl der Werte	Gesamt-Schwebstaubkonz. in µg/m³	Kumulative Korngrößenverteilung in Massen-% (bezogen auf die Gesamtschwebstaubkonzentration)							
			≤10 µm	≤5,5 µm	≤3,4 µm	≤2 µm	≤1 µm	≤0,5 µm	≤0,3 µm	<0,3 µm
München	12	72	86	77	68	58	51	39	23	10
Mannheim	11	112	88	78	70	59	50	36	23	10
Frankfurt/ Flughafen	11	96	90	83	74	66	56	42	28	14
Duisburg	9	147	87	79	69	59	49	34	21	8
Nordenham	10	111	88	80	70	61	50	35	18	7
Hannover	10	89	86	76	65	55	46	32	18	7
Berlin	95	115	85	75	64	55	46	34	19	11
Gesamtmittel Standardabw.	158	110 + -53	86 + -6	77 ± 10	66 + -12	57 + -14	49 + -14	35 + -11	21 + -10	11 + -9

Tabelle 2: Ergebnisse von Vergleichsmessungen mit Probenahmesystemen im Staubkanal

VMK	100 %
Kleinfiltergerät GS050/3	85,0%
LIB/Platte	84,5%
GS050/3 (ohne Platte)	74,0%
LIB	63,0%

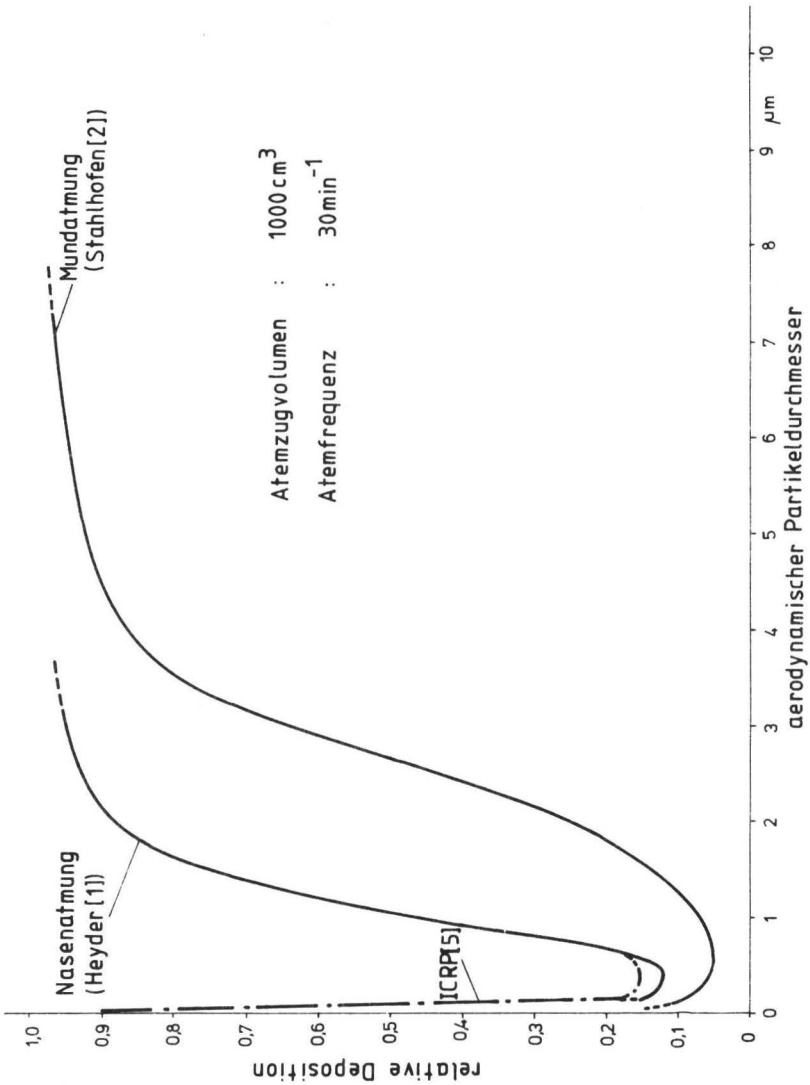


Abb. 1: Totaldeposition von Partikeln im menschlichen Atemtrakt

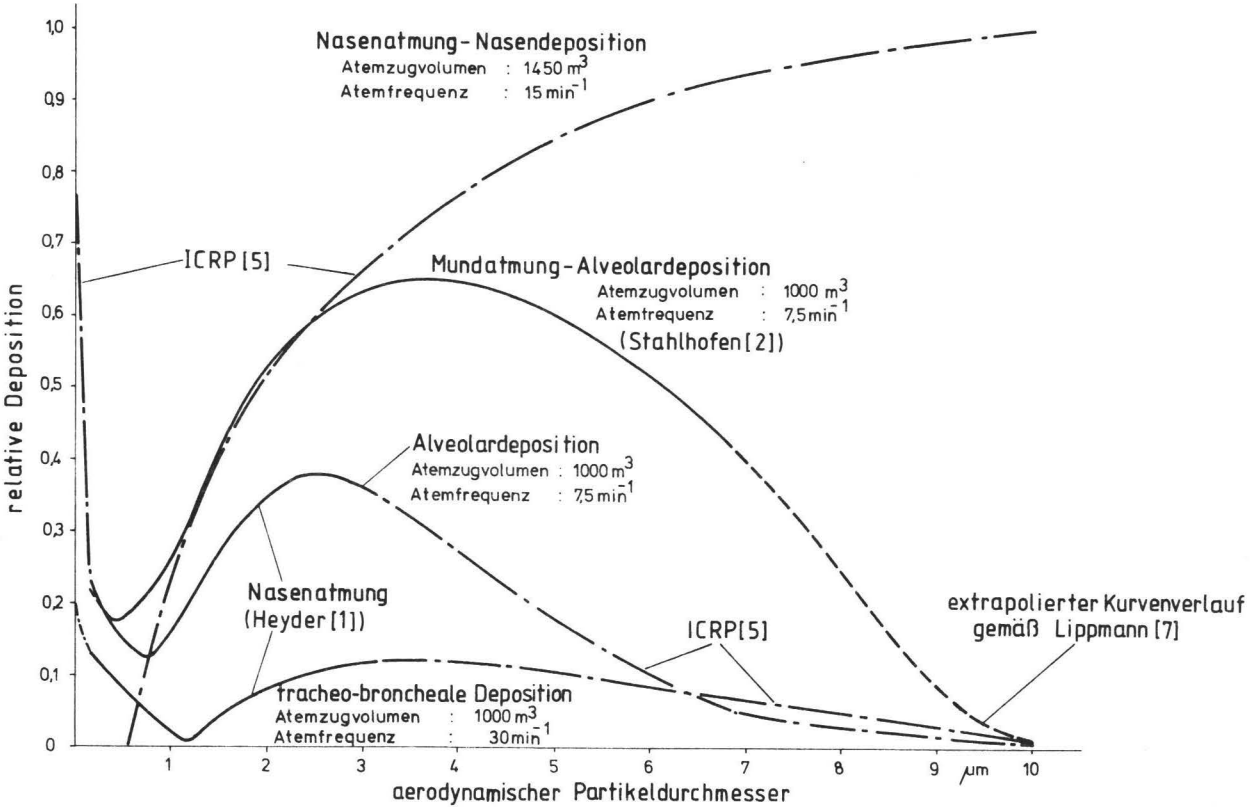


Abb. 2: Deposition von Partikeln in verschiedenen Bereichen des menschlichen Atemtraktes

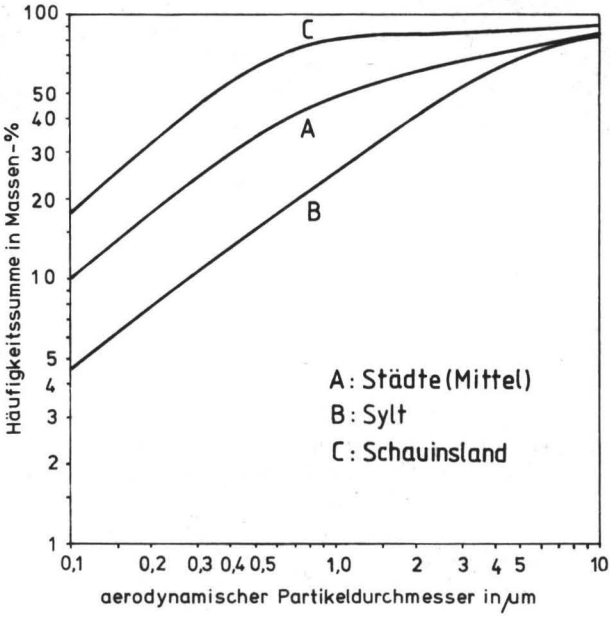
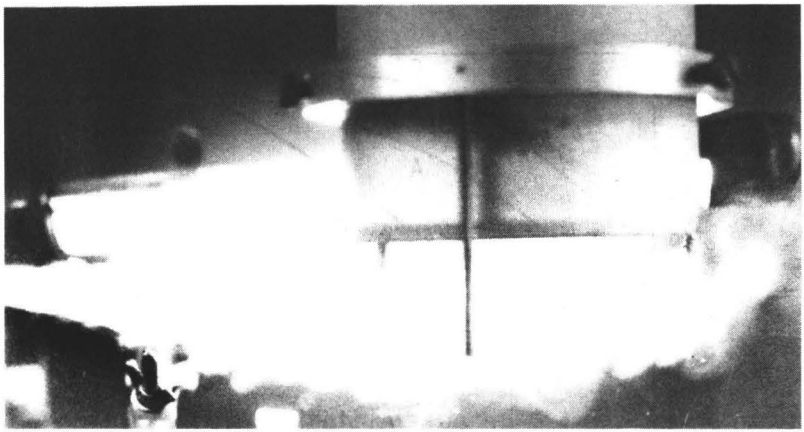


Abb. 3: Mittlere Korngrößenverteilung des Schwebstaubes in Reinluft- und in Ballungsgebieten



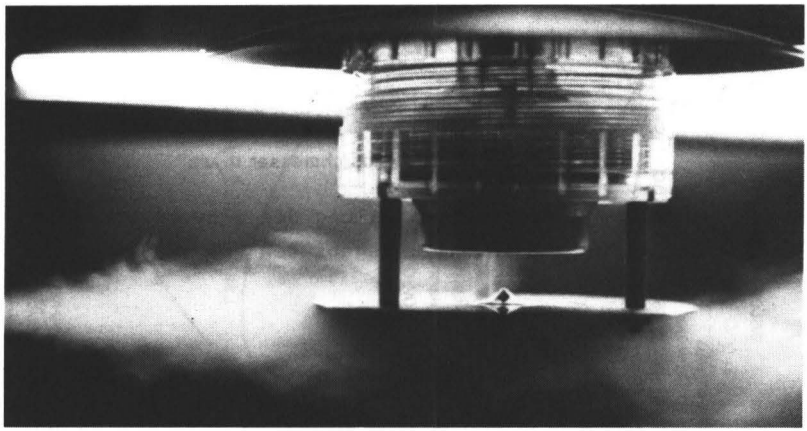


Abb. 4: Strömungsverlauf am Ansaugtubus des LIB - Filtergerätes

Abb. 5: Strömungsverlauf am Ansaugtubus mit vorgeschalteter Platte des Kleinfiltergerätes GS050/3

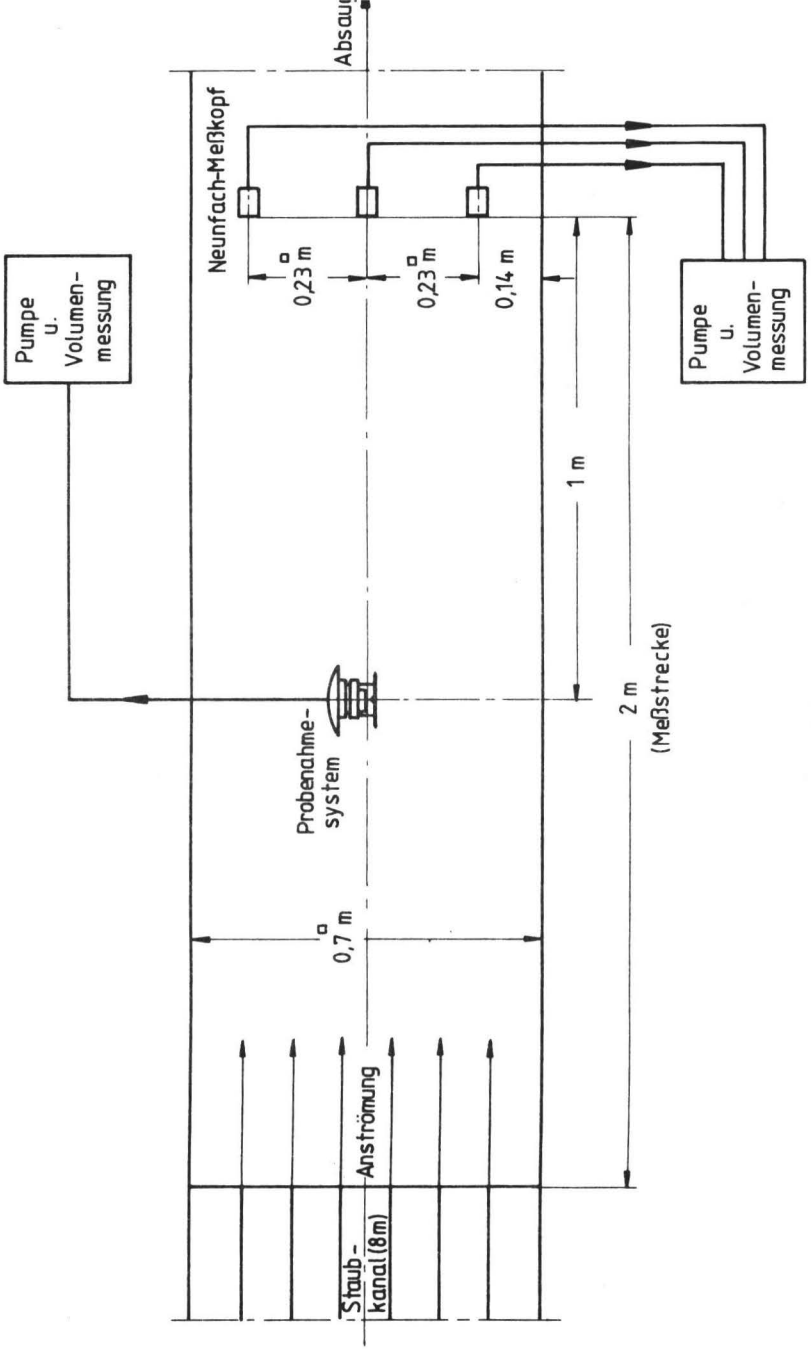


Abb. 6: Meßstrecke des Staubkanals

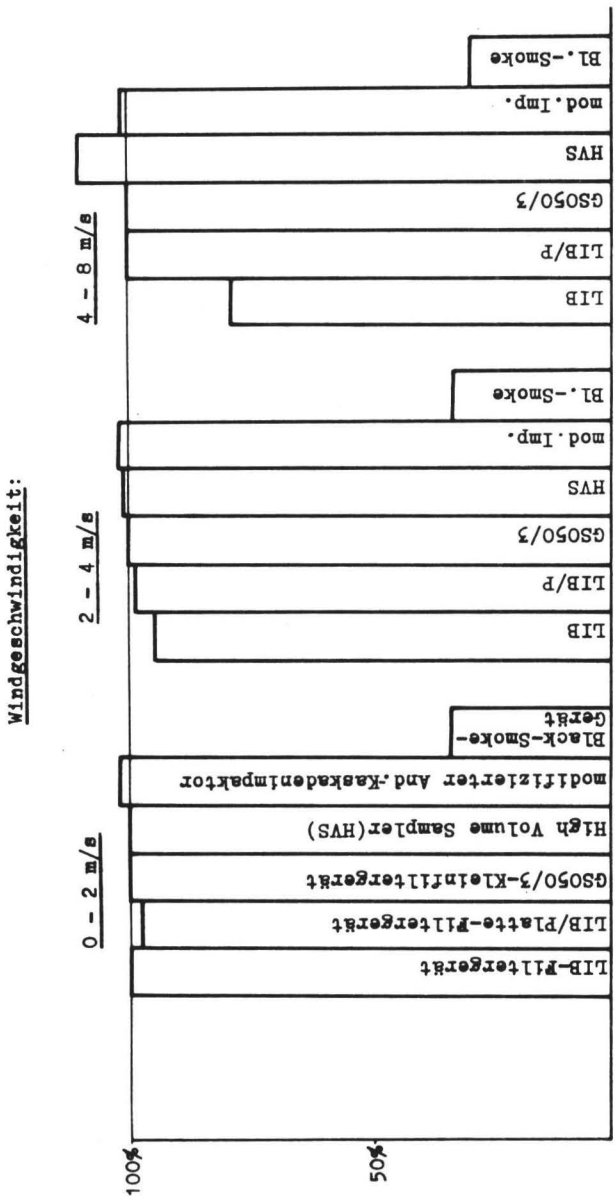


Abb. 7: Abscheideleistung verschiedener Staubsammelgeräte in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit (Meßzeitraum 1975 bis 1980)

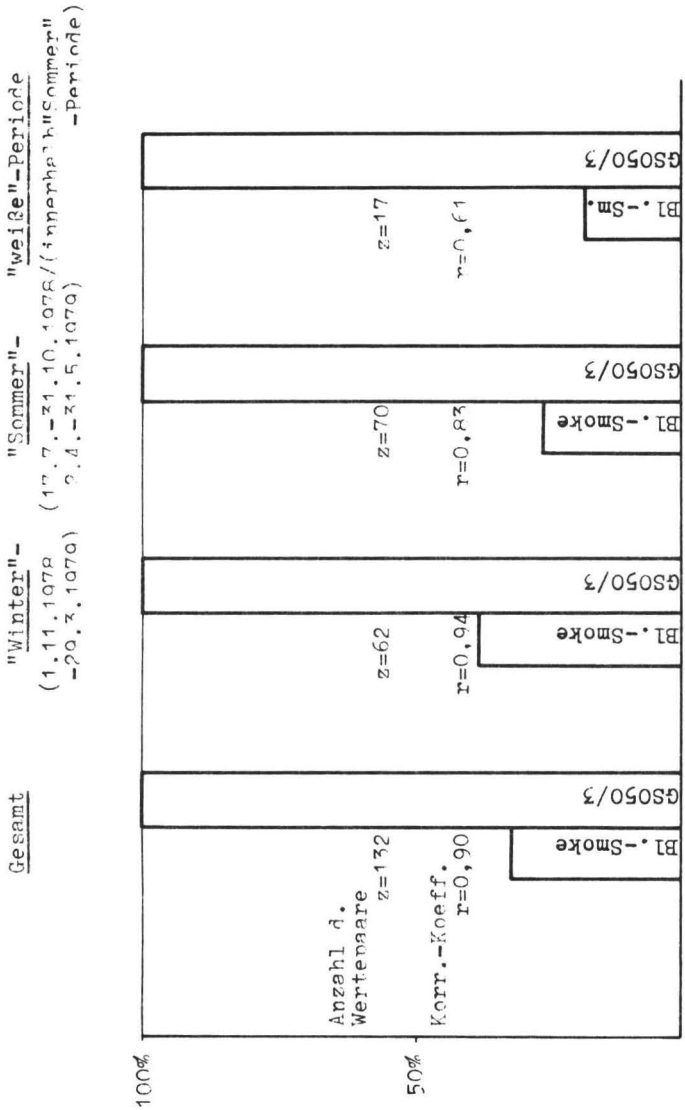


Abb. 8: Ergebnisse von Vergleichsmessungen mit dem Black-Smoke-Gerät (Auswertung nach der Britisch Standard Calibration Tabelle (20)) und dem Kleinfiltergerät G5050/3 (Meßzeitraum: 1978 bis 1979)

Relation von Staubniederschlag zur Staubkonzentration im Bereich von Emissionsquellen

W. Fett

Zusammenfassung

Es werden einige lufthygienische Konsequenzen aufgezeigt, die sich aus der Relation der Staubniederschlagsverteilung um eine Einzelquelle zu der Verteilung der atmosphärischen Staubkonzentration ergeben. Einige Ergebnisse der Untersuchung werden im folgenden tabellarisch dargestellt:

FAKTEN	FOLGERUNGEN
(*) $N \approx S \cdot \frac{H}{R}$ $N / S \sim H / R$ N = NIEDERSCHLAG S = KONZENTRATION H = QUELLENHÖHE R = QUELLENABSTAND	N konzentriert sich enger um die Quelle als S. Erst unter Wissen und Einbeziehung von H und R läßt sich Relation von N zu S abschätzen.
Z. B.: S = const / H / R / H/R / N 1000 / 5 m / 5000 m / 1/1000 / 1 1000 / 50 m / 500 m / 1/10 / 100	Zwei Orte mit gleichem S haben je nach – Lage zur – Quelle ein unterschiedliches N.
Zum Einfluß der Quellenhöhe H: Nach Ausbreitungstheorie folgt etwa $S \sim \frac{1}{H^2} \ldots$. Unter Einbeziehung von (*) folgt $N \sim \frac{1}{H^2} \cdot \frac{H}{R} \sim \frac{1}{H^1} \ldots$	Eine Erhöhung der Quelle macht sich in N nicht in dem Maße erniedrigend bemerkbar wie in S.
Umformung von (*) zu $R \sim \frac{S \cdot H}{N}$. Danach mögliche Ermittlung eines Grenzabstandes R_G $R_G \sim \frac{S(R) \cdot H}{N_G}$ für $R = R_G$ mittels Nomogramm für vorgegebenes N_G	Aus dem gemessenen Abhängigkeitsverlauf von S zu R geht aus dem Schnittpunkt mit H der gesuchte Grenzabstand R_G hervor.

In der umweltwissenschaftlichen Erörterung von partikelförmigen Luftschadstoffen stand bisher deren Konzentration in der Luft im Vordergrund. Infolge der zunehmenden hygienischen Bedeutung mancher akkumulierbarer Staubinhaltsstoffe hat in letzter Zeit der Staubniederschlag an Interesse gewonnen.

Untersuchungen der Beziehung zwischen Bleigehalt der Luft in der Umgebung einer Bleihütte und epidemiologischen Befunden bei seinen Bewohnern legten im Vergleich zu anderen Gebieten mit ähnlich hohem Bleigehalt, aber ohne Bleiindustrie, den Schluß nahe, daß es für die Wirkung des Bleies nicht so sehr auf die Konzentration in der Luft, sondern vielmehr auf den Niederschlag am Boden ankäme. Der sedimentierte Schadstoff kann dann den Menschen auf verschiedenen Wegen belasten: Bodenkontakte, Lebensmittel, Einschleppung mit Kleidung und Schuhwerk in den Wohnbereich usw.

Aus der Theorie der Ausbreitungsrechnung läßt sich ableiten, daß die Verteilung des Niederschlages um eine Quelle eine andere Struktur als die der Konzentration in der Luft aufweist; d.h. der Staubniederschlag läßt sich nicht einfach durch Multiplikation mit einer Proportionalitätskonstanten aus der Staubkonzentration für das gesamte Feld einheitlich errechnen. Zwei beliebige Orte mit - zufällig - gleichem Konzentrationswert entsprechen im allgemeinen zwei verschiedenen Niederschlagswerten!

Für eine der Theorie der Gasausbreitung analog befiedigend anwendbare mathematisch-physikalische Theorie des Staubniederschlages mangelt es vor allem an der genaueren Kenntnis der Parameterwerte, die den Niederschlag im einzelnen charakterisieren. Spezielle Ansätze und numerische Untersuchungen legen jedoch die Brauchbarkeit bereits von Näherungslösungen nahe.

Mit Hilfe dieser vereinfachten Formeln unter Verwendung plausibler Parameterwerte wurden für den Standort einer bleiverhüttenden Industrieanlage anhand des Emissionskatasters und der dort gültigen Statistik der meteorologischen Ausbreitungsparameter sowohl das Feld der Bleikonzentration als auch des Bleiniederschlages berechnet und miteinander in Beziehung gesetzt. Ferner wurden für die Positionen zweier Dauermeßstationen deren Langzeitkon-

zentrationswerte mit den Langzeitniederschlagswerten verglichen, die sich dort aus den weiträumigen Wertefeldern des gemessenen Bleiniederschlages interpolieren lassen. - Bei aller Kompliziertheit der Zusammenhänge läßt sich in erster Näherung doch eine sehr einfache Beziehung zwischen Niederschlag N und Konzentration S belegen, die nur noch von der Quellenentfernung R und der effektiven Quellenhöhe H wie folgt abhängt:

(*) $\boxed{N \approx S \cdot \frac{H}{R}}$ (gerechnet mit Meter-Gramm-Sekunden-System).

Diese Beziehung dürfte übliche Fälle der Schwebstoffausbreitung für den Langzeitfall unter unseren normalen klimatologischen Verhältnissen mit schätzungsweise bis zu höchstens 30 % Abweichung genau beschreiben.

Die Bedeutung dieser Beziehung kann wie folgt veranschaulicht werden: Wird die an einem bestimmten Ort gefundene Langzeitkonzentration S durch eine Quelle verursacht, die z.B. 50 m hoch und 500 m entfernt liegt ($H/R = 0{,}1$), so ist dort ein Niederschlag von $N \approx 0{,}1 \cdot S$ zu erwarten, der gegenüber dem aus einer Quelle in 5 m Höhe und 5000 m Entfernung (etwa Kraftverkehr) zu erwartenden ($H/R = 0{,}001$; $N \approx 0{,}001 \cdot S$) ca. 100mal größer wäre!

Erst unter Einbeziehung von Höhe und Entfernung der Quelle läßt sich die Relation von Niederschlag zu Konzentration abschätzen ($N:S = H:R$). Die Art der Beziehung macht deutlich, daß sich der Niederschlag viel enger um die Quelle konzentriert als die Konzentration in der Luft. Im hier betrachteten Beispiel nimmt bei Annäherung an die Quelle der Niederschlag etwa doppelt so stark zu wie die Konzentration. Die eventuell gefährdeten Gebiete sind also enger an die Quelle gebunden.

Eine Erhöhung der Quelle macht sich beim Niederschlag nicht in dem Maße erniedrigend bemerkbar wie bei der Konzentration. Nimmt letztere in grober Annäherung etwa quadratisch mit der Höhe ab ($S \sim 1/H^2$), so verläuft die Abnahme des Niederschlags, wie durch Einsetzen in Formel (*) zu erkennen ist, nur noch etwa linear mit der Höhe.

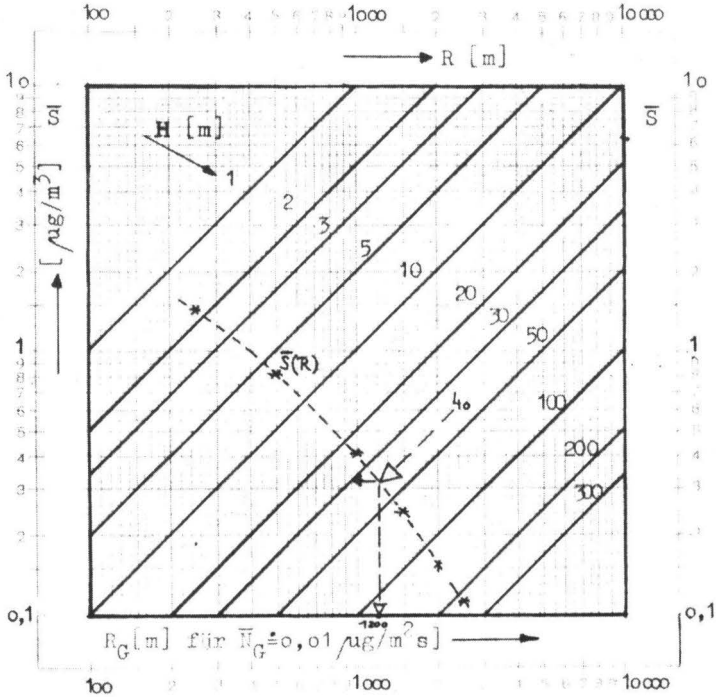
Zur Ermittlung etwa eines einzuhaltenden Schutzabstandes z.B. zwischen

Wohngebiet und Quelle wäre die Anwendung eines Nomogrammes vorstellbar, wenn ein vorgegebener Grenzwert des Niederschlages eingehalten werden soll und die Abstandsabhängigkeit der Konzentration S(R) bekannt ist. Das Nomogramm stellt lediglich graphisch die Beziehung (*) für einen vorgegebenen festen Niederschlagsgrenzwert N_g dar. Derjenige Abstand R nun, bei dem die dort gemessene bzw. berechnete Konzentration S bei vorgegebenem N = N_g nach (*) zum gleichen R führt, ist dann der Grenzabstand R_g.

Das hinten abgebildete Nomogramm ist - lediglich beispielsweise - für ein N_g = 0,01 μg Pb/m^2s entwickelt. Ein Ermittlungsbeispiel ist eingetragen: Man zeichnet die Folge der Konzentrationswerte S in Abhängigkeit von der Entfernung R ein und erhält als höchsten Schnittpunkt mit der Quellenhöhenlinie H den gesuchten Grenzabstand R_g, - hier z.B. für H = 40 m ein R_g = 1200 m. In größerem Abstand als 1200 m wäre danach im Mittel kein größerer Niederschlag als N = 0,01 μg/m^2s = 864 μg/m^2d zu erwarten. - Würde dagegen gefordert, daß der Schutzabstand nur 1000 m betragen dürfte, so ist anhand des Nomogramms leicht zu ermitteln, daß für eine 20%ige Senkung der Konzentrationen, also etwa durch 20%ige Verringerung der Emission, gesorgt werden müßte.

*) Dieser Artikel stellt die Kurzfassung einer ausführlichen Abhandlung dar, die unter dem Titel "Staubniederschlag in der Umgebung einer kontinuierlichen Einzelquelle: Berechnung, Verteilung und Beziehung zur Staubkonzentration" im WaBoLu-Bericht "Meteorologische Studien zur Lufthygiene" (Dietrich Reimer Verlag Berlin 1981) erscheint.

TT



Nomogramm zur Bestimmung des Grenzabstandes R_g bei vorgegebener Beziehung zwischen Konzentration S und Quellenabstand R, gültig für einen lediglich beispielsweise festgelegten Niederschlagsgrenzwert von $N_g = 0{,}01\ \mu g/m^2 s = 864\ \mu g/m^2 d$.

Erfassung von Schwefelsäure- und Sulfat-Aerosolen in atmosphärischer Luft

G. Menk, K.-E. Prescher und M. Schöndube

Die durch Oxidation von Schwefeldioxid entstehenden Schwefelsäure- und Sulfat-Aerosole haben eine große Bedeutung als umweltbelastende und gesundheitsgefährdende Luftverunreinigungen. Bei der Analyse des Rauchgases einer schwerölgefeuerten Kesselanlage in Berlin lagen immerhin bis etwa 50 % der auf Filtern abgeschiedenen Substanz als Schwefelsäure vor. Im folgenden wird ein Überblick über Arbeiten gegeben, die in den letzten Jahren im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes auf diesem Gebiet durchgeführt wurden. Über erste Ergebnisse wurde bereits 1978 beim Kolloquium über "Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen" der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft berichtet (1).

1. Bestimmung der Schwefelsäure in Luft nach Huygen

Schwefelsäure-Aerosole können nach einem von Huygen beschriebenen Verfahren (2) bestimmt werden. Nach einer Abscheidung auf einem Polypropylenfilter und Umsetzung mit Diethylamin erfolgt eine photometrische Analyse mit Schwefelkohlenstoff und Kupfersalz als Reagenzien.

In Tabelle 1 und Abbildung 1 sind von Messungen in Berlin-Dahlem die berechneten Mittelwerte der Schwefeldioxid- und Schwefelsäure-Konzentrationen in der atmosphärischen Luft für die Monate April 1977 bis Dezember 1979 dargestellt. Diese Monatsmittelwerte wurden aus den Ergebnissen von 13 bis 19 24-Stunden-Proben pro Monat errechnet. Als Mittel wurden im Oktober 1977 2,89 µg Schwefelsäure/m^3 Luft gemessen. Bei den Monatsmitteln betrugen die als SO_2 berechneten Schwefelsäure-Aerosole 0,31 bis 2,67 % der Schwefeldioxid-Immissionskonzentration. Die beiden höchsten Tagesmit-

tel, die auch im Oktober 1977 auftraten, lagen bei 7 $\mu g/m^3$. 50 der 517 24-Stunden-Proben (Tab. 2) zeigten mehr als 2 μg (9,67 %), davon 12 mehr als 3 μg H_2SO_4/m^3 (2,32 %).

2. Bestimmung der Teilchengrößen von Schwefelsäure - und Sulfat-Aerosolen in atmosphärischer Luft

2.1 Schwefelsäure-Aerosole

Die 8 Abscheidestufen von Andersen-non-viable-Impaktoren (3) wurden mit Polypropylenfiltern belegt. Nach der Probenahme wurden die Filter nach dem von Huygen angegebenen Verfahren analysiert. Die hier nach Partikelgröße anfallenden Ergebnisse ermöglichen Aussagen über die Lungengängigkeit der schwefelsäurehaltigen Teilchen. Vergleichende Schwefelsäure-Bestimmungen bei Probenahmen mit dem von Huygen beschriebenen Filterverfahren einerseits und dem Andersen-Impaktor andererseits ergaben bei einem Teil der Messungen niedrigere Werte für die Filterproben, was auf die ungünstige Filterbeschaffenheit zurückzuführen ist.

2.2 Schwefelsäure- und Sulfat-Aerosole

Für die Bestimmungen wurden die Trennstufen der Andersen-non-viable-Impaktoren mit Kupferfolien belegt. Die Folien wurden nach einem von Scaringelli und Rehme (4) angegebenen und von Rauh und Hammje (5) modifizierten Verfahren analysiert, bei dem das abgeschiedene Sulfat (und Schwefelsäure) im Argonstrom (Abb. 2) geglüht und zu Schwefeldioxid reduziert wird, welches dann photometrisch nach West und Gaeke (6) bestimmt wird.

Die Probenahme mit dem Impaktor erfordert jeweils 8 bzw. 9 Analysen. Bei der Belegung mit Kupferfolien entfällt die Untersuchung eines den Impaktorstufen nachgeschalteten Filters.

Die Ergebnisse von ca. 250 Stichproben-Messungen der Jahre 1977 bis 1980 an verschiedenen Stellen in Berlin sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Probenahmedauer betrug meist 24, bei den Sulfat-Bestimmungen jedoch zum Teil nur 8 Stunden. Im lungengängigen Teilchengrößenbereich lag eine

deutliche Anreicherung der Schwefelsäure-Aerosole vor. Die höchsten Schwefelsäure-Konzentrationen ergaben sich für Teilchen von 0,4 bis 1 µm. Die höchsten Schwefelsäure-Anteile im Sulfat befinden sich in dem Bereich 1 bis 2 µm mittleren Teilchendurchmessers.

3. Entwicklung eines automatischen Verfahrens zur Bestimmung von Schwefelsäure-Aerosolen

Eine chemische Reaktion wird um so mehr begünstigt, je stärker negativ die Freie Enthalpie (ΔG) ist. Das ist auf zwei Wegen möglich: Entweder durch eine negative Enthalpie (ΔH), d.h. exothermen Wärmeeffekt, oder durch ein positives Entropieglied (ΔS).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Bei tiefen Temperaturen überwiegt auf jeden Fall das erste Glied, die Wärmetönung entscheidet. Bei hinreichend hohen Temperaturen überwiegt aber das zweite Glied, vorausgesetzt, daß ΔS von Null verschieden ist. Dann verlaufen also alle Reaktionen im Sinne einer Entropiezunahme. Kennt man die ΔG-Werte sämtlicher Reaktionen, die in einem gegebenen System denkbar sind, in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Systems, so kann man voraussagen, welche Reaktionen bei der Aufhebung der Hemmungen ablaufen können und wie weit sie unter gegebenen Bedingungen ablaufen werden.

Für die Reaktion

$$S_2 + 2\,O_2 = 2\,SO_2$$

beträgt nach (7)

$$\Delta G_T\,(\text{cal}) = -\,173240 + 34{,}62\,T \quad \Big|_{298}^{2000}\,.$$

Für die Reaktion

$$S_2 + 3\,O_2 = 2\,SO_3$$

beträgt nach (7)

$$\Delta G_T\,(\text{cal}) = -\,218440 + 77{,}34\,T \quad \Big|_{318}^{1800}\,.$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man

$$\Delta G_T (SO_2 - SO_3) \text{ (cal)} = 45200 - 42{,}72\ T \Big|_{318}^{1800} .$$

Bei $T = 1058^{\circ}K$ wird $\Delta G_T (SO_2 - SO_3) = 0$,

d.h. bei Temperaturen > $785^{\circ}C$ ist SO_3 nicht stabil. Leitet man Luft mit Schwefelsäure-Aerosolen durch ein auf ca. $800^{\circ}C$ erhitztes Rohr, so zersetzt sich die Schwefelsäure zu Schwefeldioxid. Wird dieses Verfahren für die analytische Bestimmung von Schwefelsäure-Aerosolen in Außenluft herangezogen, so muß eine Schwefeldioxid-Erhöhung (durch Umsetzung von SO_3 zu SO_2) ab ca. 1 µg sicher erfaßt werden, da die atmosphärische Luft in entsprechend hohem Überschuß bereits Schwefeldioxid enthält.

Bei über $1000^{\circ}C$ werden auch Alkalisulfate zersetzt. Auf diese Weise können alle Schwefelsäure- und Sulfat-Aerosole in Luft in Schwefeldioxid übergeführt werden.

Die genannten Reaktionen konnten zur Entwicklung eines Verfahrens genutzt werden, das Immissionsmessungen von Sulfat und Schwefelsäure ermöglicht. Führt man z.B. einem Picoflux (8) abwechselnd nicht aufbereitete Außenluft und über ein Tonerderohr auf $1000^{\circ}C$ erhitzte und wieder abgekühlte Außenluft druckstoßfrei zu, so sind die Anzeige-Differenzen noch meßbar. Durch ein Umschaltventil wird die Luft abwechselnd über Gasweg 1 oder Gasweg 2 (Abb. 3) dem SO_2-Analysator zugeführt. Die Umschaltung erfolgt alle drei Minuten. Synchron dazu summiert eine elektronische Schaltung die Meßwerte des Analysators für die einzelnen Gaswege auf. Die Auswertung wird nur im letzten Drittel (1 Minute) der jeweiligen Meßzeit (3 Minuten) vorgenommen. Nach einer Differenzbildung wird die Schwefelsäure-Konzentration dann als Halbstunden-Mittelwert ausgedruckt. Eine gleichzeitige Registrierung der SO_2-Konzentration ist möglich. Auf diese Weise können mit einem SO_2-Analysator zwei Komponenten, nämlich SO_2 und SO_3 gleichzeitig bestimmt werden. Unsere Meßanlage ist seit zwei Jahren in Betrieb. Bis Dezember 1980 sind die Ergebnisse der Meßstation in Berlin-Dahlem (Tagesmittelwerte) in Tabelle 4 dargestellt.

4. Verfahren zur Überprüfung von Ansaugleitungen für Gasanalysatoren

Die in Abschnitt 3 beschriebene Meßanordnung kann auch zur Überprüfung von Ansaugleitungen für SO_2-Analysatoren im Immissionsmeßbereich eingesetzt werden. Probenahmesysteme können die Meßwerte von Gasanalysatoren erhöhen oder erniedrigen. Da am Umschaltventil (Abb. 3 nach Ofen und Kühler) zwei gleichwertige Gaseingänge zur Verfügung stehen, ist es möglich, den Einfluß von zwei verschiedenen Ansaugleitungen auf die Meßwertanzeige zu ermitteln. Auf diese Weise kann der Einfluß von Länge, Durchmesser, Temperatur und Strahlung untersucht werden. Derartige Vergleiche waren bisher oft nur bei schnell ansprechenden optischen Geräten möglich.

Hier sollen nur zwei Beispiele angegeben werden, die stark von der Vorgeschichte der Materialien abhängen. Bei der Überprüfung von 2 m langen Schläuchen (Gasweg 1 aus PTFE, Gasweg 2 aus PVC) wurde vom Analysator beim Ansaugen über den PVC-Schlauch eine 1,25 % höhere Konzentration als beim PTFE-Schlauch registriert (Versuchsbedingungen: SO_2-Prüfgas 0,8 mg/m^3, Gasverbrauch des Analysators 30 l/h, innerer Schlauchdurchmesser 6 mm). Dieser Schreiberstreifen ist in Abbildung 4 abgedruckt. Beim Vergleich eines 2 m langen PTFE-Schlauches mit einer 20 m langen Quarzspirale zeigte der Analysator beim Ansaugen über die Quarzspirale eine 1 % höhere Konzentration als bei der PTFE-Leitung.

Quarz und PTFE sind danach unter den Versuchsbedingungen als geeignetes Material für Ansaugleitungen anzusehen. Durch HCl-Abgabe täuscht die PVC-Leitung möglicherweise eine höhere SO_2-Konzentration am Analysator vor.

Literatur

1. Lahmann, E., Laskus, L., Prescher, K.-E., Häntzsch, S. und Lenschow, P.: Immissionen von Schwefeldioxid, Schwefelsäure und Sulfaten in Berlin. VDI-Berichte 314 (1978) 79/86

2. Huygen, C.: A simple photometric determination of sulphuric acid aerosol. Atmosph. Environm. 9 (1975) 315/319

3. Laskus, L. und Bake, D.: Erfahrungen bei der Korngrößenanalyse von Luftstäuben mit dem Andersen-Kaskadenimpaktor. Staub - Reinhalt. der Luft 36 (1976) 102/106

4. Scaringelli, F.P. and Rehme, K.A.: Determination of atmospheric concentrations of sulfuric acid aerosol by spectrophotometry, coulometry, and flame photometry. Analytic. Chem. 41 (1969) 707/713

5. Rauh, W. und Hammje, K.: Die Bestimmung von freier Schwefelsäure in der atmosphärischen Luft. Ztschr. ges. Hyg. u. Grenzgeb. 8 (1972) 581/585

6. VDI 2451, Blatt 3: Messung gasförmiger Immissionen. Messung der Schwefeldioxid-Konzentration. Photometrische Verfahren (TCM-Verfahren)

7. Kubaschewski, O. and Evans, E.LL.: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press Ltd., London. Deutsche Bearbeitung VEB Verlag Technik 1959

8. VDI-Richtlinie 2451, Blatt 4: Messung gasförmiger Immissionen. Messung der Schwefeldioxid-Konzentration. Leitfähigkeits-Verfahren (Picoflux). (1968)

Tab. 1: Monatsmittel der Schwefeldioxid- und der Schwefelsäure-Immissionskonzentration in Berlin-Dahlem

Monat		/ug SO_2/m^3	/ug H_2SO_4/m^3 (als SO_2 berechnet)			% H_2SO_4 von SO_2
			Mittel	Max.	Min.	
April	1977	86	1,28	3,74	0,69	1,49
Mai		112	1,34	3,85	0,63	1,20
Juni		87	1,24	2,22	o,76	1,43
Juli		73	0,96	1,69	0,41	1,32
August		52	1,39	2,47	0,73	2,67
September		79	0,93	2,08	0,41	1,18
Oktober		133	2,89	6,86	0,76	2,17
November		85	1,29	2,50	0,75	1,52
Dezember		219	1,64	2,60	0,93	0,75
Januar	1978	145	1,38	2,26	0,73	0,95
Februar		257	1,93	3,37	0,99	0,75
März		115	1,24	2,61	0,68	1,08
April		131	0,85	1,65	0,54	0,65
Mai		121	1,29	3,74	0,46	1,07
Juni		76	1,40	2,32	0,64	1,84
Juli		71	1,17	1,92	0,61	1,65
August		64	1,07	2,03	0,70	1,67
September		66	0,83	1,19	0,49	1,26
Oktober		125	1,16	1,76	0,44	1,08
November		234	1,21	3,02	0,54	0,52
Dezember		221	0,69	1,36	0,58	0,31
Januar	1979	225	0,90	1,54	0,38	0,40
Februar		262	1,25	2,16	0,52	0,48
März		162	0,63	2,69	0,25	0,39
April		96	0,46	0,58	0,40	0,48
Mai		107	0,91	1,37	0,42	0,85
Juni		70	0,56	2,00	0,50	0,80
Juli		43	0,51	0,88	0,25	1,19
August		63	1,21	2,08	0,51	1,92
September		63	0,92	1,76	0,49	1,46
Oktober		135	1,57	3,02	0,75	1,16
November		124	1,11	5,26	0,36	0,90
Dezember		119	0,87	2,27	0,39	0,73

Tab. 2: Tagesmittelwerte der H_2SO_4-Konzentration (als SO_2) in $\mu g/m^3$ 1977 - 1979
(Verfahren nach Huygen)

Monat		Anzahl der Werte	bis 0,50	0,51 bis 1,00	1,01 bis 1,50	1,51 bis 2,00	2,01 bis 2,50	2,51 bis 3,00	3,01 bis 3,50	3,51 bis 4,00	4,01 bis 4,50	4,51 bis 5,00	5,01 bis 5,50	5,51 bis 6,00	6,01 bis 6,50	6,51 bis 7,00
April	77	14	0	8	3	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Mai		15	0	6	3	5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Juni		17	0	4	10	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juli		13	1	8	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
August		18	0	6	5	2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
September		15	4	7	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oktober		17	0	1	0	5	4	2	1	0	1	0	1	0	0	2
November		16	0	7	4	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dezember		13	0	2	4	4	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Januar	78	17	0	3	7	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Februar		16	0	1	6	2	3	3	1	0	0	0	0	0	0	0
März		16	0	7	5	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
April		16	0	12	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mai		15	1	4	7	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Juni		17	0	4	10	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juli		16	0	5	9	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
August		18	0	11	4	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
September		10	1	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oktober		17	1	6	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
November		14	0	7	3	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Dezember		14	0	10	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Januar	79	18	2	10	4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Februar		15	0	8	0	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
März		17	9	6	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
April		14	8	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mai		16	2	8	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juni		15	1	10	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juli		17	11	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
August		18	0	6	7	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
September		16	1	10	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Oktober		19	0	6	2	7	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0
November		15	4	6	4	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Dezember		13	4	7	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe:		517	50	213	130	74	29	9	5	2	1	0	2	0	0	2

Tab. 3: Sulfate und Schwefelsäure in atmosphärischen Aerosolen verschiedener Teilchengröße
Ergebnisse von Stichprobenmessungen (Tagesmittel)[2] in Berlin, 1977 - 1980

Abscheide-stufe des Andersen-non-viable-Impactors	Mittlerer Abscheide-Durchmesser	Mittlerer Anteil der Stufen an der Gesamt-staub-Immission 1)	Sulfate (als SO_2) in der Luft	Schwefelsäure (als SO_2)		
				in der Luft	Anteil am Sulfat	Anteil der Stufe an der Gesamt-Immission
	/um	%	/ug/m³	/ug/m³	%	%
0	>10	12	0,87	0,124	14,3	3,6
1	10	7	0,95	0,113	11,9	3,3
2	5	8	0,81	0,145	17,9	4,2
3	3,5	11	0,75	0,227	30,3	6,6
4	2	9	0,74	0,362	48,9	10,6
5	1	12	1,97	0,811	41,2	23,6
6	0,7	13	2,71	0,809	29,9	23,6
7	0,4	12	2,18	0,632	29,0	18,4
Filter	< 0,4	16	-[3]	0,208[4]	-	6,1
		Σ100	Σ11,18	Σ3,431	30,7	Σ100

1) Staub - Reinhaltung der Luft 37 (1977), 299

2) Außer Sulfate; Probenahmedauer 8 - 24 Stunden

3) Bestimmung nicht möglich

4) Keine vollständige Abscheidung

Tab. 4: Tagesmittelwerte der H_2SO_4-Konzentration (als SO_2) in µg/m³, 1979 - 1980
(Verfahren: Thermische Zersetzung)

Monat		Anzahl der Werte	bis 1,0	1,1 bis 2,0	2,1 bis 3,0	3,1 bis 4,0	4,1 bis 5,0	5,1 bis 6,0	6,1 bis 7,0	7,1 bis 8,0	8,1 bis 9,0	9,1 bis 10,0	10,1 bis 11,0	11,1 bis 12,0	12,1 bis 13,0	13,1 bis 14,0	14,1 bis 15,0	15,1 bis 16,0	16,1 bis 17,0	17,1 bis 18,0
Sept.	79	24	9	5	2	2	1	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Okt.	79	30	9	4	7	4	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nov.	79	28	20	3	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dez.	79	31	12	5	1	4	5	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Jan.	80	31	3	2	6	4	8	5	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Febr.	80	21	1	4	9	6	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
März	80	31	12	10	5	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
April	80	30	7	9	8	2	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mai	80	28	23	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juni	80	30	26	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juli	80	31	8	4	6	2	2	1	4	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0
Aug.	80	31	7	3	2	4	3	2	1	1	3	4	0	0	1	0	0	0	0	0
Sept.	80	15	0	0	4	2	4	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Okt.	80	31	3	6	7	3	1	1	5	2	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0
Nov.	80	30	13	3	1	2	4	4	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Dez.	80	21	11	5	3	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe:		443	164	71	66	39	35	26	18	6	7	7	1	1	1	0	0	0	1	0

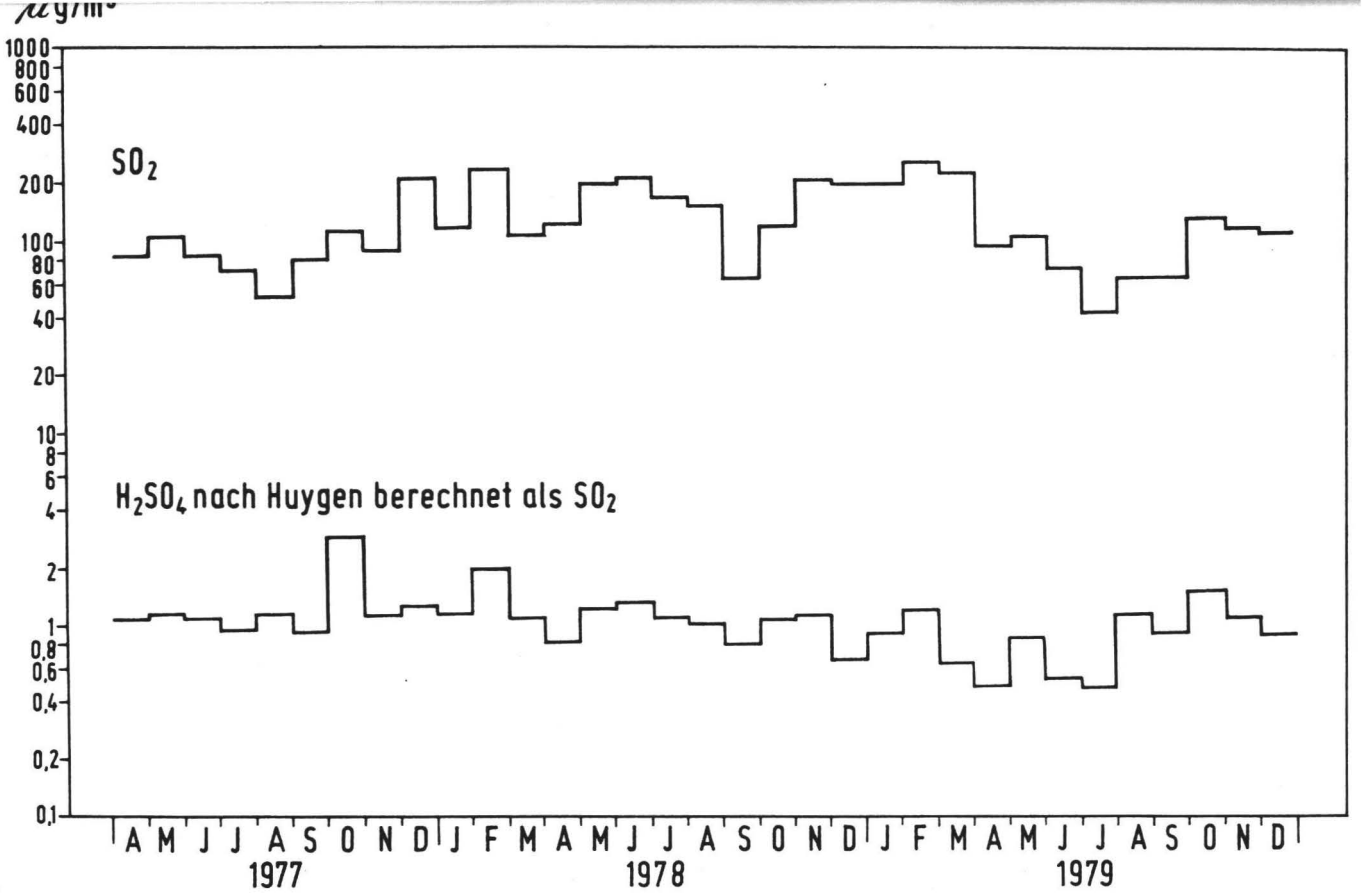


Abb. 1: Monatsmittelwerte der Schwefeldioxid- und der Schwefelsäure-Konzentration in atmosphärischer Luft in Berlin-Dahlem, 1977 – 1979

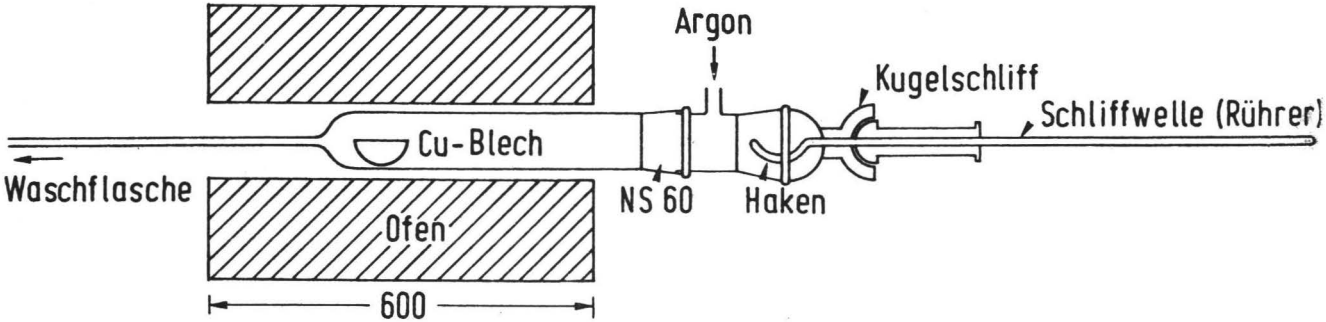


Abb. 2: Apparatur zur Bestimmung von Sulfaten und Schwefelsäure auf Kupferfolie

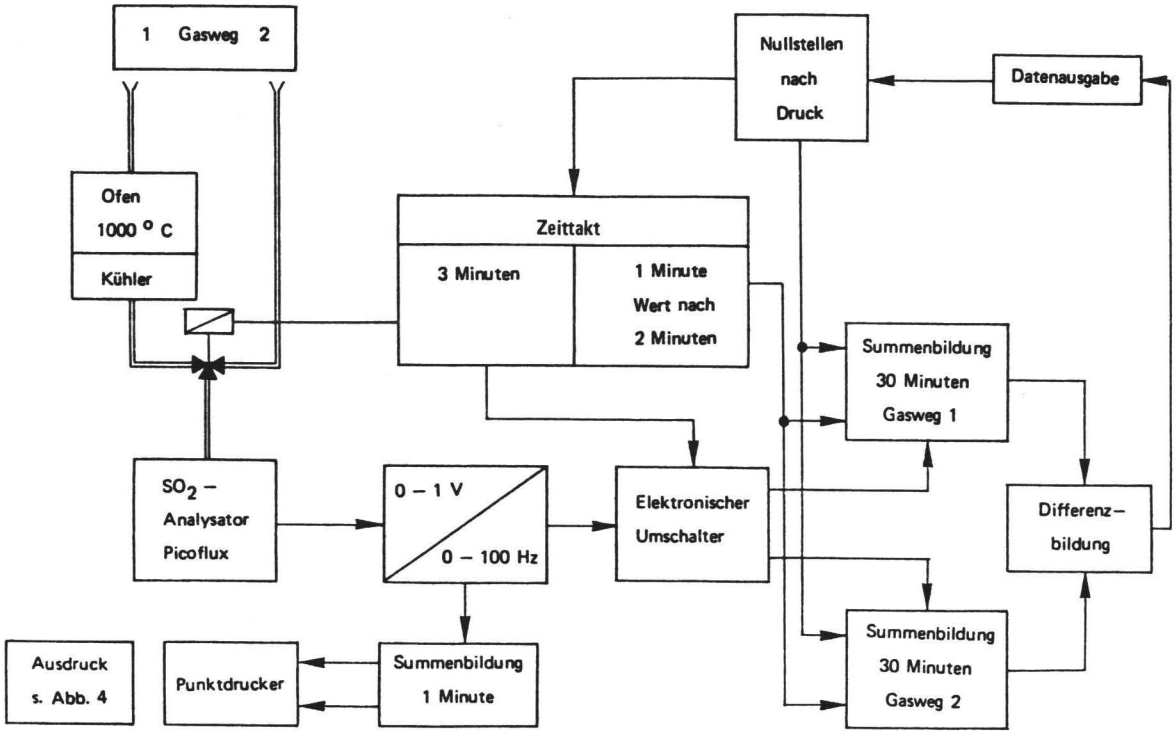


Abb. 3: Thermische Zersetzung – Prinzipschaltbild der Meßanordnung

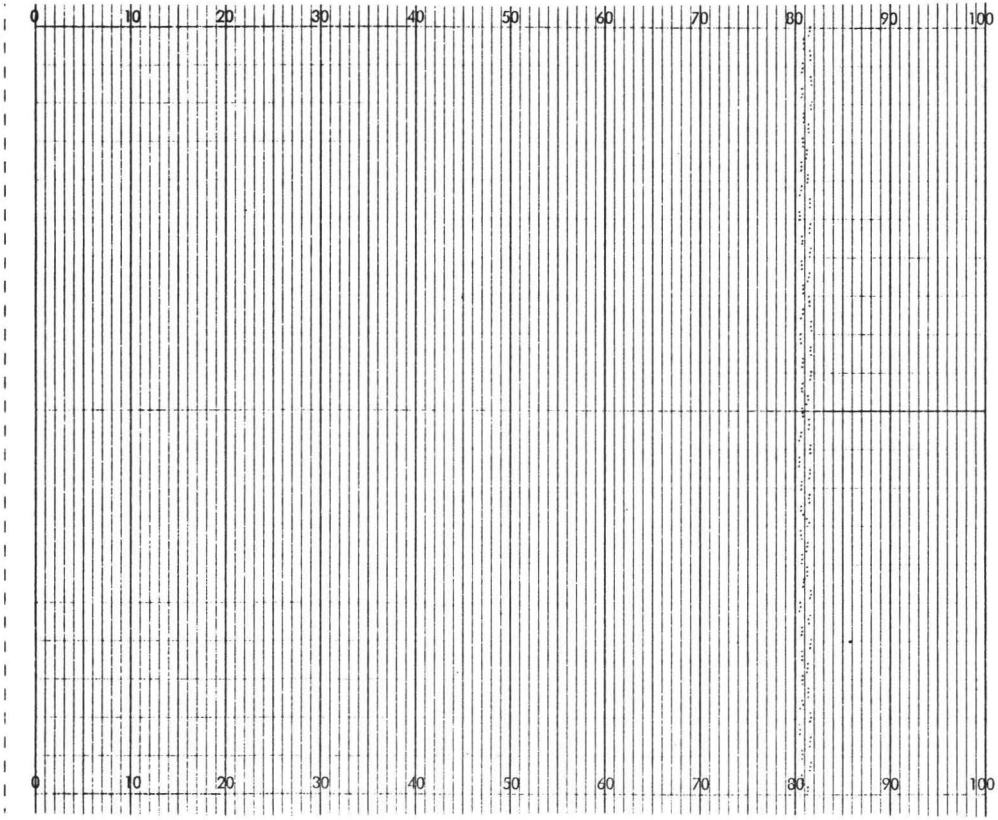


Abb.4: Ausschnitt des Punktdruckerstreifens

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Passivsammler nach dem Diffusionsprinzip als Hilfsmittel zur Bestimmung der individuellen Schadstoffbelastung in Außen- und Innenluft

H. J. Abraham, R. Nagel und B. Seifert

1. Einleitung

Für epidemiologische Untersuchungen über die Wirkung von gasförmigen Luftschadstoffen werden heute im allgemeinen Meßwerte herangezogen, die mit Hilfe von fest installierten, automatischen Geräten ermittelt wurden. Es ist jedoch bekannt, daß mit solchen Werten die individuelle Belastung eines Menschen nicht eindeutig charakterisiert werden kann: Für CO und SO_2 wurde der Nachweis erbracht (5), daß stationäre Meßgeräte Einzelbelastungen nicht richtig wiedergeben, und auch bei Stickstoffoxiden muß mit einer erheblichen räumlichen Schwankung der Schadstoff-Konzentration gerechnet werden (3). Darüber hinaus wird in den festen Meßstationen im allgemeinen nur die Außenluft, nicht jedoch die Beschaffenheit der Innenluft erfaßt, die künftig bei epidemiologischen Aussagen stärker berücksichtigt werden muß (nach Ott (7) verbringt z.B. die amerikanische Bevölkerung im Mittel 90 bis 95 % der 24 Stunden des Tages innerhalb geschlossener Räume). Ein Hauptgrund dafür, daß die Belastung einzelner Personen nur selten bestimmt wird, liegt in bestimmten Nachteilen der gebräuchlichen Verfahren zur mobilen Luftprobenahme.

Die einfachste Form der Probenahme zur anschließenden Analyse der gasförmigen Bestandteile der Luft, nämlich das Auffangen eines bestimmten Luftvolumens in einem Gefäß, wird selten eingesetzt. Zum einen kann mit diesem Verfahren nur eine Aussage über den Zustand der Luft im Moment der Füllung des Behälters getroffen werden, zum anderen sind die zu bestimmenden Schadstoff-Konzentrationen meist so gering, daß sie ohne Voranreicherung nicht analysiert werden können.

Zur Probenahme organischer Verbindungen mit gleichzeitiger Anreicherung steht das Tieftemperaturgradientenrohr (11) zur Verfügung, mit dem die mittlere Konzentration der Schadstoffe während der Dauer der Probenahme erfaßt wird (integrierende Probenahme). Das tragbare Gerät ermöglicht zwar auch das Auffangen von leicht flüchtigen Verbindungen, benötigt jedoch flüssigen Stickstoff für seinen Betrieb und ist für schnelle Ortsveränderungen zu schwer.

Mit dem Adsorptionsrohr nach Grob (1) können wegen des Arbeitens bei Raumtemperatur organische Verbindungen erst oberhalb eines bestimmten Siedepunktes vollständig festgehalten werden. Trotzdem ist das Probenahmerohr wegen einer weniger aufwendigen Ausrüstung, deren Hauptbestandteil eine batteriegetriebene Pumpe ist, für personengebundene Messungen schon verwendbar und wird auch häufig bei Arbeitsplatzuntersuchungen eingesetzt.

Eine vorteilhafte Möglichkeit zur integrierenden Probenahme für die anschließende Bestimmung organischer Verbindungen bieten die Passivsammler, für deren Verwendung noch nicht einmal Pumpen nötig sind. Derartige Sammler sind billig in der Herstellung und können ohne Behinderung über Stunden oder Tage hinweg am Körper getragen werden. Beide Eigenschaften machen sie damit besonders geeignet zum Einsatz bei der Ermittlung der Schadstoffbelastung eines Individuums. Im folgenden wird näher auf solche Passivsammler und ihren Einsatz bei der Analyse organischer Schadstoffe in der Luft eingegangen.

2. Meßprinzipien und allgemeine Grundlagen

Der Begriff des Passivsammlers läßt sich bereits für eine Reihe von Vorrichtungen verwenden, die schon sehr lange bekannt sind und z.B. für die Bestimmung von Schwefeldioxid (Bleiperoxid-Kerze, Liesegang-Glocke) und Staub (Diemsche Haftfolie) in der Außenluft eingesetzt wurden. Auch die von Zimmerli und Mitarbeitern (13, 14, 15) hauptsächlich für Pesticid-Bestimmungen in Innenluft eingesetzten imprägnierten Filterpapiere können hier genannt werden.

Bei den heute handelsüblichen Passivsammlern zum Einsatz für personengebundene Messungen muß grundsätzlich zwischen zwei Typen unterschieden werden: Es gibt Sammler, die nach dem Permeationsprinzip arbeiten, und Sammler, denen das Diffusionsprinzip zugrunde liegt.

Bei Permeationssammlern erfolgt der Übergang des Schadstoffes aus der Luft über eine zwischengeschaltete permeable Grenzfläche (z.B. Silicongummi) auf ein Adsorptionsmedium (im Falle von SO_2 wird z.B. Tetrachloromercurat-Lösung verwendet). Die mittlere Schadstoff-Konzentration $\bar{c}$ während der Expositionszeit t wird mit folgender Gleichung berechnet (12):

$$\bar{c} = k \cdot \frac{M}{t}, \qquad (1)$$

wobei M die Masse des vom Adsorptionsmedium festgehaltenen Schadstoffes ist und die Konstante k die Permeationseigenschaften der Membran berücksichtigt.

Die Möglichkeiten zur Herstellung von Permeationssammlern für verschiedene Gase wurden vor allem von West und Mitarbeitern (2,4,6,9) untersucht. Ein Nachteil dieser Art von Passivsammlern ist vor allem darin zu sehen, daß zur Berechnung der Konzentration des betreffenden Schadstoffes in der Luft die Kenntnis der Permeationskonstante des als Membran verwendeten Materials erforderlich ist. Diese Konstante unterliegt auch bei chemisch ähnlichen Materialien häufig größeren Schwankungen, so daß die Sammler im allgemeinen vor Gebrauch experimentell kalibriert werden müssen. Nach Angaben von West (12) kostet ein solcher Sammler etwa 10 Mal so viel wie ein Sammler vom Diffusionstyp, jedoch sollen sich die höheren Anschaffungskosten rentieren, da die Sammler wiederholt verwendet werden können.

Passivsammler nach dem Diffusionsprinzip kommen ohne zwischengeschaltete Membran aus, so daß ausschließlich die Gas-Diffusion der Moleküle des zu untersuchenden Schadstoffes an das zur Adsorption eingesetzte Material (meist Aktivkohle) eine Rolle spielt. Im Gleichgewichtszustand läßt sich der auf das Adsorptionsmaterial gerichtete Substanzfluß S (gemessen in

$\mu g \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$) ausdrücken durch

$$S = -D \cdot \frac{\bar{c}}{L} \qquad (2)$$

Hierin sind D der Diffusionskoeffizient (in $cm^2 \cdot sec^{-1}$), L die Länge der Diffusionsstrecke (in cm) und $\bar{c}$ die mittlere Konzentration der diffundierenden Substanz (in $\mu g \cdot cm^{-3}$). Die Gleichung ist in dieser Form unter der Voraussetzung gültig, daß durch die Wirkung des Adsorptionsmaterials die Konzentration des Schadstoffes am Ende der Diffusionsstrecke gleich Null ist.

Bei Einführen der Auffangfläche F (in cm^2) und des Expositionszeitraumes t (in sec) läßt sich die durch Diffusion auf das Adsorptionsmaterial gelangene Substanzmenge M (in μg) berechnen:

$$M = S \cdot F \cdot t = -D \cdot \frac{F}{L} \cdot \bar{c} \cdot t \qquad (3)$$

Diese Gleichung läßt sich nach $\bar{c}$ auflösen, so daß durch Bestimmen der aufgefangenen Substanzmenge die mittlere Schadstoff-Konzentration der Luft ermittelt werden kann (da das Vorzeichen nur die Richtung des Substanzflusses angibt, kann es für die Errechnung der Substanzmenge wegfallen):

$$\bar{c} = \frac{L}{F} \cdot \frac{M}{D \cdot t} \qquad (4)$$

Für einen bestimmten Sammler und einen bestimmten Schadstoff sind L, F und D konstant. Faßt man diese Größen und den Rechenfaktor, der zum Ausdrücken von c in der üblichen Einheit $\mu g/m^3$ nötig ist, zu einer Konstanten K zusammen, so vereinfacht sich die Gleichung und lautet

$$\bar{c} = K \cdot \frac{M}{t} . \qquad (5)$$

Man erkennt die Analogie zu der weiter oben für die Permeationssammler angegebenen Gleichung. Ein für die praktische Arbeit wichtiger Unterschied

besteht jedoch darin, daß der in der Konstanten K enthaltene Diffusionskoeffizient D aus Tabellen entnommen werden kann, so daß ein Diffusionssammler im Prinzip nicht geeicht zu werden braucht. In der Praxis wird man sich aber trotzdem bemühen, die Gültigkeit der Gleichung an Hand von Prüfgasen bekannter Schadstoff-Konzentration abzusichern. Dies ist vor allem auch dann wichtig, wenn ein Diffusionskoeffizient für die zu bestimmende Substanz nicht bekannt ist oder aber die in der Literatur zu findenden Angaben zu stark schwanken. Solche Versuche, über die an anderer Stelle berichtet wird (10), ergaben, daß für Substanzen im Siedebereich 70-140°C die gemessenen Konzentrationen im Mittel etwa 15 % unter den vorgegebenen Konzentrationen liegen. Gleichung (5) ist in diesem Falle mit einem entsprechenden Korrekturfaktor zu versehen.

Wegen der Temperaturabhängigkeit von D gilt die Gleichung streng genommen nur für eine bestimmte Temperatur, jedoch hält sich der Fehler bei Nichtbeachtung dieser Abhängigkeit in Grenzen; nach der von Palmes et al. (8) für NO_2 durchgeführten Abschätzung beträgt er im Temperaturbereich um 20°C etwa 1 % für eine Temperaturänderung von 5°C.

3. Experimentelles

3.1 Aufbau des Passivsammlers und Durchführung der Probenahme

Stellvertretend für eine Reihe von Sammlern, die von verschiedenen Herstellern angeboten werden, sei hier der Sammler Gasbadge™ (früher Abcor Development Corporation, Wilmington, Mass., jetzt National Mine Service Co., Oakridge, Pa., USA) vorgestellt, dessen schematischer Aufbau in Abb. 1 wiedergegeben ist.

Das Aktivkohleplättchen (ca. 9,5 cm^2) wird eingeschweißt in Aluminiumfolie geliefert, damit vor der Exposition möglichst keine Substanzen adsorbiert werden. Nach Einlegen des Plättchens in einem weitgehend schadstoffreien Raum werden der Abstandhalter und darauf ein Glasfaserfilter eingesetzt. Dieses Filter dient zum Ausschalten von Luftbewegungen in der Diffusionszone, da diese den Diffusionsvorgang stören würden. In den unteren Teil des Plastikgehäuses kann ein zweites Aktivkohleplättchen zur Ermittlung des Blindwertes eingelegt werden.

Nach abgeschlossener Vorbereitung wird der Schieber des Gehäuses sofort geschlossen und erst am Meßort für die Dauer der Exposition geöffnet. Am Ende der Probenahme wird der Schieber wieder geschlossen und der Sammler ins Labor gebracht, wo das Aktivkohleplättchen aus dem Gehäuse entnommen und analysiert wird.

3.2 Analyse

Die Bestimmung der mit dem Passivsammler aufgefangenen Substanzen erfolgt nach Extraktion mit Schwefelkohlenstoff. Hierzu werden 2 ml CS_2 zu dem in ein Röhrchen überführten Aktivkohleplättchen gegeben, das mit Hilfe eines vom Hersteller des Sammlers mitgelieferten Plastikstabes in dem Lösungsmittel hin und her bewegt wird. Nach kurzer Behandlung mit Ultraschall läßt man absetzen und untersucht ein Aliquot der CS_2-Lösung gaschromatographisch an einer OV-3- oder Ucon-Säule.

3.3 Meßprogramme

Die Passivsammler wurden bei drei Meßprogrammen eingesetzt. Das erste Programm diente dazu, die mit dem Passivsammler integrierend über einen bestimmten Expositionszeitraum festgestellte mittlere Schadstoff-Konzentration mit derjenigen zu vergleichen, die mit Hilfe des Probenahmeverfahrens mit Aktivkohleröhrchen (1) mit halbstündigen Meßzeiträumen ermittelt wurde. Die Messungen wurden in einem als Werkstatt ausgerüsteten Raum mit ca. 35 m^3 Rauminhalt zwischen 8.00 und 15.30 Uhr durchgeführt, wobei nacheinander verschiedene Flüssigkeiten (Isopropanol, Benzol, Trichlorethen, p-Xylol, Nonan) auf dem Fußboden verspritzt wurden.

Beim zweiten Programm wurde eine Reihe von bewohnten Innenräumen, getrennt nach Küchen und anderen Aufenthaltsräumen, untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe lag. Die Expositionsdauer der Passivsammler variierte zwischen 7 und 20 Tagen. In zwei speziellen Fällen wurden Passivsammler gleichzeitig in mehreren Räumen derselben Wohnung sowie in der Außenluft unmittelbar vor den Fenstern der Wohnung oder auf dem Balkon aufgehängt.

Beim dritten Programm wurde die Konzentration einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe in einem Meßraum von ca. 100 m^3 Rauminhalt über mehrere Wochen hinweg verfolgt. Dadurch sollte die zeitliche Schwankungsbreite der Untergrundbelastung des Raumes ermittelt werden, der für weiterführende Versuche vorgesehen war. Der Raum, der im Erdgeschoß eines Gebäudes in etwa 10 m Entfernung von einer normal befahrenen Straße in Berlin-Dahlem liegt, hatte keine Laboreinrichtung, wurde aber mit gebrauchtem Mobiliar (Gardinen, Teppich, Sitzgruppe) ausgestattet. Parallel zu den Innenraummessungen wurden vor den Fenstern des Raumes auch Außenluftmessungen mit Passivsammlern durchgeführt. Die Entfernung zu einer benachbarten Bushaltestelle betrug ca. 20 m.

4. Ergebnisse

4.1 Vergleich Passivsammler - Aktivkohlerohr nach Grob

In Tabelle 1 sind die zwischen 8.00 und 15.30 Uhr mit zwei parallel aufgehängten Passivsammlern sowie die im gleichen Zeitraum im Halbstundenrhythmus durch Probenahme mit dem Aktivkohlerohr nach Grob (1) ermittelten Konzentrationen von Isopropanol, Trichlorethen, Nonan, Benzol, Toluol und p-Xylol verzeichnet. Die einzelnen Flüssigkeiten wurden zu unterschiedlichen Zeiten absichtlich auf dem Fußboden verschüttet. Eine Ausnahme bildete Toluol, dessen Konzentration mit rund 0,4 mg/m^3 durch das Arbeiten mit verschiedenen Produkten in dem Werkstattraum ohnehin bereits recht hoch war.

Die Mittelwerte $\bar{A}$ (Aktivkohleröhrchen) und $\bar{G}$ (Passivsammler) stimmen innerhalb von $\pm$ 10 % gut überein, so daß aus den Versuchen der Schluß gezogen werden kann, daß die verwendeten Passivsammler mit Erfolg bei derartigen Messungen eingesetzt werden können. Es ist besonders auch darauf hinzuweisen, daß die Passivsammler nur einen Bruchteil des für das ständige Auswechseln der Aktivkohleröhrchen erforderlichen Personalaufwandes erforderten. Natürlich kann dieser Aufwand auch im Fall der Aktivkohleröhrchen dadurch herabgesetzt werden, daß nicht halbstündlich gewechselt, sondern ebenfalls nur ein einziges Röhrchen über den gesamten Zeitraum eingesetzt wird. Diese

Vorgehensweise hätte aber mit Sicherheit zu falschen Ergebnissen geführt, da unter den Versuchsbedingungen Durchbruchsverluste unvermeidbar gewesen wären.

4.2 Messungen in bewohnten Räumen

Die zusammengefaßten Ergebnisse eines weiteren Untersuchungsprogrammes mit Messungen in bewohnten Räumen sind in Tabelle 2 verzeichnet. Zur Charakterisierung sind die Mediane angegeben, da diese von Extremwerten, wie sie wegen der unterschiedlichen Lebensbedingungen in den einzelnen Räumen anzutreffen waren, weniger beeinflußt werden als z.B. die arithmetischen Mittelwerte. Bei den Innenluftwerten sind weiterhin die 95%-Werte der Summenhäufigkeitsverteilung und die Spannweiten der Einzelmessungen aufgeführt.

Man erkennt, daß die Medianwerte für die untersuchten Verbindungen in Innen- und Außenluft im allgemeinen sehr ähnlich sind. Im Gegensatz dazu sind für einige Verbindungen in der Innenluft deutlich höhere 95%-Werte anzutreffen. Dies ist vor allem für die Verbindungen Nonan, Toluol und in geringerem Ausmaß auch 1,2,4-Trimethylbenzol zu beobachten, bei denen auch die obere Grenze der Spannweite wesentlich erhöht ist.

Wie Versuche bei der Reinigung des Fußbodens eines Sitzungssaales zeigten, bei denen sowohl die verwendeten Fußbodenpflegemittel als auch die Raumluft nach der Anwendung der Mittel untersucht wurden (vgl. Abb. 2), können als Quelle für höhere Aliphaten in der Raumluft, wie z.B. Nonan, Reinigungsmittel auf Wachsbasis angenommen werden.

Die Herkunft von Toluol in der Innenluft konnte nur in einem Extremfall geklärt werden, der die erste der beiden in Tabelle 3 näher charakterisierten Wohnungen betrifft. Im Flur dieser im 6. Stockwerk gelegenen Wohnung wurde über eine Woche hinweg eine mittlere Toluol-Konzentration von fast 4 mg/m^3 gemessen (vgl. Tab. 2). Der Wohnungsinhaber erhält von seinem Nachbarn, einem Drucker, regelmäßig druckfrische Zeitschriften, die in verschiedenen Räumen der Wohnung aufbewahrt werden. Die in Flur und Küche dieser Wohnung gemessenen höheren Nonan-Werte könnten auch hier auf die Anwendung von Fußbodenreinigungsprodukten zurückzuführen sein.

Tabelle 3 enthält außerdem die Ergebnisse für eine andere Wohnung (2. Etage), in der ebenfalls Passivsammler parallel in verschiedenen Räumen und in der benachbarten Außenluft exponiert wurden. Auch hier zeigt sich eine deutliche Erhöhung des Toluol-Gehaltes der Innenluft gegenüber dem der Außenluft. Der genaue Grund ist in diesem Fall nicht bekannt, jedoch spielen möglicherweise Emanationen von Möbeln eine Rolle. Diese Vermutung wird erhärtet durch die Ergebnisse eines Versuches, bei dem die Toluol-Konzentration in diesem Raum an drei verschiedenen Stellen mit drei gleichzeitig angebrachten Passivsammlern gemessen wurde. Während die Toluol-Konzentration in einer offenen Schrankwand 97 $\mu g/m^3$ betrug, erreichte sie in der Nähe der in Zimmermitte hängenden Lampe und in einer Zimmerecke neben Teppich und Gardinen nur 64 bzw. 55 $\mu g/m^3$.

4.3 Messungen innerhalb und außerhalb eines unbewohnten Versuchsraumes

Bei einem dritten Meßprogramm wurde die Eignung der Passivsammler zur Messung auch geringerer Belastungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen am Beispiel eines teilmöblierten, aber unbewohnten Versuchsraumes untersucht. Die Schadstoff-Konzentrationen lagen durchweg in einem hygienisch mit Sicherheit nicht relevanten Bereich, so daß Expositionszeiten von mehreren Tagen erforderlich waren, um die Nachweisgrenzen zu überschreiten (die Nachweisgrenze liegt z.B. für Ethylbenzol bei 3 $\mu g/m^3$ für eine 3tägige Exposition und verringert sich auf 2 $\mu g/m^3$, wenn der Expositionszeitraum auf vier Tage erhöht wird). Gleichzeitig mit den Innenluftmessungen wurden die Konzentrationen derselben Verbindungen in der Außenluft direkt vor den Fenstern des Raumes ebenfalls mit Passivsammlern ermittelt. Tabelle 4 zeigt die Versuchsergebnisse für 11 Proben, aus denen hervorgeht, daß die Innenluft-Konzentrationen mindestens ebenso hoch waren wie die Konzentrationen in der Außenluft, meist aber sogar noch darüber lagen. Dies ist umso beachtlicher, als eine als Quelle für Kohlenwasserstoffe in Frage kommende Straße in geringer Entfernung vorbeiführt, die Fenster jedoch während der mehr als sechswöchigen Versuchsdauer geschlossen blieben. Die Luftwechselzahl im Versuchsraum wurde mehrfach bestimmmt und lag zwischen 0,3 und 0,4.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die an der Außenluft exponierten Aktivkohleplättchen durch die höhere relative Luftfeuchtigkeit immer wesentlich feuchter waren als die aus dem Versuchsraum selbst stammenden Plättchen. Da ein Einfluß der Luftfeuchte auf die mit Passivsammlern erhaltenen Ergebnisse nicht auszuschließen ist, wurden zur Kontrolle während des Meßprogrammes auch stichprobenartige Probenahmen mit dem Adsorptionsrohr nach Grob (1) durchgeführt. Die Verhältnisse der dabei innen und außen gemessenen mittleren Schadstoff-Konzentrationen betrugen 1,0 für Benzol, 1,2 für Toluol, 1,3 für m/p-Xylol und 0,9 für Ethylbenzol. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den bei den Passivsammlermessungen ermittelten Werten (vgl. Tab. 4), so daß der Einfluß der Luftfeuchte vernachlässigt werden kann.

4.4 Schlußfolgerungen

Passivsammler sind eine wertvolle Alternative zu aufwendigeren Probenahmeverfahren sowohl bei Innen- als auch bei Außenluftuntersuchungen. Dies gilt auch für solche Fälle, bei denen Schadstoff-Konzentrationen weit unterhalb desjenigen Konzentrationsbereiches vorliegen, für den diese Vorrichtungen ursprünglich entwickelt wurden. Voraussetzung für den sinnvollen Einsatz von Passivsammlern ist dann allerdings, daß entsprechend große Expositionszeiträume zugelassen werden können.

5. Zusammenfassung

Nach einer Einführung in die Wirkungsweise von Passivsammlern als Möglichkeit der Probenahme bei Luftuntersuchungen wird über die Ergebnisse von drei Meßprogrammen berichtet, die (a) einen Vergleich der Passivsammler mit einer anderen Probenahmevorrichtung (Adsorptionsrohr), (b) eine Untersuchung der Luft bewohnter Räume mit Passivsammlern und (c) den Einsatz von Passivsammlern bei der Ermittlung der Grundbelastung der Luft eines unbewohnten Raumes im Vergleich zur Außenluft zum Inhalt hatten.

Bei den Untersuchungen wurde das Hauptaugenmerk auf die Erfassung von aromatischen Kohlenwasserstoffen gelegt, in einigen Fällen wurden jedoch zusätzlich auch Paraffine, Halogenverbindungen und Alkohole bestimmt. Die

Versuche zeigen, daß Passivsammler wegen ihres einfachen Aufbaus und des mit ihrem Einsatz verbundenen geringen Material- und Personalaufwandes bei bestimmten Problemstellungen als wertvolle Alternative zu aufwendigeren Probenahmegeräten betrachtet werden können.

Dank

Dem Bundesminister für Jugend, Familie und Gesundheit wird für die Bereitstellung von Personalmitteln zur Durchführung eines Teiles der Arbeiten gedankt.

Literatur

1. Grob, K., Grob, G.: Gas-liquid chromatographic-mass spectrometric investigation of C_6-C_{20} organic compounds in an urban atmosphere. An application of ultra trace analysis on capillary columns. J. Chromatogr. 62 (1971) 1-13

2. Hardy, J.K., Dasgupta, P.K., Reiszner, K.D., West, P.W.: A personal chlorine monitor utilizing permeation sampling. Env. Sci. & Technol. 13 (1979) 1090-1093

3. Lahmann, E., Prescher, K.-E.: Räumliche und zeitliche Verteilung von Stickstoffoxiden in städtischer Luft. Ges.-Ing. 99 (1978) 32-36

4. McDermott, D.L., Reiszner, K.D., West, P.W.: Development of long-term sulfur dioxide monitor using permeation sampling. Env. Sci. & Technol. 13 (1978) 1087-1090

5. Morgan, M.G., Morris, S.C.: Needed: A national R & D effort to develop individual air pollution monitor instrumentation. J. Air Poll. Control Assoc. 27 (1977) 670-673

6. Nelms, L.H., Reiszner, K.D., West, P.W.: Personal vinyl chloride monitoring device with permeation technique for sampling. Anal. Chem. 49 (1977) 994-998

7. Ott, W.R.: Human activity patterns: A review of the literatur for air pollution exposure estimation. EPA report (1980) im Druck

8. Palmes, E.D., Gunnison, A.F., DiMattio, J., Tomczyk, C.: Personal sampler for nitrogen dioxide. Amer. Ing. Hyg. Assoc. J. 37 (1976) 570-577

9. Reiszner, K.D., West, P.W.: Collection and determination of sulfur dioxide incorporating permeation and West-Gaeke procedure. Env. Sci. & Technol. 7 (1973) 526-532

10. Seifert, B., Abraham, H.-J.: Use of passive samplers for the determination of gaseous organic substances in indoor air at low concentration levels. Intern. J. Environ. Anal. Chem., im Druck

11. Ullrich, D., Seifert, B.: Gas-chromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffen in der Außenluft nach Probenahme mit dem Tieftemperaturgradientenrohr. Fresenius' Z. Anal. Chem. 291 (1978) 299-307

12. West, P.W.: Passive monitoring of personal exposure to gaseous toxins. Internat. Labor., Sept. 1980, 39-43

13. Zimmerli, B., Zimmermann, H.: Einfaches Verfahren zur Schätzung von Schadstoffkonzentrationen in der Luft von Innenräumen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70 (1979) 429-442

14. Zimmerli, B.: Modellversuche zum Übergang von Schadstoffen aus Anstrichen in die Luft. Staub-Reinhalt. Luft 40 (1980) 30-34

15. Zimmerli, B., Marek, B.: Der Übergang von Stoffen aus Anstrichen in die Luft von Innenräumen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70 (1979) 161-173

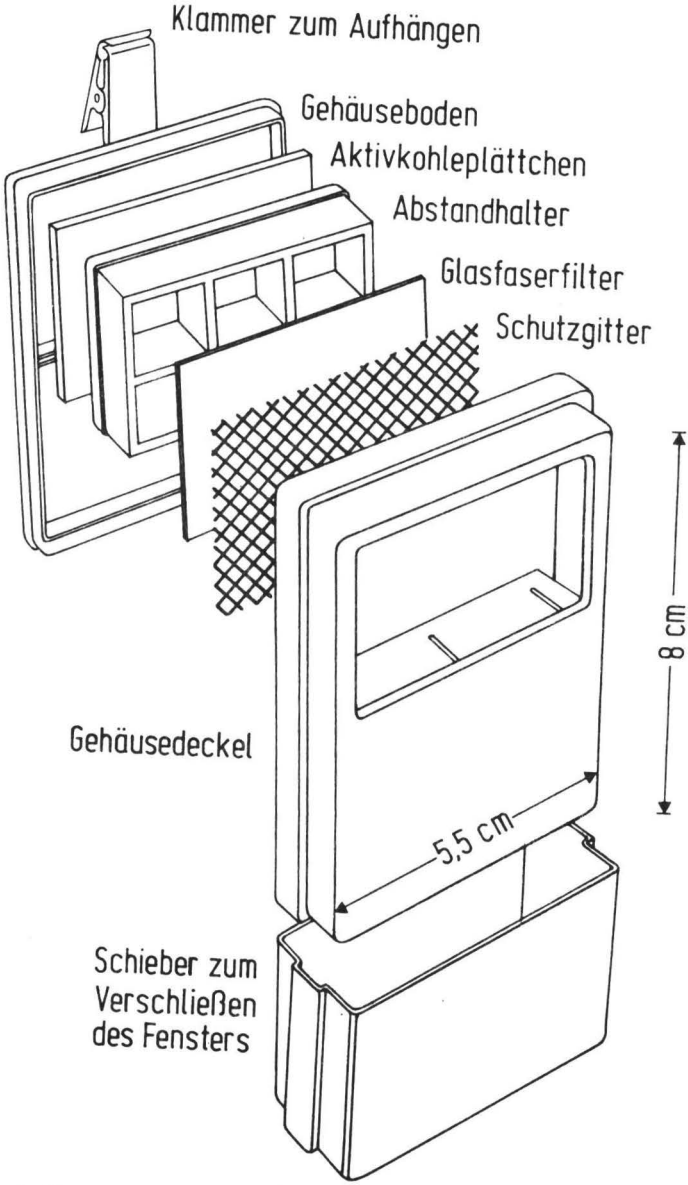


Abb. 1: Aufbau eines Gasbadge™-Passivsammlers

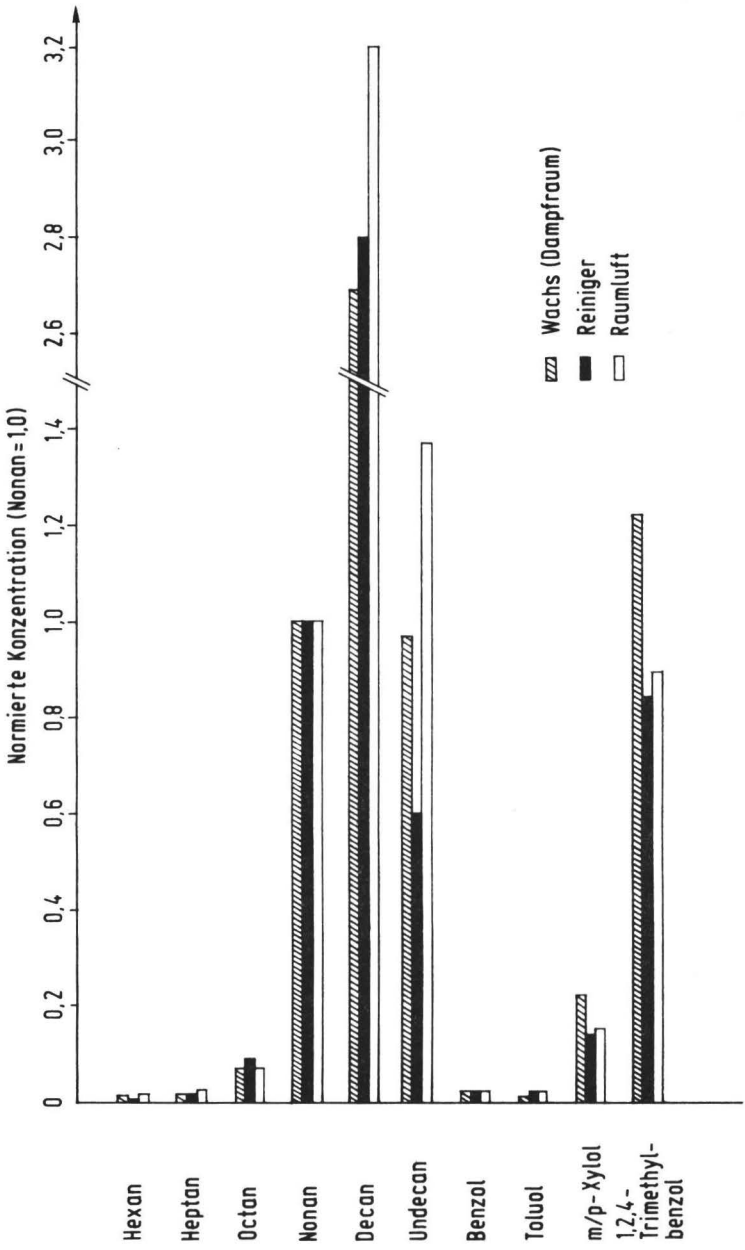


Abb. 2: Kohlenwasserstoffmuster in der Luft eines Sitzungssaales und in den zu seiner Fußbodenreinigung verwendeten Produkten

Tab. 1: Vergleich der mit Aktivkohleröhrchen (A) und Gasbadge™ (G) in einem Werkstattraum ermittelten Schadstoff-Konzentrationen (mit Ausnahme von Toluol wurden die Substanzen durch Verdunsten von flüssiger Phase künstlich angereichert)

Uhrzeit	Sammel-vorrichtung	Schadstoff-Konzentrationen (µg/m³)					
		Isopropanol	Trichlor-ethen	Nonan	Benzol	Toluol	p-Xylol
8.00- 8.30	A 1	20	145	70	15	470	135
8.30- 9.00	A 2	25	155	75	15	470	130
9.00- 9.30	A 3	6710	160	65	110	485	135
9.30-10.00	A 4	6860	170	65	100	470	135
10.00-10.30	A 5	5520	140	50	110	430	15700
10.30-11.00	A 6	4760	140	70	70	430	22500
11.00-11.30	A 7	2860	140	8520	40	390	18700
11.30-12.00	A 8	2700	150	13900	40	410	16400
12.00-12.30	A 9	2670	13000	14000	40	370	12500
12.30-13.00	A 10	2000	14300	10600	70	365	10500
13.00-13.30	A 11	1370	10800	8090	7040	335	8260
13.30-14.00	A 12	1490	8460	6020	6170	325	6450
14.00-14.30	A 13	900	6310	4690	4430	310	5330
14.30-15.00	A 14	660	4440	3430	2980	275	4070
15.00-15.30	A 15	680	3450	2800	2240	265	3440
Mittelwert	$\bar{A}$	2620	4130	4830	1560	385	8290
8.00-15.30	G 1	2170	3780	4800	1500	305	8500
8.00-15.30	G 2	2290	3400	4100	1400	330	8000
Mittelwert	$\bar{G}$	2230	3590	4450	1450	315	8250
$\bar{A}/\bar{G}$		1,17	1,15	1,08	1,07	1,21	1,00

Tab. 2: Median (a), 95%-Wert (b) und Spannweite (c) der bei Außen- und Innenluftmessungen ermittelten Konzentrationen ausgewählter Kohlenwasserstoffe

Meßort	Zahl der Messungen		Konzentration ($\mu g/m^3$)							
			Heptan	Nonan	Benzol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol	1,2,4-Trimethylbenzol
Außenluft	5	a	6	4	27	40	27	13	14	15
		c	2-8	1-39	4-33	16-60	4-33	2-18	4-20	3-31
Innenluft										
Küchen (einschl. 1 Großküche)	16	a	6	12	13	60	30	11	13	16
		b	9	82	23	2000	63	20	26	55
		c	4-16	4-91	5-28	34-3800	16-37	6-24	6-33	7-107
Andere Räume	17	a	6	5	20	70	20	9	9	10
		b	7	17	23	116	40	20	19	17
		c	2-13	3-96	4-46	17-3700	10-47	2-28	1-22	5-46

Tab. 3: Mittlere Konzentrationen ausgewählter Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Räumen einer Neubau- und Altbauwohnung ($\mu g/m^3$).
Wohnung I: Neubau, 6. Etage, Mai 1980; Wohnung II: Altbau, 2. Etage, Januar 1980

	Heptan	Nonan	Benzol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol	1,2,4-Trimethylbenzol
Wohnung I								
Küche	4	8	5	2000	16	6	7	12
Flur	3	13	4	3700	23	6	10	18
Straßenluft	2	1	4	16	4	2	4	3
Wohnung II								
Küche	4	7	18	48	18	10	7	11
Flur	5	6	22	72	20	6	9	13
Bad	4	5	19	48	16	10	7	10
Arbeitsraum	5	3	22	173	22	9	10	9
Wohnraum	6	5	22	92	20	10	8	12
Schlafraum	5	3	20	69	14	10	7	10
Kinderzimmer	5	4	21	50	17	9	9	10
Straßenluft	6	3	27	45	22	11	12	15

Tab. 4: Mit Passivsammlern ermittelte Konzentrationen einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe innerhalb und außerhalb eines teilmöblierten Versuchsraumes (Werte in $\mu g/m^3$). I = innen; A = außen

Probennummer	Meßzeitraum (d)	Benzol			Toluol			m/p-Xylol			Ethylbenzol		
		I	A	I/A	I	A	I/A	I	A	I/A	I	A	I/A
1	3	2,6	2,8	0,9	14,3	11,4	1,2	6,2	5,2	1,2	5,9	3,7	1,6
2	4	5,1	3,7	1,4	18,9	13,2	1,4	7,2	5,5	1,3	5,3	4,3	1,2
3	3	6,2	6,3	1,0	18,5	18,8	1,0	7,4	8,3	0,9	3,9	6,2	0,6
4	4	2,6	n.a.	n.a.	16,2	7,0	2,3	4,8	3,5	1,4	3,2	2,1	1,5
5	3	8,7	6,8	1,3	20,7	18,6	1,1	18,2	6,9	2,6	11,5	4,1	2,8
6	4	7,4	6,9	1,1	17,5	17,6	1,0	10,1	6,7	1,5	8,5	3,9	2,2
7	3	5,8	6,9	0,8	14,4	13,5	1,1	11,6	6,1	1,9	10,9	< 3	n.a.
8	4	4,9	5,8	0,8	10,6	11,4	0,9	4,5	8,1	0,6	< 2	< 2	n.a.
9	7	8,7	8,4	1,0	18,6	15,5	1,2	7,8	7,5	1,0	3,9	3,7	1,1
10	7	4,1	6,4	0,6	10,7	12,1	0,9	5,3	5,4	1,0	2,0	2,0	1,0
11	9	6,0	5,9	1,0	9,4	12,5	0,8	4,8	6,2	0,8	2,8	2,9	1,0
Gewichteter Mittelwert		5,8	6,2	1,0	14,6	13,5	1,1	7,3	6,3	1,2	4,9	3,4	1,3

n.a. = nicht auswertbar

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Organische Stoffe bei der künstlichen Grundwasseranreicherung

H. Kußmaul und D. Mühlhausen

In der Bundesrepublik Deutschland muß, besonders in Ballungsgebieten, zur Trinkwassergewinnung immer mehr auf Oberflächenwasser zurückgegriffen werden, da die Grundwasservorkommen bei weitem nicht mehr zur Deckung des Trinkwasserbedarfs ausreichen. Zur Entfernung eines Großteils der organischen Inhaltsstoffe im Oberflächenwasser wird meistens eine künstliche Grundwasseranreicherung zwischengeschaltet, um das natürliche physikalische, chemische und biologische Reinigungsvermögen des Untergrundes auszunutzen. Die künstliche Anreicherung des Grundwassers kann zum Beispiel in Flußnähe bei Vorliegen eines Absenkungstrichters durch Uferfiltration erfolgen oder durch Infiltration über Becken, Grabensysteme oder Schluckbrunnen. In dieser Veröffentlichung soll das Verhalten von organischen Wasserinhaltsstoffen bei der Uferfiltration am Beispiel von zwei Wasserwerken am Niederrhein beschrieben werden.

Die Förderbrunnen in den beiden Wasserwerken liegen in etwa 40 bis 60 m Entfernung parallel zum Rhein. In einem Wasserwerk befinden sich zwischen dem Ufer und der Brunnengalerie noch drei Beobachtungsbrunnen, die nur Uferfiltrat enthalten. Die Förderung erfolgt mit Vertikalbrunnen. Das geförderte Rohwasser hat eine kurze Verweilzeit im Untergrund von zum Teil nur wenigen Tagen bis Wochen und besteht im Mittel zu 80 % aus uferfiltriertem Flußwasser und zu 20 % aus hangseitigem Grundwasser. Nach der Förderung wird eine intensive Aufbereitung mit Ozonung, Aktivkohlefiltration und Chlorung durchgeführt (1).

Ein Maß für den Gehalt eines Wassers an organischen Substanzen ist der Summenparameter organisch-gebundener Kohlenstoff (DOC). Die Veränderungen

des DOC bei der Uferfiltration sind in Abb. 1 dargestellt. Man findet eine Abnahme um ca. 50 % im unmittelbaren Uferbereich (Uferfiltratbrunnen III). Die Untergrundpassage bringt kaum eine Änderung. Da die Verweilzeit kurz ist, gelangt ein Rest von schwerer abbaubaren organischen Verbindungen bis in die Förderbrunnen. Die aufwendige Trinkwasseraufbereitung ergibt nur noch eine geringfügige Verringerung des DOC-Gehaltes (2).

Zu den schwerer abbaubaren Substanzen gehört ein Teil der Organochlorverbindungen. Wegen der hohen Persistenz mancher dieser Verbindungen ist ihr Vorkommen im Oberflächenwasser besonders bedenklich. Deshalb wurden bei uns Methoden entwickelt, um die Fraktionen der leichtflüchtigen und der extrahierbaren schwererflüchtigen Organochlorverbindungen in ihrer Summe bestimmen zu können.

In Abb. 2 sind die Restgehalte der beiden Fraktionen, bezogen auf die Konzentrationen im Fluß, aufgetragen. Bei der Untergrundpassage werden die leichtflüchtigen Organochlorverbindungen um ca. 50 % vermindert, die intensive Trinkwasseraufbereitung bewirkt eine weitere Elimination um ca. 30 %. Die Konzentrationen im Rhein lagen in den Jahren 1975 bis 1977 im Mittel bei 40 µg Cl/l (2).

Die Gehalte an schwerflüchtigen Organochlorverbindungen im Rhein wurden stark schwankend zwischen 5 und 35 µg Cl/l gefunden. Die Elimination im Verlauf der Untergrundpassage ist mit ca. 70 % höher als bei den leichtflüchtigen Organochlorverbindungen. Eine weitere Verminderung auf ca. 5 % wird durch die Trinkwasseraufbereitung bewirkt (2).

Gaschromatographisch konnte eine Vielzahl von Einzelsubstanzen im Flußwasser und Uferfiltrat bestimmt werden. Einige wichtige Vertreter bei den leichtflüchtigen Organochlorverbindungen sind die Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen und die Trihalomethane. Das Verhalten dieser Substanzen bei der Untergrundpassage ist in Abb. 3 dargestellt. Chloroform kommt im Rhein in Konzentrationen von ca. 4 µg/l vor. Die Elimination bei der Unterpassage ist relativ gering. Tetrachlorkohlenstoff, im Fluß mit ca. 2,5 µg/l vorhanden, nimmt bei der Untergrundpassage um ca. 60 % ab, die Trinkwasseraufbereitung bewirkt eine weitere

Verminderung. Bei Tri- und Tetrachlorethylen, deren Konzentrationen im Rhein bei ca. 1 µg/l liegen, bewirkt die Untergrundpassage kaum eine Änderung. Im Flußwasser und Uferfiltrat konnten mit Brom substituierte Trihalomethane nicht gefunden werden, sie entstehen bei der Trinkwasseraufbereitung (3).

Bei den schwerflüchtigen Organochlorverbindungen handelt es sich in der Hauptsache um eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Chlorbenzolen und deren Isomeren. Das Verhalten von einigen Chlorbenzolen zeigt Abb. 4. Wegen erheblicher Konzentrationsunterschiede mußte für die Ordinate der logarithmische Maßstab gewählt werden. 1,2-Dichlorbenzol kommt im Rhein in Konzentrationen von ca. 800 ng/l vor und wird bei der Untergrundpassage um ca. 40 % vermindert. Mit 25 % noch geringer ist die Elimination von 1,2,4-Trichlorbenzol, das im Rhein mit ca. 300 ng/l vorliegt. 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, im Rhein in Konzentrationen von ca. 100 ng/l vorhanden, wird bis zur Förderung zu ca. 80 % eliminiert. Nur um ca. 50 % vermindert wird Hexachlorbenzol. Aus diesen Ergebnissen sieht man, daß die Chlorbenzole mit unterschiedlichem Substitutionsgrad ein sehr unterschiedliches Verhalten im Untergrund zeigen. Große Unterschiede sind selbst bei Isomeren festzustellen.

Neben der gaschromatographischen Routineanalytik wurde versucht, Einzelsubstanzen mit Hilfe einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kombination zu identifizieren. Tab. 1 soll einen Überblick über die identifizierten Substanzklassen und deren Konzentrationsverhältnisse geben. Wegen der Schwierigkeiten einer genauen quantitativen Auswertung der mit dem Massenspektrometer erhaltenen Chromatogramme wurden die angegebenen Konzentrationen halbquantitativ abgeschätzt. Hauptsubstanzen sind Tri- und Tetrachlorethylen, Dichlor- und Nitrobenzole, Dichlor- und Nitrotoluole, Nitro- und Chloraniline. Nach der Untergrundpassage ist nur noch etwa die Hälfte der Verbindungen zu finden, nach der Trinkwasseraufbereitung wird die Anzahl nochmals geringer.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß das Abbauverhalten organischer Verbindungen von Substanz zu Substanz sehr unterschiedlich ist, daß der Abbau, wenn überhaupt, im obersten, belebten Untergrundbereich stattfindet

und daß bei der weiteren Untergrundpassage nur noch ein Konzentrationsausgleich erfolgt. Dabei ist weitgehend ungeklärt, durch welche Mechanismen die Elimination bewirkt wird. Ein weiteres Problem besteht darin, daß mit den vorliegenden Analysenmethoden nur unpolarere Substanzen bestimmt werden, während die polaren bei der Anreicherung nicht erfaßt werden können.

Literatur

1. Kußmaul, H. und Mühlhausen, D.: Verweilzeiten, Mischungsverhältnisse und Veränderungen der Wasserbeschaffenheit bei der Uferfiltration am Niederrhein. WaBoLu-Bericht 42 (1977)

2. Kußmaul, H. und Mühlhausen, D.: Hydrologische und hydrochemische Untersuchungen zur Uferfiltration, Teil III: Veränderungen der Wasserbeschaffenheit durch Uferfiltration und Trinkwasseraufbereitung. gwf-wasser/abwasser 120 (1979) 320-329

3. Kußmaul, H., Fritschi, U., Fritschi, G. und Schinz, V.: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe im Rheinwasser, Uferfiltrat und Trinkwasser. WaBoLu-Bericht 3 (1978) 75-78

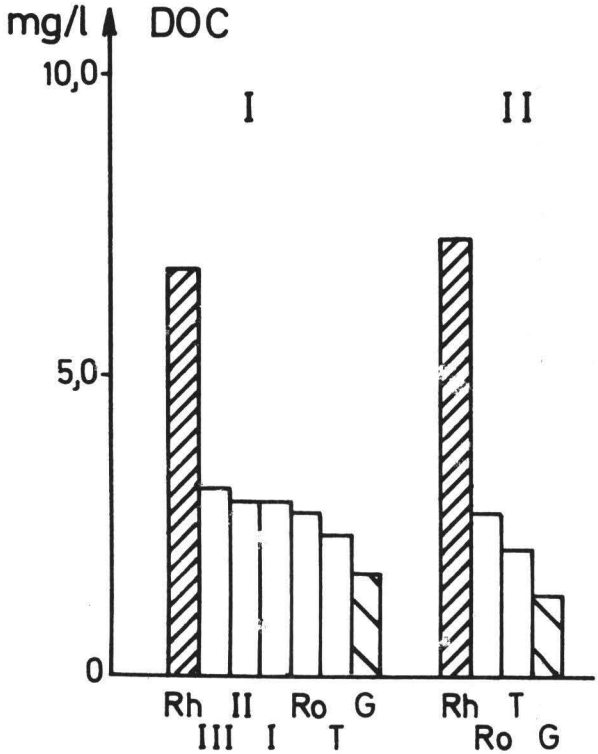


Abb. 1: Veränderungen des gelösten organisch-gebundenen Kohlenstoffs (DOC) bei Uferfiltration und Trinkwasseraufbereitung in den Wasserwerken I und II (Rh = Rhein, III - I = Uferfiltratbrunnen, T = Trinkwasser, G = Grundwasser).

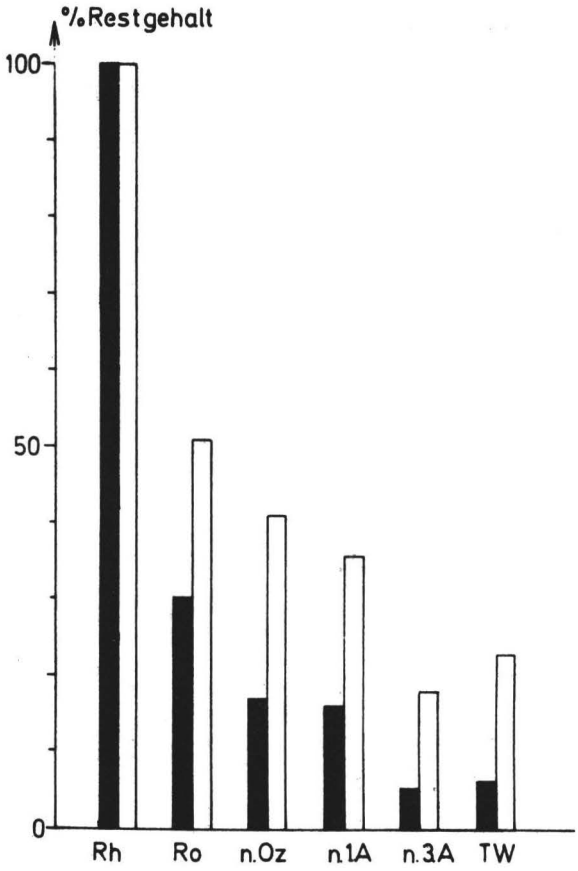


Abb. 2: Prozentuale Restgehalte der leicht- (▭) und schwererflüchtigen (▭) Organochlorverbindungen, bezogen auf das Flußwasser (Rh = Rhein, Ro = gefördertes Rohwasser, n.Oz = nach Ozonung, n.1.A und n.3.A = nach 1. und 3. Aktivkohlefiltration, TW = Trinkwasser).

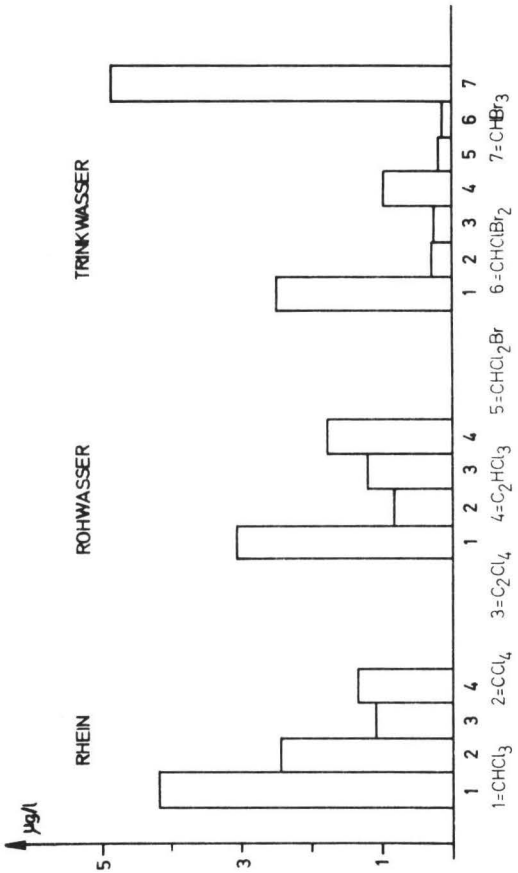


Abb. 3: Verhalten einiger leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei der Uferfiltration am Niederrhein. Durchschnittswerte aus 16 Meßreihen der Jahre 1977 und 1978.

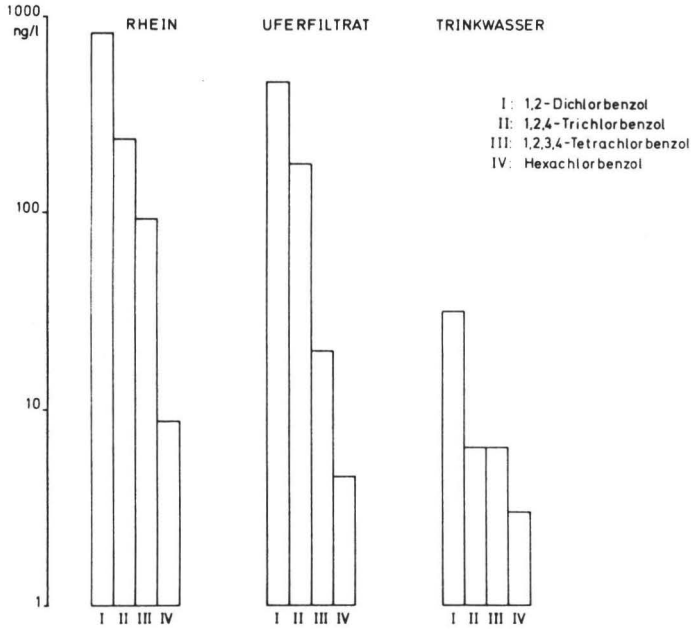


Abb. 4: Verhalten von einigen Chlorbenzolen bei Uferfiltration und Trinkwasseraufbereitung am Niederrhein in den Jahren 1977 und 1978.

Tab. 1: In Wasserwerk I und II massenspektrometrisch identifizierte Verbindungen mit Angabe der Konzentration (ng/l, halbquantitativ) und Anzahl der einzelnen Verbindungen

	II			I		
Substanzen	Rhein	Rohw.	Trinkw.	Rhein	Rohw.	Trinkw.
a) Chlor-, Nitro-	14500	1300	-	2300	600	-
Benzole	16	9	-	8	7	-
b) Chlorkohlenwasser-	2900	1100	7600	11000	2400	3000
stoffe	4	3	3	2	3	2
c) Chlor-, Nitro-	13500	830	-	4500	1200	-
Toluole	11	6	-	9	7	-
d) Fluoraromaten	400	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-
e) Phenole	2300	60	-	1100	40	-
	5	1	-	2	1	-
f) Dimethoxybenzole	+	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	-
g) Aniline	4100	100	-	1400	700	-
	7	1	-	2	1	-
h) Alkylbenzole	430	310	170	390	-	110
	3	5	2	3	-	3
i) Xylole	230	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-

Zur Erfassung von Grundwasserbelastungen durch organische Chemikalien

J. Pribyl, G. Milde und M. Kiper

1. Einleitung

Die öffentliche Trinkwasserversorgung der Bundesrepublik beruht in hohem Maße auf Grundwasservorräten (69 %, (1)). Durch verschiedenste, auch gesetzliche Schutz- und Untersuchungsmaßnahmen, werden dieser besonderen Bedeutung des Grundwassers Rechnung getragen (2) und Kriterien für die Güte des Trinkwassers festgelegt (3). Die vom Gesetzgeber im einzelnen vorgeschriebenen Untersuchungen zu ihrer Feststellung konzentrieren sich dabei auf bakteriologisch-seuchenhygienische Aspekte und den Nachweis der Unterschreitung von Grenzwerten chemischer Stoffe. Insbesondere ist durch die Trinkwasserverordnung (3) die Belastung mit anorganischen Stoffen, wie z.B. Schwermetallen, Fluoriden, Nitraten, Sulfaten sowie radioaktiven Substanzen angesprochen.

In der Reihe der Schadstoffe werden an organischen Verbindungen bislang nur polyzyklische Aromaten ausdrücklich genannt, deren Bestimmung vorgeschrieben ist. Die Zahl der synthetischen Verbindungen beläuft sich aber heute bereits auf mehrere Millionen (4), wobei jährlich eine beträchtliche Anzahl hinzukommen. Die Belastung des Menschen allein mit 140 definierten organischen Substanzen (6) nur aus dem Trinkwasser wird auf 0,14-2,2 g/Jahr (5) geschätzt.

Neben den vorgeschriebenen Wasserqualitätsprüfungen erscheint es daher bedeutsam, für die Trinkwasserversorgung bestimmte Grundwässer umfassender, d.h. auch auf organische Schadstoffe hin zu untersuchen, um bisher unbekannte Verschmutzungsquellen zu identifizieren und auszuschließen.

Eine derartige Handlungsweise ist bisher allgemein nicht üblich, erscheint jedoch sehr empfehlenswert, wenn größere Mengen an Versorgungswässern bereitzustellen sind.

Im Rahmen von Grundwasser-Qualitätsuntersuchungen im Berliner Umland wurden Grundwasserentnahmestellen gesucht, von denen anzunehmen war, daß nichtkontaminiertes Grundwasser gefördert würde.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen widersprechen jedoch der Annahme, unbelastete Grundwässer gefunden zu haben. Da diese Erfahrungen, speziell zum Nachweis des Kontaminationsgrades, auch für analoge Betrachtungen wertvoll scheinen, soll hier die Analysenmethode mit Anwendungsbeispielen vorgestellt werden. Sie ist ein erster Schritt zur groben Erfassung organischer Schadstoffe im Grundwasser.

2. Methodik

Neben relativ unspezifischen Summenbestimmungsmethoden sind aus der Fachliteratur eine Reihe spezieller Methoden zur Erfassung organischer Wasserinhaltsstoffe - verschiedene Extraktions-, Ausgas- und Ad-/Desorptionstechniken - bekannt. Auf diese Weise erfaßte Stoffe werden meist direkt oder indirekt nach der Derivatisierung chromatographisch getrennt und mit universellen (FID usw.), elementspezifischen (NPD-PSD), elementsemispezifischen (ECD) Detektoren oder massenspezifischen (MS) Methoden quantifiziert.

Durch die Ausgasung läßt sich ein Teil der organischen Verbindungen relativ einfach von Wasser abtrennen. Unter Verzicht auf Derivatisierung kann mit dieser recht einfachen Technik jedoch die Vielzahl der umweltrelevanten Chemikalien mit bis zu ca. 18 Kohlenstoffatomen (Siedepunkte bis etwa 300°C) problemlos erfaßt werden. Die Ausgasung erfolgt in einer Spezial-Vollglasapparatur bei 30°C mit nachgereinigtem Stickstoff über eine G3 Fritte. Die auf speziellem A-Kohle-Mikrofilter (10 mg) adsorbierten Stoffe wurden mit Schwefelkohlenstoff desorbiert. Die Proben wurden vollständig auf eine GC-Kapillarsäule (50 m x 0,3 mm SE-54, 1 bar) aufgetragen, chromatographiert (Injektortemperatur 230°C, Temperaturprogramm 30°+2,5°/min-220°C) und massenspektrometrisch identifiziert.

Die Ergebnisse der auf diese Weise untersuchten GW-Proben aus West-Berlin sind in Tabelle I wiedergegeben.

3. Das Untersuchungsgebiet

Die beiden mit der Ausgastechnik bearbeiteten Grundwasserproben stammen aus der noch ländlich geprägten Gegend um Gatow und Kladow im Westen des Berliner Stadtgebiets.

Beide Grundwasserbrunnen liegen im Bereich der Teltower Geschiebemergelhochfläche (7). Oberflächennah stehen hier wechselhafte Ablagerungen eines weichsel-hochglazialen Oszillationsgebietes an (8). Im Liegenden sind in die glazialen, sandig-kiesigen Ablagerungen (Weichsel/Saale-Eiszeit) Geschiebemergelbänke und -linsen eingeschaltet, die zu lokalen Teilgrundwasserstockwerken führen. Die Bänke bilden jedoch keine durchgehenden Stauhorizonte aus, so daß die über dem Interglazial I zirkulierenden Wässer eine hydraulische Einheit bilden (7).

In beiden Bohrungen wurde das Hauptgrundwasserstockwerk erfaßt. Beide Mal ist der Aquifer im Hangenden durch eine mehrere Meter mächtige Geschiebemergeldecke geschützt.

Eine detaillierte Beschreibung der Standorte ist in Tabelle II wiedergegeben. Anhand der sich daraus ableitenden Kenntnisse und der Situationsskizze (Abb. 1) wird die ländliche Prägung des Raums und damit die ursprüngliche Annahme, hier nicht kontaminierte Grundwässer vorzufinden, belegt.

4. Ergebnisse

Die Analyse der untersuchten Grundwasserproben aus dem Gebiet des Berliner Stadtrandes mit Hilfe der Ausgasmethode zeigt eine Reihe organischer Belastungen, deren Konzentrationen im Mikrogrammbereich liegen. Sie widerlegt damit die Arbeitshypothese, die in diesem Bereich weitgehend unkontaminierte Grundwässer voraussagte.

Die Hauptkontaminationskomponente stellen in beiden Wasseranalysen zyklische Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol und andere Alkylbenzole), sowie Alkane (in Probe I insbesondere Nonan) dar. Diese überwiegend toxischen Substanzen werden teils großtechnisch für chemische Synthesen eingesetzt. Ferner dienen sie als Lösungsmittel und Hauptkomponente von Brenn- und Treibstoffen (9).

Die bereits an anderer Stelle im Hinblick auf ihr Auftreten im Grundwasser intensiv diskutierten, leicht flüchtigen Halogenwasserstoffe (10) sind auch hier nachweisbar, allerdings nur in Gesamtkonzentrationen bis 3 µg/l.

Nachdem die Analyse die anthropogene Beeinflussung der Grundwasserqualität verdeutlichte, zeigten nähere Untersuchungen ihre möglichen Ursachen. Neben der im Umland einer Großstadt vorhandenen Verunreinigung der Atmosphäre durch Abgase und sonstige Verbrennungsprodukte, deuten sich hier räumlich begrenzte Kontaminationsquellen an.

Für die Grundwasserprobe I kann eine teilweise erfolgende Grundwasserergänzung durch Rieselfeldinfiltrate nicht ausgeschlossen werden. Diese Rieselfeldwässer entstammen der großstädtischen Mischkanalisation und zeigen ein entsprechendes Belastungsmaß. Für diese Auffassung spricht auch der hohe Gehalt an Tensiden und Weichmachern (ca. 7 µg/l), der sich nach einer weiteren Aufarbeitung der Probe durch Extraktion nachweisen ließ.

Im Umfeld der Grundwasserentnahmestelle II konnte ein Militärgebiet - die ehemalige Kaserne Hottengrund - und in einer Entfernung von etwa 0,5 km die ehemalige Mülldeponie "südliche Krampnitzer Straße" ausgemacht werden. Über den Inhalt der Deponie liegen keine Kenntnisse vor.

Außerdem ist zu erwähnen, daß der Flugplatz Gatow ca. 1 km von Entnahmestelle I und ca. 2 km von Entnahmestelle II entfernt liegt.

Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß detaillierte Untersuchungen der Grundwasserströmungsverhältnisse zwischen den denkbaren Kontaminationsursachen und den Probenahmestellen nicht vorliegen. Damit fehlt bislang ein wirklicher Beleg für den Kausalzusammenhang. Die analytisch erfaßte

Kontamination muß aber auf denkbare Quellen hin überprüft werden. Daneben sind Vergleichsmessungen notwendig, um anhand einer Anzahl repräsentativer Proben die Grundbelastung in industrialisierten Regionen zu erfassen. Auf dieser Grundlage wäre die Bedeutung kleinräumiger Kontaminationsquellen besser zu erkennen.

Dieser zunächst an einer Einzeldarstellung aufgezeigte Problemkreis legt die Empfehlung nahe, Versorgungsgrundwässer gelegentlich oder systematisch ähnlichen Untersuchungen zu unterziehen, um mögliche Qualitätsbeeinträchtigungen und ihre Quellen festzustellen, sowie Beseitungsmaßnahmen einzuleiten.

5. Zusammenfassung

Zwei Grundwasserproben aus dem Berliner Umland (Gatow/Kladow), die anhand der Kenntnisse über die Umgebung der Brunnen als relativ unbelastet erschienen, wurden einer chemischen Analyse mittels Ausgasmethode unterzogen. Gemessen wurden Belastungen an organischen Umweltchemikalien, derer Konzentrationen im Mikrogrammbereich lagen. Hauptkomponenten waren verschiedene Aromaten und Alkane, die großtechnisch für chemische Synthesen, als Lösungsmittel und als Brenn- und Treibstoffzusätze Verwendung finden. Die Ursache dieser Kontamination wird diskutiert.

Literatur

1. BGW: 89. Wasserstatistik "1977" ZfGW-Verlag, Frankfurt/Main 1978

2. DVGW: Richtlinie für Trinkwasserschutzgebiete, I. Teil: Schutzgebiete für Grundwasser Technische Regeln, Arbeitsblatt W 101 Feb. 1975 ZfGW-Verlag, Frankfurt

3. Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung) vom 31.01.75 BGBl Teil 1, Nr. 16, 453-461, und Änderung vom 25.06.80, BGBl I, 764

4. Jahresbericht 1979 des Umweltbundesamtes zitiert in Sicherheit in Chemie und Umwelt Heft 1, Bd. 1, 1981, 29

5. Borneff, J., Kunte, H.: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: Vorkommen, Bedeutung und Analytik in: Die Trinkwasserverordnung Verlag Erich Schmidt, Berlin 1976, 143-150

6. Fielding, M.: Organic Micropollutans in Drinking Water Proc. Symp. "Drinking Water Quality and Public Health", London 1975

7. Siebert, G.: Geologische und hydrologische Untersuchungen im Bereich des Werkes Kladow Berliner Wasserwerke Hydrogeologisches Büro, 1955

8. Böse, M.: Die geomorphologische Entwicklung im westlichen Berlin nach neueren stratigraphischen Untersuchungen Berliner Geogr. Abh. Heft 28, 43 S. Berlin 1979

9. Neumüller, O.-A.: Römps Chemie-Lexikon 8. Auflage, Frankfurt 1979

10. Aurand, K., Fischer, M. (Herausgeber): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe WaBoLu-Berichte 3/1981

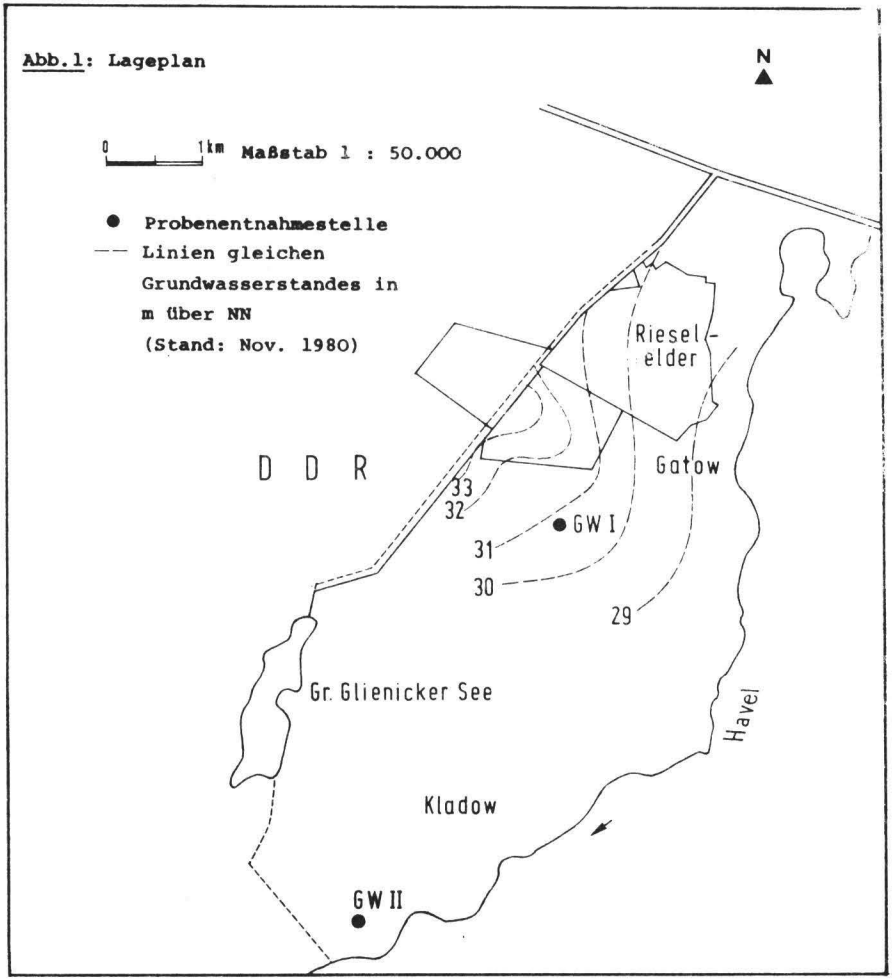


Abb.1: Lageplan
N
0 1km Maßstab 1 : 50.000
Probenentnahmestelle
Linien gleichen Grundwasserstandes in m über NN (Stand: Nov. 1980)
Riesel-elder
Gatow
D D R
33
32
GW I
31
30
29
Gr. Glienicker See
Havel
Kladow
GW II

Tabelle I: Durch Ausgasmethode erfaßte organische Stoffe in den untersuchten Grundwasserproben vom Berliner Stadtrand

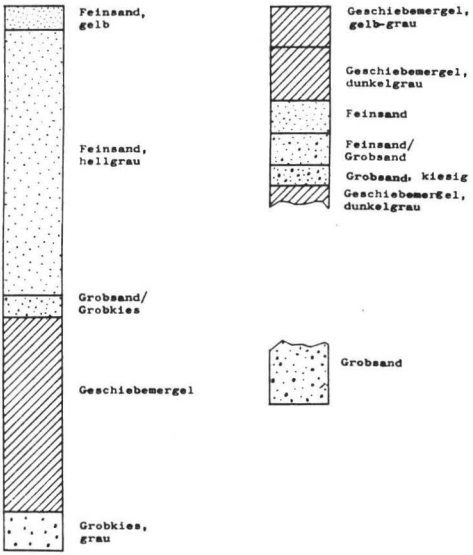
	Org. Stoffe in µg/l	GW-Probe I	GW-Probe II
1	Benzol	n.n.	1,032
2	Trichlorethylen	0,01	0,255
3	C_7-Cyclan(Methylcyclohexan)	n.n.	0,016
4	unidentf.(Methylcyclohexan)	n.n.	0,009
5	Toluol	0,38	7,621
6	C_8-Alkan(2,3,4-Trimethylpentan)	n.n.	0,016
7	C_8-Cyclan(1,3-Dimethylcyclohexan)	n.n.	0,012
8	C_8-Alkan(2,4,-Dimethylhexan)	n.n.	0,009
9	Tetrachlorethylen	0,02	2,458
10	Chlorbenzol	n.n.	0,001
11	Alkan	n.n.	0,006
11,5	unidentf.(251)	1,3	n.n.
12	$C_{7:1}$-Alken	n.n.	0,055
13	$C_{7:1}$-Alken(2-Ethyl-3-Methylbuten-1)	n.n.	0,097
14	1,2,4-Trimethylcyclohexan	n.n.	0,024
15	C_9-Alkan	0,1	0,014
16	Ethylbenzol	0,22	0,387
17	p/m-Xylol	0,43	1,593
18	4-Methyloktan	0,01	0,020
19	o-Xylol	0,03	0,421
20	3-Methyloktan	0,02	0,076
21	Nonan	3,51	0,067
22	C_3-Alkylbenzol(Isopropylbenzol)	0,02	0,041
23	C_3-Alkylbenzol(1-Ethyl-4-methylbenzol)	0,04	0,034
24	C_3-Alkylbenzol(1-Ethyl-4-methylbenzol)	0,02	0,375
25	C_3-Alkylbenzol(1,3,5-Trimethylbenzol)	0,01	0,007
26	C_3-Alkylbenzol(1-Ethyl-2-methylbenzol)	0,02	0,440
27	C_{10}-Alkan(n-Dekan)	0,22	0,178
28	p-Dichlorbenzol	n.n.	0,253
29	C_3-Alkylbenzol(1,2,3-Trimethylbenzol)	0,03	0,132
30	C_4-Alkylbenzol(1-Methyl-3-propylbenzol)	0,01	0,035

	Org. Stoffe in µg/l	GW-Probe I	GW-Probe II
30,5	unidentf.(Ethylbenzaldehyd)	0,23	n.n.
30,8	DMT	0,04	n.n.
31	Limonen	n.n.	0,053
32	C_4-Alkylbenzol(1-Methyl-4-propylbenzol)	0,01	0,055
33	C_{10}-Alkan	0,01	0,040
34	C_4-Alkylbenzol(n-Butylbenzol)	0,02	0,180
35	C_4-Alkylbenzol(1,4-Diethylbenzol)	0,01	0,146
36	C_4-Alkylbenzol(1,2-Diethylbenzol)	n.n.	0,080
37	C_4-Alkylbenzol(1-Methyl-2-propylbenzol)	n.n.	0,088
38	C_4-Alkylbenzol(1-Butyl-3,5-dimethylbenzol)	n.n.	0,032
39	C_4-Alkylbenzol(1-Ethyl-2,5-dimethylbenzol)	n.n.	0,135
40	C_4-Alkylbenzol(1-Ethyl-2,4-dimethylbenzol)	n.n.	0,010
41	C_4-Alkylbenzol(4-Ethyl-1,2-dimethylbenzol)	n.n.	0,198
42	C_4-Alkylbenzol(1,2,4,5-Tetramethylbenzol)	n.n.	n.n.
43	C_{11}-Alkan	0,21	0,014
44	C_5-Alkylbenzol(1-Isobutyl-3-methylbenzol)	n.n.	0,020
45	C_5-Alkylbenzol(1-Isopropyl-3,5-dimethylbenzol)	n.n.	n.n.
46	n-Undekan	n.n.	0,021
47	C_5-Alkylbenzol(1-Isobutyl-2-methylbenzol)	n.n.	0,020
48	C_5-Alkylbenzol(2-Isopropyl-1,4-dimethylbenzol)	n.n.	0,103
49	C_5-Alkylbenzol(2-Methylbutylbenzol)	n.n.	n.n.
50	C_5-Alkylbenzol(1,1-Dimethylbutylbenzol)	n.n.	n.n.
51	C_5-Alkylbenzol(1-Methyl-4-sek.butylbenzol)	n.n.	0,020
52	C_5-Alkylbenzol(4-Isopropyl-1,2-Dimethylbenzol)	n.n.	0,103
53	C_4-Alkylbenzol(1,2,3,4-Tetramethylbenzol)	n.n.	0,053
54	C_5-Alkylbenzol(1,2-Dimethyl-4-methylbenzol)	n.n.	0,018
55	C_5-Alkylbenzol(1,2-Dimethyl-4-propylbenzol)	0,10	0,029
56	C_5-Alkylbenzol(1,2-Dimethyl-3-propylbenzol)	n.n.	0,030

Tabelle II: Erfassung des Untersuchungsgebiets

	GW-Probe I	GW-Probe II
Lokalität	Gatow; zwischen Groß-glienicker Weg/Westlicher Separationsgraben	Kladow; Sakrower Landstr./Lüdicke Weg
Direkte Umgebung	landwirtschaftlich genutzte Flächen, seit kurzem eingeschränkte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln	Wohnsiedlung Sportplatz
Höhe ü. NN	35 m	48,80 m
GW-Flurabstand	4,40 m	20,77 m
Filtertiefe	27,00 m	35,43-36,43 m

Profil des Untergrundaufbaus



Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Untersuchung zum Sorptionsverhalten von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in Böden

P. Friesel, V. Neumayr und G. Milde

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe sind in der Mehrzahl der untersuchten Grundwässer industrialisierter Staaten nachgewiesen (z.B. TROUWBORST 1981), über ihr Vorkommen in der Umwelt liegt umfangreiches Material vor (AURAND u. FISCHER 1981, AURAND e.a. 1981) weitgehend unbekannt ist jedoch, wie diese Substanzen in das Grundwasser gelangen. Perkolation wäßriger Lösungen dieser Chemikalien kann in wassergesättigten und partiell in ungesättigten Böden den Transport bis ins Grundwasser bewirken, wenn die Filterkapazität von Böden für diese Substanzen gering ist.

In einem BMFT-geförderten Forschungsprogramm des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene werden deshalb als Beitrag zur Erfassung des Perkolationsverhaltens Untersuchungen zum Sorptionsverhalten leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe im System wäßrige Lösung/Boden durchgeführt. Sorptions- und Abbauparameter in Böden sind in einer OECD-Vereinbarung (OECD 1981) als Kriterien für die Umweltverträglichkeit von Chemikalien festgelegt, und für deren Erfassung sind Standardmethoden vorgeschlagen worden. Die Bundesrepublik Deutschland (UBA 1981) hat diese Kriterien und Methoden für das Anmeldeverfahren neuer Chemikalien nach dem Chemikaliengesetz übernommen.

In unseren Untersuchungen zum Sorptionsverhalten soll bei möglichst enger Anlehnung an die OECD-Standardmethode (OECD 1981) diese so modifiziert werden, daß auch leichtflüchtige Stoffe untersucht werden können. Die ermittelten Adsorptions- und Desorptionskonstanten nach FREUNDLICH dienen zur Abschätzung des Perkolationsverhaltens wäßriger Chemikalienlösungen

in verschiedenen Böden und letztlich zur Entwicklung von Modellvorstellungen zur Ausbreitung der Chemikalien in Böden und Grundwasserleitern. Auch sollen durch die Ermittlung der Konstanten für die erwiesenermaßen grundwassergefährdenden leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe Vergleichsdaten für künftige Anmeldeverfahren neuer Chemikalien geliefert werden.

Methode der Sorptionsbestimmung

a) Adsorption

20 g Boden wurden in einem 70 ml Zentrifugenbecher (Duranglas mit Schliffstopfen) mit einer wäßrigen Lösung der zu untersuchenden Chemikalie bis auf wenige ml Restvolumen aufgefüllt, verschlossen, 20 h geschüttelt und 30 min bei 3000 upm zentrifugiert. 10 ml des Überstehenden wurden mit 5 ml Pentan extrahiert, der Pentanextrakt wurde im Gaschromatographen analysiert. Das restliche Zentrifugat wurde dekantiert und ausgewogen.

b) Desorption

Anschließend wurden 30 ml entionisiertes Wasser zugegeben, 20 min geschüttelt, zentrifugiert und im Überstehenden wie oben die Chemikalienkonzentration ermittelt. Dies wurde einmal wiederholt.

Im Rückstand wurde durch Pentanextraktion (20 ml) und GC-Analyse die Chemikalienkonzentration ermittelt, wobei die im Lösungsrest verbliebene Chemikalienmenge berücksichtigt wurde. Außerdem wurde diese Konzentration aus der Differenz zwischen Nullösung (ohne Boden) und der Gleichgewichtslösung berechnet.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind für 1.1.1-Trichlorethan an Bodenproben ermittelte Verteilungskoeffizienten (Konzentration am Boden in $\mu g.kg^{-1}$ dividiert durch die Lösungskonzentration in $\mu g.l^{-1}$) exemplarisch aufgeführt; ausgewählt wurden Ergebnisse für in ihren Eigenschaften möglichst unterschiedliche Böden (s. Tabelle).

Es zeigt sich, daß die Adsorption außerordentlich gering ist, die hier gemessenen Verteilungskoeffizienten liegen erheblich niedriger als die an den an gleichen Böden ermittelten Werte für ein PCB, für das Tensid LAS, das Biozid 2.4.5-T sowie für Hexachlorbenzol (AG BÖDEN u. CHEMIKALIEN, unveröffentlicht). Betrachtet man die Unterschiede der aufgeführten Ergebnisse, so wird deutlich, daß an fast rein mineralischen Böden, auch an sehr tonreichen, keine meßbare Adsorption erfolgt. Lediglich in humusreichen Proben ist Adsorption nachweisbar, aber selbst bei einer Torfhorizontprobe verbleibt ein nennenswerter Anteil der Chemikalie in Lösung.

In Abb. 1 ist eine Sorptionsisotherme für 1.1.1-Trichlorethan an dem Oberboden der Ockererde dargestellt. Die Lage der Meßpunkte sowohl der Adsorption als auch der Desorption läßt sich durch eine Isotherme nach Freundlich beschreiben:

$$c_B = 3{,}56\ c_L^{1/1.085} \qquad r = 0{,}989$$

(c_B - Konzentration am Boden, c_L = Konzentration in Lösung). Im erfaßten Bereich sind also die Sorptionsvorgänge praktisch vollständig reversibel.

Vorversuche mit Trichlorethylen und Tetrachlorethylen zeigten ähnliche Ergebnisse.

Aus diesen Ergebnissen folgt:

- Die Sorptionskapazität selbst humusreicher Böden für leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe ist gering, es verbleibt ein relevanter Teil in Lösung, der mit dem Sickerwasser den humosen Oberboden passieren kann.
- Da die Sorptionsprozesse reversibel sind, kann eine im Boden vorhandene Menge leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe sehr leicht mit Wasser ausgewaschen werden.
- In mineralischen Systemen, wie sie für die unteren Bodenhorizonte und für Grundwasserleiter typisch sind, erfolgt fast keine Adsorption, so daß eine Reinigung einmal kontaminierter Grundwässer durch Sorptionsprozesse nicht erwartet werden sollte.

Zusammenfassung

In Schüttelversuchen wurde das Sorptionsverhalten von 1.1.1-Trichlorethan in wäßriger Lösung an Proben verschiedener Bodenhorizonte untersucht. Die Adsorption war insgesamt gering; während an Mineralböden keine Adsorption gemessen werden konnte, wurden in Bodenproben mit hohem Anteil an organischer Substanz Anreicherungen bis etwa zum Zehnfachen der Lösungsphase festgestellt. Adsorbiertes 1.1.1-Trichlorethan konnte durch kurzes Schütteln mit Wasser desorbiert werden.

Aus den Befunden wurde gefolgert, daß die Filterkapazität von Böden für leichtflüchtige chlorierte Lösungsmittel gering ist.

Literatur

1. Aurand, K., Fischer, M. (Hrsg.): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe WaBoLu Bericht 3/1981 Dietrich Reimer Verlag, Berlin 1981

2. Aurand, K., Friesel, P., Milde, G. und Neumayr, V.: Behaviour of Organic Solvents in the Environment Proceedings of the International Symposium on Quality of Groundwater. Nordwijk 1981, wird veröffentlicht bei Elsevier, Amsterdam 1981

3. OECD: Draft Decision of the Council Concerning the Mutual Acceptance of Data in the Assessment of Chemicals, OECD Test Guidelines Paris 1981

4. Trouwborst, T.: Groundwater Pollution by Volatile Halogenated Hydrocarbons; Sources of Pollution and Methods to Estimate their Relevance. Proceedings of the International Symposium on Quality of Groundwater, Nordwijk 1981, wird veröffentlicht bei Elsevier, Amsterdam 1981

5. UBA: Umweltchemikalien - Prüfung und Bewertung von Stoffen auf ihre Umweltgefährlichkeit im Sinne des neuen Chemikaliengesetzes. Umweltbundesamt der Bundesrepublik Deutschland, Berlin 1980

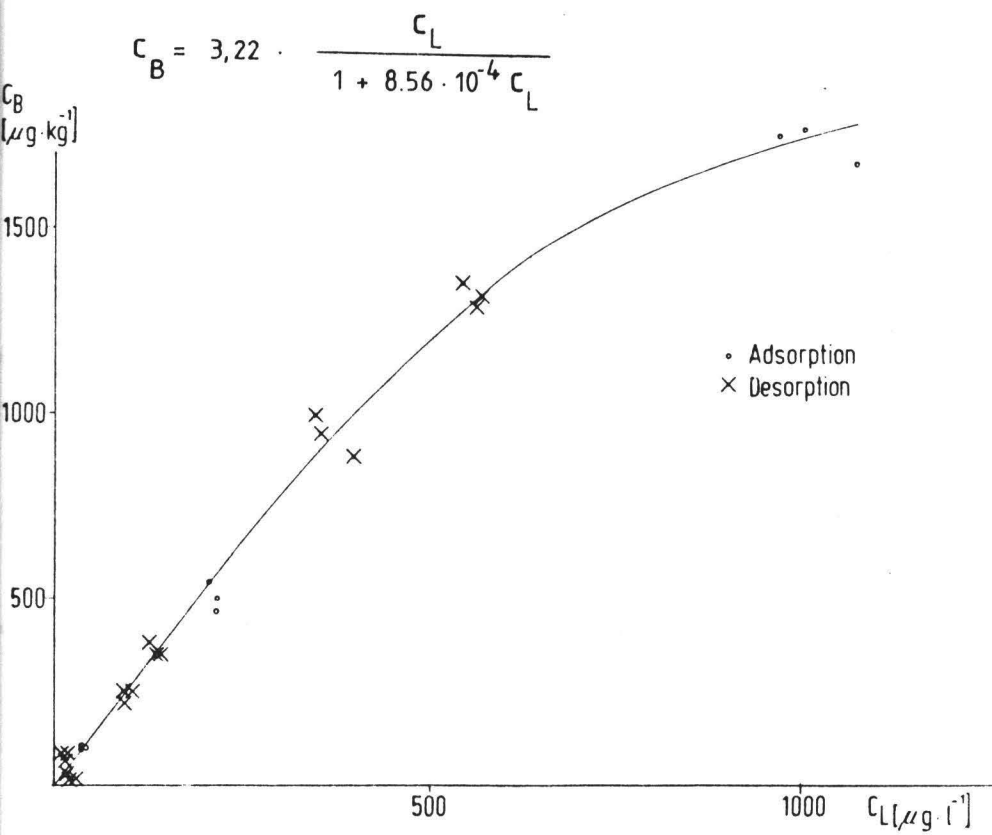


Abb. 1: Sorptionsisotherme 1.1.1-Trichlorethan an Ockererde A_h

Tab.1: **Adsorption von 1.1.1-Trichlorethan an verschiedenen Bodenhorizontproben**

(Mittelwerte zweier Konzentrationsstufen zwischen 15 und 300 $\mu g \cdot l^{-1}$)

Boden	Tiefe cm	Gehalt an organischer Substanz %	Verteilungs-koeffizient l/kg	
Moorgley	0-16	53.2	8.84	
	16-36	17.3	6,59	stark humose
Braunerde	0-7	15.0	3.98	bis torfige
Ockererde	25-39	10.0	1.80	Bodenhorizonte
Paternia-Gley	0-20	4.8	0.98	
		Eigenschaft		
Ockererde	60-70	stark eisen-oxidhaltig, schwach humos	0.24	mineralische
Pelosol	70-90	Ton	<0.2	Bodenhorizonte
Tschernitza	39-65	Kalk	<0.2	
	65-100	Mittelsand	<0.2	

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Zur Grundwasserbeeinflussung durch Silicatgelinjektionen im Lockergestein

R. Oetting, M. Barowsky, K. Aurand und G. Milde

Die chemische Baugrundverfestigung durch Silicatgelinjektionen wurde im Jahre 1925 in Deutschland eingeführt. Gegenwärtig werden in der Bundesrepublik Deutschland einschl. Berlin (West) jährlich 1-2 x 10^5 m^3 Boden mit 2-4 x 10^4 t chemischer Lösungen auf Silicatgelbasis verfestigt.

Ohne diese Injektionstechnik wären große innerstädtische Baumaßnahmen, die Abdichtungen, Unterfangungen und Gebäudesicherungen erfordern, nicht oder nur unter großem Aufwand realisierbar.

Damit ist die technische Notwendigkeit dieser Verfahren gegeben. Noch ungelöst ist das Ausmaß der Grundwasser-Beeinflussung, die durch das Verpressen beträchtlicher Chemikalienmengen über Lanzen direkt in den Grundwasserleiter hervorgerufen wird.

Veranlaßt durch eine bekanntgewordene Oberflächenwasserverunreinigung durch Injektionsgut in Berlin-Heiligensee, beschlossen der Senat der Stadt Berlin und das BMFT zur Klärung des Problems dieses Forschungsprojekt an die Technische Universität Berlin* zu vergeben, die uns mit Detailuntersuchungen beauftragte. Als Untersuchungsprojekt bot sich die Injektion am Baulos H 110 in der Spandauer Altstadt an, die mit ca. 5.000 m^3 eingebrachter Injektionslösung zu den größeren Bodenverfestigungsobjekten zählt. Die Verfestigung dient hier sowohl als Rieselschutz für die Schildvortriebsarbeiten in den fein- bis mittelkörnigen quartären Sanden und Kiesen, wie auch als Schutz gegen eindringendes Grundwasser, das aus Gebäudestabilitätsgründen nicht ausreichend abgesenkt werden konnte.

Ziel dieser Untersuchung ist es also, die chemischen und geochemischen Abläufe bei der Injektion hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Grundwasserqualität zu klären, da, wie bereits angedeutet, sowohl die eingebrachten Chemikalien wie auch die möglichen Neben-Reaktionsprodukte im Bodenbereich einem ständigen Auslaugungsvorgang durch das Grundwasser ausgesetzt sind.

Das Prinzip der Injektionstechnik mit Wasserglas und organischen oder anorganischen Härtern beruht auf der Gelbildung und langsamen Aushärtung des Gemisches. Das dabei verwendete Wasserglas ist eine wäßrige Lösung von Natriumsilicat mit stöchiometrisch variablen Molverhältnissen an Siliciumdioxid und Natronlauge. Als Härter wird wie z.B. am Objekt Spandau Ethylacetat zur Herstellung eines Hartgels verwendet oder Na-Aluminat, wenn für eine reine Abdichtungsmaßnahme ein Weichgel zweckmäßig ist.

Regelmäßige Analysen der Wasserglaslieferungen für das Objekt Spandau ergaben, daß bereits dieses Ausgangsprodukt in unterschiedlichen Mengen mit Schwermetallen wie z.B. Pb und Cd belastet ist.

Beim Mischungsprozeß von Wasserglas und dem Härter entstehen durch Hydrolyse primär Natronlauge sowie Acetat und Ethylalkohol als Spaltprodukte des Ethylacetats (1,2), die mit der Injektionslösung in den Boden eingebracht werden und damit in das Grundwasser gelangen können. Dadurch wird zuerst eine stark alkalische Reaktion des Grundwassers (3) hervorgerufen mit pH-Werten bis ca. 10-11 im direkten Grundwasserabstrom der Injektion (Abb. 1). Im Verlauf weiterer chemischer Reaktionen sollte sich der pH-Wert nach einigen Wochen wieder normalisieren.

Wasserglas Ethylacetat Wasser Kieselgel Acetat Natrium

$$Na_2O.nSiO_2 + 2\ CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow (SiO_2)_n + 2\ CH_3COO^- + 2\ Na^+ + 2\ C_2H_5OH \quad (1)$$

Ethanol

Natriumacetat Wasser Essigsäure Natronlauge

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^- \quad (2)$$

$K_{NaOH} \gg K_{AC}$ alkalische Reaktion (3)

K - Dissoziationskonstante

Die Spaltprodukte des Ethylacetats werden als hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff nachgewiesen, der in den Grundwässern bis zu einigen 1.000 mg/l betrug. Damit einher geht ein hoher Sauerstoffverbrauch zum Abbau der organischen Substanz, der nach Aufbrauch des natürlichen Sauerstoffgehaltes des Grundwassers durch die Reduktion sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Nitrate und Sulfate gedeckt wird (Abb. 1).

Diese Vorgänge führen zur Ausbildung eines stark reduzierenden Milieus mit niedrigen Redoxpotentialen und Hydrogensulfidbildung, das vorläufig die Elimination von eventuell ins Grundwasser eingebrachten Schwermetallen durch Fällung als Sulfide begünstigt (Abb. 1).

Der Konzentrations : Zeit-Verlauf des Redoxpotentials des Grundwassers des injektionsnahen Brunnen 6a-c (Abb. 2) verdeutlicht den starken Einfluß des Injektionsgutes auf das Grundwasser.

Der Brunnen liegt etwa 10 m stromab der Injektion, so daß die ersten Auswirkungen schon nach relativ kurzer Zeit beobachtet werden konnten. Der stärkste Einfluß tritt abhängig vom Injektionsfortschritt im oberen Grundwasserhorizont (6a) ca. 1/2 Jahr nach Injektionsbeginn, in den tieferen Horizonten knapp ein Jahr nach Injektionsbeginn auf. Danach normalisierten sich die Werte langsam wieder, haben aber nach über einem Jahr ihren Ausgangswert noch nicht erreicht.

Zeitlich ähnlich verhält es sich mit der Abnahme der Sauerstoff- und Sulfatgehalte, sowie dem Anstieg der Gehalte an Kieselsäure und organischer Substanz.

Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen eines vergleichbaren Münchner Projektes, wo eine Normalisierung z.B. des Sauerstoffgehaltes und der spez. elektr. Leitfähigkeit des Grundwassers im Nahbereich der Injektion teilweise erst nach 2 Jahren eintrat.

Das Ziel der weiteren Arbeit ist es, Angaben über die Ausbreitung und Verdünnung des beeinflußten Grundwassers zu machen und die Reinigungswirkung des Bodenkörpers zu beurteilen, insbesondere ob und in welchem Ausmaß Verunreinigungen wie Schwermetalle festgelegt werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die bei chemischen Bodenverfestigungsmaßnahmen auftretenden chemischen, geochemischen und mikrobiologischen Haupt- und Folgereaktionen sollen dazu beitragen, bei einer künftigen Anwendung dieser Techniken die Grundwasserbeeinträchtigung von vornherein zu minimieren.

Zusammenfassung

Der Senat der Stadt Berlin und das BMFT veranlaßten die Vergabe dieses Forschungsprojektes zur Klärung des räumlichen und zeitlichen Ausmaßes der Grundwasserbeeinflussung durch Silicatgelinjektionen. Anlaß dazu boten die beträchtlichen Mengen an chemischen Lösungen auf Silicatgelbasis (derzeitig 2-4 x 10^4 t/a in der Bundesrepublik Deutschland einschließlich Berlin (West)), die bei der chemischen Baugrundverfestigung direkt in den Boden- und Grundwasserbereich eingebracht werden.

Als Untersuchungsobjekt bot sich die Injektion am U-Bahn-Baulos H 110 in der Spandauer Altstadt in einem Volumen von ca. 5.000 m^3 eingebrachter Injektionslösung an.

Das verwendete Injektionsgut setzt sich aus Wasserglas (Siliciumdioxid und Natronlauge in stöchiometrisch variablen Molverhältnissen), das bereits in unterschiedlichen Mengen durch Pb und Cd verunreinigt ist, und Ethylacetat als Härter zusammen.

Beim Mischungsprozeß der beiden Komponenten entstehen Spaltprodukte, die mit der Injektionslösung in den Boden und das Grundwasser gelangen und hier sowohl eine zeitweise Erhöhung der pH-Werte (bis pH 11) wie auch der Gehalte an organischer Substanz (bis x · 1.000 mg C_{org}/l) hervorrufen. Zum Abbau der organischen Substanz wird in der Folge verstärkt freier und schließlich chemisch gebundener Sauerstoff benötigt. In diesem zunehmend reduzie-

renden Grundwasser-Milieu kommt es zur vorübergehenden Bildung von schwermetallbindendem Schwefelwasserstoff.

Die bisherigen Ergebnisse, die sich auf etwa 1 1/2-jährige Beobachtungen stützen, deuten darauf hin, daß der Einfluß der Injektion auf das Grundwasser im Nahbereich der Injektion (~ 10 m stromab) über diesen Zeitraum anhält.

* Herrn Prof. Dr. Müller-Kirchenbauer und seinen Mitarbeitern, den Herren Borchert, Friedrich und Geisler sowie Herrn Dr. Donel ist für die verständnisvolle Zusammenarbeit verbindlich zu danken.

Literatur

1. Gartung, Hanke und Bauernfeind: Erfahrungen mit Bodenverfestigungen auf Silikatgelbasis im Mittel- bis Grobsand. Deutsche Gesellschaft für Erd- und Grundbau e.V., Essen 1977, Vorträge der Baugrundtagung 1976 in Nürnberg (Sonderdruck)

2. Haffen, M.: Unterirdische Bauwerke in kohäsionsarmen, körnigen Böden. Bergbauwissenschaften 17 (1970) Nr. 8, 290 ff

3. Henkel KGaA: Natron-Wasserglas Kali-Wasserglas. Henkel KGaA Düsseldorf Abteilung Wasserglas, 1978

4. Jähde, H.: Baugrundverbesserung im Talsperrenbau. Wasserwirtschaft-Wassertechnik 2 (1952) Heft 2, 55 ff

5. Kutzner, Ch.: Über die mechanischen Eigenschaften der mit Silikatgelen injizierten Erdstoffe. Die Bautechnik (Sonderdruck) 45 (1968)

6. Kutzner, Ch.: Baugrundverfestigung durch Injektionen. Straßen- und Tiefbau 7 (1969) 644 ff

7. Poremba: Stand der Injektionstechnik bei der Herstellung chemischer Bodenverfestigungen. Deutsche Gesellschaft für Erd- und Grundbau e.V., Essen 1977, Vorträge der Baugrundtagung 1976 in Nürnberg (Sonderdruck)

8. Richard, Ch., und Solberg, P.: Baugrundverfestigung mit Natriumwasserglasgelen. Tiefbau, Ingenieurbau, Straßenbau 9 (1975) 594 ff

9. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 15 Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1964

10. Winnacker, K. u. Küchler, L. (Hrsg.): Chemische Technologie Bd. 2 Carl Hauser Verlag, München 1959

11. Wöhlbier, H. u. Baston, K.: Überblick über die im Bergbau befindlichen Injektionsverfahren. Bergbauwissenschaften 11 (1964) Nr. 9/10, 197 ff

Abb. 1: Mögliche Auswirkungen einer Wasserglas/Ethylacetat-Injektion auf den Grundwasser-Sediment-Bereich

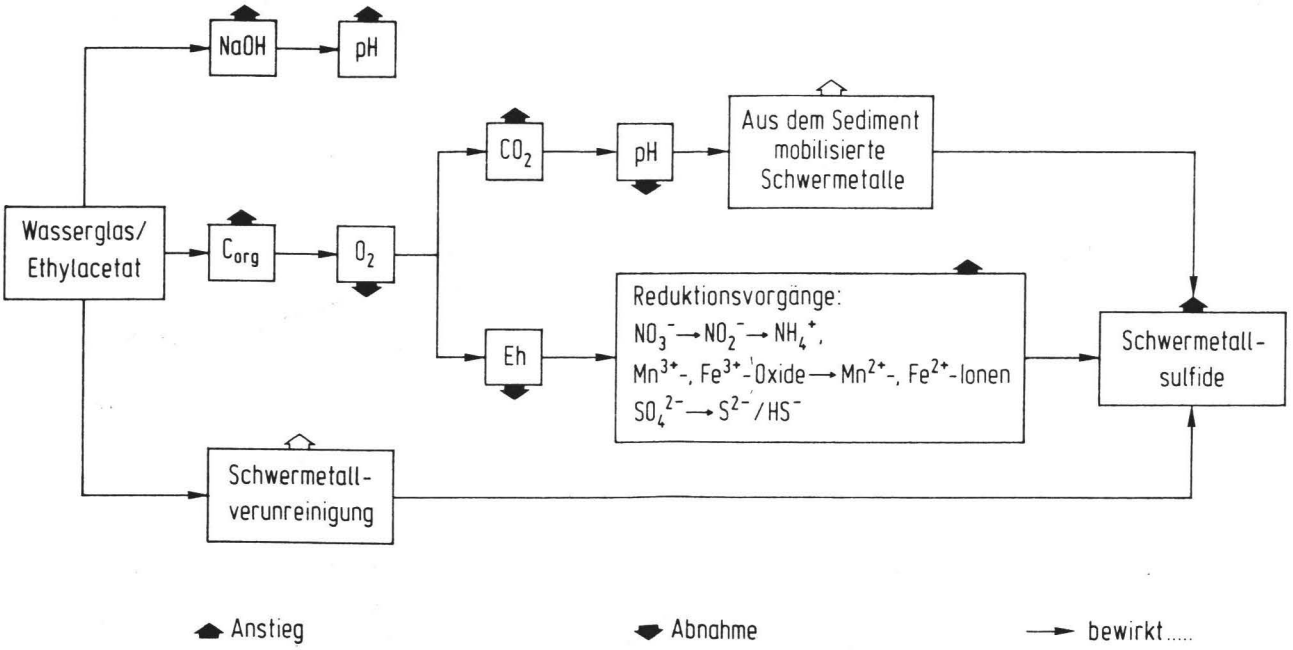


Abb. 2: Veränderung der Redoxpotentiale von Grundwasser als Folge einer Wasserglas HK 30 / Ethylacetat - Injektion am Beispiel des Brunnen 6 in Berlin - Spandau (Eh bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode)

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Einfluß langfristiger Verrieselung städtischer Abwässer auf den C- und N-Gehalt und die biologische Mineralisierungsaktivität des Bodens

H. Dizer, Z. Filip und G. Milde

Das wachsende öffentliche Interesse an Umweltfragen der letzten Jahre läßt auch der Abwasserbehandlung eine große Bedeutung zukommen. Die Beseitigung des kommunalen und industriellen Abwassers auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen bzw. auf den natürlichen Bodenfilteranlagen dient der Wasserwirtschaft und -technologie seit langem als ein sicheres und ökonomisches Verfahren (Jenkins, 1980; Kramer et al., 1980); dabei sind aber auch die hygienischen Aspekte im Auge zu behalten. Nach einem ca. 90jährigen Betrieb der Berliner Rieselfelder stellt sich die Frage, ob und wieweit sich die Reinigungseffektivität eines Rieselfeldes und seine Belastbarkeit durch langfristige Abwasseraufbringung entwickelt bzw. verändert.

Der Reinigungsprozeß eines beaufschlagten Abwassers basiert erstens auf den physikochemischen Filtereigenschaften des Bodens, zum anderen vorwiegend auf der mikrobiell bedingten Mineralisierung bzw. Immobilisierung der Abwasserinhaltsstoffe. Für den physikochemischen Filtrationseffekt des Bodens ist die Anlagerung der organischen Komplexe ein wichtiger Maßstab. Andererseits geht die aerobe Abbauaktivität der Mikroflora mit der Freisetzung des CO_2 aus organischem Material einher. In diesem Beitrag wurden daher die beiden Parameter berücksichtigt.

Material und Methoden

Von drei Braunerdestandorten, einem unberieselten, einem seit 1962 nicht mehr berieselten und einem über 90 Jahre fortlaufend berieselten, wurden

in vierteljährlichen Abständen 4 mal die Proben entnommen. Sie wurden durch Bohrungen bis zum Grundwasserspiegel aus verschiedenen Tiefen gezogen (s. Tab. 1).

Die Bestimmung von organischem C wurde in Anlehnung an die Walkey-Methode (Allison, 1965) und des gesamten N nach dem Kjeldahl-Verfahren (Bremner, 1965) durchgeführt. Zur Beurteilung der Mineralisierungsaktivität der Bodenmikroflora wurde die CO_2-Abgabe von Bodenproben gemessen (Isermayer, 1952; Novak, 1973), wobei die folgenden Variationen angewandt wurden.

B: basale bzw. aktuelle Atmung (CO_2-Abgabe unter natürlichem bodeneigenen Nährstoffangebot)

NB: potentielle Atmung unter Zusatz eines Nährstoffgemisches von Glukose und NH_4^+-N mit einem C:N-Verhältnis = 10.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Zusammenstellung des Gehalts an organisch gebundenem C und gesamten N im Mittel von 4 Untersuchungen von allen Standorten ist in der Tab. 1 dargestellt. Als erstes charakteristisches Merkmal fällt die erhebliche Anreicherung von C und N vor allem in der 30 cm-Bodenschicht des Rieselbodens auf. Die C-Werte lagen hier 2,5 - 3,5 mal, die N-Werte 2,4 - 6,1 mal über denen der unberieselten Böden. Über einen hohen C- und N-Gehalt des Bodens von Berliner Rieselfeldern wurde auch von anderen Autoren berichtet (Baumann und Olbertz, 1953; Krüger, 1961). Hirte (1961) stellte in sogenannten rieselmüden Parzellen eine erheblich höhere organische Anlagerung fest.

Diese Ergebnisse führten zu der Annahme, daß eine vollständige Mineralisation der zugeführten organischen Abwasserinhaltsstoffe nicht stattfindet, sondern ein Teil der Rückstände in die bodeneigene organische Substanz überführt wird, was zur Steigerung der Filtrationseffektivität des Bodens führen kann (Thomas, 1973).

Die Ablagerung der organischen Substanzen in der Oberflächenschicht des Rieselbodens bewirkte eine relativ starke Verarmung der organischen Substanzen in den tieferen Bodenschichten. Dagegen wiesen die Vergleichsböden in der ersten 30 cm Schicht etwa die gleiche Menge an C und N auf. Eine ähnliche Tendenz wurde auch von Popp et al. (1955) beobachtet.

Der seit 1962 nicht mehr berieselte Standort wies im Oberboden eine leicht höhere C- und N-Konzentration auf, als dies bei dem unberieselten Boden der Fall war, lag allerdings weit unter den Werten des heute noch berieselten Bodens. Besonders auffallend war die gleiche Tendenz zwischen berieselten und seit 1962 nicht mehr berieselten Proben bis zu einer Tiefe von 2 m.

Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß ein starker Reinigungsprozeß innerhalb von 20 Jahren nach der Abwasserbeaufschlagung stattfand. Die Anreicherung organischer Stoffe im Oberboden (0-30 cm) wurde dabei durch Mineralisierungsprozesse weitgehend beseitigt. Durch das ständige Auswaschen von organischen Substanzen aus dem Oberboden wurden wahrscheinlich die abgebauten Anlagerungen in tiefere Schichten versetzt, wobei sich das erwähnte Gleichgewicht zwischen beiden Standorten einstellte.

Im Gegensatz zum N- nahm der C-Gehalt im Grundwasserbereich aller Proben geringfügig zu. Im Zusammenhang mit der Keimzahl einiger Bakteriengruppen ließ sich diese Anreicherung zum einen durch das Auswaschen bzw. den direkten Transport von wasserlöslichen organischen Komponenten erklären. Über die abnehmende Filtrationswirkung mit steigenden Abwassergaben wurde von Baumann und Olbertz (1953) ausführlich berichtet. Ein gewisser Teil der organischen Inhaltsstoffe gelangt auch nach Untersuchungen anderer Autoren in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren ins Grundwasser und verteilt sich unterschiedlich in der Strömungsrichtung (Kussmaul, 1971; Bramm, 1976; Baumann und Bramm, 1978; Matthess und Pekdeger, 1980). Aufgrund eines höheren Pegel-Wertes wird das Grundwasser des unberieselten Bodens stets von dem der benachbarten Rieselfelder mehr oder weniger stark beeinflußt. Andererseits befindet sich der seit 1962 unberieselte Standort unter der Strömung des Grundwassers aus den Ost-Berliner Rieselfeldern. Darüber hinaus ist der kapillare Aufstieg des Grundwassers auch als

ein Grund für die organischen Anreicherungen im Grundwasserbereich der Vergleichsböden anzusehen. Ferner ist hier eine Diffusion der Inhaltsstoffe des kontaminierten Grundwassers ins Haftwasser der Bodenpartikel durchaus denkbar.

Zur Beurteilung der biologischen C-Mineralisierung wurde die CO_2-Freisetzung als Maßstab der aeroben Stoffwechselaktivität komplexer Bodenmikroflora herangezogen. Die basalen Atmungswerte spiegeln dabei die momentane Mineralisierungsaktivität der Mikroflora wider, während die potentielle Atmungsaktivität Information über die Grenzen der Abbaukapazität bei einer optimalen C- und N-Versorgung liefert.

Der Abbau organischer Rückstände fand in allen Standorten vorwiegend bis zu einer Bodentiefe von 60 cm statt. Unter 60 cm konnte kein signifikantes Ergebnis mehr ermittelt werden. Daher wurden bei Auswertungen lediglich die Ergebnisse in Betracht gezogen, die in Abb. 1 angeführt sind.

Ein Vergleich der basalen Atmungswerte aller drei Böden zeigt, daß die Abbaureaktionen im Rieselboden eindeutig intensiver verlaufen als in den Bodenproben von Vergleichsstandorten. So wurden z.B. im Rieselboden aus den organischen Rückständen 1,1 - 7,4 mal höhere Mengen an CO_2 freigesetzt als im unberieselten Boden. Auch die Werte der seit 1962 nicht mehr berieselten Proben lagen, von einigen Ausnahmen abgesehen, über denen der unbehandelten Proben. Hirte (1961) fand eine große CO_2-Produktion in Bodenproben von berieselten Parzellen, die eine Rieselmüdigkeit aufwiesen.

Der Zusatz von Glukose und NH_4^+-N hat die CO_2-Abgabe im berieselten Standort stark erhöht und damit ein sehr hohes Abbaupotential der Mikroflora angezeigt. Im Vergleich zur basalen CO_2-Abgabe lagen die potentiellen Werte der seit 1962 nicht mehr berieselten Proben etwas niedriger.

Im Zusammenhang mit der hohen Konzentration organischer Stoffe und der ebenfalls hohen Keimzahl einiger Mikroorganismengruppen (hierüber wird an einer anderen Stelle berichtet werden) wurde in der Oberflächenschicht (0 - 5 cm) der im November entnommenen Rieselfeldbodenproben eine außerordentlich starke basale und potentielle C-Mineralisierung nachgewiesen.

Wahrscheinlich handelte es sich hier um eine lokale Überlastung der Entnahmestelle mit Abwasserschlamm. Derartige Beobachtungen wurden von Doring (1961) als ein Zeichen der Rieselmüdigkeit bewertet. Die CO_2-Produktion der in diesem Monat entnommenen Proben von Vergleichsböden erreichte ebenfalls etwas höhere Werte, was durch den Abbau von im Herbst anfallenden Pflanzenrückständen verursacht werden konnte (Beck, 1968; Campell, 1978).

Eine Abnahme der Abbauaktivitäten in den Märzproben wurden in unberieselten und seit 1962 nicht mehr berieselten Parzellen beobachtet. Alle Werte der CO_2-Abgabe sanken in den Märzproben ausnahmslos auf ihr Minimum ab. Dagegen ging die basale Atmung der berieselten Proben zwar im März zurück, doch wurde ihr Minimum erst im Juni festgestellt, während die potentielle CO_2-Abgabe schon in den Märzproben am geringsten war. Von diesen Ergebnissen ausgehend kann man sagen, daß die Zufuhr organischer Substanzen die sonst üblichen jahresbedingten Schwankungen weitgehend ausglich, zumal die Mikroflora des Bodens über die Wintermonate mit Nährstoffen reichlich versorgt wurde. In den unberieselten Bodenproben stiegen die Werte der CO_2-Bildung im Juni und im September kontinuierlich an, während der seit 1962 unberieselte Boden eine wesentlich stabilere Tendenz zeigte.

Eine aktuelle Abwasseraufbringung führte zu charakteristischen Veränderungen der Atmungsaktivität des Rieselbodens. Nach der ersten Verrieselung der Jahressaison erhöhte sich die basale CO_2-Abgabe nur geringfügig, während die potentielle Atmung einen enormen Anstieg zeigte. Dies führt zu der Vermutung, daß die Abwasserinhaltsstoffe keinen merklichen Einfluß auf die basale Atmungsaktivität der Mikroflora hatten. Die starke Zunahme der potentiellen Atmung wäre dann auf die hohe Mikroorganismenpopulation des Abwassers zurückzuführen, die vor allem in der ersten Schicht des Bodens zurückgehalten wird.

Die weiteren Abwassergaben während der Sommermonate lösten sowohl bei basaler als auch bei potentieller Atmung einen nur mäßigen Anstieg aus. Das bedeutet, daß die Bodenmikroflora einen stabilen Zustand erreichte. Die letzte Abwasserzufuhr bewirkte dagegen in der Oberflächenschicht eine leichte Abnahme der Atmungsaktivität und des Mineralisierungspotentials, während die beiden Werte in tieferen Bodenschichten anstiegen. Die Erklä-

rung dafür ist darin zu sehen, daß die Bodenmikroflora mit zunehmender Wiederholung der Abwasserzufuhr immer etwas längere Zeit benötigte, um sich wieder zu regenerieren.

Zusammenfassung

Durch die langfristige Abwasseraufbringung wurde im Rieselboden eine starke Anlagerung von organischen Rückständen hervorgerufen. Auch wurde die Mineralisierungsaktivität der Bodenmikroflora erhöht. Hierzu trug die Mikrobenpopulation des beaufschlagten Abwassers bei. Die Abbaukapazitäten der Mikroflora konnten jedoch nicht völlig ausgenutzt werden. Der Mangel an leicht verwertbaren C- und N-Komponenten ist als Ursache anzunehmen. Eine Intensivierung der Mineralisierungsprozesse könnte durch eine Zufuhr leicht verwertbarer organischer Stoffe herbeigeführt werden. Etwa 20 Jahre, nachdem die Abwasserverrieselung unterbrochen wurde, ging der C- und N-Gehalt des Bodens auf die Werte der Kontrolle zurück.

---

*) Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie geförderten Projektes durchgeführt.

Danksagung

Die Autoren danken Frau B. Zeunert für ihre sorgfältige technische Assistenz.

Literatur

1. Allison, L.E.: Organic Carbon. In: Black, C.A. (ed.). Methods of Soil Analysis II, Madison (1965) 1374 - 1376

2. Baumann, H. und Olbertz, M.H.: Untersuchungen über die Entwicklungstendenzen und Sorptionsfähigkeiten langjährig genutzter Rieselböden im Berliner Abwasserverwertungsgebiet. Wiss. Z. d. Humbold-Universität zu Berlin 1-2 (1952 - 53) 43 - 61

3. Baumann, H. und Bramm A.: Die Verregnung von kommunalen Abwässern im Abwasserverband Braunschweig. Wasser und Boden 3 (1978) 63 - 67

4. Beck, T.: Mikrobiologie des Bodens. München, Basel, Wien (1968)

5. Bramm, A.: Einflüsse der Abwasserbehandlung auf oberflächennahes Grundwasser. Diss., Kiel (1976)

6. Bremner, J.M.: Total Nitrogen. In: Black, C.A. (ed.) Methods of Soil Analysis (1965) 1374 - 1376

7. Campbell, C.A.: Soil organic carbon nitrogen and fertility. In: Schnitzer, M. und Khan S.W. (ed.). Soil organic Matter. Dev. in Soil Sci. 8 (1978) 207 - 228

8. Doring, H.: Die chemischen Ursachen der Rieselmüdigkeit der Berliner Rieselböden und Möglichkeiten zur Behebung der Ertragsminderung. Deutsche Landw. 7 (1960) 342 - 345

9. Hirte, W.: Vergleichende mikrobiologische Untersuchungen an unterschiedlich rieselmüden Böden der Berliner Rieselfelder. I. Die Mikroorganismentätigkeit. Zbl. Bakt. Abs. II 114 (1961) 367 - 387

10. Isermayer, H.: Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate im Boden. Z.f. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 56 (1952) 26 - 38

11. Jenkins, S.H.: Landbehandlung und -nutzung des Abwassers. Abwassertechnik 5 (1980) 8 - 10

12. Kramer, D., Kruger, W., Schulz, F. und Steinhauer, M.: Schutz der Wasserressourcen von diffusen Eintragungen aus landwirtschaftlichen Nutzflächen unter den Bedingungen der Abwasserbodenbehandlung. Wasserwirtschaft-Wassertechnik 12 (1980) 408 - 409

13. Krüger, K.: Untersuchungen über die Ursachen der Rieselmüdigkeit und Maßnahmen zur Ertragssteigerung auf rieselmüden Boden. Arch. Gartenbau 3 (1955) 396

14. Kussmaul, H.: Grundwasserverschmutzung und Verkeimung von Förderbrunnen durch landwirtschaftliche und häusliche Sickerwässer. Vom Wasser 38 (1971) 129 - 129

15. Matthess, G. und Pekdeger, A.: Chemisch-biologische Umsetzung bei der Grundwasserneubildung. GWF-Wasser-Abwasser 121 (1980) 214 - 220

16. Novak, B.: Ausnutzung biochemischer Teste in der Bodenmikrobiologie. II. Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit organischer Stoffe im Boden. Zbl. Bakt. Abt. II 128 (1973) 316 - 335

17. Popp, L., Bahr, H. und Görnadt, H.I.: Bakteriologische Studien in einem Abwasserversorgungsgebiet. Wasser und Nahrung 5 b (1955) 41 - 48

18. Thomas, R.E.: The Soil as a Physical Filter. In: Kardos, L.T. und Scopper, W.E. (ed.). Recyling Treated Municipal Wastewater und Sludge through Forest and Cropland. The Pennsylvania State University Press (1973) 38 - 45

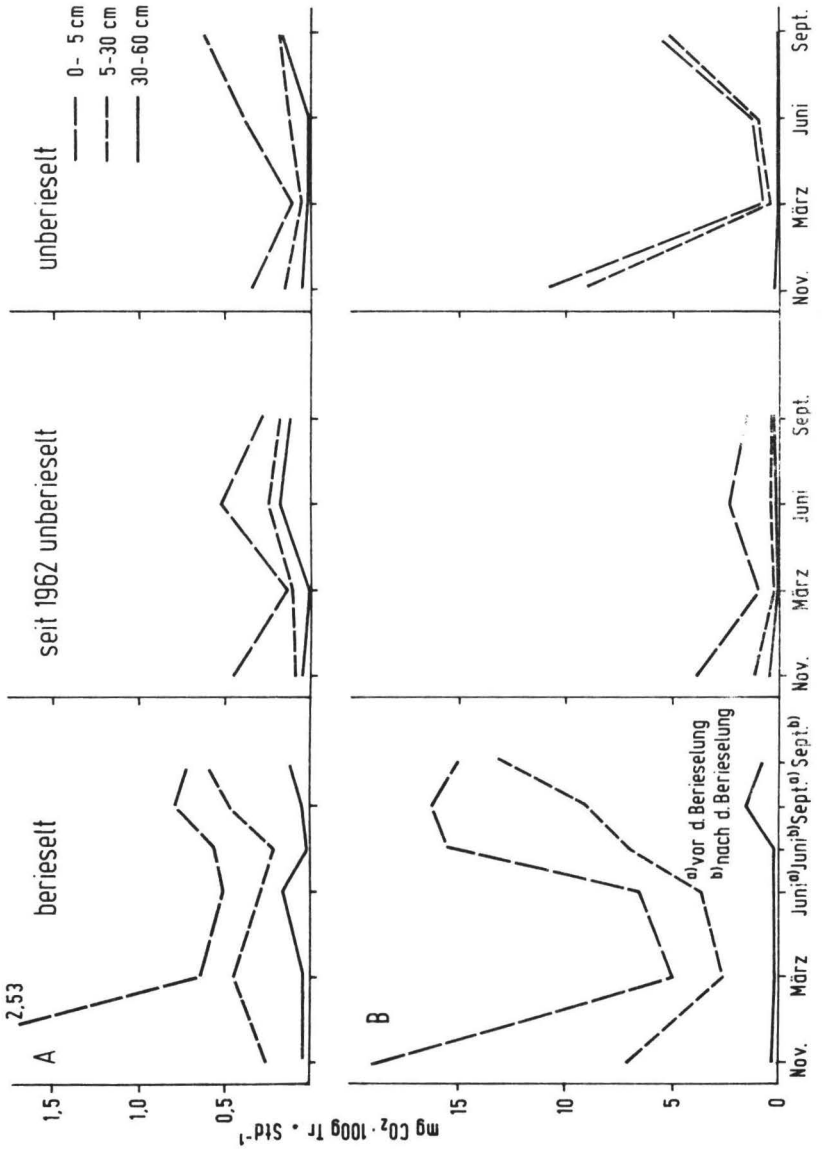


Abb. 1: Die basale (A) und potentielle (B) Atmungsaktivität der Bodenproben von drei Standorten der Berliner Rieselfelde.

Tabelle 1: Der Gehalt an organisch gebundenem Kohlen- und Stickstoff in Bodenproben von drei Standorten auf Berliner Rieselfeldern (Durchschnittswerte von 4 Untersuchungsterminen)

Tiefe (cm)	org. C $mg \cdot g^{-1}$ Tr.			Gesamt N $mg \cdot g^{-1}$ Tr.			C : N			Relative Verhältn. - C -			Relative Verhältn. - N -		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A/B	A/C	B/C	A/B	A/C	B/C
0-5	56,4	20,5	16,1	7,45	1,60	1,22	7,6	12,8	13,2	2,8	3,5	1,3	4,7	6,1	1,3
5-30	33,0	18,8	16,7	3,26	1,40	1,21	10,1	13,4	13,8	1,8	2,0	1,1	2,3	2,7	1,1
30-60	9,8	8,4	4,0	0,36	0,30	0,15	27,2	26,0	26,7	1,2	2,5	2,1	1,2	2,4	2,0
90-120	3,8	4,6	2,0	0,05	0,08	0,03	77,6	56,8	66,7	0,8	1,9	2,3	0,6	1,6	2,7
185-215	3,2	4,7	1,7	0,02	0,04	0,03	128	109,3	47,2	0,7	1,9	2,8	0,6	0,7	1,2
500-525	3,1	2,1	1,6	0,03	0,01	0,02	93,9	190,9	76,2	1,5	1,9	1,3	3,0	1,6	0,5
1000-1025 +)	5,7	++)	1,3	0,05	++)	0,02	109,6	++)	50,0	++)	4,4	++)	++)	2,0	++)
Grundw. +)	3,9	1,6	1,5	0,04	0,02	0,02	90,7	84,2	75,0	3,7	2,6	1,1	2,3	2,1	1,0

A = berieselt

B = seit 1962 nicht mehr berieselt

C = unberieselt

+) Im Mittel von 2 Meßwerten

++) Der Grundwasserspiegel ~ 10 m

Schr.-Reihe Verein WaBoLu 52 (1981)

Zur Bedeutung der Entomologie im Bereich der Hygiene

I. Iglisch

Gehen wir davon aus, daß das menschliche Wesen innerhalb des Tierreiches - geistig wie physisch - einen Mittelpunkt bildet, um den sich die einseitig spezialisierten tierischen Formen gruppieren, so ist, ohne daß von der üblichen zoologischen Systematik abgewichen werden muß, die Zwölfheit des Tiersystems kreisförmig vorstellbar (Julius, 1970). Mit einer derartigen Darstellung (Abb. 1) wird es möglich, viel deutlicher als mit einer der üblichen Stammbaumabbildungen auf Kräfte hinzuweisen, die aus dem Tierhaften schädigend bzw. krankmachend auf den Menschen einwirken (Iglisch, 1974). So wird deutlich, daß Arthropoden oder Gliederfüßler (Krebse, Tausendfüßler, Insekten, Spinnen sowie Milben) und unter diesen insbesondere die Insekten eine ganz bestimmte Rolle im Bereich der Hygiene übernehmen, indem überwiegend aus dieser Tiergruppe Überträger (Vektoren) von Krankheitserregern hervorgehen (Martini, 1955).

Es ist nicht uninteressant, daß es gerade die sich im Kreis gegenüberstehenden Tiergruppen sind, die auf diese Art miteinander in Beziehung treten. Bei den Insekten begegnet man im Kreissystem erstmalig einer Tiergruppe, die mit ihren Formen aktiv alle drei Lebensbereiche, das Wasser, den Boden und die Luft besiedeln. Damit stellen die Insekten, wie keine andere Formengruppe, ein Bindeglied zwischen solchen Tiergruppen dar, die sich vom Lebensmilieu her nur wenig berühren. Die Protozoen (Einzeller) sind ihren Lebensäußerungen nach stark dem wässerigen Medium angepaßt, während die Säugetiere, bis auf Ausnahmen, insbesondere das Leben auf dem Land in idealer Weise gemeistert haben. Vor allem sind es nun die Insekten, die es einzelligen Lebewesen oder ihnen ähnliche "Mikrostrukturen" wie Viren ermöglichen, sich Flüssigkeitssysteme innerhalb von höheren Land-

tieren als Lebensmilieu zu erschließen, indem sie die Funktion des Übertragens ausüben. Das Bestreben der adulten Form vieler Insekten, sich von dem sie umgebenden Milieu zu distanzieren, ihre dadurch gewonnene erhöhte Beweglichkeit und ihre perfekte mechanische Ausrüstung, wie mit scharf geformten, präzise arbeitenden Mundwerkzeugen oder Stech- und Saugapparaturen, befähigen sie zu solchen Leistungen. So begegnen sich Organismen von gegensätzlicher Art, die einen, die ein mehr passives Verhalten zeigen (Protozoen) und solche, die sich aktiv fortbewegen, wie die Insekten. Letztere sind es, die Ersteren das Eindringen in den menschlichen Organismus ermöglichen, d.h. in einen Lebensbereich, der sich auf einem höheren Niveau befindet, als die drei zuvor genannten Bereiche: "Wasser, Boden und Luft". Mit dieser Betrachtung wird deutlich, wie weit die Entomologie u.a. auch in Gebiete der Medizin eindringt (Martini, 1941).

Kein anderes Lebewesen zeigt den Wandel der Gestalt im Vorgang der Metamorphose, der gleichzeitig verbunden sein kann mit einem Wechsel der Lebensbereiche, so deutlich wie die Insekten. Ist auch der Formenwandel zumeist gekoppelt mit dem Wechsel zwischen zwei Lebensbereichen, wie bei der Libelle zwischen dem Wasser (Larvenstadien) und der Luft (Imaginalstadium) oder bei dem Käfer zwischen dem Boden (Larvenstadien) und der Luft (Imaginalstadium), so findet sich z.B. bei gewissen Zuckmückenarten (Diptera: Chironomidae) der Wechsel von der Bodenschlammform (Larvenstadien) in Gewässern über die frei im Wasser bewegliche Puppe bis zur flugfähigen Luftform (Imaginalstadium) über drei Lebensbereiche. Jede dieser morphologischen Erscheinungsformen, die wurmähnliche Larve, die mehr gedrungene, kugelförmige und schwimmfähige Puppe sowie die flugfähige Imago, übernimmt im Stoffwechselhaushalt der Natur eine ihr eigene Aufgabe.

Wurden bestimmte Insekten als Überträger von Krankheitserregern bezeichnet, so ist diese Feststellung sehr allgemein gehalten; denn sowenig die wurmähnliche Fliegenlarve mit der adulten, flugfähigen Imago morphologisch etwas gemeinsam hat, ebensowenig müssen beide morphologischen Formen einer Art die gleiche hygienische Bedeutung haben. Eine z.B. pathogene Keime übertragende Fliegen-Imago (z.B. Musca domestica, Fannia canicularis) kann die Gesundheit des Menschen beeinträchtigen aber ihre Larven, die daran beteiligt sind, im Zerfall befindliche organische Stoffe (z.B. Vogelkot)

für Pflanzen wieder als Nahrung (Humus!) aufzubereiten, bilden ein unentbehrliches Glied im Stoffwechselhaushalt der Natur. Solche Fliegenlarven (nicht aber parasitärlebende!) dienen ihrer Funktion nach der menschlichen Gesundheit, wenn auch indirekt über die Umwelt. Schaden und Nutzen können bei Insekten unmittelbar beieinander liegen, teilweise sogar innerhalb einer Art, indem ihre morphologischen Erscheinungsformen eine absolut konträre hygienische Bedeutung haben.

Der Schädlingsbekämpfung allgemein, aber auch der auf dem Gebiet des Gesundheitswesens, erwächst hieraus ein Konflikt, der darauf zurückzuführen ist, daß dem Phänomen des Wandels der Formen und ihren verschiedenen Funktionen im Ökosystem gewöhnlich keine Beachtung geschenkt wird; denn die heute üblichen Bekämpfungsverfahren basieren lediglich auf dem zwar logischen aber doch zu einseitigen Zusammenhang von Schadinsekt und Wirkstoff. Mit dem "Schadinsekt" im Bereich der Hygiene sind gewöhnlich Jugendstadien - nicht Larven! - und das Imaginalstadium gemeint.

Im Sinne des Umweltschutzes wird es aber immer wichtiger hier zu differenzieren, bzw. die Bedeutung von Entwicklungsstadien einer Insektenart, die diese im Stoffhaushalt der Natur haben, zu erkennen, und die Bekämpfung der für den Menschen schädlichen morphologischen Form unter dem Aspekt der geringsten Schädigung für das Ökosystem abzustimmen. In der Abb.2 wurde eine Andeutung dessen gegeben, was hier zu beachten ist:

"Die vollendete Verwandlung (Holometabolie), gekoppelt mit dem Milieuwechsel, hat eine Veränderung der hygienischen Bedeutung bei am Menschen temporär, ektoparasitisch sowie im Wohnbereich lebenden Insekten zur Folge".

Zu den holometabolen Insekten zählen u.a. Stechmücken, Fliegen und Bremsen sowie Flöhe. Für soziale Insekten, wie Ameisen und Wespen liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, da hier das Imaginalstadium in die Geschlechtsformen und Arbeiterinnen differenziert ist und für gewöhnlich nur letztere von hygienischer Bedeutung sind.

Bei Insekten mit unvollendeter Verwandlung (Heterometabolie), wie Schaben, die über den Kontakt mit Lebensmitteln die Gesundheit des Menschen beein-

trächtigen können, Wanzen und Läuse sind außer den Imagines auch alle Jugendstadien von annähernd gleicher gesundheitlicher Bedeutung.

In den nördlichen, gemäßigten Breiten Europas sind die akuten Gefahren gebannt, die noch in jüngster Vergangenheit von Insekten ausgingen, die Erreger auch von seuchenartig verlaufenden Krankheiten auf den Menschen übertrugen. Noch heute haben wir in sub- und tropischen Regionen der Erde Insekten, die u.a. den Erreger der Malaria, den des Gelbfiebers, den der Schlafkrankheit verbreiten. Es darf aber nicht übersehen werden, daß, wenn auch solche klassischen Infektionskrankheiten in Europa einen Wandel erfahren haben (Gsell, 1976), die Insekten-Vektoren der entsprechenden Erreger heimisch geblieben und nicht, wie häufig angenommen wird, ausgerottet worden sind (Iglisch, 1978a)! Dennoch liegt ohne Zweifel im Bereich der Hygiene der Schwerpunkt entomologischer Forschung nicht mehr unbedingt in der Ermittlung des Überträgergliedes einer Infektkette, den "Insekten-Vektoren", ihrer Morphologie und Biologie; denn die Gefahren, die heute durch Insekten hervorgerufen werden, sind von anderer Art und nicht leicht zu durchschauen oder zu begreifen.

Im Vordergrund des Bewußtseins steht heute der gesundheitsschädigende Aspekt von Insekten. Die Hervorhebung desselben, nicht selten in kompromißloser Weise von ökonomischer Seite her unterstützt, hat mit dazu geführt, daß in weiten Kreisen der Allgemeinheit die Meinung vorherrscht, Insekten hätten nur diese eine Funktion. Wenn nicht künftig entschieden gegen diese Einseitigkeit im Erkennen der Aufgaben oder in der Deutung des Sinnes von Insekten in der Natur vorgegangen wird, so laufen wir Gefahr, endgültig ein wichtiges Glied in der Funktionskette des Naturhaushaltes zu verlieren; die Möglichkeiten hierzu, in Form von Mitteln und Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, stehen zur Verfügung. So stellen nicht die Insekten direkt eine Gefahr dar, sondern dieselbe liegt für uns in der Verkennung oder auch Mißachtung der Vielfalt ihrer Funktionen.

Für eine Erweiterung der Bewertungsmaßstäbe von Insekten genügt es aber nicht, sich in einer bloßen Besinnung auf ihre vielfältigen Aufgaben zu verlieren, sondern hier ist ein Durchdringen ihrer Lebensbereiche notwendig, um Ansatzpunkte dafür zu finden, wie das, was schädigend von ihnen

ausgeht, bekämpft werden kann, ohne damit ihre anderen Funktionen zu beeinträchtigen. Heute mangelt es weniger an der Einsicht, als am Mut, derartige Wege bis in die Praxis hinein zu entwickeln und dann auch zu beschreiten (Iglisch, 1973). Hier ist die Möglichkeit gegeben, aus dem herauszukommen, was in der Schädlingsbekämpfung unter dem Begriff "Teufelskreis" bekannt ist: "In dem Bestreben zur Sicherung der Gesundheit - auf dem Sektor der Landwirtschaft zur Sicherung der Ernährung - Schädlinge mit chemischen Mitteln zu bekämpfen, treten 1. Resistenzerscheinungen bei Insekten auf und 2. werden Lebewesen vernichtet, die einer Übervermehrung der Schädlinge entgegenarbeiten. Als Folge setzt eine stetige Stärkung von Schädlingen unter Zunahme von Schäden ein (Iglisch, 1975)".

Die Voraussetzungen, die es ermöglichen, solche Wege einzuschlagen, die eine Befreiung vom oben genannten Zwang des Handelns bieten, sind insbesondere in solchen Ländern, wie auch in Mittel- und Nordeuropa günstig, in denen die "Geißel der Seuchen" an Schrecken verloren hat. Die dadurch freigewordenen und heute zur Verfügung stehenden Kräfte dürfen sich aber nicht in der alleinigen Entwicklung von immer neuen Bekämpfungsverfahren auf der Basis meist chemischer Wirkstoffe erschöpfen, obgleich zu betonen ist, daß die Insektizide entscheidend mit zum Freiwerden dieses Kräftepotentials beigetragen haben! Nur ein sich Verlieren im "allopathischen Zweig" der Schädlingsbekämpfung, würde ein Zunichtemachen dessen bedeuten, was aus dieser Richtung heraus an Positivem geleistet worden ist.

Es kann als Auftrag an die seuchenfreien Regionen der Erde aufgefaßt werden, nunmehr ihre freien Kräfte dafür einzusetzen, Insekten in ihrer umfassenden Bedeutung, die sie im Stoffwechselhaushalt der Natur haben, darzustellen. Dies hätte für die Schädlingsbekämpfung zur Folge, daß künftig der Ökologie vor der Ökonomie die Priorität zu geben ist (Iglisch, 1978 und 1980), was wiederum eine Herausführung der anwendungsbezogenen Entomologie aus ihrer derzeitigen Gegensätzlichkeit zur Umweltschutzbewegung führen würde. Die Entomologie im Bereich der Hygiene hat hier ihre große Aufgabe.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer kreisförmigen Darstellung der Zwölfheit tierischer Formen wird auf den Erreger-Überträger-Empfängerbereich von Infektionskrankheiten im Tierreich einschließlich des Menschen hingewiesen. Hieraus geht eindeutig hervor, daß insbesondere aus der Gruppe der Gliedertiere (Arthropoden) die Insekten eine dominierende Rolle als Überträger von Krankheiten übernehmen.

Im Zusammenhang mit dem Gestaltenwandel bei Insekten und dem damit verbundenen Milieuwechsel ihrer Entwicklungsstadien wird dargelegt, daß Schaden und Nutzen innerhalb einer Insektenart deshalb dicht beieinander liegen können, weil ihre morphologischen Erscheinungsformen eine absolut konträre hygienische Bedeutung haben; denn Larvenstadien auch von krankheitsübertragenden Imagines können im Stoffwechselhaushalt der Natur wichtige Funktionen ausüben.

Die Gefahr, die heute in seuchenfreien Gebieten der Erde von Insekten ausgeht, liegt in der Verkennung oder Mißachtung der Vielfalt ihrer Funktionen. Es ist Aufgabe entomologischer Forschung, die Einseitigkeit der Bewertung von Insekten nach Schädlich- oder Nützlichkeit zu überwinden. Hier hat auch die Entomologie im Bereich der Hygiene ihre Aufgabe.

Summary

A circular representation of the twelve different forms of animal life is used to draw the reader's attention to the range of agent, vector, and victim of infectious diseases within the animal kingdom including man. This clearly reveals that particularly insects from the group of arthropods are playing a dominant role as vectors of pathogens.

In connection with the metamorphosis of insects and the change of the habitat of their stages of development it is explained that within one and the same insect species, damage and benefit may be close to one another

because their morphological types are of absolutely contrary hygienic importance: larval stages of diseasetransmitting imagines may perform important functions within the metabolic economy of nature.

The present risk originating from insects in regions of the world that are free from epidemic diseases is due to a misinterpretation or neglecting of the variety of their functions. It is the objective of entomological research to overcome the partial character of assessing insects by the criteria of damage or benefit produced by them. The tasks of entomology within hygiene should be tackled in this field.

Literatur

1. Gsell, O.: Die Entwicklung der Weltseuchenanlage seit 1945 und die heutige epidemiologische Situation in Mitteleuropa. Zbl. Bak. Hyg. I, Abt. Orig. B 163 (1976) 1 - 33

2. Iglisch, I.: Umweltschutz und Schädlingsbekämpfung. Gegensatz oder Einheit? Natur und Landschaft 48 (1973) 49 - 53

3. Iglisch, I.: Mücken und Fliegen (Diptera) im engsten Lebensbereich des Menschen (Zur Bekämpfung der in Massen auftretenden Zweiflügler unter besonderer Berücksichtigung von Hygienemaßnahmen) Bundesgesundheitsblatt 17 (1974) 17 - 21 und 33 - 36

4. Iglisch, I.: Schädlingsbekämpfung in der heutigen Zeit. Lebendige Erde 75 (1975) 65 - 70

5. Iglisch, I.: Zur hygienischen Bedeutung der Stechmücken in der Bundesrepublik Deutschland (1978a) 22 - 27
   In: Probleme der Insekten- und Zeckenbekämpfung (ökologische, medizinische und rechtliche Aspekte, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin und Bielefeld

6. Iglisch, I.: Ökologie als Basis der Insektenbekämpfung (1978b) 148 bis 155. In: Probleme der Insekten- und Zeckenbekämpfung (ökologische, medizinische und rechtliche Aspekte) Erich-Schmidt-Verlag, Berlin und Bielefeld

7. Iglisch, I.: Landschaftshygienische Probleme bei Massenentfaltungen von tierischen Schädlingen (Ökologie, Landschaftshygiene, naturgemäße Bekämpfungsmaßnahmen) Natur und Landschaft 55 (1980) 286 - 290

8. Julius, F.H.: Das Tier zwischen Mensch und Kosmos. Verlag Freies Geistesleben (1970) 1 - 324

9. Martini, E.: Lehrbuch der Medizinischen Entomologie, Verlag G.Fischer, Jena (1941) 1 - 585

10. Martini, E.: Wege der Seuchen, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1955) 1 - 203

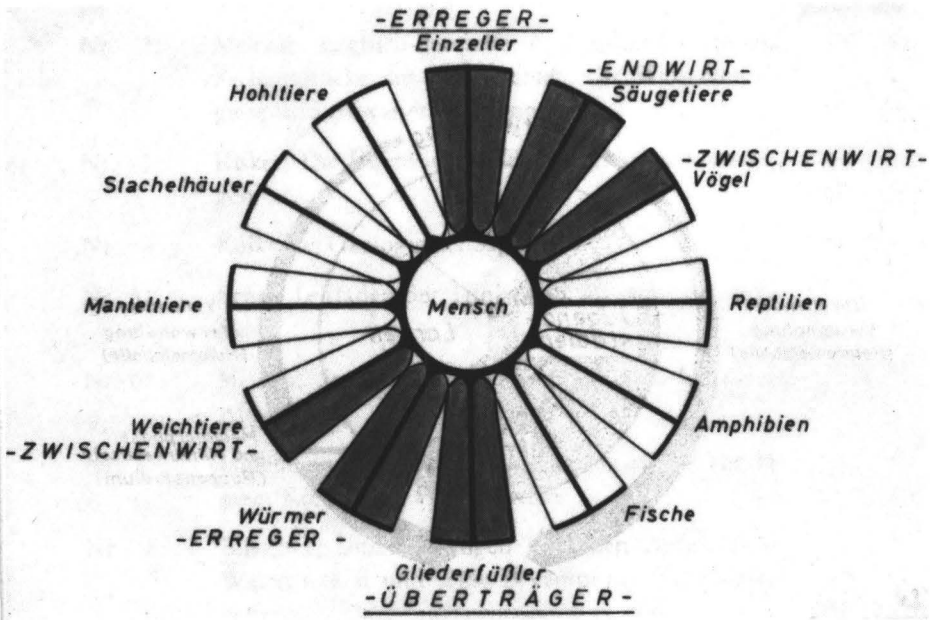
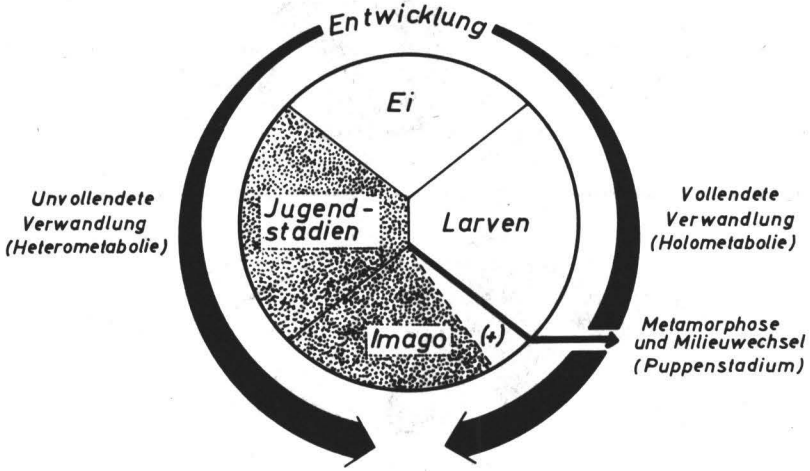


Abb. 1 : Zum Erreger-Überträger-Empfängerbereich von Infektionskrankheiten im Tierreich (ohne Berücksichtigung der Fische, Amphibien und Reptilien) einschließlich des Menschen(Zeichnungsentwurf I.Iglisch,Ausführung P.Hollerbach)



Entwicklungsstadien ohne hygienische Bedeutung

Entwicklungsstadien von hygienischer Bedeutung

(+) Geschlechtstiere sozialer Insekten

Abb. 2 : Zur unterschiedlichen hygienischen Bedeutung von Entwicklungsstadien bei Insekten mit vollendeter und unvollendeter Verwandlung im Siedlungsbereich (Zeichnungsentwurf I. Iglisch, Ausführung P. Hollerbach)

Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. in Berlin Dahlem

Nr. 1*:	Stooff; Chemische und physikalisch-chemische Fragen der Wasserversorgung	
Nr. 2:	Meinck; Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	DM 7,—
Nr. 3:	Kisker; Die Überwachung der Grundstückskläranlagen	DM —,50
Nr. 4:	Kolkwitz; Ökologie der Saprobien	DM 5,—
Nr. 5*:	Beger; Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie	
Nr. 6*:	Meinck, Stooff, Weldert, Kohlschütter; Industrie-Abwässer	
Nr. 7*:	Lüdemann; Die Giftwirkung des Mangans auf Fische, Krebse und Fischnährtiere	
Nr. 8:	Büsscher; Untersuchungen über den Aufwuchs in Wasserbecken und seine Bekämpfung mit Kupfersulfat	DM 2,60
Nr. 9:	Meinck/Thomaschk; Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm	DM 4,40
Nr. 10:	Beyreis/Heller/Bursche; Beiträge zur Außenlufthygiene	DM 9,60
Nr. 11:	Steinkohlenflugasche	DM 15,—
Nr. 12*:	Bethge, Löbner, Nehls, Kettner, Lahmann; Außenlufthygiene. 1. Folge	
Nr. 13*:	Bethge, Büsscher, Zinkernagel, Löbner; Außenlufthygiene. 2. Folge	
Nr. 14a*:	Kruse; Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa	

Nr. 14b:	Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa	DM 8,60
Nr. 15:	Löbner; Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands	DM 2,—
Nr. 16:	Naumann/Heller; Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen	DM 2,50
Nr. 17:	Aurand/Delius/Schmier; Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren)	DM 4,—
Nr. 18*:	Naumann; 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	
Nr. 19:	Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	DM 17,60
Nr. 20:	Sattelmacher; Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser	DM 4,80
Nr. 21:	Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden-und Lufthygiene 1963 in Berlin	DM 4,80
Nr. 22:	Langer/Kettner; Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln	DM 5,10
Nr. 23:	Lahmann; Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika	DM 5,60
Nr. 24*:	Mauch; Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen im Mitteleuropäischen Gebieten	
Nr. 25:	Lahmann/Morgenstern/Grupinski; Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen	DM 6,80
Nr. 26:	Kempf/Lüdemann/Pflaum; Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren	DM 8,50
Nr. 27:	Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene	DM 10,80

Nr. 28:	Lahmann; Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr	DM 13,40
Nr. 29:	Heller/Kettner; Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen	DM 11,60
Nr. 30:	Meteorologie und Lufthygiene	DM 19,80
Nr. 31*:	Die Desinfektion von Trinkwasser	
Nr. 32:	Rattenbiologie und Rattenbekämpfung	DM 29,40
Nr. 33:	Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene	DM 30,80
Nr. 34:	Gewässer und Pestizide 1. Fachgespräch	DM 15,20
Nr. 35:	Kettner; Geruchsbelästigende Stoffe	DM 15,—
Nr. 36:	Durchlässigkeit von Lockersedimenten — Methodik und Kritik	DM 9,20
Nr. 37:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel 2. Fachgespräch	DM 27,40
Nr. 38:	Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst	DM 34,60
Nr. 39:	Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion — MIK-Werte und Schutzzonen 1972	DM 4,60
Nr. 40:	Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen	DM 21,50
Nr. 41:	Lufthygiene 1974	DM 26,—
Nr. 42:	Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland	DM 70,—
Nr. 43:	Schwimmbadhygiene	
Nr. 44:	Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz	DM 18,—
Nr. 45:	Siedlungshygiene und Stadtplanung	DM 31,—
Nr. 46:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel 3. Fachgespräch	DM 32,—
Nr. 47:	Dulson; Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft	DM 28,—

Nr. 48:	Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate	DM 35,50
Nr. 49:	Lahmann, Prescher; Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen	DM 33,50
Nr. 50:	Oetting; Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergmaterialien und einer Hochofenschlacke	DM 43,20
Nr. 51:	Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV ..... 4. Fachgespräch	DM 33,50

Mit * gekennzeichnete Nummern sind vergriffen

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart

Autorenregister

Abraham, H.J.
Arndt, J.
Aurand, K.
Bake, D.
Barowsky, M.
Bartocha, W.
Darimont, T.
Dizer, M.
Englert, N.
Fett, W.
Filip, Z.
Friesel, P.
Gans, I.
Iglisch, I.
Irmer, H.
Jander, K.
Janicke, W.
Kempf, Th.
Kiper, M.
Klein, G.
Krause, Ch.
Kunowski, J. von
Kußmaul, H.
Lahmann, E.
Laskus, L.
Menk, G.
Meyer, E.
Milde, G.
Mühlhausen, D.
Nagel, R.
Neumayr, V.
Nieding, G. von
Niemitz, W.
Oetting, R.
Prescher, K.-E.
Pribyl, J.
Rühle, H.
Schöndube, M.
Schumann, H.
Seidel, K.
Seifert, B.
Sonneborn, M.
Thron, H.L.
Ullrich, D.
Walter, R.