

# Gewässerschutz

- Abwassergrenzwerte
- Bioteste
- Maßnahmen

Herausgegeben von  
R. Kühn und R. Leschber



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1984

Schriftenreihe des Vereins für  
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

---

57

Herausgegeben von **R. Leschber** und **G. von Nieding**

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten  
© Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,  
Berlin-Dahlem  
Printed in Germany  
ISBN 3-437-30462-3

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

## Gewässerschutz

- Abwassergrenzwerte
- Bioteste
- Maßnahmen

Herausgegeben  
von R. Kühn und R. Leschber



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1984



# Vorwort

Dieser Berichtsband ist der erste einer Reihe, in der über Kolloquien des Instituts für Wasser-, Boden und Lufthygiene berichtet wird, die kurz vor Jahresende 1983 über die Forschungsarbeiten der einzelnen Abteilungen der WaBoLu veranstaltet wurden.

Ein Veranlassungsgrund für diese Kolloquien war auch der bevorstehende Wechsel der Institutsleitung von Professor Dr. med. Karl Aurand zu Professor Dr. med. Giselher von Nieding.

Die Kolloquien und damit auch die Berichtsbände legen Zeugnis über die in den letzten Jahren geleistete Forschungsarbeit ab und machen mit neuen Arbeitsergebnissen auf den Gebieten der Umwelthygiene, die von der WaBoLu bearbeitet werden, bekannt.

Der erste Band, der nun vorliegt, umspannt Arbeiten aus den Bereichen Abwasser und Gewässerschutz, wobei das Spektrum von der Abwasserableitung und -behandlung über Analytik und Bewertung, insbesondere auch auf der Grundlage der Ergebnisse von Biotests, bis zu Fragen des Gewässerschutzes und der Klärschlammbehandlung reicht. Viele Arbeiten stehen in engem Zusammenhang mit den entsprechenden Vorhaben der Bundesregierung auf dem Gebiet des Umweltschutzes bzw. dienen der Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen für künftige Maßnahmen.

Neben den Autoren der Beiträge sei den für die Gestaltung des Textes und des umfangreichen Tabellen- und Bildmaterials tätigen Frau M. Reppold und Frau I. Karohs von den Herausgebern gedankt, denen sie eine große Hilfe waren.

Die Herausgeber



# Inhaltsverzeichnis

|  | Seite |
|--|-------|
| Grußwort .....   | IX    |
| H. Irmer<br>Erfahrungen mit den neuen wasserrechtlichen Regelungen .....   | 1     |
| C.-D. Clodius<br>Abwasserkanäle als Ursache von Grundwassergefährdungen .....  | 9     |
| W. Christmann, M. Erzmann, H. Irmer<br>Zellstoffabwasser - Schädlichkeit, Abwassergrenzwerte,<br>Vermeidungsmaßnahmen .....  | 19    |
| K. Aurand, I. Gans<br>Erfahrungen bei der Überwachung von Abwässern aus Kern-<br>kraftwerken als Beispiel für die Verringerung industrieller<br>Abwassereinleitungen ..... | 39    |
| U. Wiesmann, U. Sollfrank<br>Halbtechnische Versuche zur Phosphateliminierung aus<br>einem Klärwerkabschluß .....  | 55    |
| J. Trénel<br>Bewertungsschema für wassergefährdende Stoffe und<br>seine Anwendungsmöglichkeit .....  | 75    |
| H.-H. Niehoff<br>BSB <sub>5</sub> -CSB-Verhältnis als Kriterium für die biologische<br>Abbaubarkeit von Abwasser .....   | 81    |
| W. Janicke<br>Wasseranalytische Summenparameter zur Ermittlung und<br>Bewertung der Gewässerbelastung .....  | 93    |
| Renate Kühn<br>Anwendung von Biotesten mit aquatischen Testorganismen .....  | 99    |
| P.-D. Hansen<br>Bioteste - Stand und Entwicklung: Fischteste - wirkungs-<br>bezogene Biertestverfahren - ökologische Teste .....   | 109   |
| Marianne Lehmann<br>Bioteste - Stand und Entwicklung: Mutagenitätstestsysteme .....  | 119   |
| R. Borniger<br>Die Bedeutung der Ichthyofauna bei der Sanierung<br>stehender Gewässer .....  | 127   |

Seite

|  |     |
|--|-----|
| H. Schumann<br>Gewässerbelüftung als Hilfsmittel des Gewässerschutzes -<br>Beispiel Teltowkanal .....  | 135 |
| R. Leschber, Z. Filip, A. Hellwig<br>Aerob-thermophile Klärschlammstabilisierung .....   | 147 |
| W. Niemitz<br>Die Studie "Halogenorganische Verbindungen in Wässern" der<br>Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker<br>- Aufgabe, Arbeitsdisposition und Vergleich mit<br>der Phosphor-Studie - ..... | 161 |

# Grußwort

Ein "Herzliches Willkommen" Ihnen allen zu dem Kolloquium "Aktuelle Fragen zum Thema Abwasser- und Gewässerschutz", veranstaltet von der Abteilung III des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene im Bundesgesundheitsamt!

Besonders herzlich begrüße ich aber unseren "Niemitz"! Bis Ende 1981 betreute er als Abteilungsleiter die 12 Fachgebiete dieser Abteilung "Abwasser- und Umwelthygiene beim Gewässerschutz". Aus diesem Grunde erschien es uns undenkbar, Sie, Herr Professor Dr. Niemitz, heute nicht in unserem Kreise zu haben, da über abgeschlossene und laufende Arbeiten der Abteilung berichtet wird. Wenn man sich die Themen der einzelnen Vorträge ansieht, ist zu erkennen, daß fast jeder Bericht - zumindest seinerzeit in der Planung - von Ihnen auf Grund Ihrer reichen Erfahrungen, Ihrer Kenntnisse auf dem Gebiet des Abwassers und des Gewässerschutzes initiiert worden ist.

Seit Ihrer Verabschiedung sind nun fast zwei Jahre bis zu dieser Veranstaltung vergangen. In dieser Zeit, in der die Früchte der Arbeiten reiften, über die heute berichtet wird

- ist uns schon oft bewußt geworden, was wir an Ihnen hatten,
- haben wir Sie oft in vieler Hinsicht vermißt,
- stellen wir mit Freude fest, daß auch noch heute im Gespräch mit institutstfremden Fachkollegen die Niemitz-Abteilung ein Begriff ist.

Ihre ehemaligen Mitarbeiter möchten Ihnen heute von Herzen danken für die Zusammenarbeit - für Ihr Verständnis für unsere Probleme - für Ihre vielen Anregungen - für Ihr Vor-uns- und Zu-uns-stehen.

Dieses Kolloquium, in das wir unseren Alt-Abteilungsleiter fest eingebunden haben, ist auch ein Rechenschaftsbericht über die unter der Institutsleitung von Herrn Professor Dr. Aurand geleistete wissenschaftliche Arbeit. Auch ihn begrüßen wir sehr herzlich in unserem Kolloquium, das für ihn das letzte Abwasserkolloquium in seiner aktiven Zeit ist, denn nur noch 76 Tage sind es, in denen Sie, Herr Professor Dr. Aurand, auch die Abt. III als eine Ihrer Abteilungen managen werden. Drum lassen Sie sich aus unserer Sicht berichten, was fachlich getan wurde - getan wird - getan werden wird.

Renate Kühn



# Erfahrungen mit den neuen wasserrechtlichen Regelungen

H. Irmer

## 1. Einleitung

Die Wassergesetze der Bundesrepublik Deutschland haben zum Ziel

- das ökologische Gleichgewicht der Gewässer zu bewahren,
- vermeidbare Beeinträchtigungen der Gewässerqualität zu verhindern,
- die Trink- und Betriebswasserversorgung in Menge und Qualität zu gewährleisten und
- alle Wassernutzungen, die dem Gemeinwohl dienen, weiterhin zu ermöglichen.

Diese allgemeinen Ziele werden durch folgende Gesetze verfolgt

- das Wasserhaushaltsgesetz (WHG, 1976) und
- das Abwasserabgabegesetz (AbwAG, 1976).

Daneben sind das Waschmittelgesetz (1975), die EG-Gewässerschutzrichtlinie (1976), das Altölgesetz (1968) und das Chemikaliengesetz (1980) wichtige Säulen für den Gewässerschutz.

Im Wasserrecht hat im Gegensatz zu anderen Rechtsbereichen der Bund nur die Rahmenkompetenz; die Ausfüllung des Rahmens und der wasserrechtliche Vollzug obliegt den Bundesländern.

Im folgenden Beitrag wird auf Erkenntnisse des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene insbesondere zum Wasserhaushaltsgesetz, dort zum § 7a, und zum Abwasserabgabegesetz eingegangen.

Fragt jemand in generellem Sinn, welche Erfahrungen wir mit den o.a. wasserrechtlichen Regelungen in den letzten 5 Jahren gemacht haben, so lautet die Antwort: Sehr gute Erfahrungen. Erstmals gingen von der Durchsetzung des Verursacherprinzips in Kombination mit den Emissionsgrenzwerten, die sich vorwiegend am Vorsorgeprinzip orientieren, nachhaltige Impulse für den Gewässerschutz aus. Selbst im Vorfeld der Wirkung des Abwasserabgabegesetzes konnte ein Anreiz für Investitionen auf dem Gebiet der industriellen Abwasserbehandlung nachgewiesen werden.

Entgegen allen pessimistischen Stimmen hat sich auch die "verwässerte" Abgabenregelung bewährt. Sie ist ein wesentliches, flankierendes Instrument für die Durchsetzung von Abwasserreinigungsmaßnahmen geworden. Vor allem in der Kombination des WHG mit dem AbwAG wird ein Vorteil gesehen, weil die Einhaltung der Abwassergrenzwerte im wasserrechtlichen Bescheid durch eine Halbierung der Zahllast honoriert wird.

Trotzdem sind natürlich auch vor dem Hintergrund neuer Erkenntnisse bei der Schadstoffbewertung einige Dinge verbesserungswürdig. Daher wird heute über eine Novellierung dieser Gesetze diskutiert, und es ist kein Geheimnis, daß bis zum Frühjahr 1984 ein diskussionsreifer Vorschlag vorliegen soll. Die Novellierung in dieser relativ frühen Phase der Erfahrungen mit dem Abwasserabgabegesetz beinhaltet natürlich vor allem in wirtschaftlich schwierigen Zeiten auch die Gefahr, daß das Gesamtsystem in die Diskussion gerät und die positiven Effekte des Gesetzes gegenüber den finanziell belastenden in den Hintergrund geraten können. Die Gefahren werden dann allerdings gering zu bewerten sein, wenn behutsam nur das geändert wird, was wirklich verbesserungswürdig ist.

## 2. Wasserhaushaltsgesetz

Impulse für den Gewässerschutz gingen in den vergangenen Jahren vor allem von der Festlegung von Mindestanforderungen an Abwassereinleitungen (§ 7a WHG) aus.

Bekannterweise werden in der Bundesrepublik Deutschland Abwassereinleitungen durch Emissionsnormen beschränkt. Sie haben gegenüber dem Immissionsprinzip den entscheidenden Vorteil, beim Verursacher anzusetzen. Nur in besonderen Fällen werden von den Bundesländern in sogenannten Bewirtschaftungsplänen auch Gewässergüteziele formuliert, die u.U. eine Verschärfung der Emissionsnorm zur Folge haben.

Die Bedeutung des § 7a WHG liegt darin, daß zwingend bundeseinheitliche Emissionsnormen für alle Einleitergruppen erlassen werden und so der Ermessensspielraum der Behörden, die den wasserrechtlichen Bescheid erlassen, eingeengt wird. In enger und vorbildlicher Zusammenarbeit zwischen Bundes- und Länderbehörden sowie betroffenen Einleitern, der Industrie und Herstellern von Abwasserreinigungsanlagen wurden von 1980 bis 1983 31 solche Verwaltungsvorschriften für das Einleiten von Abwasser in Gewässer erlassen, weitere 15 werden noch folgen, so daß dann für rund 45 Industriegruppen gruppenspezifische Emissionsstandards festgelegt sind.

Natürlich konnte auch hier in dem gleichsam ersten Durchgang keine Vollkommenheit erreicht werden. Zum Teil blieben Parameter offen, weil die verbindlichen und justitiablen Analyseverfahren noch fehlten und weil zu wenige Meßergebnisse für die Festlegung eines Grenzwertes vorlagen. Zum Teil befinden sich auch die Abwasserreinigungsverfahren in einem technischen Umbruch, so

daß in manchen Bereichen bewußt ein nicht so scharfer Standard in Kauf genommen wurde, um die technische Entwicklung nicht zu bremsen. In diesen Fällen wurde aber eine relativ kurzfristige Fortschreibung dieser Emissionsnorm bereits bei ihrem Erlaß mit festgelegt. Auch wird von vielen Fachleuten als Nachteil angesehen, daß die meisten Emissionsnormen sich nur auf Konzentrationen beziehen. Konkret bedeutet dies, daß abwassersparende Verfahren an der Einführung behindert oder u.U. sogar Verdünnungen von Abwässern zur Einhaltung eines Grenzwertes provoziert werden. Diese Nachteile sind aber erkannt, langfristig dürften sie durch einen Übergang auf eine Abwasserfrachtbegrenzung behebbar sein.

Folgende Erfahrungen mit den Regelungen des § 7a WHG sollen hier herausgehoben werden:

1. Der Dialog zwischen den Bundesländern auf Sachbearbeiterebene hat in der Tat zu einer Gleichbehandlung gleicher Abwassereinleiter in der Bundesrepublik geführt. Der Erfahrungsaustausch wurde länderübergreifend vertieft. Die Mindestanforderungen waren der Durchbruch zu bundeseinheitlichen Emissionsnormen, die keinen Standortvorteil mehr für Einleiter an großen, leistungsstarken Vorflutern zulassen. Allerdings tolerieren u.U. diese Normen noch zu hohe Grenzwerte für kleine Vorfluter. Hier kann der Erlaß von Belebtschlammplänen (§ 36b WHG) eine Verbesserung bewirken.
2. Generell wurde der wasserrechtliche Vollzug verbessert. Die überwachende Behörde muß nun mindestens 5 mal in 3 Jahren jede Einleitung aufsuchen, beproben und bewerten. Der Vorwurf des Sachverständigenrates für Umwelt vom Jahre 1974, im Gewässerschutz gäbe es ein Vollzugsdefizit, dürfte heute nicht mehr gelten.
3. Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Abwasserbehandlung wurden forciert. Als Beispiele können gelten: die Einführung der Turmbiologie, die Verbesserung der innerbetrieblichen Überwachung, die Aufstellung von Abwasserkataster im Indirekteinleiterbereich von Kläranlagen und deren Überwachung sowie nicht zuletzt auch die Verbesserung der Analysenmethoden.
4. Erstmals wurden alle Abwasserbescheide bei allen Einleitern überarbeitet und auf einen modernen Stand gebracht. Zum Teil sehr alte Wasserrechte wurden revidiert und angepaßt, auch wurden bislang unbekannte Einleitungen erstmalig erfaßt und nach neuesten Gesichtspunkten und Parametern bewertet.

Mit einem derartigen Umbruch sind natürlich auch Erfahrungen verknüpft, die Anstöße für Verbesserungen geben:

5. So wird von Kritikern immer in die Diskussion geworfen, daß die Verknüpfung der Mindestanforderungen mit den sogenannten allgemein anerkannten Regeln der Technik zu relativ schwachen Emissionsnormen geführt habe, da das langsamste Schiff - d.h. der Einleiter mit relativ schlechten Abwasserbehandlungsmaßnahmen - in einer Branche den Grenzwert bestimme.

Diese Kritik ist in dieser Form nicht berechtigt, weil mit der Definition der allgemein anerkannten Regeln der Technik" vor allem auch die Abwasserreinigungsmaßnahmen bezeichnet werden, die regelmäßig bei Neuanlagen zu fordern sind. Und daß die Festschreibung von Grenzwerten mit verbesserten umwelthygienischem Kenntnisstand und Analysetechnik eine Selbstverständlichkeit ist, wird auch oftmals von Kritikern übersehen.

6. Bislang wurden bei den Mindestanforderungen an wirkungsbezogenen biologischen Parametern der Goldorfen-Fischtest bei bestimmten Einleitergruppen berücksichtigt. Dies ist u.E. nur ein erster Schritt in die richtige Richtung.

Der generell große Vorteil von biologischen Parametern wird von uns aber in seiner integralen Meß- und Beurteilungsmöglichkeit gesehen. Es sind viele Tests denkbar, in denen auch subletale Effekte gemessen werden können, so daß auch dem Tierschutzgedanken Rechnung getragen werden kann.

Wir gehen davon aus, daß zukünftig integrale Schadwirkungen erfassende Biotests, wie z.B. der akute Daphnien- oder verschiedene Fischtests, den gleichen Stellenwert erhalten werden wie chemische Einzelstoff- oder Stoffgruppenbestimmungen. An der Weiterentwicklung und Anpassung dieser wirkungsbezogenen Biotests für die Routineüberwachung wird intensiv gearbeitet.

7. Auch die Abwassermengenmessung und die Verfahren der Probenahme einschließlich der Probenvorbereitung bzw. -behandlung zur chemischen oder biologischen Untersuchung bedürfen der Verbesserung. Was nützen überspitzte Analysenverfahren, wenn im Vorfeld der Analyse der Behandlungsspielraum so groß ist, daß noch entscheidende Fehlerquellen offen sind? Dieser Fehlerbereich ist vor allem dann bedeutsam, wenn aus dem Analysenwert erhebliche ordnungsrechtliche Konsequenzen oder eine Erhöhung der Abwasserabgabe abgeleitet werden muß. Auch in diesem Bereich wird zukünftig ein WaBoLu-Forschungsprojekt durchgeführt, von dem Impulse zur Verbesserung ausgehen dürften.
8. Schließlich sollten auch in zukünftigen Mindestanforderungen Schadstofffrachten begrenzt werden, weil nur damit ein Anreiz zu abwassersparenden Techniken gegeben wird. Solange nur Konzentrationen in den Mindestanforderungen festgeschrieben sind, bleibt derjenige Einleiter auf der Strecke, der Wasser spart, damit den Grenzwert überschreitet, aber u.U. eine geringere Schadstofffracht abgibt.

Diese Kritikpunkte führen thematisch zum Abwasserabgabengesetz und den Erfahrungen, die u.a. in einen Novellierungsvorschlag zu diesem Gesetz einfließen können.

### 3. Das Abwasserabgabengesetz

Bekannterweise haben - nach den Regelungen des Abwasserabgabengesetzes - Abwasserleiter entsprechend der eingeleiteten Schadstofffracht eine Abgabe zu zahlen. Die Abgabe verringert sich um den Teil der Schadstofffracht, die vermieden wird; sie wird an Hand der Parameter absetzbare Stoffe, Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Quecksilber, Cadmium und Giftigkeit gegen Fische festgelegt.

In der Diskussion um eine Verbesserung des bestehenden Abwasserabgabengesetzes stehen folgende Punkte im Vordergrund:

1. Da die absetzbaren Stoffe, vor allem in Bereichen kleiner 0,5 ml/l, schwierig zu bestimmen sind, soll auf sie als Bewertungsmaßstab verzichtet werden. Stattdessen soll generell der CSB, wie ja bereits für die Metallbestimmung und die Fischgiftigkeit eingeführt, aus der homogenisierten, nicht abgesetzten Originalprobe bestimmt werden. Im Ablauf kommunaler Kläranlagen dürfte selbst unter extremen Bedingungen die CSB-Erhöhung nicht größer als 18 mg/l sein (Abb. 1).

2. Gegen den Goldorfen-Fischtest werden zahlreiche Argumente ins Feld geführt. Dieser Test sei sehr beeinfluß- und manipulierbar, die Goldorfe sei in der gewünschten Größe nicht ganzjährig verfügbar und die Festlegung des Korpulenzfaktors begrenze die Einsatzmöglichkeit.

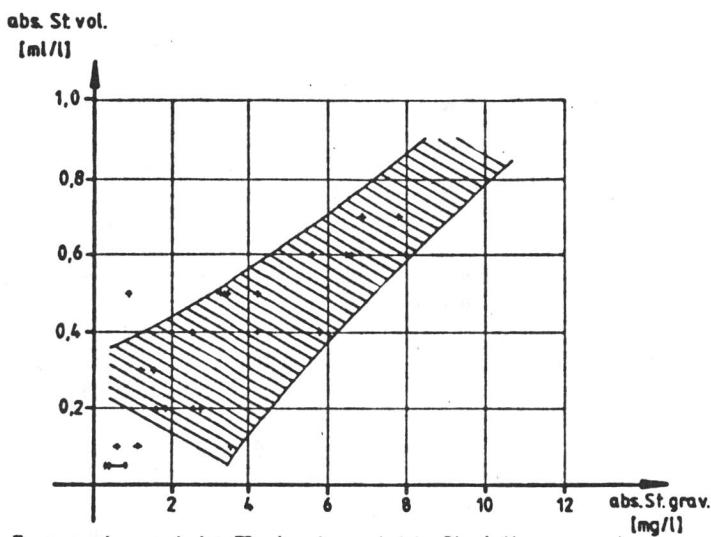
Wir stehen z.Z. noch auf dem Standpunkt, daß für Routine-Abwasseruntersuchungen der Goldorfen-Test der einsatzfähigste und aussagekräftigste Fischtest ist. Zunächst sollte man so lange an diesem Test unter Ausschöpfung möglicher Verbesserungen festhalten, bis man einen besseren Biotest hat. Wegen seiner integralen Erfassung von Schadwirkungen darf im Abwasserabgabengesetz auf einen Biotest nicht verzichtet werden.

3. Als mögliche Ergänzung der Schadstoffparameterliste des Abwasserabgabengesetzes stehen aus Gründen der Umweltrelevanz z.Z. in Diskussion:

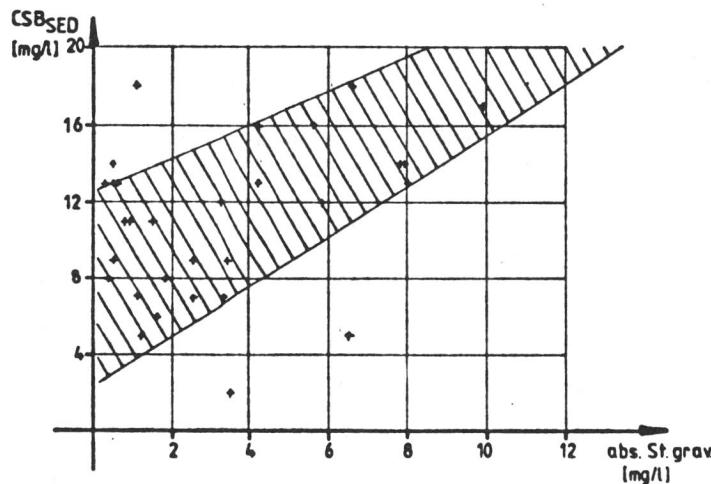
- Phosphorsalze und Ammonium-Stickstoff wegen der eutrophierenden Wirkung, der Fischgiftigkeit und der O<sub>2</sub>-Zehrung,
- Wärme und
- organische Halogenverbindungen.

Von diesen drei Bereichen hat unter Einschätzung der Durchsetzbarkeit der letztgenannte Summenparameter die realste Chance, in eine Novellierung einzufließen. Organische Halogenverbindungen sind schwer abbaubar, sie gelten als krebserregend und sind bioakkumulierend. Da etwa 500 Einzelstoffe in der Umwelt existieren, wird ihre Begrenzung mit einem Summenparameter angestrebt. Bei den an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) wurden auf einer kommunalen Kläranlage im Frankfurter Raum aus mehrwöchigen Messungen folgende Einwohnerwerte festgestellt (AOX):

|                      |                  |
|----------------------|------------------|
| Rohabwasser          | 28 bis 33 mg/E/d |
| gereinigtes Abwasser | 4 bis 5 mg/E/d   |



Zusammenhang zwischen TSvol. und grav. bei der Simulation von  
übertreibendem Belebtschlamm aus der Nachklärung



Zusammenhang zwischen TSgrav. und CSBSED (des Sediments) zur  
Ermittlung des CSB beim Übergang von der abgesetzten zur nicht  
abgesetzten Probe

| Parameter           | Zulauf    | Ablauf<br>VK | Ablauf<br>BB | Ablauf<br>NK |
|---------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| 1,1,1-Trichlorethan | 0,7 - 2,0 | 0,4-0,6      | 0,2-0,6      | 0,3-1,1      |
| Trichlorethylen     | 8,2-12,2  | 8,2-10,7     | 0,8- 1,1     | 0,5-0,9      |
| Tetrachlorethylen   | 20,2-45,9 | 8,2-38,0     | 1,0-10,1     | 0,9-9,6      |
| Methylenchlorid     | 120       | 120          | <1           | <1           |

Abb. 2: Verbleib von Organohalogenverbindungen in einer kommunalen Kläranlage ( $\mu\text{g/l}$ )

| Parameter           | VK-Schl. | ÜS -Schl. | nach Faulung |
|---------------------|----------|-----------|--------------|
| 1,1,1-Trichlorethan | 15,8     | 11,6      | 0,5          |
| Trichlorethylen     | 136,0    | 37,0      | 38,2         |
| Tetrachlorethylen   | 3730     | 27,2      | 4,1          |

Abb. 3: Organohalogenverbindungen im Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage (mg/kg TS)

Zum Teil werden einzelne Organohalogenverbindungen in Belebungsverfahren gestript, zum Teil gelangen sie in den Klärschlamm. In dieser kommunalen Kläranlage verteilen sich einzelne Stoffgruppen wie in den Abb. 2 und 3 angegeben. Diese ersten Ergebnisse werden durch weitere Untersuchungen noch erhärtet. Ein entsprechendes Forschungsprojekt ist bereits begonnen worden.

4. Die z.Z. bestehende Lücke, daß keine Abwasserabgabe für die Einleitung von verschmutztem Regenwasser gewerblicher Flächen erhoben wird, sollte geschlossen werden. Abgeleitetes Niederschlagswasser sollte weiterhin mit einer Abgabe belegt werden, es sei denn, es wird ordnungsgemäß behandelt.
5. Aufgrund des jetzt bestehenden Gesetzes hat auch derjenige noch eine, dann natürlich minimale Abgabe für den Restschmutz zu zahlen, der selbst nach optimalen Reinigungsanstrengungen verbleibt. Diese Regelung wird als "Bestrafung" empfunden, weil man technisch ja nichts mehr zur Vermeidung der Restbelastung tun kann und die gegenüber anderen Einleitern mit mäßigen Reinigungsanstrengungen erhöhten Investitionen und Betriebskosten als doppelte Bestrafung empfunden werden.  
Hier könnte eine Staffelung der Abgabesätze Abhilfe schaffen, über deren Ausgestaltung man sich allerdings noch intensiv auseinandersetzen wird.
6. Auch die verursachergerechte Abwälzung der Abgabe auf Indirekteinleiter in Kläranlagen ist noch nicht verwirklicht. Der vielfach verwendete Frischwassermaßstab zur Kostenumlegung für die Kläranlage und die Abgabe ist in den meisten Fällen nicht gerechtfertigt.

Die Fülle von angesprochenen Bereichen und die Verknüpfung mit zahlreichen Forschungsvorhaben des Instituts WaBoLu weisen darauf hin, daß auch weiterhin das WaBoLu, und hier besonders die Abteilung III "Abwasser- und Umwelt-hygiene beim Gewässerschutz" wichtige Beiträge für die fachtechnische Ausfüllung und Verbesserung der Wassergesetze leisten wird.

Anschrift des Verfassers:  
Dr. Harald Irmer, Dir.u.Prof.

Abteilung Abwasser- und Umwelt-hygiene beim Gewässerschutz  
Inst.f.Wasser-, Boden- u. Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-100 Berlin 33

# **Abwasserkanäle als Ursache von Grundwassergefährdungen**

*C.-D. Clodius*

## Zusammenfassung

In den letzten Jahren sind zunehmend Grundwasserkontaminationen festgestellt worden. Neben eindeutigen und ursächlichen Unfällen bei Lagerung, Transport und Anwendung, wurden vielfach undichte Abwasserkanäle weit ab vom Einleitungs- oder Verwendungsort als Ursache von Grundwassergefährdungen identifiziert. Stellvertretend soll dies am Beispiel der chlorierten Kohlenwasserstoffe gezeigt werden, die wegen ihrer großen Mobilität und ihrer toxikologischen Bedeutung ein großes Gefährdungspotential für das Grundwasser und den Boden darstellen und wegen ihrer sensiblen analytischen Eigenschaften und anthropogenen Herkunft bestens verfolgbar sind. Im Grundwasser und Boden stellen sie aufgrund ihrer persistenten Eigenschaften nachhaltig eine Schadstoffquelle für den Rohstoff des Lebensmittels Trinkwasser dar. Es wird ein kurzer Überblick der technischen Ursachen, des Transportverhaltens, der Kanal- und Grundwassersanierungsmaßnahmen gegeben und es werden mögliche Wege zur künftigen Einschränkung von Schadstoffbelastungen aufgezeigt.

## 1. Einleitung

Die Schwierigkeiten mit undichten und beschädigten Rohrleitungen sind nicht neu. Sie sind ein Thema, seitdem Rohre im Erdreich verlegt werden. Während Druckleitungen meistens durch Mengenbilanzierung und Druckabfall prüfbar sind oder sich selbst durch sichtbaren Aufbruch oder Unterspülung bemerkbar machen, fristen Abwasserkanäle oder auch Freispiegelleitungen genannt ein weitgehend bescheidenes Dasein im Erdreich. Jedoch wird Jahr für Jahr das Kanalnetz größer, die Abwassermengen werden größer, die Abwasserinhaltsstoffe werden immer vielfältiger und die Forderung nach einwandfreier (schadloser) Ableitung zum Schutz des Grundwassers und des Grundwasserleiters wird immer zwingender.

## 2. Bau und Abnahme von Abwasserkanälen

Abwasserkanäle sind Ingenieurbauwerke des Tiefbaues, bei denen die Einzelheiten der Planung und Ausführung zueinander stimmen müssen. Erst durch das Zusammenwirken von Rohr, Rohrverbindungen, Rohrauflagerung, Einbettung und Rohrgrabenverfüllung werden die Voraussetzungen für die Stand- und Betriebs sicherheit geschaffen. Auch die Schächte und Sonderbauwerke, wie Düker-, Regenentlastungen, Rückhaltebecken, Klärbecken, Pumpwerke sind wichtige Bestandteile für eine dauerhafte Funktionstüchtigkeit des Abwasserkanals, der als ein Bauwerk und als Einheit zu betrachten ist. In § 18b und 19ff des Wasser haushaltsgesetzes (1) sind die gesetzlichen Grundlagen für die verbindliche Anwendung der allgemein anerkannten Regeln der Technik, die in DIN-Normen (2 - 4), Merkblättern und Richtlinien zusammengefaßt sind, zum Schutz der Gewässer gegeben.

## 3. Beanspruchung von Kanälen

Der Bau von Abwasserkanälen ist sehr kostenaufwendig. Die daraus resultierenden langen Abschreibungszeiten (ca. 100 Jahre) verlangen eine ausreichende wirtschaftliche Bemessung und eine hohe Alterungsbeständigkeit des Rohr- und Dichtungsmaterials.

Nach Verfüllen des Grabens beanspruchen statische und unter Verkehrsflächen und in Bergschadensgebieten auch dynamische Kräfte das "Kanalgewölbe" und die Dichtungen durch unterschiedliche Setzungen.

Dem chemischen Außenangriff durch Kohlensäure, Huminsäure und Sulfate ist durch geeignete Materialwahl oder besondere Schutzmaßnahmen (Isolierung) zu begegnen.

Die Grenzwerte für die Beschaffenheit des Abwassers gegen einen chemischen Innenangriff sind in den Ortssatzungen des Kanalnetzbetreibers festgelegt. Orientierend sind Hinweise für das Einleiten von Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage im Arbeitsblatt A 115 (5) des Regelwerks der Abwassertechnischen Vereinigung gegeben. Dem mechanischen Abrieb ist durch Begrenzung der Schleppspannungen in Abhängigkeit vom Rohrmaterial zu wehren.

## 4. Schäden an Abwasserkanälen

Grobe Schäden, wie Einsturz, starke Einwurzelungen, werden durch Kanal rückstau sofort entdeckt.

Die Gefahr liegt in den zahlreichen Fällen unentdeckter Schadensquellen, die den statischen Bestand der Rohrleitung nicht gefährden, wie undichten Muffen,

Muffenbrüche, Radial- und Axialrisse und mangelhaft angebundenen Hausanschlüssen.

Die Entdeckung dieser örtlich unbekannten Schäden sind zur Zeit noch weitgehend dem Zufall überlassen und sind eine latente hygienische und wasserwirtschaftliche Gefahr für das Grundwasser und den Boden.

In ausgewiesenen Wasserschutzgebieten werden seit längerer Zeit im Bewußtsein des Grundwassergefährdungspotentials Kanäle aus Druckrohrmaterial oder sogar als doppelwandige Leitungen ausgeführt, d.h. Schutz- und Abwasserleitung haben einen kontrollierbaren Zwischenraum, so daß eventuelle Leckagen durch Sichtkontrollen in den Schächten erkannt werden können und dann das Schutzrohr noch zusätzliche Sicherheit bietet.

## 5. Exfiltration - Infiltration - Verstopfungen - Ausspülungen

Die o.a. Schadensauswirkungen hängen weitgehend von der Tiefenlage des Kanals und der Lage der Abwasser-Drucklinie zum jeweiligen Grundwasserhorizont ab.

Eine weitgehend vertretene Meinung, daß sich Exfiltrationen durch feste Abwasserinhaltsstoffe selbstständig Abdichten oder verstopfen, kann nicht als technisch vollwertiges Sanierungsverfahren angesehen werden, da die Abdichtung dem Zufall obliegt und einer Druckprüfung kaum standhalten dürfte.

Durch Infiltration von Grundwasser entsteht ein wasserwirtschaftlicher Schaden, die Kanäle und die Abwasserbehandlungsanlagen werden hydraulisch belastet und in ihrer Reinigungsleistung eingeschränkt. Außerdem kann die Infiltration zu Ausspülungen und Versackungen führen.

Zu beachten ist, daß in den meisten Fällen durch die Störung des natürlichen Bodenaufbaues in der Rohrleitungszone durch Verfüllmaterial, Kiesbett, Wurzeln und vieles mehr die Ein- oder Aussickerung begünstigt wird.

## 6. Kanalbaustoffe und Anforderungen

Als Kanalbaustoffe für Freispiegelleitungen kommen als Rohrfertigteile Asbestzement, Beton, Kunststoffe und Steinzeug in Betracht. Für die ortsgebundene Ausführung Beton und Kanalklinker.

Als Dichtmittel stehen in Abhängigkeit vom Rohrmaterial und der Rohrverbindungen Elastomere und plastische Dichtmittel zur Verfügung.

Das Gesamtbauwerk muß gegen inneren und äußeren Überdruck von 0,5 bar dauernd "dicht" sein, d.h. die aus Baustoffporosität und Aufweitung unter Überdruck folgende Wasserzugabe darf die in (2) geforderten und in der Tabelle (aus 6) zusammengestellten Werte nicht überschreiten.

**Wasserzugaben = Wzg. nach DIN 4033 Entw. in l/m<sup>2</sup>**

| Tab.<br>Nr. | Rohrmaterial                          | DN   | Wzg.<br>l/m <sup>2</sup>     | vorherige<br>Fülldauer<br>'h | zusätzliche<br>Anmerkungen |
|-------------|---------------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1           | Asbestzement                          | 100—2000   | 0,02                         | 1,0                          | Überdruck 0,5 bar          |
| 2           | Beton oder Stahl-<br>beton (Ortbeton) | alle   | 0,30                         | 24,0                         | Überdruck 0,5 bar          |
| 3           | Beton<br>Kreisquerschnitt             | 100—250<br>300—600<br>700—1000<br>1100—1500          | 0,40<br>0,30<br>0,25<br>0,20 |                              |                            |
|             | Eiquerschnitt                         | 500/750 bis<br>800/1200<br>900/1350 bis<br>1200/1800 | 0,25<br>0,20                 | 24,0                         | Überdruck 0,5 bar          |
| 4           | Guß                                   | 100—2000   | 0,02                         | 24,0                         | Überdruck 0,5 bar          |
| 5           | Kunststoff                            | 100—1000   | 0,02                         | nicht erfor-<br>derlich      | Überdruck 0,5 bar          |
| 6           | Mauerwerk                             | alle   | 0,30                         | 24,0                         | Überdruck 0,1 bar          |
| 7           | Stahlbeton<br>Kreisquerschnitt        | 250—600<br>700—1000<br>über 1000                     | 0,15<br>0,13<br>0,10         |                              |                            |
|             | andere Querschnitte                   | alle   | 0,10                         | 24,0                         | Überdruck 0,5 bar          |
| 8           | Stahl                                 | 100—2000   | 0,02                         | 24,0                         | Überdruck 0,5 bar          |
| 9           | Steinzeug                             | 100—1200   | 0,12                         | 1,0                          | Überdruck 0,5 bar          |

Tabelle aus (6)

Zitat aus (2), Ziff. 7.2.2.4.: Die Leitung gilt als wasserdicht, wenn die Wasserzugabe die in den Tabellen angegebenen Werte nicht überschreitet und die Rohrverbindungen dicht sind. Feuchte Flecken oder einzelne Tropfen dürfen an der Rohrleitung auftreten.

Diese unter 0,5 bar gezeigte "quasi"-Dichtheit wird z.T. durch schadstoffspezifische Eigenschaften, wie Stoffdichte, Dampfdruck, kin. Viskosität, etc. umgangen und führt auch in drucklosem Zustand zu Baustoffdurchdringungen. Dies wird beispielhaft und stellvertretend im folgenden an chlorierten Kohlenwasserstoffen gezeigt.

## 7. Stoffspezifische Eigenschaften chlorierter Kohlenwasserstoffe

Die Chlorkohlenwasserstoffe besitzen Eigenschaften, die sie flüchtiger, flüssiger und schwerer als Wasser machen. Sie gehören zu den mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten und zeichnen sich im allgemeinen durch geringe Wasserlöslichkeit und hohe Flüchtigkeit aus. Je höher der Dampfdruck, umso größer ist die Flüchtigkeit einer Verbindung.

Gelangen Chlorkohlenwasserstoffe durch einen Unfall konzentriert in poriges Material, so verdrängen sie aufgrund ihrer Dichte Wasser und da sie nur die Hälfte dessen kinematischer Viskosität besitzen, durchdringen sie etwa doppelt so schnell dieses Medium. Die Durchströmung poriger Medien geschieht unter Schwerkrafteinwirkung in zusammenhängender Phase unter Zurücklassung kleinstcr Tröpfchen als Porenwickel; diese können dann nur ihrer Löslichkeit entsprechend mit dem Grundwasserstrom ausgetragen und weitertransportiert werden.

Für die Migration der in Wasser gelösten Bestandteile gelten die Gesetze der hydrodynamischen Dispersion mischbarer Flüssigkeiten (7).

Diffusionsvorgänge scheinen bei den üblichen Fließgeschwindigkeiten im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Bei der Infiltration in die ungesättigte Zone bildet sich noch eine Zone gasförmiger Schadstoffe.

Jedoch sind die Transportmechanismen, die innerhalb der Löslichkeit mit chlorierten Kohlenwasserstoffen belastetem Wasser in gesättigtem porösen festem Material ausgelöst werden, nicht in Relation zu den oben zitierten Stoffeigenschaften zu bringen.

Im Bereich feinster mineralischer und organischer Bodenbestandteile fällt deren großes Adsorptionsvermögen von chlorierten Kohlenwasserstoffen auf. Die Anreicherung geht weit über die Konzentration der jemals vorhandenen Lösungsmittelkonzentrationen hinaus, dieser Vorgang beruht auf stofflicher Wechselwirkung mit den Oberflächen. Die Übertragung der im Labor unter bestimmten Bedingungen verfolgten Vorgänge und die daraus abzuleitenden Gesetzmäßigkeiten werfen jedoch noch große Probleme auf.

## 8. Verhalten chlorierter Kohlenwasserstoffe im Kanal

Gelangen CKW infolge eines Unfalles in flüssiger Phase in einen Abwasserkanal, verdrängen sie aufgrund ihrer Dichte das Abwasser und fließen im Sohlbereich, lösen die eventuelle Innenbeschichtungen auf Bitumen- oder Steinkohlelenteerbasis auf oder an und dringen auch in den durch Abrieb aufgerauhten Sohlbereich in das Rohrmaterial ein und verdrängen dort das im Porenraum befindliche Wasser. Im Muffenbereich finden die CKW Tiefpunkte, von denen sie das Dichtungsmaterial angreifen können. Plastische Dichtstoffe können aufgelöst werden. Elastische Dichtungen können aufquellen, dies kann einerseits zu zusätzlicher Dichtheit, andererseits aber auch zu Muffenrissen führen. Das oberhalb solcher Tiefpunkte vorbeifließende Abwasser und dessen Feststoffe werden sich an der Grenzfläche zur Wasserströmung bis zur Sättigungsgrenze mit CKW beladen.

Durch die relativ hohe Flüchtigkeit dieser Stoffe treten sie, auch aus der ungesättigten wässrigen Phase, in die Kanalluft ein. Durch Luftreibung, weitere Verdünnung und Verdrängung gelangen sie aus dem Kanal.

In (8) sind die Halbwertzeiten (0,9 - 4,3 h) für das Ausdampfen von Chlorkohlenwasserstoffen bestimmt worden. Es konnten jedoch keine Zusammenhänge zwischen Siedetemperaturen, dem Dampfdruck oder der Löslichkeit gefunden werden. Jedoch wurden Zusammenhänge zwischen der Wasserlöslichkeit und der Adsorptionsfähigkeit an Schwebstoffen gefunden.

Als deutlich beeinflussende Faktoren für den flüssig-gasförmigen Stoffübergang wurden die Grenzflächeneigenschaften des Wassers gesehen. Die im Abwasser vielfach enthaltenen oberflächenaktiven Stoffe und die Turbulenz der Fließbewegung im Kanal bestimmen weitgehend die Ausgasung der Chlorkohlenwasserstoffe.

## 9. Sanierungsmaßnahmen

Sind infolge eines Unfalls Schadstoffe durch eine Kanaleckage in den Untergrund gelangt, erstrecken sich die notwendigen Reparaturarbeiten auf die Bereiche des schadhaften Kanals und des umgebenden Erdreichs.

### 9.1 Rohrsanierung

Die Sanierung, d.h. die Schadenbehebung ohne Erdarbeiten bestehender Kanäle bedingt, daß die statische Sicherheit nicht gefährdet ist. Die Schadenstellen und der Schadenumfang sind durch die Position festhaltende Foto-, Film- und Fernsehkameras auch nicht begehbarer Kanäle bis einschließlich DN 200 feststellbar.

Injektionstechnik für punktuelle Leckagen, durch Innen- oder Außeninjektionen eines Zweikomponenten-Kunststoffharzes, dessen Reaktionszeit einstellbar ist.

Relining, das Einziehen von Rohren in defekte Leitungen. Verkehrsstörungen durch notwendige Erdarbeiten werden bis auf die Einzieh-Gruben verringert, deren Größe und Abstände von den im Rohr zulässigen Biege- und Zugspannungen abhängen bzw. bei nicht biegeweichem Material von der Rohrlänge bestimmt werden.

Das Insituform-Verfahren ist die Rohrrinnenauskleidung mit einem Spezialharz getränktem Filzfaserschlauch, der durch Heißwasserzufuhr zum Anliegen an die Rohrwand und Aushärten gebracht wird.

Das Ausschleudern mit vergütetem Zementmörtel und anschließendes Durchziehen eines Abstreif-/Kalibriermolches ist eine weitere Sanierungsmöglichkeit, die sich jedoch nur für Betonrohre eignet und wenn keine Infiltration stattfindet.

Für die Sanierung begehbarer Kanäle stehen umfangreiche Möglichkeiten und Materialien zu Verfügung.

## 9.2 Sanierung des Grundwasserleiters

In ober- und unterirdisch unbebautem Gelände kann bei punktuellen Belastungen mit flüssigen Schadstoffen ein möglichst schneller Bodenaustausch die kostengünstigste Lösung darstellen.

Bebaute Flächen und unübersichtliche Grundwasserströmungsverhältnisse können mit der Überlagerung eindeutiger Strömungsverhältnisse durch Anordnung von Entnahme und Schluckbrunnen zur Abwehr der weiteren Schadstoffausbreitung eingegrenzt werden. Derartige Maßnahmen erfordern eine schadlose Be seitigung des belasteten Wassers. Durch Aufbereitungsverfahren, die die stoff spezifischen Eigenschaften z.B. der Chlorkohlenwasserstoffe wie Leichtflüchtigkeit und Adsorbierbarkeit ausnutzen, können mit Vergrößern der Phasengrenz flächen in Strip- und Ausblasanlagen oder durch Anlagerung an die innere Oberfläche eines Sorbens (Aktivkohle oder Adsorberharze) (10) die Störstoffe weit gehend entfernt werden. Die Restschadstoffgehalte sind weitgehend von der Zahl der eingesetzten Stufen und somit von den monetären Aufwendungen abhängig. Aus wasserwirtschaftlichen Gründen bietet sich vielfach eine Infiltration des aufbereiteten Wassers an. Durch derartige Kreislaufführung ist eine Elution der Schadstoffe möglich, die jedoch sehr langwierig ist und keine restlose Entfernung der Störstoffe ermöglicht.

## 10. Schlußfolgerungen

Am Beispiel der chlorierten Kohlenwasserstoffe wird deutlich und das zeigen auch die bislang bekannt gewordenen Boden- und Grundwasserkontaminationen, daß den Anwendern und somit Verursachern das Gefährdungspotential bewußt gemacht wird und Eigenverantwortlichkeit und Schadenersatzpflicht herausgestellt wird. Anlagen, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen arbeiten, sollen gänzlich geschlossene Systeme haben (Kreislauf) und abwasserfrei arbeiten können. Eventuelles Abwasser aus Lösemittel-Wasserabscheidern sollte aufgefangen und als Sonderabfall betrachtet werden und nicht mit dem Kondensator-Kühlwasser auf "Einleitungskonzentration" verdünnt werden. Die zulässigen Konzentrationen für Indirekteinleiter derartig kritischer Schadstoffe müssen umweltwirksam für den Grundwasserschutz begrenzt oder sogar verboten werden.

Die weitgehende Einschränkung der freien Verfügbarkeit derartig gefährlicher Stoffe und deren Substitution sind weitere Wege, um die Verbreitung und Anreicherung in der Umwelt einzudämmen. Diese administrativ einzuleitenden Maßnahmen müssen durch überwachten sorgfältigen Kanalneubau und die Prüfung alter Kanäle und wo nötig Sanierung flankiert werden.

## Literatur

1. WHG - Wasserhaushaltsgesetz in der Bekanntmachung vom 16. Oktober 1976
2. DIN 4033 - Entwässerungskanäle und -leitungen aus vorgefertigten Rohren, Richtlinie für die Ausführung; Nov. 1979; Beuth Verlag, Berlin
3. DIN 19543 - Allgemeine Anforderungen an Rohrverbindungen für Entwässerungskanäle und -leitungen; Aug. 1982; Beuth Verlag, Berlin
4. DIN 19550 - (Vornorm) Allgemeine Anforderungen an Rohre und Formstücke für erdverlegte Abwasserkanäle und -leitungen; Aug. 1983; Beuth Verlag Berlin
5. Arbeitsblatt A 115 - Hinweise für das Einleiten von Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage; Jan. 1983; Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Markt 71, 5205 St. Augustin
6. Lautrich, R.: Der Abwasserkanal; 4. Auflage, Verlag Paul Parey, 1980
7. Schwille, F.: Die Migration von Mineralöl in porösen Medien, GWF-Wasser/Abwasser, 112 (1971) H 6 ff S. 307

8. Scherb, K.: Untersuchungen zur Ausdampfung einiger niedermolekularer Chlorkohlenwasserstoffe aus einem Fließgerinne; Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, München, Band 30 (1978), S. 235 ff, Verlag R. Oldenbourg, München
9. DVGW - Schriftenreihe - Wasser Nr. 29; Halogenkohlenwasserstoffe in Gewässern; ZfGW-Verlag Frankfurt, 1981
10. DVGW - Schriftenreihe - Wasser Nr. 36; Vermeidung und Sanierung von Grundwasserverunreinigungen; ZfGW-Verlag Frankfurt, 1983
11. Verhalte von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen im Untergrund und Sanierungsmöglichkeiten von Schadenfällen. Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten, Baden-Württemberg, August 1983

Anschrift des Verfassers:  
Dipl. Ing. Claus-Dieter Clodius,  
Wiss. OR

Fachgebiet Abwassertechnik  
Inst.f.Wasser-, Boden- u.Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33



# **Zellstoffabwasser – Schädlichkeit, Abwassergrenzwerte, Vermeidungsmaßnahmen**

*W. Christmann, M. Erzmann und H. Irmer*

## 1. Einleitung

Die Produktion von Zellstoff zählt auch heute noch zu den abwasserintensiven Produktionszweigen. So werden in Abhängigkeit von der Qualität der Endprodukte zwischen 40 und 300 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tonne verbraucht. In 11 Werken werden z.Z. in der Bundesrepublik Deutschland jährlich rund 0,8 Mio Tonnen hergestellt.

Einen Überblick über Standorte und Größe der einzelnen Betriebe gibt Abb. 1.

Für die Bundesländer gilt folgende Verteilung:

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Bayern              | 4 Werke |
| Baden-Württemberg   | 4 Werke |
| Niedersachsen       | 2 Werke |
| Nordrhein-Westfalen | 1 Werk  |

Da in zunehmendem Maße Oberflächengewässer zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, hat auch die Zellstoffindustrie große Anstrengungen zur Reduktion der Abwassermenge und zur Vermeidung von schädlichen Abwasserinhaltsstoffen unternommen. Neue innerbetriebliche und externe Vermeidungsmaßnahmen wurden daher in den letzten Jahren in Betrieb genommen.

Seit 1982 wird beim Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes ein vom Bundesministerium des Innern/Umweltbundesamt gefördertes Forschungsvorhaben durchgeführt, in dem neben Erhebungen zum Stand der Technik für die Fortschreibung der Mindestanforderungen nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz auch neue Erkenntnisse im Bereich der Analytik und der Schadstoffbewertung erarbeitet werden.

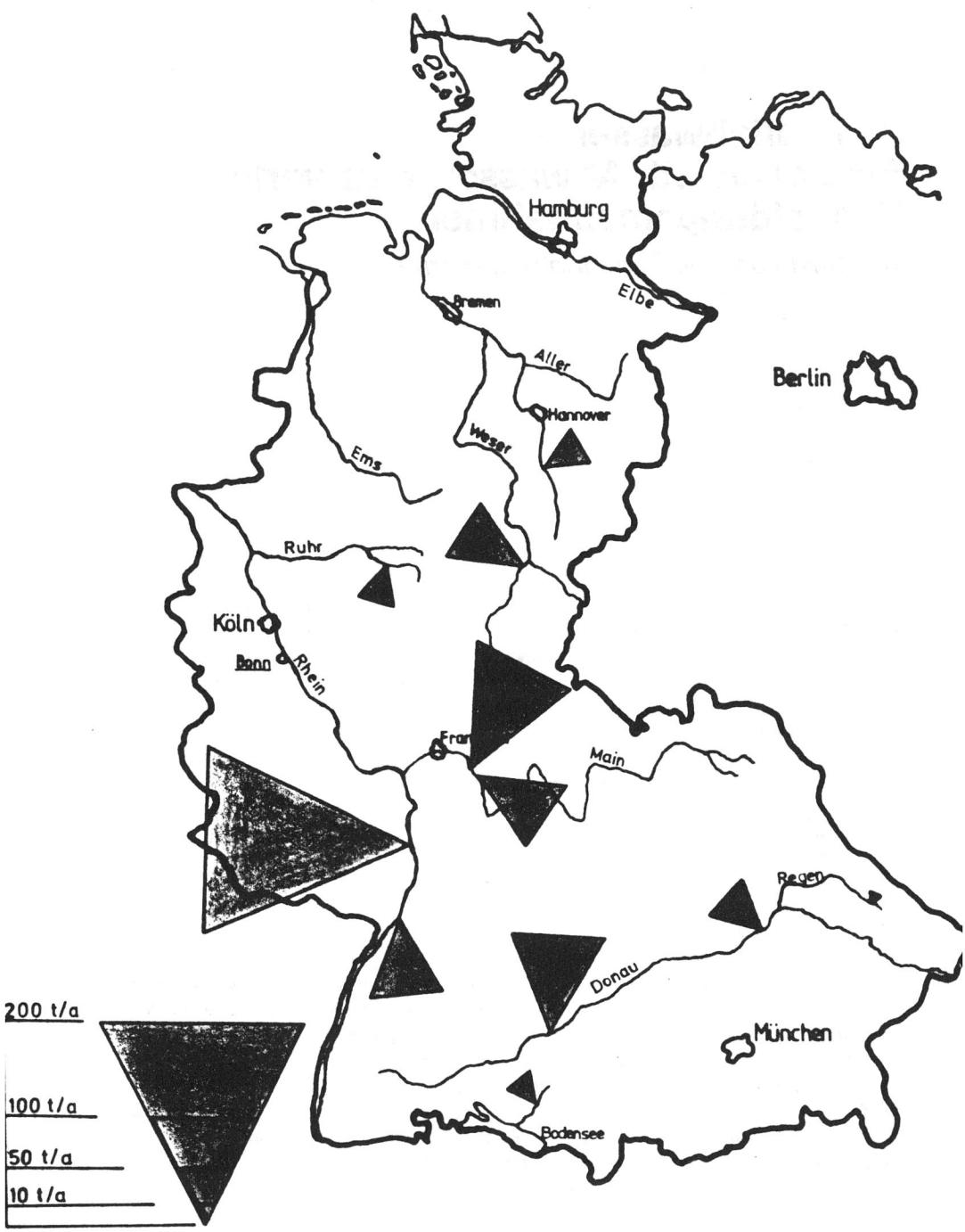


Abb. 1: Zellstoffproduktion in der Bundesrepublik Deutschland

## 2. Zellstofferzeugung und Emissionsquellen

Ziel der Zellstoffherstellung ist die Gewinnung von Holzzellulose in mehr oder weniger reiner Form. Dazu müssen Lignine, Fette, Harze und im Fall von Chemiezellstoff auch Hemizellulosen abgetrennt werden. Einen Überblick über den Herstellungsprozeß für gebleichten Zellstoff gibt Abb. 2. Die Abwasserbelastung kommt im wesentlichen aus der Ablaugenbehandlung und den Bleichstufen.

Zunächst wird das für die Zellstoffherstellung verwendete Holz, meist Ausforstungsholz und Sägewerksabfälle, entrindet und zerkleinert. Die entstandenen Holzschnitzel werden anschließend in große Autoklaven (z.B. 250 m<sup>3</sup>) eingebracht und mit einer Calcium- oder Magnesiumbisulfatlösung bei pH-Werten zwischen 2 und 5, Drücken um 8 bar und Temperaturen um 140°C mehrere Stunden gekocht. Bei diesem Vorgang gehen je nach Endprodukt zwischen 30 und 70% der Holzmasse in Lösung.

Die herausgelösten Holzbestandteile werden in einer mehrstufigen Wäsche von dem Zellstoff getrennt. Eine Erfassung von 97% der in Lösung gegangenen Holzbestandteile gilt als allgemein anerkannte Regel der Technik. Während die "Ablauge" des Kochprozesses früher unbehandelt in die Vorfluter abgeleitet wurde, sind heute alle deutschen Zellstoffwerke mit einer Eindampfanlage zur Vorbereitung einer Verbrennung ausgestattet. Bei dieser Eindampfung entstehen allerdings Kondensate, welche mit hohen BSB<sub>5</sub>- und CSB-Konzentrationen die Umwelt belasten.

Da der gewaschene Zellstoff noch nicht den Anforderungen an das Endprodukt entspricht, wird er nach einer Aussortierung nicht aufgeschlossener Holzbestandteile zur weiteren Behandlung in die Bleiche überführt. Diese ist heute die Hauptemissionsquelle für sauerstoffzehrende, sowie hygienisch und toxikologisch bedenkliche Stoffgruppen.

Der Bleichvorgang lässt sich in folgende Schritte gliedern:

- Vorbleiche:

Aufgabe ist die weitergehende Delignifizierung und Entfärbung. Bleichmittel ist in der Regel Chlor (Cl<sub>2</sub>).

- Alkali-Extraktionsstufe:

Mit Natronlauge (NaOH) werden die durch Chlorsubstitution extrahierbaren Stoffe abgetrennt.

- Nachbleiche:

Der Einsatz von Hypochlorit (HOCl) und Chlordioxid (ClO<sub>2</sub>) in verschiedenen Stufen bewirkt eine weitere Aufhellung oder dient zur Einstellung einer gewünschten Viskosität.

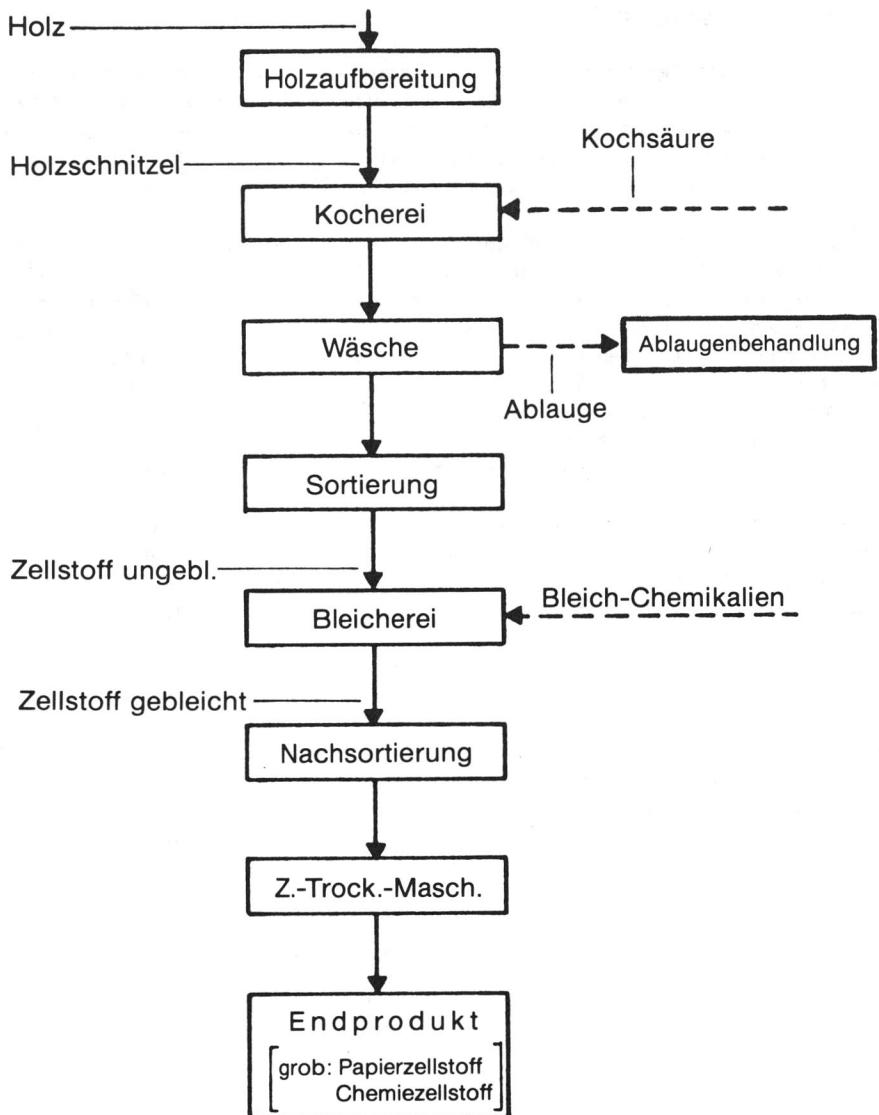


Abb. 2: Vereinfachtes Verfahrensschema der Produktion von gebleichtem Zellstoff

Das Abwasser aus den Bleichstufen weist eine hohe Sauerstoffzehrung und hohe Gehalte an organischen Halogenverbindungen auf. Die Hauptquelle dieser Organohalogenverbindungen ist die Vorbleiche.

### 3. Schädlichkeit

Die Schädlichkeit von Zellstoffabwasser lässt sich zum einen mit Summenparametern, zum anderen über Nachweis und Bestimmung von Einzelsubstanzen beschreiben. In Abb. 3 sind typische Ganglinien der CSB-, DOC-, BSB<sub>5</sub>- und AOX-Tagesfrachten eines Zellstoffwerkes dargestellt.

Um einen Eindruck von der Verschmutzung zu erhalten, kann man die gemessenen Frachten auch als Einwohnergleichwerte ausdrücken. Rechnet man mit 100 g CSB bzw. 60 g BSB<sub>5</sub> pro Einwohner und Tag, ergibt sich mit diesen Werten für das dargestellte Beispiel eine Abwasserbelastung von etwa 850.000 Einwohnergleichwerten auf CSB-Basis und rund 330.000 Einwohnergleichwerten auf BSB<sub>5</sub>-Basis.

Bei einem derartigen Vergleich ist allerdings darauf hinzuweisen, daß insbesondere der CSB als Summenparameter in beiden Abwasserarten grundlegend unterschiedliche Stoffgruppen erfaßt.

Auch der Parameter AOX beschreibt die Stoffgruppe der adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen nur summarisch. Er lässt keine Differenzierung zwischen mehr oder weniger gefährlichen Stoffgruppen zu. Es werden aber mit diesem Parameter generell synthetische Stoffe nicht natürlichen Ursprungs bestimmt. Einige davon sind stark persistent, bioakkumulativ oder zeigen mutagen oder kanzerogene Wirkungen im Testsystem. Aus diesem Grunde ist eine summarische Vermeidung dieser Stoffgruppe zu fordern.

Für eine weitergehende Analyse der Abwasserzusammensetzung von Zellstoffabwasser wurden im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene auch gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse zweier Untersuchungsreihen von Stichproben mit GC-ECD. Beide Untersuchungen fanden in dem gleichen Werk statt. Die Bedeutung der gefundenen Einzelsubstanzen ist vor allem darin zu sehen, daß bis auf 1,1,1-Trichlorethan für alle aufgeführten Verbindungen in Testsystemen mutagene oder kanzerogene Effekte nachgewiesen sind. Damit ist Zellstoffabwasser in dieser Richtung weiter zu untersuchen.

Auffällig ist der auch bei anderen Werken festgestellte hohe Gehalt an Chloroform. 2 mg CHCl<sub>3</sub>/l Abwasser ergeben eine Tagesfracht von etwa 200 kg, dies entspricht einer Jahresmenge von 70 Tonnen. Gemessen an der Chloroformherstellung in der Bundesrepublik Deutschland sind dies immerhin mehr als 1,5 o/oo.

Die Mengenverhältnisse der leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen schwanken erheblich. Wahrscheinlich ist dies abhängig von der Beschaffenheit des bei

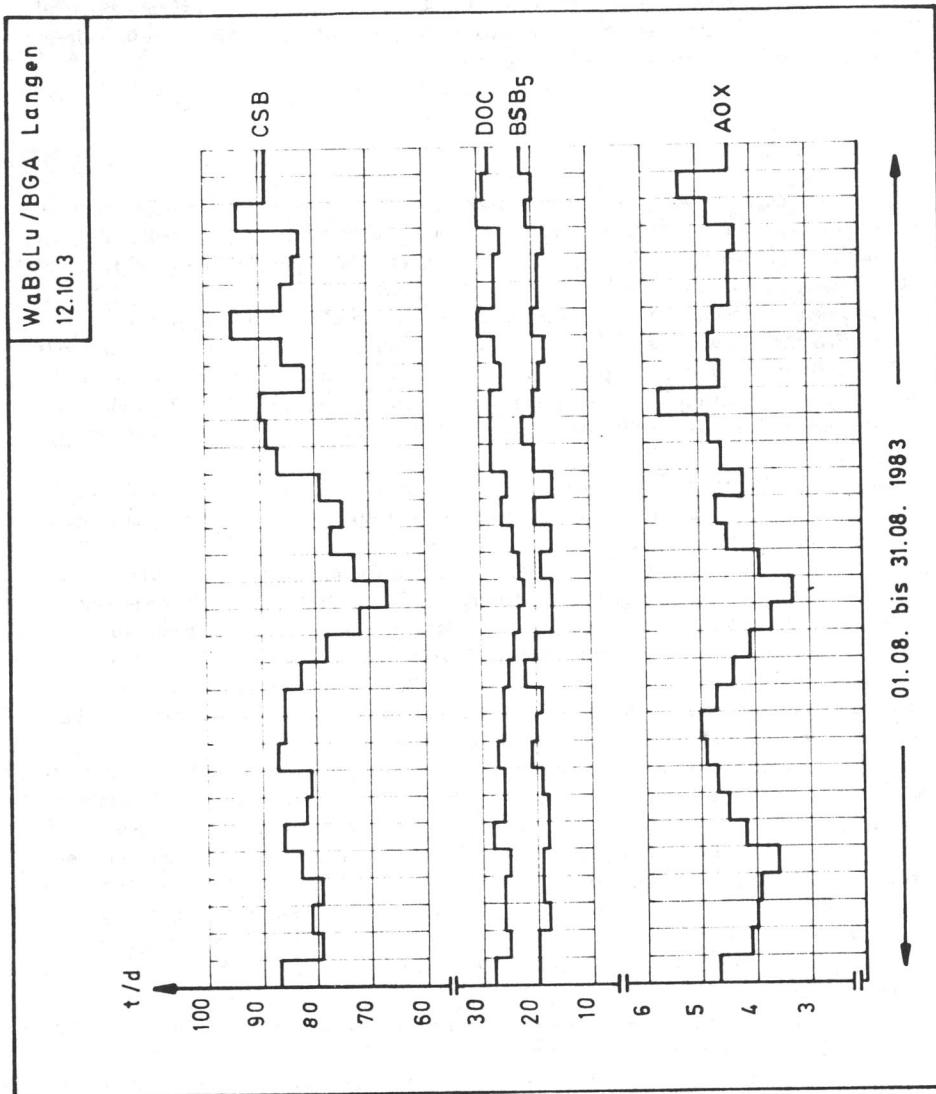


Abb. 3: Ganglinien der CSB-, DOC-, BSB<sub>5</sub>- und AOX-Tagesfrachten eines Zellstoffwerkes

Tab. 1

Zusammenstellung von Ergebnissen der Bestimmung von  
leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen aus der Stichprobe  
Angaben in  $\mu\text{g/l}$

| Datum                        | 06.09.1983 |      |  | 20.09.1983 |      |  |
|------------------------------|------------|------|--|------------|------|--|
| Probenanzahl                 | n = 9      |      |  | n = 20     |      |  |
| Maximum/Minimum              | Max.       | Min. |  | Max.       | Min. |  |
| Chloroform                   | 2530       | 1840 |  | 2150       | 1190 |  |
| 1,1,1-Trichlorethan          | 30         | n.n. |  | 14,5       | n.n. |  |
| Tetrachlorkohlenstoff        | 14,6       | 5,0  |  | 3,8        | n.n. |  |
| Trichlorethylen              | 14,6       | 6,7  |  | 8,7        | n.n. |  |
| Dichlormonobrommethan        | 37         | 26   |  | 29         | n.n. |  |
| Dibromethylen ( <i>cis</i> ) | n.n.       | n.n. |  | n.n.       | n.n. |  |
| Dibromethylen (trans)        | n.n.       | n.n. |  | n.n.       | n.n. |  |
| Tetrachlorethylen            | 8,6        | 1,7  |  | 3,5        | 0,2  |  |
| Dibrommonochlormethan        | 1,8        | 1,1  |  | 347        | 67   |  |
| Dibromethan                  | n.n.       | n.n. |  | n.n.       | n.n. |  |
| Bromoform                    | n.n.       | n.n. |  | n.n.       | n.n. |  |

der Produktion eingesetzten Frischwassers (Oberflächenwasser). Zusätzlich spielen aber auch sicher Schwankungen der Produktionsbedingungen eine Rolle. Diese Fragen wird noch nachgegangen.

Tab. 2 und 3 zeigen eine Zusammenstellung der bisher mit GC-MS identifizierten Einzelsubstanzen. Die Auswertung erfolgte semiquantitativ.

Ein Beispiel für die Summe an extrahierbaren organischen Halogenverbindungen (EOX), adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) und an identifizierten Einzelsubstanzen ist in Abb. 4 gegeben. Es handelt sich hier um die Zusammenstellung von Ergebnissen aus 6x24 Stunden-Mischproben. Auffällig ist der große Unterschied zwischen EOX und AOX und die vergleichsweise geringe Menge an identifizierten Einzelsubstanzen. Diese Verhältnisse sind jedoch von Werk zu Werk verschieden. In jedem Fall konnte der überwiegende Teil der organischen Halogenverbindungen bisher nicht identifiziert werden und entzieht sich daher einer Bewertung. Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens zeigten, daß zur summarischen Bestimmung der Organohalogene im Zellstoffabwasser die AOX-Methode eindeutig besser geeignet ist als die EOX-Methode und daher die Methode der Wahl sein sollte.

In wirkungsbezogenen Voruntersuchungen konnten überdies, in Einzelfällen, sowohl bakterientoxische als auch mutagene Effekte von Zellstoffabwasser nachgewiesen werden. Untersuchungen über die eine mutagene Wirkung verursachenden Stoffgruppen werden noch durchgeführt.

#### 4. Abwassergrenzwerte

Tab. 4 zeigt die bisher gültigen Mindestanforderungen für Zellstoffabwasser nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz. Schon bei der Erarbeitung dieser Grenzwerte 1979/80 wurde eine Fortschreibung der Mindestanforderungen für 1982 nahegelegt. Dabei sollte zum einen die Herabsetzung der bestehenden Werte aufgrund vermeidungstechnischer Neuerungen geklärt werden. Zum anderen sollten neue die Abwassersituation der Zellstoffindustrie besser beschreibende Parameter untersucht werden.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die für CSB und BSB<sub>5</sub> bisher ermittelten Meßwerte, verglichen mit den bestehenden Mindestanforderungen. Weitere Meßwerte werden bis zum Abschluß des Vorhabens im April 1984 vorliegen. Es läßt sich jedoch schon jetzt feststellen, daß gerade im Bereich "Veredelter Zellstoff" eine Fortschreibung der MA berechtigt ist.

Als Beispiel für einen möglichen neuen Parameter sind in Abb. 7 die produktionspezifischen AOX-Frachten aufgezeigt. Wie zu erwarten ist, zeigen die Ergebnisse für Halbzellstoff eine vernachlässigbar geringe Belastung. Für die anderen Zellstoffsorthen rechtfertigen die dort gefundenen hohen Frachtwerte eine Begrenzung dieses Parameters. In weiteren Untersuchungen sollen auch Hintergründe für vorliegende Belastungsgrößen aufgedeckt werden.

Tab.: 2

| Mit GC-MS in Zellstoffabwässern nachgewiesene<br>Organohalogene |                  |
|---|------------------|
| halbquantitative Auswertung                                     |                  |
| + = 0,5 - 5 ug/l  | ++ = 5 - 25 ug/l |
| +++ = 25 - 50 ug/l  | H = > 50 ug/l    |
| Chloroform  | H                |
| Trichlorethylen   | ++               |
| Tetrachlorethylen   | ++               |
| Dichlorbromethan  | +                |
| Pentachlorpropen  | +                |
| Trichloracetaldehyd   | +                |
| 1,1,3-Trichloracetone   | +                |
| 1,1,3,3-Tetrachloracetone                                       | +++              |
| Pentachloracetone   | ++               |
| Hexachloracetone  | +                |
| Chlorgymol  | +++              |
| Dichlorgymol  | ++               |
| Dichloressigsäure   | ++               |
| Trichloressigsäure  | ++               |
| Dichlorphenol   | +                |
| Trichlorphenol  | +                |
| Dichlormethoxyphenol  | +                |
| Trichlormethoxyphenol   | +                |
| Dichlordimethoxyphenol  | +                |
| Trichlordimethoxyphenol   | +                |
| Dichlordimethoxybenzol  | +                |
| Trichlortrimethoxybenzol  | +                |
| Chlorpropyldimethoxyphenol                                      | +                |
| Trichlorcatechol  | +                |

Tab.: 3

Mit GC-MS in Zellstoffabwässern nachgewiesene  
nichthalogenierte Verbindungen

halbquantitative Auswertung

+ = 0,5 - 5 ug/l    ++ = 5 - 25 ug/l

+++ = 25 - 50 ug/l    H > 50 ug/l

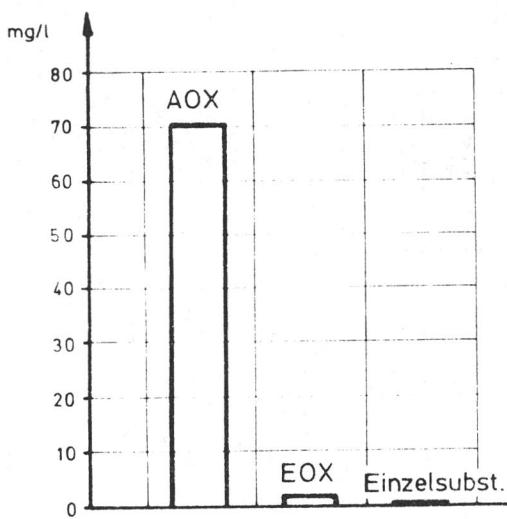
|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| Phenol                        | H   |
| 2-Methylphenol                | +   |
| C <sub>4</sub> -Phenol        | ++  |
| Dihydroxybenzol (Catechol)    | +   |
| Methoxyphenol (Guajacol)      | +   |
| Dimethoxyphenol (Syringol)    | +   |
| Isopropylcatechol             | H   |
| Isopropenylcatechol           | +   |
| Trihydroxyisopropylbenzol     | ++  |
| Trihydroxyisopropenylbenzol   | ++  |
| Isopropylmethylbenzol (Cymol) | +++ |
| Dimethoxycymol                | ++  |
| Isopropylguajacol             | +++ |
| Isopropylsyringol             | ++  |
| Isopropylcatechol             | +++ |
| Isopropylmethoxycatechol      | ++  |
| Isopropenylguajacol           | ++  |
| Isopropenylsyringol           | ++  |
| Isopropylbenzol               | +   |
| Dehydroabietinsäure           | +   |
| Capronsäure                   | +++ |
| Caprylsäure                   | +   |
| Benzoesäure                   | +   |
| Phenylessigsäure              | +   |
| Methylisopropylbenzoësäure    | ++  |
| Isopropylbenzoësäure          | +   |
| Furfurol                      | ++  |
| Furfurylalkohol               | +   |
| Furan- $\alpha$ -carbonsäure  | ++  |
| Dibutylphthalat               | +++ |
| Nonan                         | +   |
| Undecan                       | ++  |
| Dodecan                       | ++  |
| Borneol                       | ++  |
| Fenchon                       | ++  |

Tab. 4: Mindestanforderungen für Zellstoffabwässer nach § 7a WHG

| Zellstoffsorte                     | Halbzellstoff | gebleichter Zellstoff | veredelter Zellstoff |
|------------------------------------|---------------|-----------------------|----------------------|
| Abwassermenge<br>m <sup>3</sup> /t | 100           | 200                   | 230                  |
| absetzbare Stoffe<br>kg/t          | 3,0           | 6,0                   | 7,0                  |
| abfiltrierbare Stoffe<br>kg/t      | 5,0           | 20,0                  | 11,5                 |
| CSB<br>kg/t                        | 80            | 220                   | 350                  |
| BSB <sub>5</sub><br>kg/t           | 30            | 70                    | A<br>120             |
| Fischgiftigkeit<br>G <sub>F</sub>  | 8             | 8                     | B<br>80              |

A = Buchenzellstoff

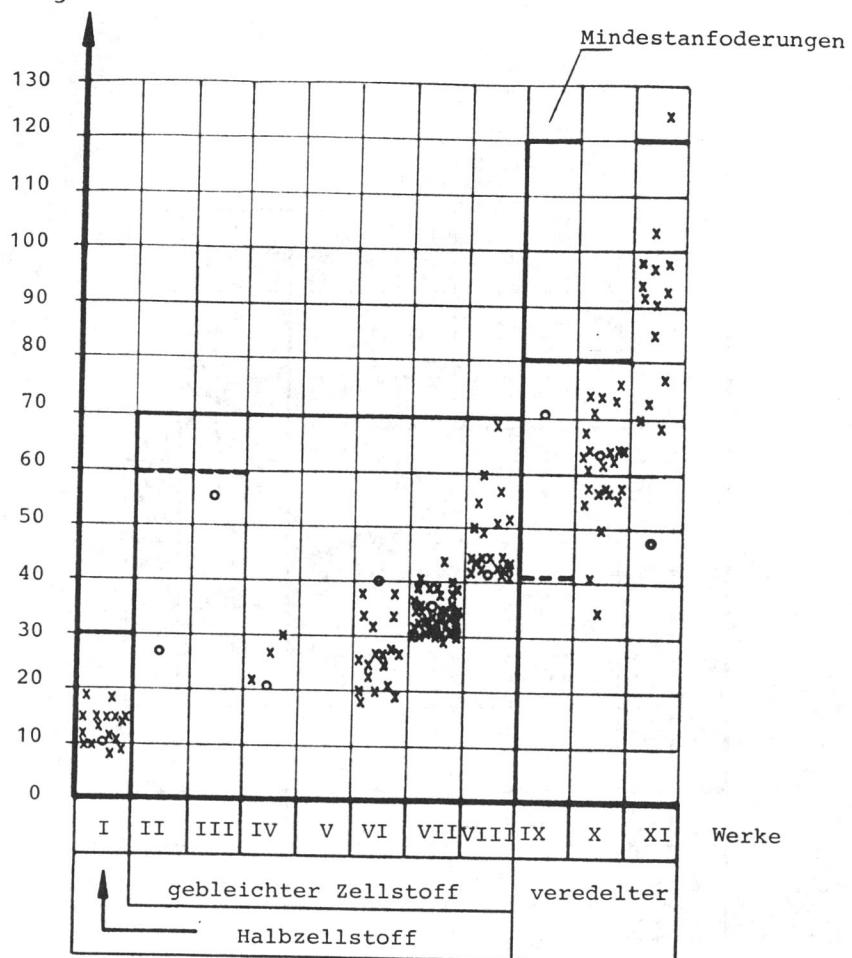
B = Fichtenzellstoff



WaBoLu/BGA Langen  
21/8/5

Abb. 4: Beispiel für AOX/EOX und analysierter Einzel-substanzen Organohalogenverbindungen

kg BSB<sub>5</sub> / t Zellstoff



○ Stichprobe

✗ 24 Std.-Mischprobe

- - - Durchschnittliche Fracht laut Werk

Abb. 5

BSB<sub>5</sub>-Frachten aller 11 bundesdeutschen Zellstoffwerke und Mindestanforderungen nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz.

kg CSB / t Zellstoff

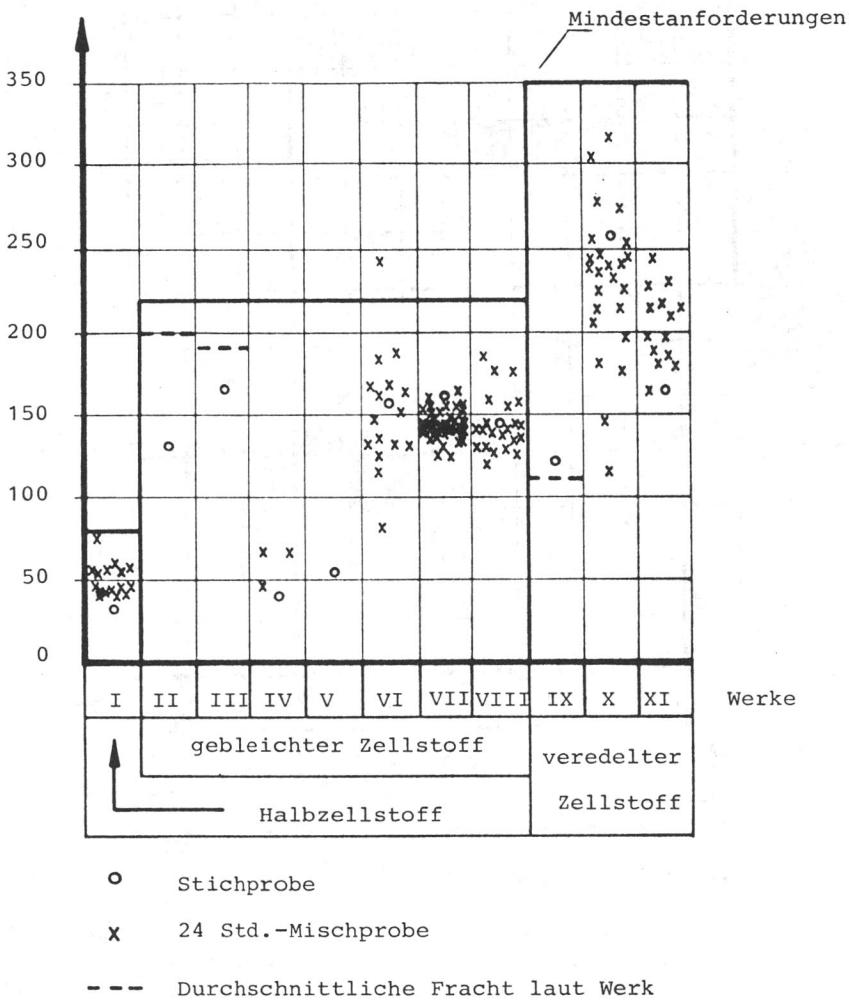


Abb.6

CSB-Frachten aller bundesdeutschen Zellstoffwerke und Mindestanforderungen nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz.

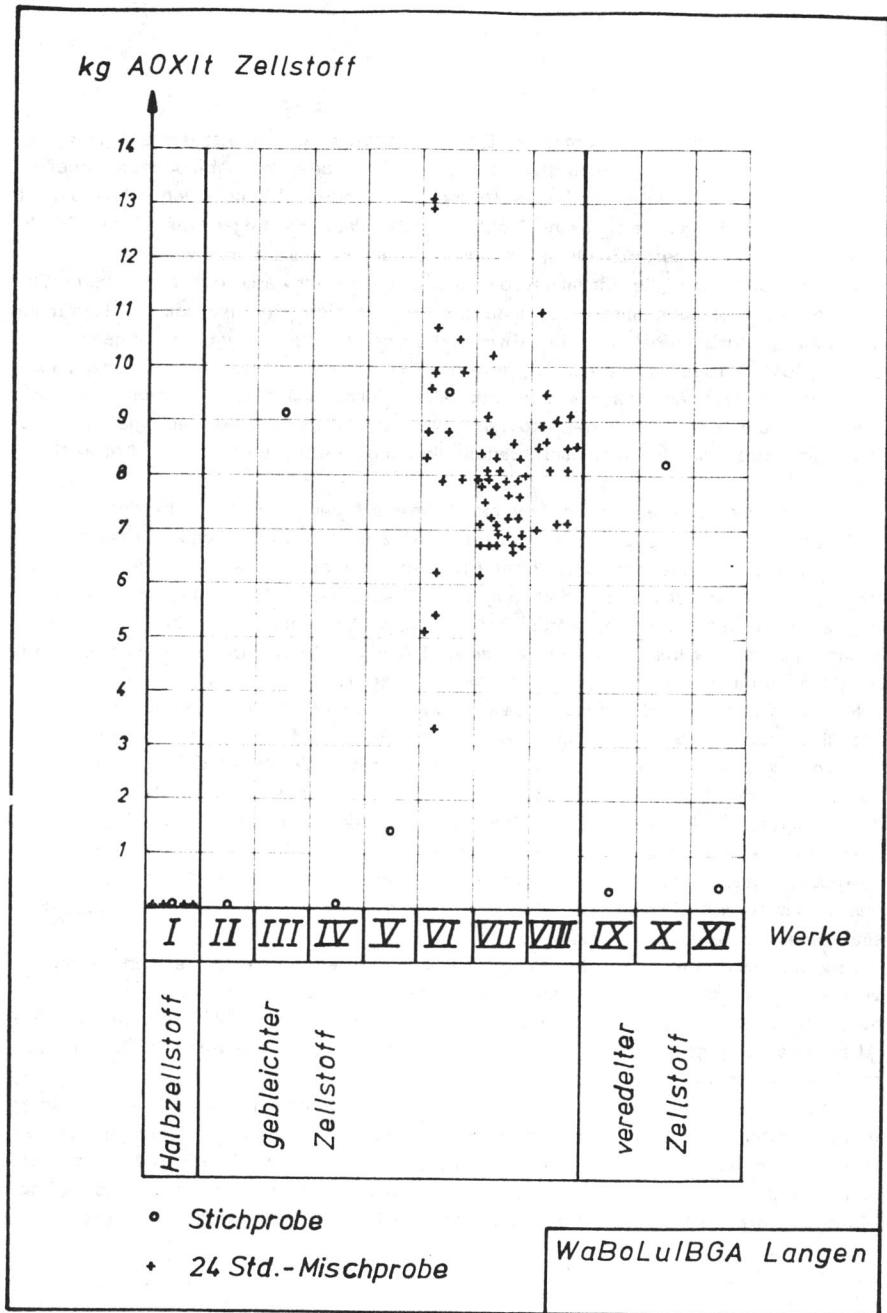


Abb. 7: Gemessene AOX-Frachten

## 5. Vermeidungsmaßnahmen

In Abb. 2 sind als wesentliche Emissionsquellen der Zellstofferzeugung Ablaugenbehandlung und Bleichstufen benannt. Die bei der Ablaugeneindampfung entstehenden Kondensate stellen aufgrund ihrer guten biologischen Abbaubarkeit heute, technisch gesehen, kein Problem mehr dar. Es liegen hier gute Ergebnisse aus sowohl anaeroben als auch aeroben Behandlungsanlagen vor.

Anders zeigt sich die Situation bei den Bleichereiabwässern. Durch hohe Gehalte an schwer abbaubaren Verbindungen erwies sich eine biologische Reinigung als alleinige Maßnahme für die Abwasserbehandlung bisher als ungenügend. Eine Eindampfung dieser Abwässer ist infolge des hohen Anteils an Organohalogenverbindungen und den daraus resultierenden Korrosionsproblemen nicht möglich. Eine Vorabtrennung von Inhaltsstoffen über Adsorption an Aluminiumoxid scheiterte ebenfalls an Korrosionsproblemen bei der Aufbereitung des Adsorptionsmittels.

Der von den Werken daher bevorzugt beschrittene Weg liegt in der innerbetrieblichen Umstellung der Bleiche mit dem Ziel des weitgehenden Ersatzes von freiem Chlor durch andere Bleichmittel. Dies sind beispielsweise Sauerstoff ( $O_2$ ), Ozon ( $O_3$ ), Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) und Chlordioxid ( $ClO_2$ ). Durch den Chlorersatz sollen die Abwässer eindampfbar und verbrennbar oder einer biologischen Behandlung zugänglich gemacht werden. In jedem Fall wird aber der Gesamtgehalt an organischen Halogenverbindungen gesenkt.

In der Bundesrepublik Deutschland wendet ein Werk für den überwiegenden Produktionsanteil seit 1982 eine Sauerstoffbleiche an. In Voruntersuchungen konnten wir dort eine CSB-Reduktion von 30% und eine Verminderung des Gehaltes an Organohalogenverbindungen um rund 40% gemessen als EOX feststellen. Zur endgültigen Klärung des Sachverhaltes werden dort noch im Oktober 1983 umfangreiche Untersuchungen zur Erfassung des Parameters AOX durchgeführt.

Andere Werke haben Pilotuntersuchungen mit Ozon durchgeführt oder versucht, durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid und vermehrten Chlordioxideinsatz eine Vermeidung zu erzielen.

Ein weiterer Weg ist, die Delignifizierung unter Inkaufnahme von Ausbeuteverlusten weitgehend in die Kochung zu verlegen. In einem Werk konnte durch diese Maßnahme eine Reduzierung der AOX-Fracht um 40% erreicht werden. Allerdings ist diese Art der Abwasserentlastung nur bei bestimmten Produktgruppen durchführbar.

Abb. 8 zeigt für den BSB<sub>5</sub> und CSB die Urbelastung und die Vermeidungsmöglichkeiten durch innerbetriebliche und externe Maßnahmen. Die in der ersten Säulenkombination dargestellte Urbelastung ist noch Ende der 60er Jahre ungereinigt in die Vorfluter eingeleitet worden. Die in der dritten Säulenkombination dargestellte Art der Vermeidungsmaßnahme entspricht im wesentlichen

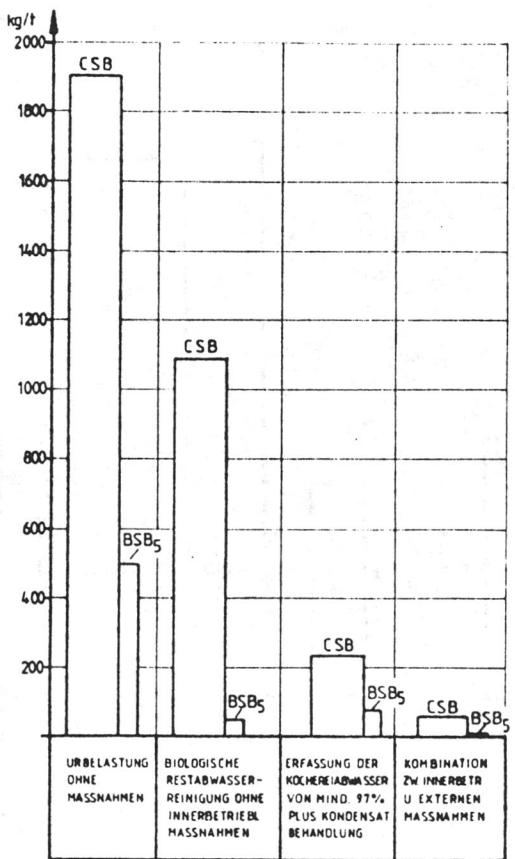


Abb. 8 Wirkung verschiedener Methoden der Abwasserbehandlung zur Reduktion des CSB und BSB<sub>5</sub> (gebleichter Sulfitzellstoff).

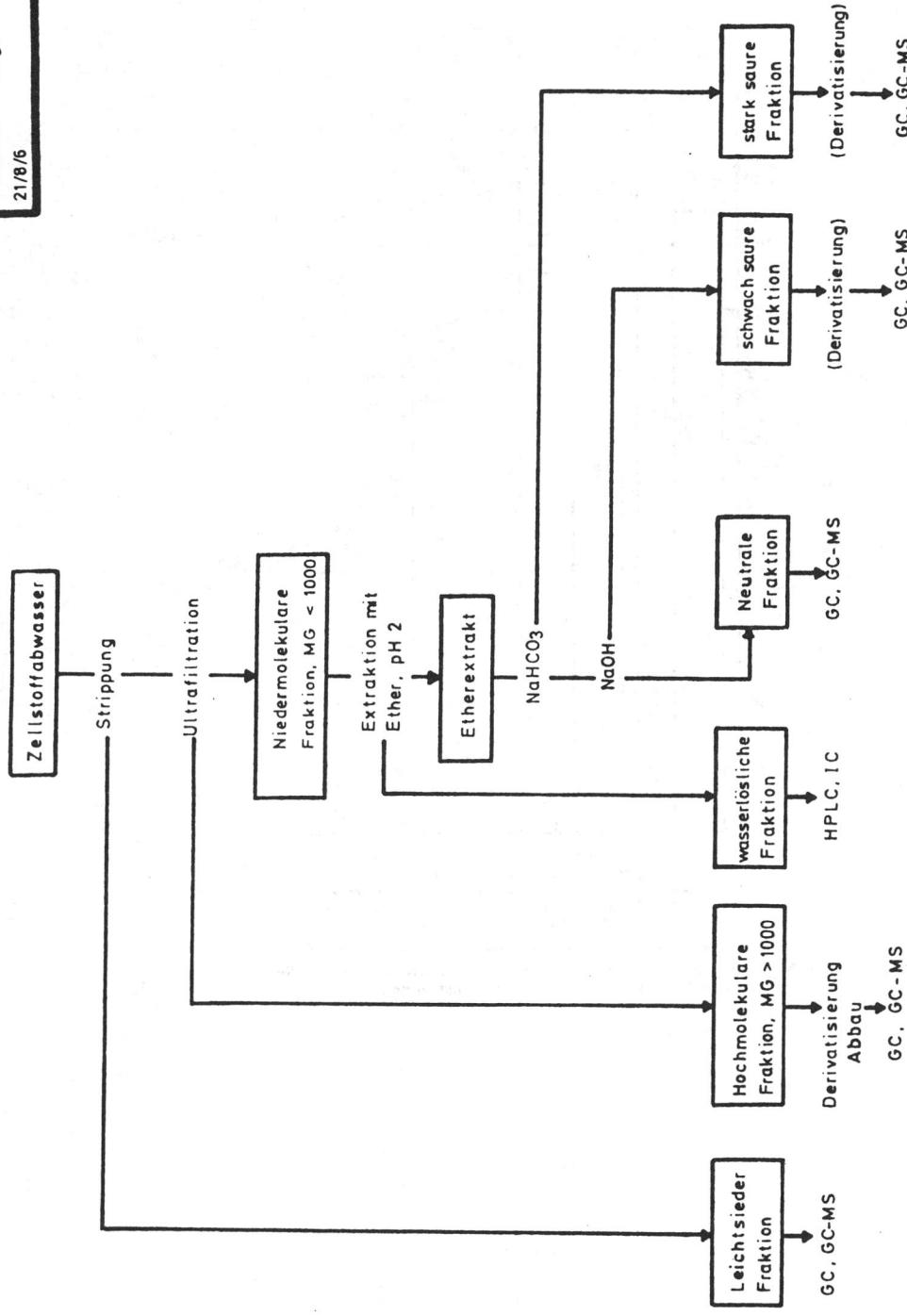
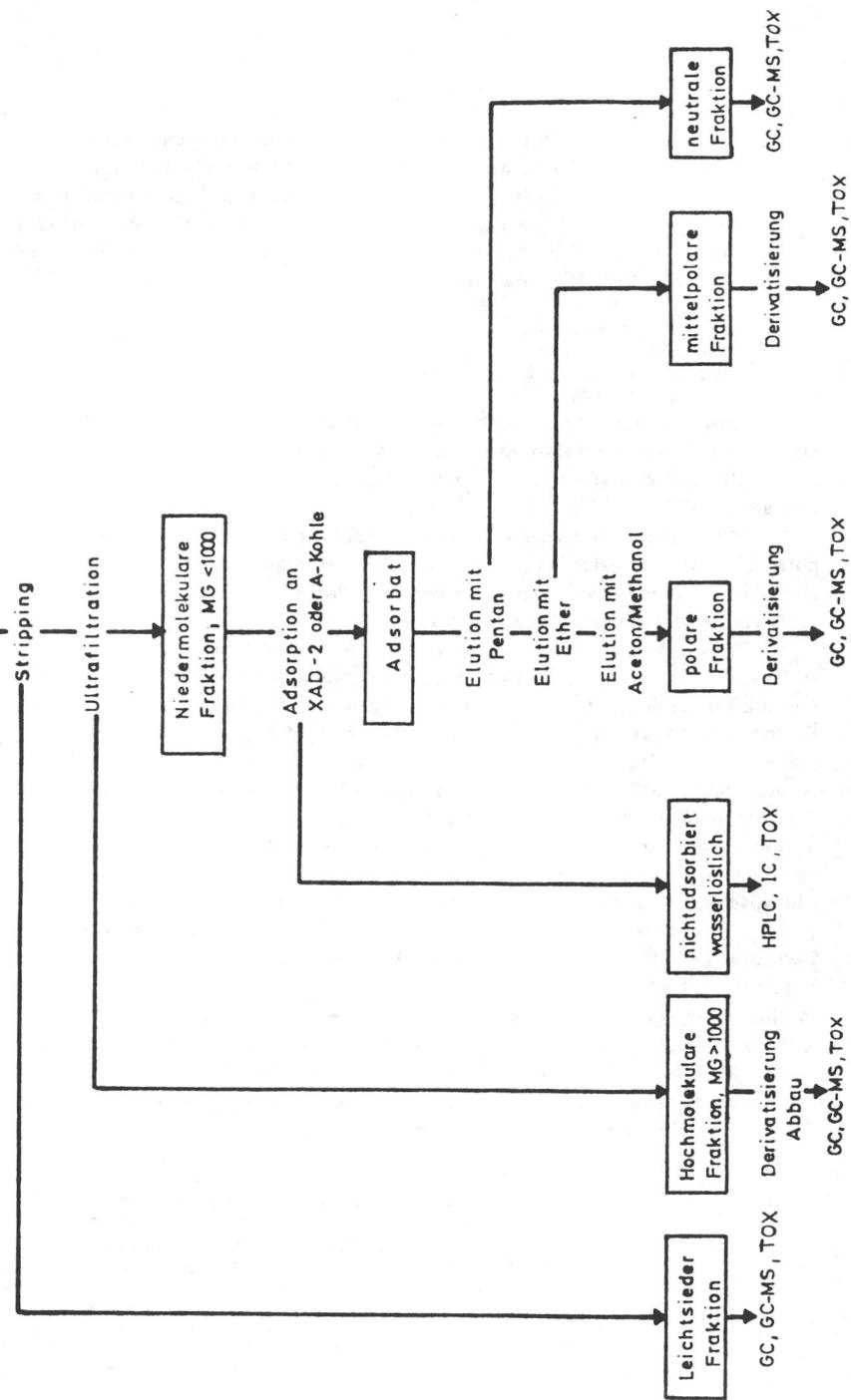


Abb.



dem heutigen Stand.

Die zweite Spalte zeigt den rechnerischen Fall der ungenügenden Leistung einer biologischen Reinigung als einzige Abwasserbehandlungsmaßnahme.

In der letzten Säulenkombination ist die durch innerbetriebliche und externe Maßnahmen erreichbare Vermeidung aufgezeigt. Von Seiten der Industrie wird eine Vermeidung des CSB bis zu einer Restbelastung von 15 - 20 kg pro Tonne Zellstoff für erreichbar gehalten.

## 6. Ausblick

Bis zum Abschluß des Forschungsvorhabens im April 1984 werden die Erhebungen zu den Parametern des Abwasserabgabegesetzes abgeschlossen sein. Gleichermaßen gilt für den Summenparameter "organische Halogenverbindungen", gemessen als AOX.

Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, läßt sich das Gefährdungspotential von Zellstoffabwasser mit den vorhandenen Summenparametern nur ungenügend beschreiben. Zur Aufhellung dieses Tatbestandes sind zwei weitere Forschungsvorhaben geplant.

In einem sollen bei verschiedenen Werken über ein "biological monitoring" am Ablauf und im Vorfluter wirkungsbezogene biologische Testverfahren erprobt werden. Eine Ergänzung bietet die Prüfung von Langzeitschäden an verschiedenen Fischarten, Muscheln und eventuell auch Wasserpflanzen.

Das zweite Vorhaben dient der weitergehenden Identifizierung einzelner Abwasserinhaltsstoffe. Zwei Möglichkeiten für das analytische Vorgehen sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

Ausgehend von einer Trennung durch Ultrafiltration erfolgt eine weitere Aufspaltung in Stoffgruppen durch Extraktion. Die Wirkung jeder Fraktion soll durch biologische Parameter überprüft werden. Ziel ist die Isolierung und Identifizierung der Hauptschadensgruppe. Mit dieser Information können dann die innerbetrieblichen Emissionsquellen gefunden und gezielte Vermeidungsmaßnahmen empfohlen werden.

Einen anderen Schwerpunkt werden Untersuchungen zum Einfluß von Zellstoffabwasserinhaltsstoffen auf die Trinkwasseraufbereitung einnehmen. Dazu sollen z.B. Untersuchungen zur Uferfiltration, Aktivkohlefiltration und Trinkwasschlorung durchgeführt werden, um letztlich ein umfassendes Bewertungsspektrum für Zellstoffabwasser zu erhalten.

Anschrift der Verfasser:

Dr. Wilfried Christmann

Wiss. Ang.

Dipl.-Ing Michael Erzmann

Wiss. Ang.

Dr. Harald Irmer, Dir.u.Prof.

Fachgebiet Umweltfreundliche Technologien, Inst.f.Wasser-, Boden- u.Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes

Außenstelle Langen

Heinrich-Hertz-Str. 29, 6070 Langen

# Erfahrungen bei der Überwachung von Abwässern aus Kernkraftwerken als Beispiel für die Verringerung industrieller Abwassereinleitungen

K. Aurand und I. Gans

## 1. Einleitung

Der Umweltschutz bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie ist durch eine umfassende Kontrolle der Emissionen radioaktiver Stoffe und eine geringe Belastung der Umwelt gekennzeichnet. Im folgenden wird, ausgehend von den rechtlichen Grundlagen, dargestellt, wie es zu diesem für andere Bereiche des Umweltschutzes beispielhaften System der Emissionserfassung und -reduzierung gekommen ist, und das Problem der Übertragbarkeit auf Einleitungen chemischer Schadstoffe mit Abwasser angesprochen.

## 2. Rechtliche Grundlagen

### 2.1 EURATOM-Grundnormen

Die friedliche Nutzung der Kernenergie und damit der Bau von kerntechnischen Anlagen wie z.B. Kernkraftwerken wurde in der Bundesrepublik Deutschland erst durch den EURATOM-Vertrag vom 25. März 1957 möglich (1). Zu diesem Zeitpunkt war die Wirkung ionisierender Strahlen und das Verhalten radioaktiver Stoffe in der Umwelt bereits genügend bekannt, so daß von vornherein eine weitgehende Überwachung und ein umfassender Gesundheitsschutz gefordert wurde.

Dementsprechend wurde als Artikel 35 folgende Bestimmung in den EURATOM-Vertrag aufgenommen:

"Jeder Mitgliedstaat schafft die notwendigen Einrichtungen zur ständigen Überwachung des Gehalts der Luft, des Wassers und des Bodens an Radioaktivität sowie zur Überwachung der Einhaltung der Grundnormen."

Die hier angesprochenen Grundnormen existierten zum Zeitpunkt des Vertragsabschlusses noch nicht. Nach Artikel 31 wurden sie in den folgenden zwei Jahren von der Kommission nach Stellungnahme einer Gruppe von Persönlichkeiten ausgearbeitet, die aus wissenschaftlichen Sachverständigen der Mitgliedstaaten, insbesondere aus Sachverständigen für Volksgesundheit bestand. Als "Grundnormen für den Gesundheitsschutz der Bevölkerung und der Arbeitskräfte gegen die Gefahren ionisierender Strahlungen" wurden sie am 2. Februar 1959 verabschiedet (2). Eine der wichtigsten Forderungen ist in Artikel 6, § 1 enthalten:

"Die Exposition der Personen, die ionisierenden Strahlen ausgesetzt sind, ist ebenso wie die Zahl dieser Personen soweit wie möglich zu beschränken".

Der Grund für diese Forderung, die sowohl für die Bevölkerung als auch für Personen, die beruflich mit radioaktiven Stoffen und ionisierenden Strahlen umgehen, gilt, war die Kenntnis, daß für die mutationsauslösende Wirkung ionisierender Strahlung kein Schwellenwert existiert und die Vermutung, daß dies auch für die karzinogene Wirkung der Fall ist. Außerdem wurden auch konkrete Grenzwerte für beruflich strahlenexponierte Personen und die Bevölkerung in die Grundnormen aufgenommen. Wichtig dabei war, daß man diese als Dosisgrenzwerte formulierte, d.h. daß man sämtliche Einwirkungsmöglichkeiten ionisierender Strahlen bzw. radioaktiver Stoffe berücksichtigte - die Bestrahlung von außen und die Bestrahlung von innen nach Inkorporation radioaktiver Stoffe mit Atemluft, Trinkwasser und Nahrung. Grenzwerte in den einzelnen Medien wurden bewußt nicht festgelegt.

Die Formulierung des Minimierungsgebotes wurde seit 1959 bei Überarbeitung der EURATOM-Grundnormen zweimal geändert. In den Grundnormen vom 1. Juni 1976 heißt es in Artikel 6 (3):

"Die Bestrahlung von Personen und die Anzahl von Personen, die ionisierenden Strahlen ausgesetzt sind, ist soweit zu beschränken, wie dies sinnvoll durchführbar ist; in keinem Fall dürfen die erhaltenen Dosen die ... festgelegten höchstzulässigen Dosen ... überschreiten."

Während diese Formulierung als Interpretation des Begriffs "soweit wie möglich" verstanden werden kann, wird in der letzten Änderung vom 17. September 1980 (4) ein neuer Gesichtspunkt eingeführt: Die Abwägung von Risiko und Nutzen für die Tätigkeit, die zu einer Strahlenexposition führt:

- "a) Jede Tätigkeit, die eine Strahlenexposition mit sich bringt, muß durch die mit dieser Tätigkeit verbundenen Vorteile gerechtfertigt sein;
- b) jede Strahlenexposition ist so niedrig zu halten, wie dies vernünftigerweise erreichbar ist."

Diese Formulierung wurde erstmals von der Internationalen Kommission für Strahlenschutz gewählt (5). Das Minimierungsgebot ist im Vergleich zu der Formulierung von 1976 durch die Aufnahme der Forderung einer Nutzen-Risiko-Abwägung erweitert worden.

## 2.2 Strahlenschutzverordnung

In die Erste Strahlenschutzverordnung vom 24.06.1960, in welcher der Umgang mit radioaktiven Stoffen in der Bundesrepublik Deutschland geregelt wurde, ist die Minimalisierungsforderung übernommen worden (6). In § 21 hieß es:

"Die für den Strahlenschutz Verantwortlichen haben unter Beachtung der Regeln von Wissenschaft und Technik zum Schutz einzelner und der Allgemeinheit vor Strahlenschäden ... dafür zu sorgen, daß beim Umgang mit radioaktiven Stoffen

1. ...
2. auch unterhalb der ... festgesetzten Werte die Strahlenbelastung von Personen ... so gering wie möglich gehalten wird,
3. die Verbreitung dieser Stoffe so gering wie möglich gehalten wird,...
4. unbeschadet der Vorschriften ... nur möglichst geringe Mengen dieser Stoffe in Luft und Wasser gelangen."

Die Formulierung "so gering wie möglich" ist seinerzeit bei den Beratungen zum Verordnungstext insbesondere bei Juristen auf starken Widerstand gestoßen, da sie keine Grundlage für eine Pönalisierung biete. In der Praxis hat sie sich jedoch in der Folgezeit bewährt. Die Minimalisierungsforderung hat von vornherein einen Optimierungsprozeß bei der neuen Technologie der Strahlenanwendung und somit auch bei der Kernenergienutzung eingeleitet, der für das Abwasser zu neuen Systemen der Rückhaltung, Kontrolle und Aufbereitung geführt hat.

Bei der Novellierung der Strahlenschutzverordnung im Jahre 1976 wurde in Umsetzung der EURATOM-Grundnormen von 1976 in § 28 eine andere Formulierung für das Minimierungsgebot gewählt (7):

"(1) Wer eine Tätigkeit nach § 1 dieser Verordnung ausübt oder plant, ist verpflichtet,

1. jede unnötige Strahlenexposition oder Kontamination von Personen, Sachgütern oder der Umwelt zu vermeiden,
2. jede Strahlenexposition oder Kontamination von Personen, Sachgütern oder der Umwelt unter Beachtung des Standes von Wissenschaft und Technik und unter Berücksichtigung aller Umstände des Einzelfalles auch unterhalb der in dieser Verordnung festgesetzten Grenzwerte so gering wie möglich zu halten."

Ziffer 2 von Abs. 1 stellt dabei klar, daß eine sinnvolle Minimierung sowohl den Stand von Wissenschaft und Technik als auch die Umstände des Einzelfalles berücksichtigen muß.

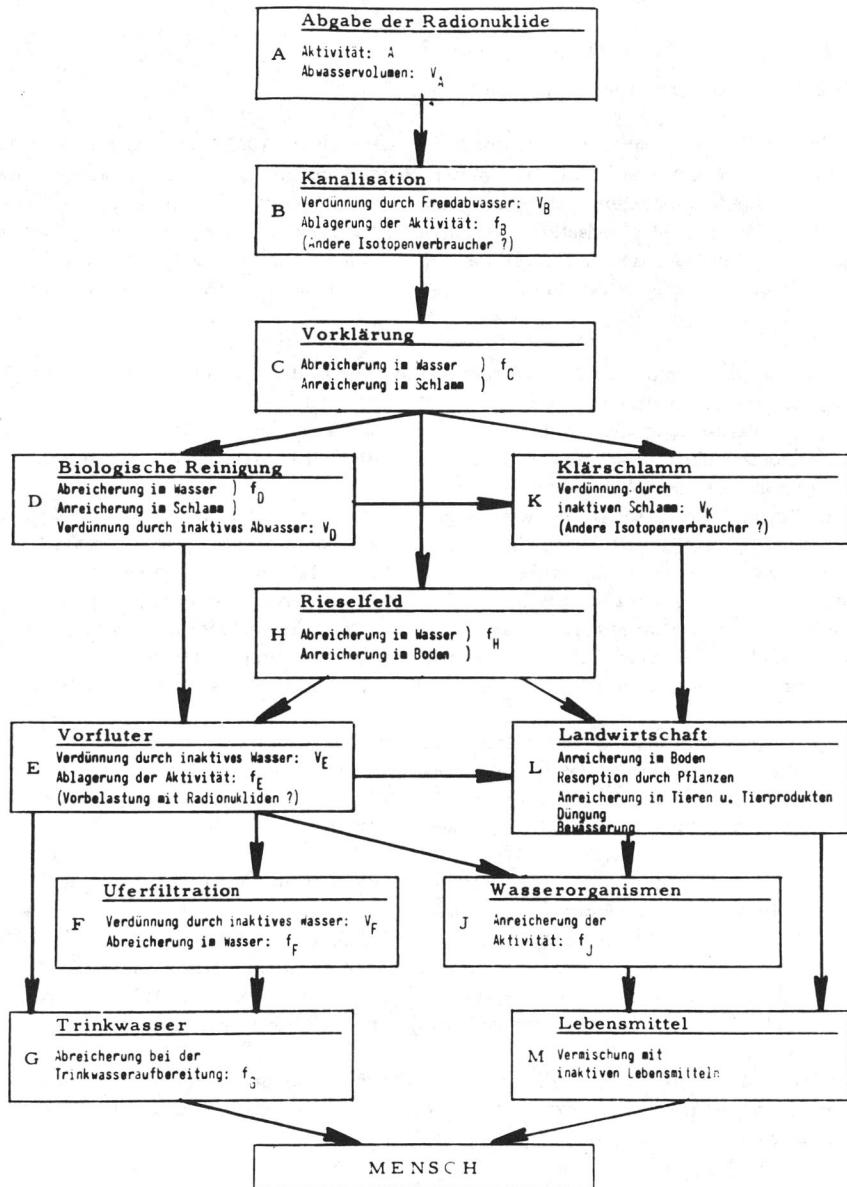


Abb. 1: Radioökologisches Modell für Emission von Isotopenanwendern mit Abwasser

### 3. Entwicklung der Überwachungsanforderungen

#### 3.1 Abkehr von Konzentrationsbeschränkungen

Untersuchungen über radioaktive Emissionen und Immissionen waren Schwerpunkt der Arbeiten im Labor für Radioaktivitätsuntersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene seit der Gründung im Jahr 1957. Neben der Erfassung der Kontamination von Niederschlag und Staub (8), Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser durch den radioaktiven Fallout der Kernwaffenversuche wurden schon bald experimentelle und theoretische Untersuchungen radioaktiver Emissionen und ihrer Auswirkungen auf die Umwelt aufgenommen. Messungen zur Verteilung von Radionukliden in Kanalisation und Kläranlagen wurden durchgeführt. Für die Beurteilung der Emissionen wurde erstmals versucht, ein Rechenmodell zu entwickeln, das ausgehend von den Emissionen, die ökologischen Pfade erfaßt, auf denen Radionuklide zum Menschen gelangen und damit zu dessen Strahlenexposition beitragen können (Abb. 1) (9, 10).

Anhand eines solchen Modells kann man klären, über welche Pfade - Trinkwasser, Fisch oder landwirtschaftliche Produkte - die wesentlichen Belastungen erfolgen, wo Daten zu Abschätzungen fehlen oder wo spezielle Überwachungsmaßnahmen vordringlich sind. Ein solches Modell zeigt insbesondere, daß nicht die Konzentration, in der ein Radionuklid im Abwasser vorhanden ist, für die Auswirkungen auf ein Ökosystem maßgeblich ist, sondern die emittierte Menge. Abgesehen von akut toxischen Konzentrationen, die im Falle eines chemischen Schadstoffes in dem Modell der Abb. 1 z.B. zu Störungen in der biologischen Reinigung führen können, sind bei "normalen" Konzentrationen die mittleren Konzentrationen für die Beschreibung der ablaufenden ökologischen Prozesse und damit die Emission bzw. bei mehreren Emittenten die Summe der Emissionen - in einem Fluß also die Gesamtfracht - entscheidend. Wichtig ist auch, daß nicht nur die Nutzung eines Flusses zur Trinkwassergewinnung zur Beurteilung einer Emission mit Abwasser herangezogen wird, sondern daß Anreicherungen im Klärschlamm, Ablagerungen in Sedimenten, Anreicherungen in Wasserorganismen und der Transfer in der Nahrungskette bei Nutzung des Flusses zur Beregnung landwirtschaftlicher Flächen einschließlich der Anreicherung im Boden berücksichtigt wird. Für langlebige Radionuklide - und erst recht für schwer oder nicht abbaubare chemische Schadstoffe - sind diese möglichen Einwirkungen auf den Menschen in vielen Fällen eher limitierend als die Nutzung eines Fusses für die Trinkwasserversorgung. Neben anderen Modellvorstellungen wurde dieser radioökologische Modellansatz berücksichtigt, als in den Jahren 1965 und 1966 bei der Kommission der Europäischen Gemeinschaften die Belastung grenzüberschreitender Flüsse mit radioaktiven Abwässern aufgegriffen wurde. Die seinerzeit erarbeiteten "Grundsätze und allgemeine Methodologie zur Festlegung der radiologischen Grenzkapazität eines hydrobiologischen

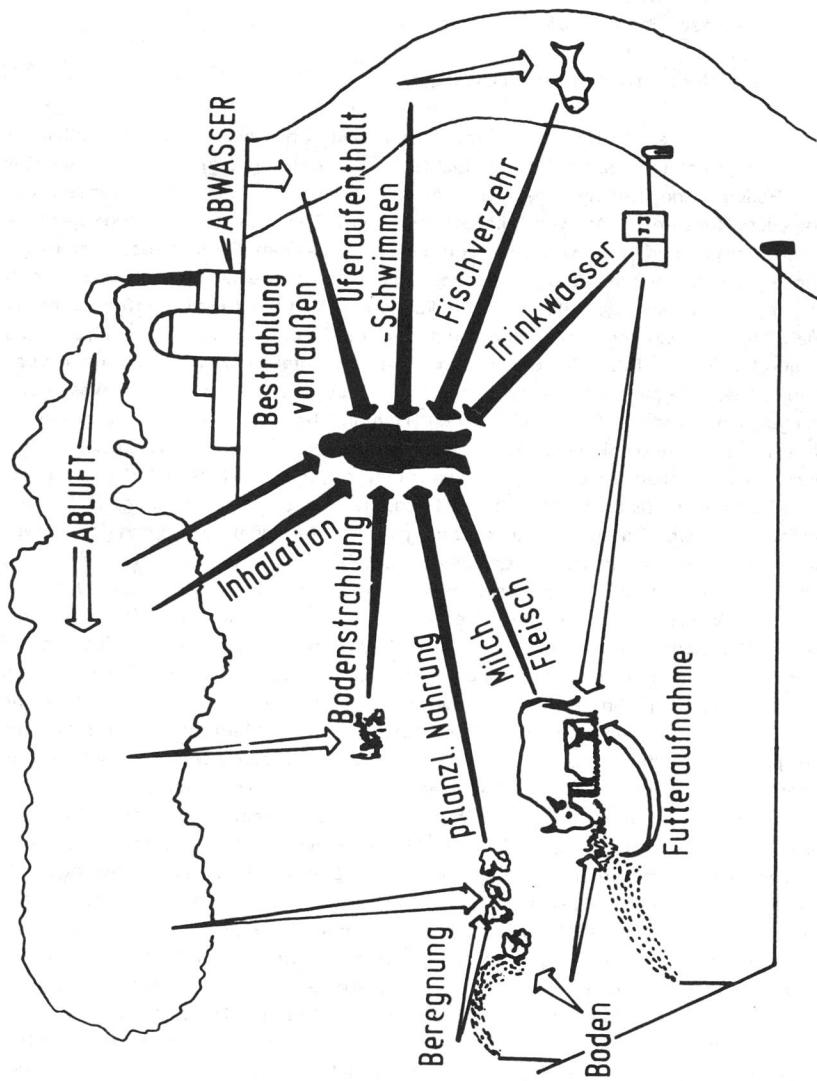


Abb. 2: Expositionspfade für radioaktive Stoffe aus kerntechnischen Anlagen

"Systems" legten nicht Konzentrationsbeschränkungen zugrunde, die sich am Trinkwasser orientierten, sondern stellten die Bedeutung der insgesamt in ein Flussystem emittierten Radionuklidmengen und deren vielfache ökologische Einwirkungsmöglichkeiten heraus (11).

In Genehmigungsverfahren für kerntechnische Anlagen ist die Limitierung der Radioaktivitätsabgaben über Abwasser und Abluft mit Hilfe radioökologischer Modelle heute selbstverständlich. Abb. 2 zeigt die dabei berücksichtigten "Expositionspfade". Für das Abwasser sind das für die Aufnahme über Ingestion

- Trinkwasser
- Fischverzehr
- Viehtränke - Milch und Fleisch
- Beregnung - Pflanze - Vieh - Milch und Fleisch
- Beregnung - pflanzliche Nahrung

und für die Bestrahlung von außen

- Aufenthalt am Ufer des Vorfluters und
- Schwimmen und Bootfahren.

Für die Abluft wurde ein analoges Modell unter Berücksichtigung von Inhalation, Ingestion und Bestrahlung von außen entwickelt. Die Modellannahmen sowie die im Modell zu verwendenden Parameter sind in der Richtlinie "Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer" zusammengestellt (12).

Bei chemischen Schadstoffen hat sich in den letzten Jahren die Berücksichtigung der Emissionen und der Gesamtfracht in einem Flussystem verstärkt durchgesetzt, sowohl auf nationaler als auch auf internationaler Ebene. Erinnert sei hier an die EG-Richtlinien für Quecksilber und für Cadmium (13, 14, 15).

Die frühzeitige Berücksichtigung der Akkumulation von Schadstoffen in der Umwelt, beispielsweise von Schwermetallen in Flussedimenten oder in Klär schlammern, hätte eine Reihe von Umweltproblemen ersparen können.

### 3.2 Anforderungen an die Emissionserfassung

Nachdem durch die Untersuchungen zu den Auswirkungen der Abgabe radioaktiver Stoffe mit Abwasser die Bedeutung der Emissionen klar geworden war, wurde umgehend begonnen, Anforderungen an die Emissionserfassung zu entwickeln. Eine kontinuierliche Überwachung im ablaufenden Abwasser kam nur in zusätzlicher Monitorfunktion in Frage, da sie im allgemeinen nicht die notwendige radionuklidspezifische Messung mit ausreichenden Nachweisgrenzen darstellte und zudem kaum die Möglichkeit bot, die Messungen zu überprüfen. Aus diesem Grund wurde von vornherein die repräsentative Probenahme bevorzugt (16, 17). Eine solche Probenahme ist aus dem Abwasserstrom möglich, wie Abb. 3 zeigt. Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, die eine mengenproportionale Probenahme bei stark schwankendem Abwasseranfall mit sich bringt, erschien jedoch

### *Abflußproportionale Probenahme*

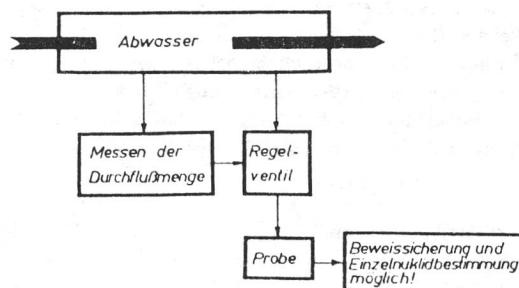


Abb. 3: Abflußproportionale Probenahme

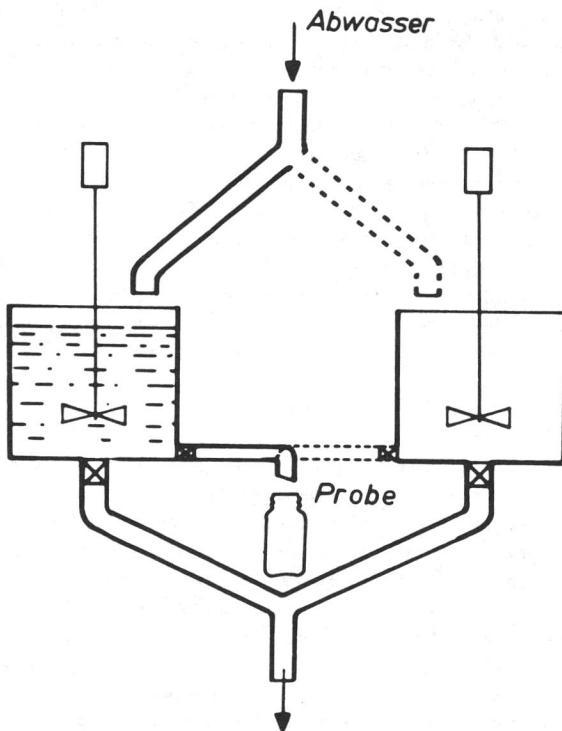


Abb. 4: Zweikammersystem zur kontinuierlichen, mengenproportionalen Probenahme

eine Sammlung der Abwässer und eine diskontinuierliche Abgabe nach Homogenisierung und Probenahme praktikabler. Eine Anlage, wie sie das Schema in Abb. 4 zeigt, ist je nach Abwasseranfall mit Behältervolumina unter 1 m<sup>3</sup> bis hin zu mehr als 50 m<sup>3</sup> ausführbar. In letzterer Größenordnung ist sie heute in Kernkraftwerken installiert.

Mit den für den jeweiligen Behälterinhalt repräsentativen Proben können, wenn notwendig, Schnellmessungen durchgeführt werden, mit denen über die Abgabe entschieden werden kann, oder wenn keine Auflagen für die einzelne Abgabe vorliegen, können im nachhinein die zur Erfassung der Emission notwendigen Messungen an Einzelproben oder mengenproportionalen Mischproben durchgeführt werden. Zusätzlich ist die Möglichkeit gegeben, Proben zur Beweissicherung zurückzustellen. Die Aufbewahrung solcher Rückstellproben für ein Jahr wurde bei der Einführung im Kernkraftwerksbereich als sinnlose Raumverschwendug betrachtet. Mittlerweile sind auch die Betreiber davon überzeugt, daß sie mit diesen Proben gegenüber Aufsichtsbehörden und Öffentlichkeit eine zusätzliche Möglichkeit haben, ihre Emissionsüberwachung kontrollierbar und transparent zu machen.

### 3.3 Emissionserklärung und Emissionskataster

Da für kerntechnische Anlagen Radionuklidabgaben für den Zeitraum eines Jahres oder kürzer genehmigt werden, ist es selbstverständlich, daß für entsprechende Zeiten die erfaßten Emissionen der jeweiligen Aufsichtsbehörde zu melden sind. Die Forderung, die Emissionen von radioaktiven Stoffen zu überwachen und der Aufsichtsbehörde zu melden, gilt jedoch nach § 46 der Strahlenschutzverordnung (7) für jeden Isotopenanwender. Hier ist die Basis für ein bundesweites Emissionskataster gelegt, das z.Z. auf Länderebene aufgebaut wird.

Für die Radioaktivitätsabgaben der Kernkraftwerke mit Abwasser wurde es als Emissions-Informations-System EMIS im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene eingerichtet (18). Von sämtlichen Kernkraftwerken werden die bei der Emissionskontrolle ermittelten Meßwerte und zugehörige Daten per EDV gespeichert. Routinemäßig werden Bilanzen erstellt. Die Abb. 5 und 6 zeigen als Beispiele den Verlauf der Jahresemissionen von Tritium und anderen Spalt- und Aktivierungsprodukten für Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren. Darstellungen dieser Art erleichtern den Vergleich der einzelnen Kraftwerke. Während bei den relativ hohen Tritiumabgaben (Abb. 5) eine Reduzierung unter dem Gesichtspunkt der Minimalisierungsforderung nicht möglich ist, ohne daß Arbeitsschutzprobleme entstehen, zeigen die Abgaben der anderen Spalt- und Aktivierungsprodukte insgesamt rückläufige Tendenz (Abb. 6). Besonders deutlich wird das bei dem ältesten Kernkraftwerk dieses Typs, Obrigheim, das seit 1977 die Abgaben auf eine Höhe senkt, die mit der der anderen Anlagen vergleichbar

## TRITIUMABGABE AUS SIEDEWASSERREAKTOREN MIT DEM ABWASSER

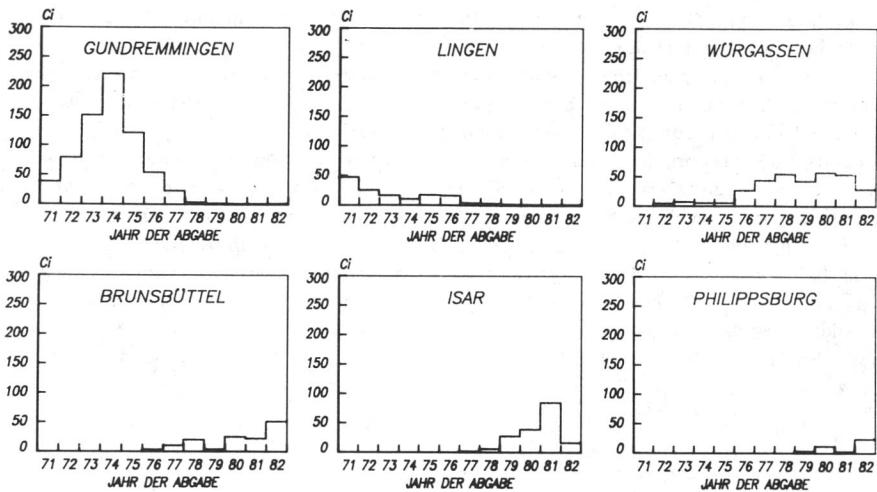


Abb. 5: Tritiumabgabe aus Druckwasserreaktoren mit dem Abwasser

## AKTIVITÄTSABGABE AUS DRUCKWASSERREAKTOREN MIT DEM ABWASSER OHNE TRITIUM

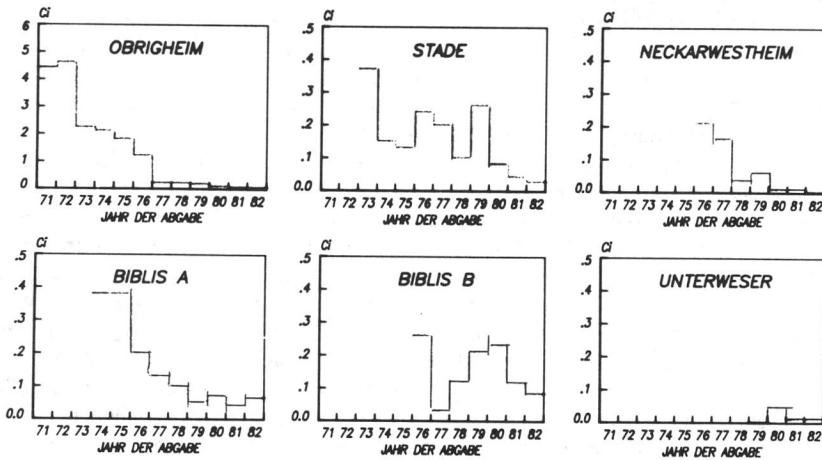


Abb. 6: Aktivitätsabgabe aus Druckwasserreaktoren mit dem Abwasser ohne Tritium

ist. Es ist nicht zuletzt auf die Offenlegungen der Emissionsdaten zurückzuführen, daß die Emissionen der Kernkraftwerke entsprechend dem Grundsatz "so niedrig wie möglich" so reduziert wurden, wie es noch vor 15 Jahren undenkbar war. Das bei uns geführte Emissionskataster gestattet neben den Bilanzierungen der Emissionen für ein Kernkraftwerk oder für ein Flußsystem für beliebige Zeiträume auch Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Jahresemissionen, der z.B. zur Erklärung der Schwankungen von Immissionsmeßwerten, die gewöhnlich an Stichproben vorgenommen werden, dienen können. Abb. 7 zeigt die Wochenemissionen an Spalt- und Aktivierungsprodukten eines Kraftwerks für das Jahr 1982.

Der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen hat in seinem Nordseegutachten die Bedeutung von Emissionskatastern als Instrument des Umweltschutzes klar herausgestellt (19). Dort heißt es:

"Die mit dem Emissionskataster bereitgestellten Möglichkeiten sind je nach konkreter Fragestellung vielfältig. Es sind in den Grundzügen die Möglichkeiten

- der Prüfung der (wasserhaushalts- oder abwasserabgabenrechtlichen) Emissionserklärungen auf Glaubwürdigkeit anhand von Vergleichs- und Kontrolldaten und damit Förderung des Erfolges der Selbstüberwachung,
- der Bewertung von Planungsunterlagen, z.B. in Genehmigungsverfahren anhand von Vergleichszahlen,
- der Bilanzierung von Stoffeinträgen und der Bereitstellung von Eingabewerten für die Abschätzung von Schadstoffbelastungen mit Hilfe von Ausbreitungsrechnungen,
- der Ursachenanalyse bei auffälligen immissionsseitigen Befunden (z.B. Kontamination von Meeresorganismen),
- der rationalen Auswahl von Maßnahmen,
- der optimalen Aufstellung von Sanierungsplänen."

Die Erfahrungen mit dem Emissions-Informations-System EMIS bestätigen dies.

#### 4. Übertragbarkeit auf nicht radioaktive Abwassereinleitungen

In den bisherigen Ausführungen wurde bereits explizit auf einige Aspekte eingegangen, die bei der Beurteilung und der Überwachung von Abwassereinleitungen aus dem Bereich des Strahlenschutzes in den Bereich des Umweltschutzes übernommen werden können und z.T. bereits übernommen worden sind.

Hier ist die verstärkte Berücksichtigung ökologischer Gesichtspunkte bei der Beurteilung der Auswirkungen von Abwassereinleitungen zu nennen, d.h. daß Abwassereinleitungen nicht nur als Gefährdung der Trinkwasserversorgung anzusehen sind, sondern daß emittierte persistente Schadstoffe auch über andere Umweltmedien zum Menschen gelangen können. Es geht dabei weniger um die Erstellung komplexer mathematischer Modelle als um Systemanalysen, wel-

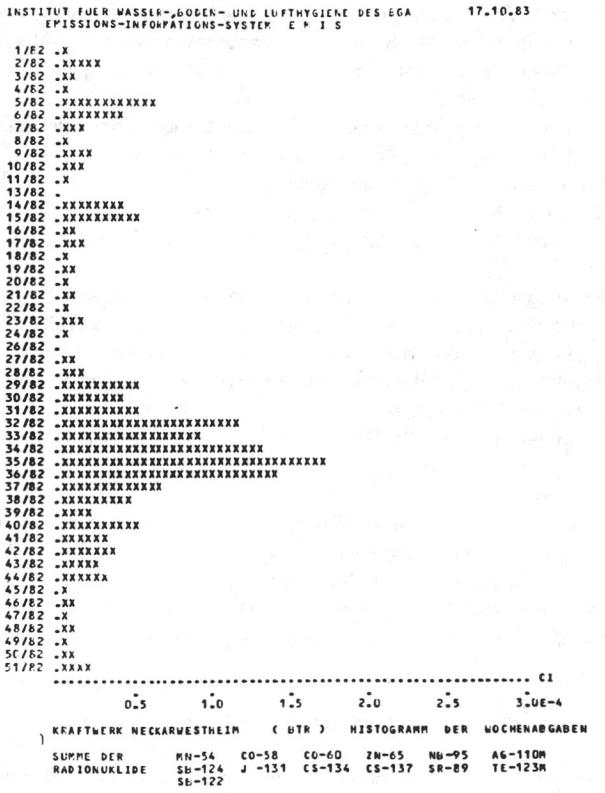


Abb. 7: Wochenermissionen eines Kernkraftwerks an Spalt- und Aktivierungsprodukten im Jahre 1982

che die Wechselwirkungen aufzeigen und Größenordnungen für den Schadstofftransport abschätzen. Die Wechselwirkungen zwischen Wasser, Boden und Luft müssen dabei viel stärker als bisher berücksichtigt werden, wie das Beispiel der chlorierten Kohlenwasserstoffe in jüngster Zeit gezeigt hat. Ausgangspunkt für diese Modelle ist die Kenntnis der Emissionen. Die Erfassung der Ableitungen der relevanten Emittenten durch mengenproportionale Probenahme und entsprechende Messungen ist unerlässlich. Die Auswertung der Emissionen durch ein Emissionskataster bietet dabei, wie bereits gezeigt, geeignete Möglichkeiten. Im Hinblick auf die Vielzahl von chemischen Schadstoffen und die Vielzahl möglicher Einleiter kommt der Beweissicherung durch Rückstellproben besondere Bedeutung zu. Dies sei an folgendem Beispiel erläutert (20, 21):

Als im Sommer 1969 im Rhein unterhalb von Bingen ein Fischsterben aufgetreten war, wurde als mögliche Ursache ein erhöhter Gehalt an Endosulfan festgestellt. Im weiteren Verlauf des Jahres wurden weiterhin erhöhte Konzentrationen gemessen. Da Rückstellproben bei den potentiellen Verursachern nicht vorhanden waren, konnte die Quelle nicht direkt ermittelt werden. Nachdem Messungen, die im Rahmen eines Forschungsauftrages durchgeführt wurden, darauf hinwiesen, daß Abwassereinleitungen in den Main als Quelle in Frage kämen, wurden im Dezember 1969 gemeinsam mit der Landesanstalt für Gewässerkunde und wasserwirtschaftliche Planung Baden-Württemberg im Rhein und im Main gezielt Proben genommen und der Verursacher ermittelt (20).

Ein ähnlicher Fall ereignete sich in den Jahren 1975 und 1976. Im Hinblick auf die zunehmende Anwendung von Phosphor-Pestiziden wurden ab 1969 vom niederländischen Reichsinstitut für Volksgesundheit Rheinwasserproben auf Cholinesterase-Hemmung untersucht. Ab 1975 stiegen die Werte erheblich an. Durch Probenahmen im Main an verschiedenen Einleitungsstellen konnte die Quelle identifiziert werden. Nach Kontaktaufnahme mit dem Verursacher wurde durch innerbetriebliche Maßnahmen die Emission auf das vorherige Niveau vermindert. Die Beispiele zeigen, welche Bedeutung der Emissionserfassung durch umfassende Probenahme und der Rückstellung von Proben zur Beweissicherung zukommen (21).

Bei der Darstellung der gesetzlichen Grundlagen des Strahlenschutzes wurde darauf hingewiesen, daß eine wesentliche Voraussetzung für die Minimalisierung der Ableitungen die Tatsache war, daß hier für eine neue Technologie von vornherein strenge Anforderungen gestellt werden konnten. Auf dem konventionellen Abwassersektor wird der Forderung nach strengen Emissionsbegrenzungen in vielen Fällen mit dem Argument begegnet, daß man nur Verfahren nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik einsetzen könne. Es ist an der Zeit, daß dieser Grundsatz nicht weiterhin benutzt wird, um den Einsatz fortschrittlicher Abwassertechniken zu behindern. Bei der Errichtung neuer Anlagen sollten auch neue und bessere Reinigungstechniken eingesetzt werden. In alten Anlagen dürfte in vielen Fällen durch einfache Verfahren eine Reduktion der Abgaben möglich sein, wenn ein geschärftes "Emissionsbewußt-

sein" vorhanden ist. Auf diesem Weg kann bzw. muß es auch auf dem Gebiet der konventionellen Abwassereinleitungen zu einer Minimalisierung der Abgaben kommen.

#### Literatur

1. Gesetze zu den Verträgen vom 25. März 1957 zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft und der Europäischen Atomgemeinschaft. Bundesgesetzblatt Teil II (1957) S. 753 und 1042
2. Europäische Atomgemeinschaft (EURATOM): Richtlinien zur Festlegung der Grundnormen für den Gesundheitsschutz der Bevölkerung und der Arbeitskräfte gegen die Gefahren ionisierender Strahlungen (geschehen zu Brüssel am 2. Februar 1959). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. 11 vom 20. Februar 1959, S. 221 - 259
3. EURATOM: s. 2  
Änderung Abl. Nr. L 187 vom 12.7.1976
4. EURATOM: s. 2  
Änderung Abl. Nr. L 246 vom 17.9.1980
5. ICRP: Publication 26, Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press (Oxford), 1977
6. Der Bundesminister des Innern: Erste Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Strahlen radioaktiver Stoffe (Erste Strahlenschutzverordnung) vom 24. Juni 1960, Bundesgesetzblatt I, Nr. 31, 430 - 443
7. Der Bundesminister des Innern: Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV); Bundesgesetzblatt Teil 1, Nr. 125, 1976, S. 2905
8. Aurand, K., Delius, I., Schmier, H.: Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren). Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Heft 17, Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 1960, 31 Seiten
9. Aurand, K.: Überwachung von Abwässern auf radioaktive Stoffe. Bundesgesundheitsblatt 5 (1962) 94 - 97

10. Aurand, K. und Wolter, R.: Hazards resulting from discharge of radioactive wastes into municipal sewers, in: Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters. Internat. Atomic Energy Agency, Wien, 1966, pp. 697 - 708 (IAEA-SM-72/44)
11. Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Grundsätze und allgemeine Methodologie zur Festlegung der radiologischen Grenzkapazität eines hydrobiologischen Systems. Generaldirektion Soziale Angelegenheiten, Direktion Gesundheitsschutz Mai 1969
12. Der Bundesminister des Innern: Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer (Richtlinie zu § 45 StrlSchV); Gemeinsames Ministerialblatt Ausgabe A, 30. Jg., Nr. 21, S. 371 - 436, Bonn 15. August 1979
13. Europäische Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 22. März 1982 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberableitungen aus dem Industriezweig Alkalichloridelektrolyse (82/176/EWG) Amtsbl. EG Nr. L 81/29-34
14. Europäische Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 8. März 1984 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberableitungen mit Ausnahme des Industriezweiges als der Alkalichloridelektrolyse (84/156/EWG). Amtsbl. EG Nr. L 74/49-54
15. Europäische Gemeinschaften: Geänderter Vorschlag einer Richtlinie des Rates zur Festlegung von Grenzwerten für die Ableitung von Cadmium in die Gewässer sowie von Qualitätszielen für den Cadmiumgehalt der Gewässer. Amtsbl. EG Nr. C 16/8 20.1.83
16. Aurand, K.: Probleme der Umwelthygiene bei der Anwendung von Radionukliden in Forschung, Medizin und Technik, S. 57 - 75, in : Strahlenschutzprobleme bei der Freisetzung und Inkorporation, Tagungsbericht 4. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., Mai 1969 in Berlin
17. Aurand, K., Arndt, J. und Wolter, R.: Zweckmäßigkeit und Zuverlässigkeit von Anlagen zur Behandlung radioaktiver Abwässer. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, WaBoLu-Bericht 2/70, Berlin, Juli 1970

18. Arndt, J., Aurand, K., Gans, I., Röhle, H. und Wolter, R.: Das Emissions-Informationssystem EMIS zur Erfassung und Beurteilung radioaktiver Emissionen mit Abwasser aus kerntechnischen Anlagen, in: Radioaktivität und Umwelt Bd. I, pp. 21 - 49, 12. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., Norderney Okt. 1978, Hamburg 1979
19. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Umweltprobleme der Nordsee. Sondergutachten Juni 1980. Verlag W. Kohlhammer GmbH Stuttgart und Mainz, Okt. 1980
20. Aurand, K., Herzel, F., Höffken, F., Koppe, P., Niemitz, W., Sievers, J.F.: Untersuchungen über den Endosulfan-Gehalt im Rhein, Main und in Uferfiltraten (Juni 1969 - Februar 1970) Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, WaBoLu-Bericht 1/70, Berlin, März 1970
21. Greve, P.A., Herzel, F., Kußmaul, H., Wegman, R.C.C.: Analytik und Vorkommen von Pestiziden im Wasser, in: Reinhalzung des Wassers - 10 Jahre deutsch-niederländische Zusammenarbeit, Hrsg. K. Aurand und J. Spaander, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1979, pp. 32 - 41

Anschrift des Verfassers:  
Prof. Dr. Aurand,  
Erster Dir. u.Prof. a.D.

Dr. Ingbert Gans, Dir.u.Prof

Marinesteig 8  
1000 Berlin 38

Fachgebiet Radioaktivitätsuntersuchungen  
Inst.f.Wasser-, Boden- u.Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33

# **Halbtechnische Versuche zur Phosphateliminierung aus einem Klärwerksablauf**

*U. Wiesmann und U. Sollfrank*

## Zusammenfassung

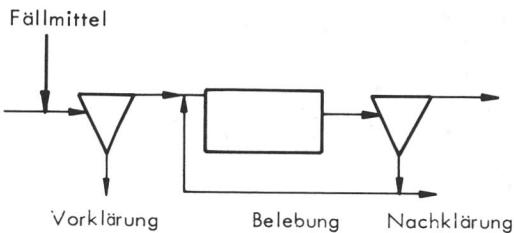
Es wird über die Phosphateliminierung in drei parallel und gleichzeitig betriebenen unterschiedlichen Versuchsanlagen berichtet. Neben einer konventionellen Nachfällungsanlage stand eine zweistufige Verfahrenskombination für die Untersuchungen zur Verfügung, die aus Rohrreaktoren für die Fällung und Flockung sowie einem Lamellenabscheider und einem Volumenfilter für die Flockenabscheidung bestand. In der dritten Anlage erfolgte die Phosphateliminierung durch Adsorption an poröser Aktivtonerde und die Regenerierung des beladenen Adsorbens in hintereinander geschalteten Suspensionsreaktoren. Die ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten und die Betriebskosten werden vergleichend diskutiert.

## 1. Einleitung

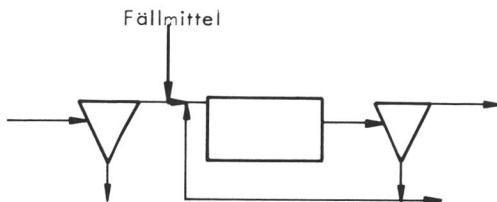
Die Phosphateliminierung aus Oberflächenwasser und Abwasser erfolgt heute ausschließlich durch Fällung. Bei der Abwasserbehandlung werden z.Z. vier verschiedene Verfahrensvarianten eingesetzt (vgl. Bild 1):

- Vorfällung (Dosierung des Fällungsmittels vor dem Vorklärbecken),
- Simultanfällung (Dosierung vor dem Belebtschlammbecken),
- Nachfällung (Dosierung hinter dem Nachklärbecken),
- Simultanfällung und Nachfällung durch Flockungfiltration im Volumenfilter (Verfahrenskombination 1).

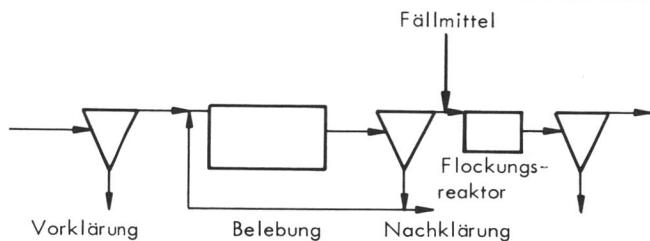
Sie zeichnen sich durch unterschiedliche Investitionskosten, Betriebskosten und Eliminationsgrade aus. Bei einer Zulaufkonzentration von z.B. 10 mg/l P-Gesamt-Phosphor kann man Austrittskonzentrationen von



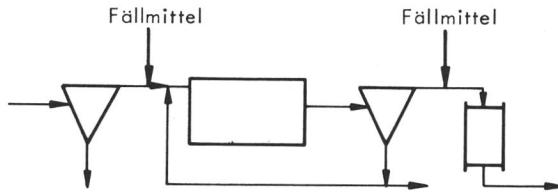
a.)



b.)



c.)



d.)

Bild 1: Verfahren der Phosphateliminierung aus Abwässern

|                    |   |
|--------------------|---|
| a) Vorfällung      | c) Nachfällung                                |
| b) Simultanfällung | d) Simultanfällung und<br>Flockungsfiltration |

2 mg/l bei Vor- und Simultanfällung  
0,5 mg/l bei Nachfällung  
< 0,1 mg/l bei Simultan- und Nachfällung (1)

erreichen. Bei der Nachfällung können zudem Belastungsspitzen der vorgeschalteten Reinigungsanlagen aufgefangen werden, da zusätzlich mehr organische Schadstoffe durch Adsorption und Mitfällung abgetrennt werden, als bei der Vor- und Simultanfällung. Da damit zu rechnen ist, daß dort, wo die Eutrophierung von Seen erfolgreich bekämpft werden soll, in Zukunft Restphosphatkonzentrationen von <1 mg/l gefordert werden, müssen das Nachfällungsverfahren und die Verfahrenskombination mit dem Ziel weiterentwickelt werden, die Investitions- und Betriebskosten zu senken.

Leider weisen alle Fällungsverfahren einige grundsätzliche Mängel auf:

1. Es entsteht ein schlecht entwässerbarer Fällungsschlamm der einen Volumenanteil von 30-40% des Mischschlamms einer Kläranlage erreichen kann. Eine Verwendung als Bodenverbesserer ist nur in Sonderfällen möglich.
2. Phosphor ist ein wichtiger Rohstoff, dessen bekannte Lagerstätten bald erschöpft sein werden. Ein Verfahren zur Rückgewinnung aus Fällungsschlamm ist noch nicht entwickelt worden.
3. Verwendet man Metallchloride oder -sulfate als Fällungsmittel, so wird das gereinigte Wasser mit den Anionen angereichert, was zu einer tendenziell steigenden anorganischen Belastung der Gewässer beiträgt.

Es ist daher notwendig, auch alternative Verfahren der Phosphateliminierung zu entwickeln, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Die einzige z.Z. erkennbare Alternative ist die Adsorption der Phosphationen an Aktivtonerde (2 - 6).

Um die Aussichten des Adsorptionsverfahrens und die einer technischen Weiterentwicklung eines zweistufigen Nachfällungsverfahrens (Verfahrenskombination 2) im Vergleich zu einer konventionellen Nachfällungsanlage besser beurteilen zu können, wurden auf dem Versuchsfeld des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene gemeinsam mit dem Kernforschungszentrum Karlsruhe halbtechnische Versuche durchgeführt (7), über deren Ergebnisse zusammenfassend berichtet werden soll.

## 2. Untersuchte Verfahren

### 2.1 Konventionelle Nachfällung

Der 1. Teil der halbtechnischen Nachfällungsanlage besteht aus einer Dosiereinrichtung und einem Rohrreaktor, in dem die Zumischung des Fällungsmittels  $\text{FeCl}_3$ , die Fällung und die Mikroflockenbildung stattfindet (Bild 2a). Das Fällungsmittel wird direkt in die turbulente Rohrströmung dosiert und während der Strömung durch eingebaute Lochblenden intensiv mit dem Rohwasser vermischt.

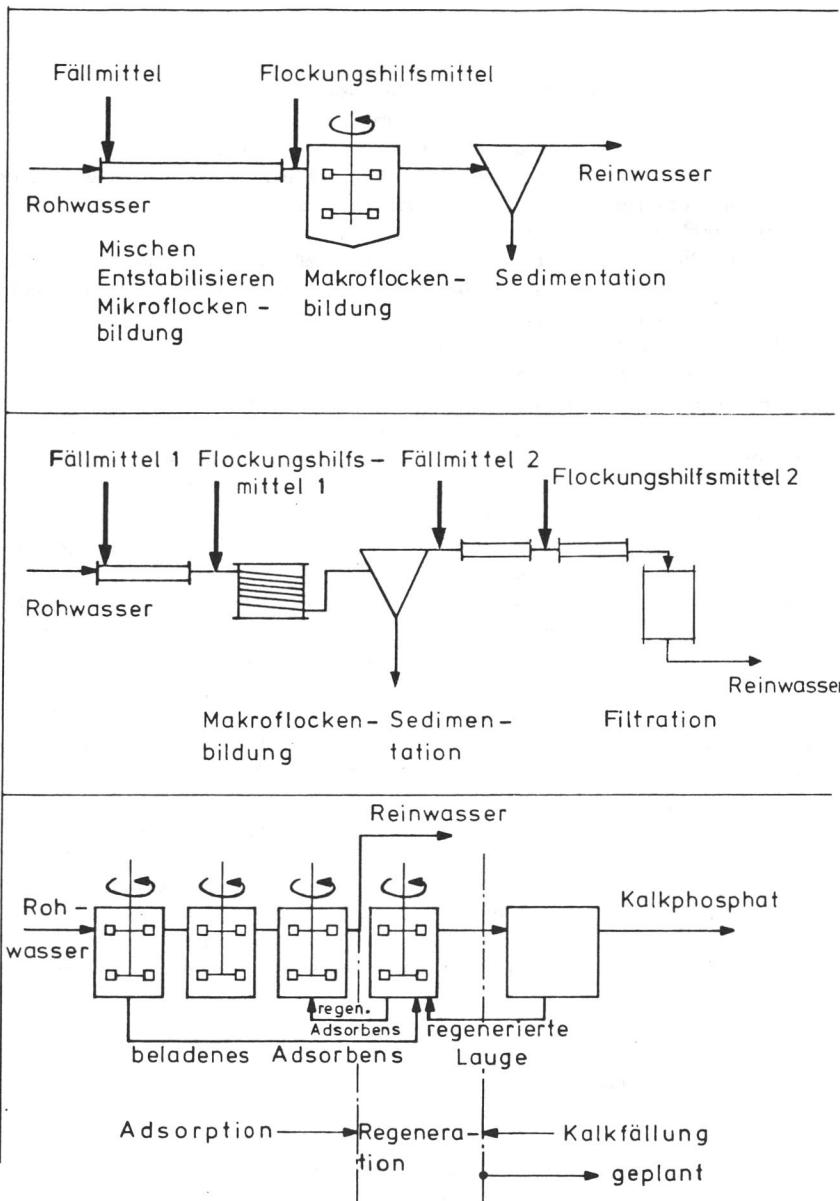


Bild 2: Untersuchte Verfahren zur Phosphateliminierung  
 a) Nachfällung  
 b) Nachfällung und Flockungsfiltration  
 (Verfahrenskombination)  
 c) Adsorption

Nach einer mittleren Verweilzeit von 25 s strömt es aus dem Rohr- in einen Rührreaktor ein, der den 2. Anlageteil bildet. Direkt am Einlauf wird das Flockungshilfsmittel Sedipur TF 2 bzw. Synthofloc 8030 SE zugemischt. Im anschließenden 3. Teil, einem vertikal durchströmten Sedimentationsbecken, werden die gebildeten Makroflocken abgetrennt. Der anfallende Schlamm wird kontinuierlich abgezogen.

## 2.2 Nachfällung und Flockenfiltration (Verfahrenskombination 2)

Dieses Verfahren unterscheidet sich in doppelter Hinsicht von dem konventionellen Nachfällungsverfahren (Bild 2b) (8):

- anstelle des sonst üblichen Rührreaktors wird auch für die Makroflockenbildung ein Rohrreaktor eingesetzt; die Flockenabscheidung findet nicht im vertikal durchströmten Sedimentationsbecken, sondern in einem Lamellenabscheider statt (Verfahrenskombination 2, 1. Stufe),
- hinter dieser ersten Nachfällungsstufe wird eine zweite Fällungsmitteldosierung vor dem ersten und eine zweite Flockungshilfsmitteldosierung vor dem zweiten Rohrreaktor vorgenommen; die Flockenabscheidung erfolgt in einem abwärtsdurchströmten Zweischichtfilter aus Bims (Schütt Höhe 1,5 m, Körnung 2,5 - 3,0 mm) und Kies (Schütt Höhe 0,4 m, Körnung 0,8 - 1,2 mm) (Verfahrenskombination 2, 2. Stufe).

Es wird auf eine möglichst homogene und schnelle Einmischung des Fällungsmittels und des Flockungsmittels Wert gelegt. Aus diesem Grunde wurden hinter den Dosierstellen statische Mischer eingebaut. Dieses Verfahren wird im folgenden kurz Verfahrenskombination genannt.

## 2.3 Adsorption

Die Adsorptionsanlage stellt eine grundlegende Neuentwicklung dar. Der Prozeß besteht aus drei Anlageteilen (Bild 2c) (2...6,9). Der 1. Teil wird durch drei hintereinandergeschaltete Suspensionsreaktoren gebildet. Die Dispergierung der körnigen porösen Aktivtonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Körnung 0,8 - 0,15 mm, 50 - 75 kg je Reaktor) erfolgt durch Rührer. Phosphate und z.T. auch organische Substanzen werden dem Abwasser durch Adsorption entzogen. Dabei werden pH-Werte zwischen 5 und 6,5 durch Zugabe von Salzsäure oder Kohlendioxid eingestellt.

Der 2. Teil besteht aus einem vierten nachgeschalteten Suspensionsreaktor zur Regenerierung des beladenen Adsorbens durch Natronlauge. Dabei gehen die Phosphate wieder in Lösung, liegen nun jedoch in wesentlich höheren Konzentrationen vor. Da das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im stark basischen Bereich ebenfalls löslich ist, entstehen Verluste an Adsorbens von etwa 2,5 Gew.% pro Regenerationszyklus, die ausgeglichen werden müssen.

Ein 3. Teil ist zur Ausfällung der in der Regenerationslauge gelösten Phosphate durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vorgesehen. Es wird erwartet, daß man das entstehende Calciumhydroxylphosphat  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  nach der Abtrennung und Entwässerung als Düngemittel verwerten kann. Es ist auch an eine Rückgewinnung der Natronlauge gedacht. Die Versuche beschränkten sich auf die Adsorption und auf die Regenerierung des Adsorbens.

Ein Phosphatometer kontrolliert die Phosphatkonzentration im Ablauf der drei Reaktoren. Da das Adsorbens in den Suspensionsreaktoren verbleibt, müssen diese von Zeit zu Zeit auf Regenerationsbetrieb umgeschaltet werden. Wird ein vorgegebener Grenzwert in einem der Reaktoren erreicht, so wird seine Regeneration über einen Prozeßrechner eingeleitet. Ein in Warteposition stehender 4. Reaktor, der bereits regenerierte Aktivtonerde enthält (2. Anlagenteil), tritt dann an seine Stelle.

Zu Beginn der Versuche erfolgte die Absenkung des pH-Wertes auf  $\text{pH} = 5,5$  mit Salzsäure. Später zeigte sich, daß eine Absenkung des pH-Wertes auf  $\text{pH} 6,5$  ausreicht, was auch durch Begasung mit  $\text{CO}_2$  geschehen kann.

### 3. Ergebnisse

Die Messungen wurden zwischen dem 1. und 29.6.1981 durchgeführt. Als Rohwasser stand der Abfluß der kommunalen Kläranlage Berlin-Marienfelde zur Verfügung. Gemessen wurden u.a. am zulaufenden Rohwasser und am behandelten Reinwasser

- der CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) von täglichen Stichproben,
- die Gesamtphosphorkonzentration bis zu achtmal täglich und
- der pH-Wert kontinuierlich.

An der Anlage der Verfahrenskombination erfolgte die Messung der Gesamtphosphorkonzentration auch hinter dem Lamellenabscheider, d.h. nach der 1. Behandlungsstufe. Die Bilder 3 und 4 zeigen die Meßergebnisse als tägliche Stichprobe ( $c(\text{CSB})$ ) und als Tagesmittelwert ( $\alpha(P_T)$ ).

$$\alpha(P_T) = \frac{c(P_T)_0 - c(P_T)_a}{c(P_T)_0}$$

ist der Eliminierungsgrad des Gesamtphosphors. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die Mittelwerte der Meßgrößen. Man erkennt, daß etwa gleiche P-Eliminationsgrade von  $\alpha(P_T) = 90$  bzw. 91% durch die Verfahrenskombination (1. Stufe) und durch die Adsorption erreicht werden. Die konventionelle Nachfällung führt dagegen zu  $\alpha(P_T) = 96,4\%$ . Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß ein größeres stöchiometrisches Verhältnis von  $\beta = c(\text{Fe}^{3+}) / c(\text{PO}_4^{3-}) = 3$  eingestellt wurde. Der  $\beta$ -Wert der Verfahrenskombination betrug dagegen nur  $\beta = 1,56$ . Diese unterschiedliche Dosierung wird den Verfahrensvergleich erschwe-

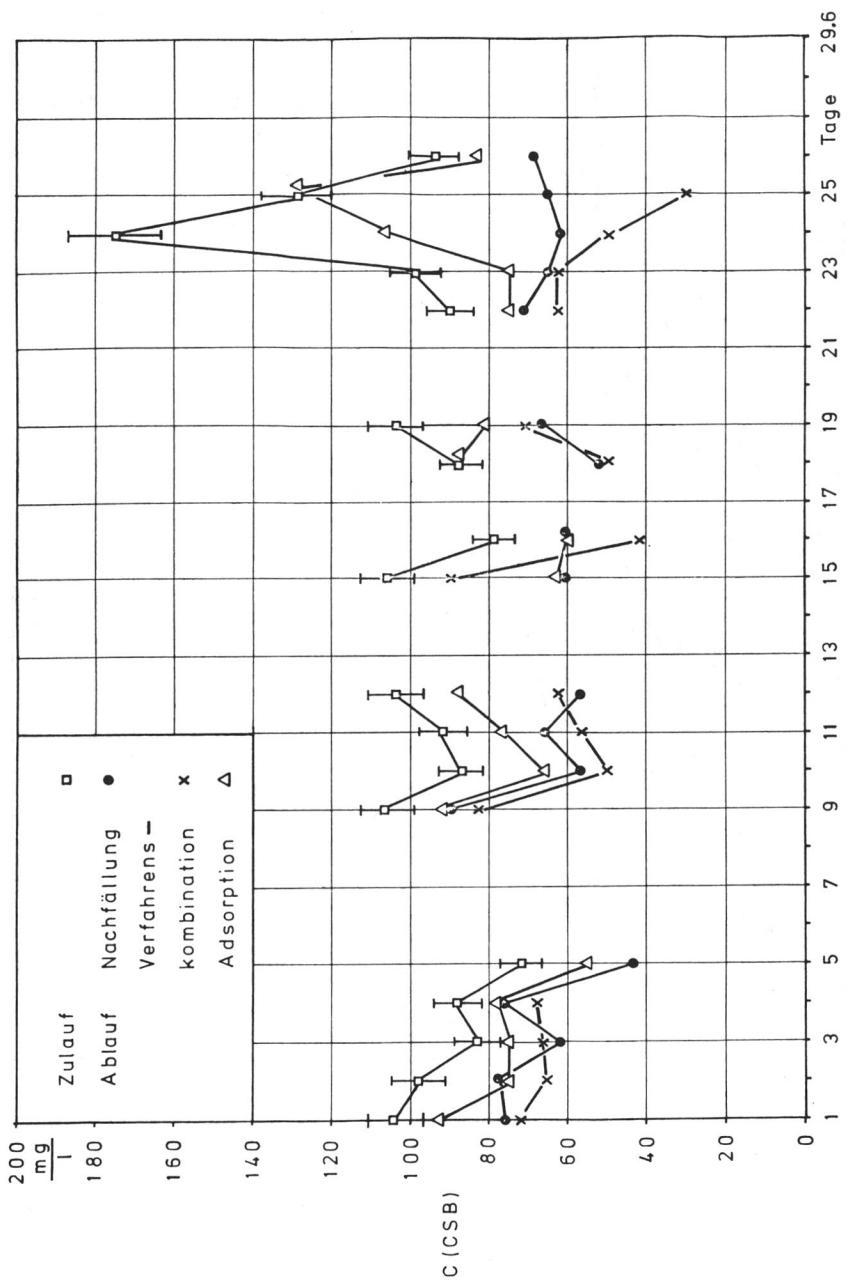


Bild 3: Versuchstage im Juni 1981  
Chemischer Sauerstoffbedarf des Roh- und Reinwassers als Tagesstichprobenwert

### Normierte Ablaufkonzentration $1-\alpha$

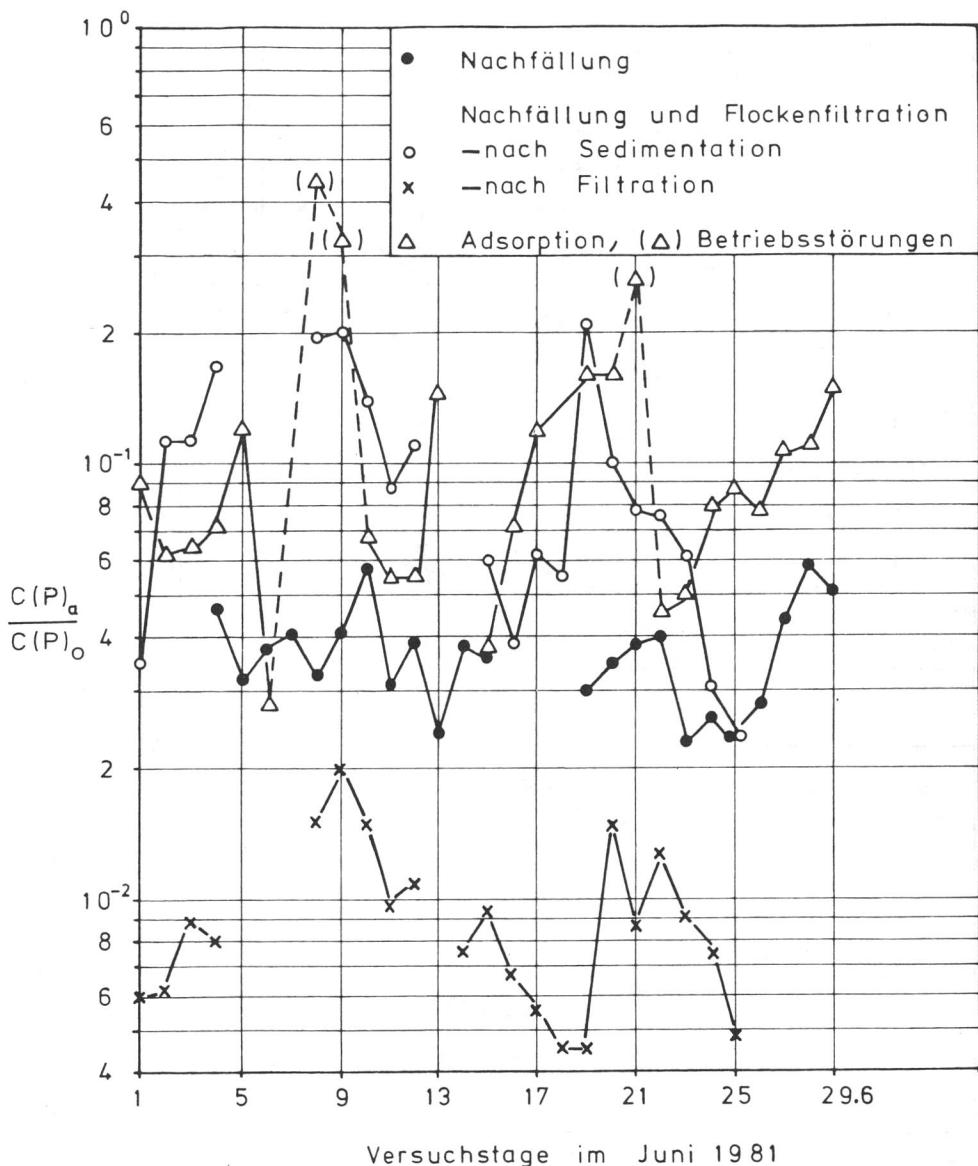


Bild 4: Gesamtphosphorkonzentration im Reinwasser bezogen auf die Konzentration im Rohwasser als Tagesmittelwerte

|                                   | $\bar{c}(P_T)_a$ | $\alpha(P_T)$ | $\bar{c}(CSB)_a$ | $\alpha(CSB)$ | pH <sub>a</sub> |
|-----------------------------------|------------------|---------------|------------------|---------------|-----------------|
|                                   | mg/l             | %             | mg/l             | %             | -               |
| Nachfällung                       | 0,29             | 96,4          | 65,2             | 33,1          | 6,9             |
| V.K.<br>1. Stufe<br>1. + 2. Stufe | 0,78<br>0,077    | 90,1<br>99,1  | -<br>61,4        | -<br>37,7     | -<br>7,0        |
| Adsorption                        | 0,72             | 91            | 80,8             | 18,9          | 6,0             |

Tab. 1: Meßergebnisse über den Versuchszeitraum (1. bis 29.6.81)

Mittlere Zulaufkonzentration:  $\bar{c}(P_T)_o = 8,24 \text{ mg/l}$

$\bar{c}(CSB)_o = 97,3 \text{ mg/l}$

$\text{pH}_o = 7,5$

|                 | $\bar{c}(P_T)_a$ | Volumenstrom<br>$\dot{V}$ | Anlagenvol.<br>(Betrieb)<br>V | mittlere<br>Verweilzeit<br>$t_v$ | Anlagenvol. <sup>1)</sup><br>V | Raum-Zeit-<br>Ausbeute<br>$r_{eff.}$ |
|-----------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
|                 | mg/l             | m <sup>3</sup> /h         | m <sup>3</sup>                | h                                | m <sup>3</sup>                 | g/m <sup>3</sup> h                   |
| Nachfällung     | 0,291            | 1,9                       | 10,76                         | 5,66                             | 10,76                          | 1,4                                  |
| Verfahrenskomb. |                  |                           |                               |                                  |                                |                                      |
| 1. Stufe        | 0,783            | 0,79                      | 0,11                          | 0,14                             | 0,11                           | 53,5                                 |
| 2. Stufe        | 0,078            | 0,65                      | 0,234                         | 0,36                             | 0,35                           | 15,2                                 |
| Adsorption      | 0,179            | 0,58                      | 1,33                          | 2,29                             | 1,77                           | 2,5                                  |

Tab. 2: Ermittlung der Raum-Zeit-Ausbeuten,  $\bar{c}(P_T)_o = 8,24 \text{ mg/l}$ 

1) Dieses Anlagenvolumen erfaßt auch die in Reserve stehenden Anlagenteile

ren. Erwartungsgemäß lässt sich der P-Eliminationsgrad der Verfahrenskombination durch eine zweite Fällungsstufe mit Flockenfiltration noch wesentlich auf etwa 99% erhöhen. Zum Verfahrensvergleich kann jedoch nur die 1. Stufe berücksichtigt werden. Der CSB-Eliminationsgrad von  $\alpha(\text{CSB}) = 37,7\%$  kann leider nur für das zweistufige Verfahren angegeben werden. In beiden anderen Anlagen wurden Werte von 33,1% (Nachfällung) und 18,9% (Adsorption) erreicht.

In der folgenden Verfahrensbeurteilung sollen die Betriebskosten und die Raum-Zeit-Ausbeuten der P-Elimination verglichen werden, die die Investitionskosten wesentlich beeinflussen.

#### 4. Beurteilung der Verfahren

##### 4.1 Raum-Zeit-Ausbeuten

Die Raum-Zeit-Ausbeute ist die pro Zeit eliminierte Gesamt-P-Menge bezogen auf das Anlagenvolumen

$$r_{\text{eff}} = \frac{\dot{V}_o (\bar{c}(P)_{T_o} - \bar{c}(P)_{T_a})}{V}$$

mit  $\bar{c}(P)_{T_o} - \bar{c}(P)_{T_a}$

als die mittlere Minderung der Gesamt-P-Konzentration

$\dot{V}$

als mittlerer Rohwasserstrom

und  $V$

als das Volumen der vom Wasser durchströmten Anlagenteile (Anlagenvolumen).

Das Anlagenvolumen erhöht sich um das Volumen von Anlageteilen in Ruhestellung, die nur zweitweise durchströmt werden (Regenerationsreaktor der Adsorptionsanlage, ein zweites Volumenfilter der Verfahrenskombination).

Wie der Tab. 2 zu entnehmen ist, weichen die Raum-Zeit-Ausbeuten außerordentlich stark voneinander ab. So wurde in der Nachfällungsanlage eine sehr lange mittlere Verweilzeit von 5,66 h eingestellt, die zu  $r_{\text{eff}} = 1,4 \text{ g/m}^3\text{h}$  führt. Dies wird auch zu dem hohen Eliminationsgrad von 96,4% beigetragen haben. Dagegen ist die mittlere Verweilzeit von 0,14 h der Verfahrenskombination (1. Stufe) außerordentlich niedrig, und die Raum-Zeit-Ausbeute von  $r_{\text{eff}} = 53,5 \text{ g/m}^3\text{h}$  entsprechend hoch. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß zur Makroflockenbildung im Rohrreaktor bei einem mittleren Geschwindigkeitsgradienten von  $\bar{G} = 70 \text{ s}^{-1}$  weniger als 2 Min. erforderlich sind und daß die Sedimentation im Lamellenabscheider wesentlich schneller als im vertikal durchströmten Sedimentationsapparat erfolgt. Die Verweilzeit in der Adsorptionsanlage ist dagegen mit 2,29 h wieder recht hoch, so daß sich auch hier eine sehr niedrige Raum-Zeit-Ausbeute von  $r_{\text{eff}} = 2,5 \text{ g/m}^3\text{h}$  ergibt.

## 4.2 Betriebskosten

Bei der Abschätzung der Betriebskosten sollen folgende Kosten berücksichtigt werden:

Chemikalienkosten

Energiekosten

Personalkosten

Schlammbehandlungskosten

Einsparungen an Abwassergebühren nach dem AbwaG

Erlöse durch Verkauf von Calciumhydrogencarbonat.

Die Kosten wurden hochgerechnet auf eine Anlagengröße von 100.000 m<sup>3</sup>/d.  
Erläuterungen zur Berechnung werden an anderer Stelle gegeben (7), hier sollen daher nur die Ergebnisse mitgeteilt werden.

### Chemikalienkosten:

Die der Berechnung zugrunde liegenden Chemikalienpreise sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Bei der Nachfällung treten nur Kosten für das Fällungsmittel FeCl<sub>3</sub> und das Flockungsmittel Sedipur auf. Bei der Verfahrenskombination kommen Kosten für Chlor hinzu, das dem Filterrückspülwasser zur Algenbekämpfung zugesetzt werden muß. Im Adsorptionsprozeß werden vier verschiedene Chemikalien benötigt:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivtonerde) als Adsorbens,
- CO<sub>2</sub> zur pH-Wert-Einstellung,
- NaOH zur Regenerierung der Aktivtonerde,
- Ca(OH)<sub>2</sub> (Weißkalkhydrat) zur Phosphatfällung.

Die Tab. 4 zeigt eine Zusammenstellung der Chemikalienkosten.

### Energiekosten:

Bei der Ermittlung der Energiekosten wird zusätzlich zum Energieverbrauch durch Rohwasserförderung durch die drei Anlagen (geschätzte Reibungsverlusthöhe  $\Delta h = 1 \text{ m}$ ) der Energieverbrauch

- im Rührflockungsreaktor der Nachfällungsanlage
- im Rohrflocker und Volumenfilter der Verfahrenskombination
- und in den Suspensionsreaktoren der Adsorptionsanlage

für die halbtechnischen Anlagen abgeschätzt und auf die Großanlage extrapoliert (7). Dabei war zu berücksichtigen, daß der erforderliche Energieeintrag in Flockungsreaktoren proportional zur Reaktorgröße ansteigt. Dagegen nimmt die zur Aufrechterhaltung der Suspension benötigte Rührerleistung von Suspensionsreaktoren mit der Reaktorgröße nur wenig zu. Aus diesem Grunde können die Energiekosten der großtechnischen Adsorptionsanlage vernachlässigt werden.

| Chemikalien                                 | aktive Substanz<br>mol/kg | Abnahme<br>t/a | Preise          |             |                     |                  | Hersteller/<br>Händler |
|---|---------------------------|----------------|-----------------|-------------|---------------------|------------------|------------------------|
|   |                           |                | ab Werk<br>DM/t | DM/mol      | frei Anlage<br>DM/t | Berlin<br>DM/mol |                        |
| FeCl <sub>3</sub> , flüssig<br>Sedipur TF 2 | 2,46                      | 1 000          | 160-170         | 0,065-0,069 | 260-270<br>11 300   | 0,106-0,11       | Feldmann               |
| Weißkalkhydrat                              | 13,5                      |                | 100             | 0,008       | 250                 | 0,0185           | BASF                   |
| CO <sub>2</sub>                             | 22,73                     | 10 000         |                 |             | 250                 | 0,011            | Vogel, Carl            |
| NaOH  | 12,5                      |                |                 |             | 450                 | 0,036            | AGEFKO,                |
| HCl   | 27,8                      |                |                 |             | 333                 | 0,012            | Rommenhöller           |
| Chlor-Gas                                   |                           |                |                 |             | 1 900               | 0,135            |                        |
| Aktivtonerde                                |                           |                |                 |             |                     |                  |                        |
| 200 m <sup>2</sup> /g                       | 14,12                     |                |                 |             |                     |                  |                        |
| 100 m <sup>2</sup> /g                       | 9,8                       | 20             | 1 200—<br>1 700 | 0,122-0,173 | 1 280—<br>1 750     | 0,131—<br>0,179  | Alcoa-Chemie           |
|   | 9,8                       | 20             | 1 100           | 0,112       | 1 200               | 0,122            | Martinswerk            |

Tab. 3: Chemikalienpreise

|                       |          | Chemikalie   | Preis                            |                                     | Konzentration nach Dosierung   |   | Kosten                               | Chemikalienkosten |
|-----------------------|----------|--|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------|
|                       |          |  | DM/mol                           | DM/kg                               | mol/m <sup>3</sup>             | g/m <sup>3</sup>  |                                      |                   |
| Nachfällung           |          | FeCl <sub>3</sub><br>Sedipur   | 0,109<br>11,15                   | DM/mol<br>DM/g                      | 0,792<br>0,510                 | mol/m <sup>3</sup><br>g/m <sup>3</sup>  | 0,0863<br>0,0057                     | 0,0920            |
| Verfahrenskombination | 1. Stufe | FeCl <sub>3</sub><br>Sedipur   | "                                |                                     | 0,372                          | mol/m <sup>3</sup>  | 0,0405                               | 0,0511            |
|                       |          | "  |                                  |                                     | 0,950                          | g/m <sup>3</sup>  | 0,0106                               |                   |
|                       | 2. Stufe | FeCl <sub>3</sub><br>Sedipur   | "                                |                                     | 0,085                          | mol/m <sup>3</sup>  | 0,0093                               | 0,0650            |
|                       |          | "  |                                  |                                     | 0,140                          | g/m <sup>3</sup>  | 0,0016                               |                   |
|                       |          | Chlor  | 0,135                            | DM/mol                              | 0,0155                         | mol/m <sup>3</sup>  | 0,0030                               | 0,0139            |
| Adsorption            |          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>CO <sub>2</sub><br>NaOH<br>Ca(OH) <sub>2</sub> | 1,515<br>0,011<br>0,021<br>0,020 | DM/kg<br>DM/mol<br>DM/mol<br>DM/mol | 0,0369<br>4,5<br>0,78<br>0,463 | kg/m <sup>3</sup><br>mol/m <sup>3</sup><br>mol/m <sup>3</sup><br>mol/m <sup>3</sup> | 0,0559<br>0,0495<br>0,0156<br>0,0093 | 0,1303            |

Tab. 4: Chemikalienkosten (Anlagengröße: 100 000 m<sup>3</sup>/d)

Dies gilt auch für die Energiekosten der Rohwasserförderung durch die drei Anlagen (Tab. 5). Der Kostenberechnung liegt ein Energiepreis von 0,20 DM/kWh zugrunde.

#### Personalkosten:

Die Personalkosten können nur grob abgeschätzt werden. Die Jahreslohnkosten gehen mit 50.000,-- DM/Pers. und die Verwaltungskosten mit 20% der Lohnkosten in die Rechnung ein (Tab. 6).

#### Schlammbehandlungskosten:

Die Behandlungskosten für die Fällungsschlämme setzen sich zusammen aus

- Entwässerungskosten (Siebbandpresse, vgl. (10))
- Transportkosten (50 km, 30 DM/t)
- Deponiekosten (100 DM/t)

Auch bei der Adsorptionsanlage fallen Schlammbehandlungskosten an, wenn später die Phosphorrückgewinnung durch Fällung mit Kalkmilch durchgeführt wird, da der entstehende Calciumhydroxylphosphatschlamm entwässert und transportiert werden muß (Tab. 7).

#### Einsparungen an Abwassergebühren nach dem AbwaG:

Da eine CSB-Reduktion gelingt (vgl. Bild 5), kann mit einer Gebühreneinsparung nach dem AbwaG gerechnet werden. Dabei sind je 100 kg/a reduzierter CSB 2,2 Schadeinheiten in Rechnung zu setzen. Da die Mindestanforderung gemäß § 7a WHG in der Regel auch ohne Phosphateliminierung erfüllt sein wird, werden die Schadeinheiten auf 50% reduziert. Die Rechnung wird für das Jahr 1986 durchgeführt (40 DM/Schadeinheit) (Tab. 8).

#### Erlöse durch den Verkauf des Calciumhydroxylphosphats:

Von diesem Produkt ist kein Marktpreis bekannt. Orientiert man sich an dem Phosphorgehalt und an dem Preis üblicher Phosphatkünger, so ergibt sich ein grober Richtwert von 3 DM/kg P. Die Tab. 8 zeigt eine Zusammenstellung aller Gutschriften.

#### Betriebskosten:

Die Betriebskosten sind der Tab. 9 zu entnehmen. Sie liegen zwischen 0,081 DM/m<sup>3</sup> (V.K. 1. Stufe) und 0,166 (Nachfällung). Sie werden in allen 3 Verfahren zu etwa 50% durch Chemikalienkosten bestimmt. Tab. 4 wiederum zeigt, daß sie bei der Nachfällung und der Verfahrenskombination durch den Bedarf an Fällungsmittel geprägt werden. Dabei wird das Bild durch das recht hohe stöchiometrische Verhältnis der Nachfällungsanlage von  $\beta = 3$  verfälscht, da damit auch ein wesentlich höherer Eliminationsgrad von 96,4% erreicht wurde. Das stöchiometrische Verhältnis der Verfahrenskombination (1. Stufe) von  $\beta = 1,56$  ist dagegen sehr niedrig und sollte durch weitere Messungen überprüft wer-

| Verfahren       |                    | Energieverbrauch für Rohwasserförderung    | Energieverbrauch für Reaktor und Filter |                        | Energiekosten     |
|-----------------|--------------------|--|---|------------------------|-------------------|
|                 |                    | kWh/m <sup>3</sup>                         | kWh/m <sup>3</sup>                      |                        | DM/m <sup>3</sup> |
| Versuchsanlagen | Nachfällung        | $5,5 \cdot 10^{-3}$                        | 150                                     | $10^{-3}$              | 0,0311            |
|                 | V.K.<br>1.+2.Stufe | $5,5 \cdot 10^{-3}$<br>$5,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,1<br>17                               | $10^{-3}$<br>$10^{-3}$ | 0,0011<br>0,0045  |
|                 | Adsorption         | $5,5 \cdot 10^{-3}$                        | 398                                     | $10^{-3}$              | 0,0807            |
| Großanlagen     | Nachfällung        | —  | 150                                     | $10^{-3}$              | 0,0300            |
|                 | V.K.<br>1.+2.Stufe | —<br>—                                     | 0,1<br>17                               | $10^{-3}$<br>$10^{-3}$ | —<br>0,0034       |
|                 | Adsorption         | —  | 0,23                                    | $10^{-3}$              | —                 |

Tab. 5: Energiekosten bei einem Energiepreis von 0,20 DM/kWh  
(Anlagengröße: 100 000 m<sup>3</sup>/d)

| Verfahren   | Personal | Lohnkosten         | Verwaltungskosten | Personalkosten     | spezifische Personalkosten |
|---|----------|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
|   |          | DM/a               | DM/a              | DM/a               | DM/m <sup>3</sup>          |
| Nachfällung   | 5        | 250 000            | 50 000            | 300 000            | 0,0082                     |
| Nachfällung und Flockungfiltration<br>1.Stufe<br>1. + 2.Stufe | 5<br>7   | 250 000<br>350 000 | 50 000<br>70 000  | 300 000<br>420 000 | 0,0082<br>0,0115           |
| Adsorption  | 7        | 350 000            | 70 000            | 420 000            | 0,0115                     |

Tab. 6: Personalkosten

| Verfahren                                  | Schlammmenge als Trockenstoff t/m <sup>3</sup> | spez. Entwässerungskosten DM/m <sup>3</sup> | Kosten für Transport und Deponierung DM/m <sup>3</sup> | Gesamte Aufbereitungskosten DM/m <sup>3</sup> |
|--|--|---|--|---|
| Nachfällung                                | $96 \cdot 10^{-6}$                             | 0,0078                                      | 0,0416   | 0,0494  |
| Verfahrenskomb.<br>1.Stufe<br>1. + 2.Stufe | $50,4 \cdot 10^{-6}$<br>$60,5 \cdot 10^{-6}$   | 0,0054<br>0,0060                            | 0,0218<br>0,0260                                       | 0,0272<br>0,0320                              |
| Adsorption                                 | $40,7 \cdot 10^{-6}$                           | 0,0048                                      | 0,0024 *)  | 0,0072  |

\*) nur Transportkosten

Tab. 7: Schlammbehandlungskosten

| Verfahren                             | reduzierte<br>CSB-Menge                            | Schadeinheiten<br>nach AbwAG | spezifische Einsparungen |                   |
|---------------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|-------------------|
|                                       |  |                              | 1982                     | 1986              |
|                                       | t/a  | —                            | DM/m <sup>3</sup>        | DM/m <sup>3</sup> |
| Nachfällung                           | $1,17 \cdot 10^3$                                  | $1,28 \cdot 10^4$            | 0,0063                   | 0,0140            |
| Verfahrenskombination<br>1. + 2.Stufe | $1,31 \cdot 10^3$                                  | $1,45 \cdot 10^4$            | 0,0072                   | 0,0159            |
| Adsorption                            | $0,58 \cdot 10^3$                                  | $0,642 \cdot 10^4$           | 0,0032                   | 0,0070            |
|                                       | Erlös durch Verkauf von<br>Calciumhydroxylphosphat |                              | 0,0230                   | 0,0230            |
|                                       |  |                              | 0,0262                   | 0,0300            |

Tab. 8: Einsparungen und Erlöse

| Art der Kosten                             | Nachfällung       | Verfahrenskombination<br>1.Stufe | Verfahrenskombination<br>1.+2.Stufe | Adsorption |
|--|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|------------|
| Chemikalien DM/m <sup>3</sup>              | 0,0920            | 0,0511                           | 0,0650                              | 0,1303     |
| Energie "                                  | 0,0300            | —                                | 0,0034                              | —          |
| Personal "                                 | 0,0082            | 0,0082                           | 0,0115                              | 0,0115     |
| Schlammauf-<br>bereitung "                 | 0,0494            | 0,0272                           | 0,0320                              | 0,0072     |
|  | DM/m <sup>3</sup> | 0,1796                           | 0,0865                              | 0,1490     |
| Einsparungen<br>und Erlöse<br>für 1986 "   | 0,0140            | 0,0060 *)                        | 0,0159                              | 0,0300     |
| Gesamte<br>Betriebskosten<br>(aufgerundet) | "                 | 0,166                            | 0,081                               | 0,119      |

\*) geschätzter Wert, da hinter der 1.Stufe keine CSB-Messungen durchgeführt wurden

Tab. 9: Betriebskosten

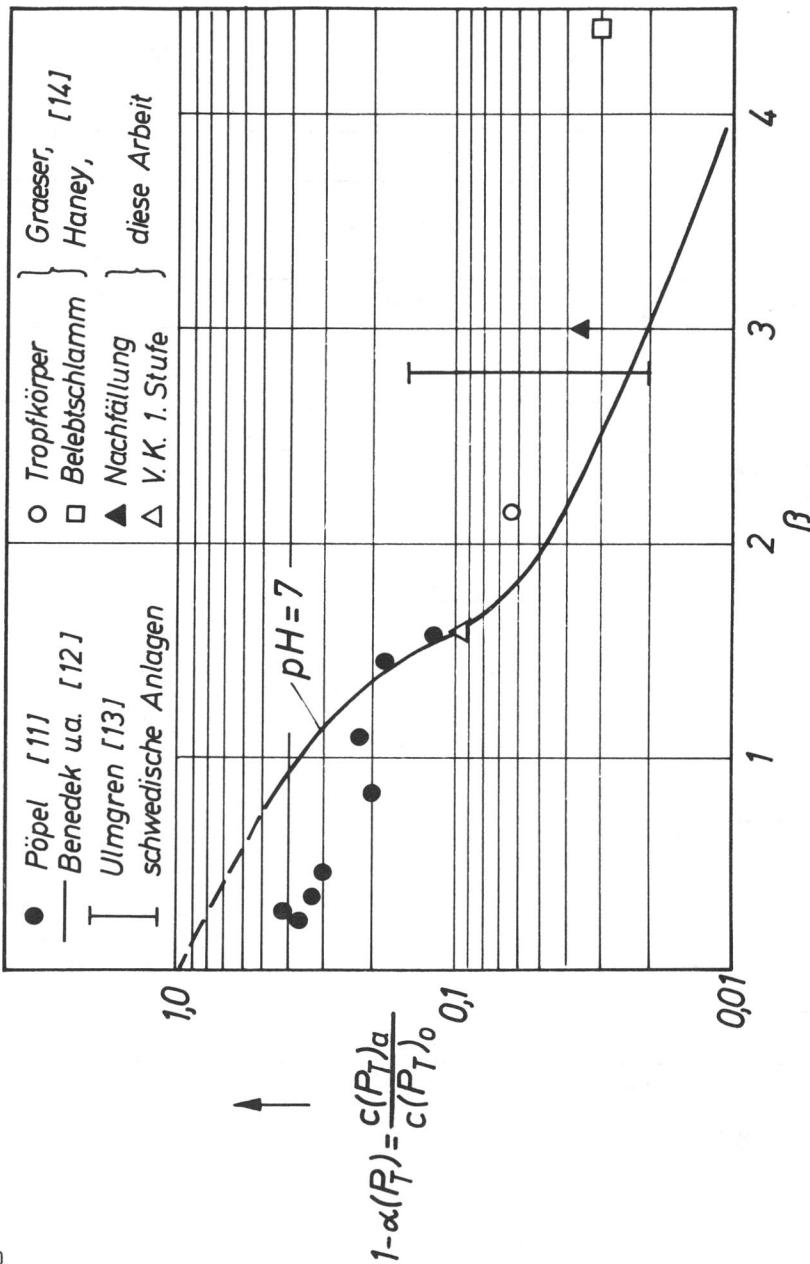


Bild 5: Bezogene Restphosphatkonzentration in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis.

den. Die Betriebskosten des Adsorptionsverfahrens liegen mit  $0,119 \text{ DM/m}^3$  nicht wesentlich höher als die der Verfahrenskombination. Eine Reduzierung ist besonders dann möglich, wenn es gelingt, die Kosten für das  $\text{CO}_2$  zur pH-Wert-Einstellung zu senken.

## 5. Vergleich mit Angaben aus der Literatur

Wie der Phosphateliminationsgrad  $\alpha (P_T)$  vom stöchiometrischen Verhältnis  $\beta$  abhängt, zeigt das Bild 5. Man erkennt, daß die Ergebnisse der beiden untersuchten Verfahren, Nachfällung und 1. Stufe der Verfahrenskombination, recht gut mit anderen Resultaten übereinstimmen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß  $\alpha (P_T)$  noch von folgenden Einflüssen abhängig ist:

Rohwasserqualität,

Phosphatkonzentration im Zulauf,

Temperatur,

pH-Wert,

Art der Zumischung des Fällungsmittels,

Güte der Flockenabscheidung.

Nur die drei letzten Einflüsse können durch die Prozeßführung verändert werden.

Auch die Betriebskosten beider Fällungsverfahren können mit Angaben aus dem Schrifttum verglichen werden (Tab. 10). Die mitgeteilten Werte liegen zwischen  $0,023 \text{ DM/m}^3$  und  $0,285 \text{ DM/m}^3$  und weichen damit stark voneinander ab. Der höhere Wert gilt jedoch für eine doppelt so hohe eliminierte P-Konzentration von  $19 \text{ mg/l}$ , die die Betriebskosten über den Chemikalienverbrauch stark beeinflußt.

## 6. Schlußfolgerungen

1. Die 1. Stufe der Verfahrenskombination mit einem Rohrreaktor für die Makroflockenbildung und einem Lamellenabscheider weist eine Raum-Zeit-Ausbeute auf, die um den Faktor 21 größer ist als die der Adsorptionsanlage. Deren Raum-Zeit-Ausbeute stimmt wiederum etwa mit der einer konventionellen Nachfällungsanlage überein.
2. Die Betriebskosten weichen jedoch weniger voneinander ab. Berücksichtigt, man, daß unter anderen Bedingungen eine größere Fällungsmittelmenge benötigt werden kann, und daß es gelingt, den  $\text{CO}_2$ -Verbrauch zu reduzieren, so sind kaum Unterschiede in den Betriebskosten zu erwarten.

Solange eine Rückgewinnung der Phosphate aus den Fällungsschlammten nicht möglich ist, und diese deponiert oder mit organischen Schlammten zusammen verbrannt werden müssen, stellt das Adsorptionsverfahren eine notwendige Al-

| Autor  | Jahr | eliminierte P-Konz.<br>mg/l | Abwasserstrom<br>m <sup>3</sup> /d | berücksichtigte Kosten   | Betriebskosten<br>DM/m <sup>3</sup> |
|--|------|-----------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|
| Böhneke Meyer /15/                           | 1975 | 10                          | 20 000                             | Kapaldienst Chemikalien Personal Schlammbehandlung                               | 0,044                               |
| Bischofsberger /16/                          | 1976 | 19                          | 100 000                            | Kapaldienst Chemikalien Personal Energie Sachmittel                              | 0,285                               |
| Schüßler Seyfried /10/                       | 1978 | 9                           | 100 000                            | Chemikalien Personal Energie Reparatur, Wartung Betriebsmittel Schlammbehandlung | 0,023                               |
| Biehlig /17/                                 | 1979 | 11                          | 2 300                              | Chemikalien Personal Energie Schlamm Betriebsmittel Wartung                      | 0,130                               |
| Diese Arbeit:<br>Nachfällung<br>V.K. 1.Stufe | 1983 | 8                           | 100 000                            | vgl. Kap. 4.2  | 0,166<br>0,081                      |

Tab. 10: Betriebskosten von Nachfällungsanlagen

ternative dar. Hier muß noch die Laugenregenerierung und die Entwässerung des Calciumhydroxylphosphat-Schlammes im halbtechnischen Maßstab erprobt werden und die Verwertbarkeit und Marktchance des Produktes sind zu untersuchen. Die technische Realisierung wird jedoch auch davon abhängig sein, ob es gelingt, die niedrige Raum-Zeit-Ausbeute zu erhöhen.

#### Literatur

1. Boller, M.: Flockungfiltration zur Phosphatelimination. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München, Nr. 25 (1979), 117 - 146
2. Donnert, D., Eberle, S.H., Gruber, P., Sapandowski, H.P.: Erfahrungen mit einer halbtechnischen Versuchsanlage zur Abtrennung von Phosphat aus Abwasser mit Aktivkohle. Z. Wasser Abwasser-Forsch. 14 (1981) Nr. 5/6, 188 - 193
3. Eberle, S.H., Donnert, D.: Abtrennung und Rückgewinnung von Phosphaten aus biologisch gereinigtem Abwasser mittels Aktivkohle. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 42 (1980) 835 - 859
4. Donnert, D., Eberle, S.H., Metzger, H., Endres, G., Sapandowski, H.P.: Untersuchungen über die Rückgewinnung von Phosphaten aus Abwassen mittels Aluminiumoxid. Vom Wasser 50 (1978) 126 - 136
5. Eberle, S.H., Donnert, D.: Anwendung von Aktivtonerde zur Wasserreinigung. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU München, 25 (1979) 83 - 116
6. Donnert, D., Eberle, S.H.: Verfahren zum Reinigen phosphathaltiger Abwässer. DBP 2721298 (25.10.1979)
7. Vergleichende halbtechnische Untersuchungen von vier verschiedenen Verfahren zur Phosphateliminierung in biologisch gereinigtem Abwasser. Abschlußbericht über das Forschungsvorhaben 02-WA-748, durchgeführt im Auftrag des BMFT
8. Grohmann, A.: Über die Anwendung der Flockenbildung in Rohren zur Wasserreinhaltung und Phosphatelimination. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 14 (1981) Nr. 5/6, 194 -209

9. Metzger, H.: Der Aufbau und die Funktionsweise einer mit Prozeßrechner gesteuerten Rührreaktoranlage zum Reinigen von Abwasser. TT-Primärbericht, 1980 Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
10. Schüßler, H., Seyfried, C.F.: Untersuchungen über die Bau- und Betriebskosten von III. Reinigungsstufen zur Phosphatelimination bei biologischen Kläranlagen. Band 1 und 2. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Wasser, Forschungsbericht 10206302
11. Pöpel, H.J.: Chemische Gesichtspunkte bei der Fällungsreinigung. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. TU München, Nr. 25 (1979), 1- 34
12. Benedek, A. et al.: Assessment of polyelectrolytes for phosphorous removal. Research Report No. 37, Envir. Protect. Service Canada 1976. Zitiert in: Helmer, R., Sekoulov, J.: Weitergehende Abwasserreinigung. Deutscher Fachschriften-Verlag, Mainz 1977, S. 96 u. 122
13. Ulmgren, L.: Swedish experience in chemical treatment of wastewater. IWPCP 47 (1975), 696
14. Graeser, H.J., Hyney, P.D.: Dallas built center to study wastewater reclamation. Wat. & Wastes Eng. 5 (1968), 34
15. Böhneke, B., Meyer, H.: Die Forschung nach weitergehender Abwasserreinigung durch chemisch-physikalisch-biologische Verfahren aus der Sicht des Gewässerschutzes. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 17 (1975), 267 - 320
16. Bischofsberger, W. (Hrsg.): Anwendung von Fällungsverfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit biologischer Anlagen. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. TU München. Nr. 13 (1976), 427
17. Biehlig, A.: Betriebliche Erfahrungen mit der Fällungsreinigung in der Kläranlage der Stadt Ratzeburg. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. TU München, Nr. 25 (1979), 319 - 336

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Udo Wiesmann

Dipl.-Ing. Uwe Sollfrank

Inst.f.Chemieingenieurtechnik der  
Technischen Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135  
1000 Berlin 12

# Bewertungsschema für wassergefährdende Stoffe und seine Anwendungsmöglichkeit

J. Trénel

## Zusammenfassung

Das von der adhoc-Arbeitsgruppe "Bewertung wassergefährdender Stoffe" des BMI-Beirats "Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe" erarbeitete Schema wird vorgestellt und in Einzelheiten erläutert. Der Stellenwert der Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe wird verdeutlicht. Zur Zeit wird der vom BMI herausgegebene Katalog wassergefährdender Stoffe, in dem ca. 200 Stoffe klassifiziert sind, überarbeitet und um relevante Stoffe ergänzt. In diesem Zusammenhang wird auf das Merkblatt für Anträge zur Einstufung wassergefährdender Stoffe hingewiesen. Die Verdienste von Dr. Niemitz um den Problemkreis der Bewertung wassergefährdender Stoffe werden einleitend gewürdigt.

Die Problematik "Bewertung wassergefährdender Stoffe" hat mich annähernd 10 Jahre meiner nunmehr 11-jährigen Dienstzeit im WaBoLu begleitet. Dies fällt mit der Zeit zusammen, in der Dr. Niemitz mein Abteilungsleiter war. Neben der sehr vielseitigen Aktivität von Dr. Niemitz um den Gewässerschutz kann ich wohl mit Recht behaupten, daß die Bewertung wassergefährdender Stoffe eines der Hauptanliegen von Dr. Niemitz war und - soweit ich informiert bin - auch jetzt noch einen Teil seiner Zeit in Anspruch nimmt. Als Obmann der Arbeitsgruppe "Bewertung wassergefährdender Stoffe" des BMI-Beirates Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe ist Dr. Niemitz der Spiritus rector des Problemkreises "Bewertung wassergefährdender Stoffe". Es ist Ihr Verdienst, Herr Dr. Niemitz, daß man heute nicht mehr von einem Stoff allgemein als wassergefährdenden spricht, sondern sich Gedanken darum macht wie wassergefährdend ist er eigentlich, also eine Bewertung vornimmt.

Die LAWA hatte Ende der 60er Jahre einen Katalog wassergefährdender Flüssigkeiten von einer Arbeitsgruppe erarbeiten lassen und in den Bundesländern per Erlaß die Verordnung über das Lagern wassergefährdender Flüssigkeiten bzw.

Stoffe eingeführt. Dieser Katalog enthielt etwa 100 Stoffe, die in leicht, mittel bzw. stark wassergefährdend eingeteilt waren. Die Kriterien dieser Einteilung waren kaum objektiv nachprüfbar. Somit war eine einfache Ergänzung nur über die damalige Kommission möglich. Eine Abschätzung des Grades der Wassergefährdung von anderen wie z.B. Herstellern oder Inverkehrbringern war nicht möglich.

Im § 19 g des WHG sind wassergefährdende Stoffe aufgeführt. Dort werden chemische Verbindungen nicht einzeln spezifiziert sondern beispielhaft in Gruppenbezeichnungen genannt, z.B. Säuren, Laugen, Kohlenwasserstoffe. Es sei direkt zitiert: "Stoffe ..... die geeignet sind, nachhaltig die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers nachteilig zu verändern." Eine weitergehende Ausführung des letzteren Halbsatzes fehlt. Aber gerade dies erlaubt erst, einen Stoff als wassergefährdend einordnen zu können.

Aus diesem Grunde wurde 1972 eine Arbeitsgruppe "Bewertung wassergefährdender Stoffe" des schon genannten BMI-Beirates gegründet, dessen Aufgabe es war, den Begriff wassergefährdender Stoff so zu konkretisieren, daß eine Bewertung und Einteilung in Wassergefährdungsklassen möglich werden sollte. Dazu sollten nur die Stoffeigenschaften herangezogen werden. Die örtlichen Verhältnisse und die Mengen, die allgemein nicht festgelegt werden können, sollten dabei keine Berücksichtigung finden.

Die Arbeitsgruppe sollte und wollte auch nicht die Bewertung wassergefährdender Stoffe in einem absoluten Maßstab finden. Vielmehr wurde die Bewertung auf ein begrenztes Gebiet bezogen, nämlich in Hinblick auf technische Maßnahmen zur Abwendung der Gefährdung des Wassers durch Unfälle beim Lagern, Abfüllen, Umschlagen und Befördern.

Die Arbeitsgruppe hat nach 7-8-jährigem überaus schwierigen Meinungsbildungsprozeß ein Bewertungsschema erarbeitet, das im September 1979 in Form des LTwS Berichtes Nr. 10 veröffentlicht wurde. Anhand dessen und der in begleitenden Forschungsvorhaben in unserem Institut ermittelten Daten von Stoffen ist ein "neuer" Katalog wassergefährdender Stoffe von einer vielleicht als Vorkommission zu bezeichnenden Gruppe erarbeitet worden. Dieser ist im GMBL des Bundes 1980 vom BMI veröffentlicht worden.

In dem Bewertungsschema könne zwei Blöcke unterschieden werden: Einmal ein als Basisbewertung zu bezeichnender Teil, in dem nach definierten Methodenvorschriften ermittelte Testergebnisse eingehen. Zum anderen der von einer Kommission zu bewertende Teil der Eigenschaften eines Stoffes, die durch das relativ einfache Testmuster der Basisbewertung nicht abgedeckt werden.

Im folgenden wird das Bewertungsschema vorgestellt. Die Basisbewertung beruht auf den das Wassergefährdungspotential beschreibenden Eigenschaften des Stoffes. Auf diese wird ein Stoff in biologischen Testen untersucht, und zwar folgende

- akute orale Säugetieroxizität (hier ein Rattentoxizitätstest)
- akute Bakterientoxizität (hier der Zellvermehrungshemmtest nach Bringmann und Kühn)

- akute Fischtoxizität (hier der Goldorfentest)
- biologisches Abbauperhalten (z.B. nach dem modifizierten OECD Screening Test, der eine Bewertung des Mineralisationsgrades erlaubt).

Die mit diesen Testen ermittelten Einzelergebnisse werden nach dem Bewertungsschema der Arbeitsgruppe in Bewertungszahlen transformiert, aus denen eine Wassergefährdungszahl und daraus wiederum die Wassergefährdungsklasse errechnet werden. Eine Ausnahme bildet dabei das Ergebnis des Abbautes. Diese zusammenfassende Bewertung führt oft zu Angriffen gegen die Bewertung bzw. stieß auf Unverständnis. Die Überlegung der Arbeitsgruppe war, Einzelergebnisse sollten auf keinen Fall verloren gehen, denn diese sind für die Beurteilung eines Stoffes z.B. im Falle einer Schadenssanierung von erheblicher Bedeutung. Jedoch war es gerade das Ziel der Arbeitsgruppe eine integrale Bewertungsziffer zu erarbeiten, mit deren Hilfe abgestufte Maßnahmen z.B. beim Bau von Tankanlagen überlegt werden können.

Das Ergebnis der Prüfung der akuten oralen Säugetieroxizität wird nach dem folgenden Schema in eine Bewertungszahl umgeformt.

| $LD_{50}$ oral<br>mg/kg | Bewertungszahl |
|-------------------------|----------------|
| ≤ 25                    | 7              |
| 25-200                  | 5              |
| 200-2000                | 3              |
| > 2000                  | 1              |

Die Abstufung in die Toxizitätsbereiche scheint willkürlich, sie ist aber denen im Giftrecht diskutierten angepaßt. Die Zuordnung der Bewertungszahl entspricht den Überlegungen der Arbeitsgruppe, um das Ergebnis der Rattentoxizität den Bewertungszahlen, die sich aus den anderen Testen ergeben, in der Wertigkeit etwas anzugeleichen. Die grundsätzliche Schwierigkeit liegt dabei in der Vergleichbarkeit von mg/kg- zu mg/l-Ergebnissen.

Die Ergebnisse des Fischtestes und Bakterientestes werden ebenfalls in eine Bewertungszahl umgerechnet, in dem aus den in mg/l ermittelten Toxizitätsschwellen negative dekadische Logarithmen gebildet werden (siehe Beispiele).

| Toxizitätsschwelle   | Bewertungszahl |
|--|----------------|
| $0,05 \text{ mg/l} = 0,05 \text{ ppm} = 5 \cdot 10^{-8}$   | 7,3            |
| $1 \text{ mg/l} = 1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-6}$         | 6,0            |
| $15 \text{ mg/l} = 15 \text{ ppm} = 1,5 \cdot 10^{-5}$     | 4,8            |
| $1250 \text{ mg/l} = 1250 \text{ ppm} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ | 2,9            |

Als weiteres Maß für die Bewertung wassergefährdender Stoffe soll der biologische Abbauprozeß eines Stoffes herangezogen werden. Hierfür gibt es keine Be-

wertungszahl, vielmehr wird die Kenntnis darüber von der zu behandelnden Kommission bei ausgesprochenem leichten Abbau in einen Bonus bzw. in einen Malus bei schwerabbaubaren Stoffen umgesetzt.

Die Zusammenführung der Bewertungszahlen erfolgt durch einfache arithmetische Mittelwertbildung. Der sich ergebende Wert wird als Wassergefährdungszahl (WGZ) bezeichnet.

Je nach Toxizität eines Stoffes werden Wassergefährdungszahlen zwischen 1 und 6 bzw. höher erhalten. Dieser Bereich läßt sich in vier Bereiche gliedern, so daß sich die Wassergefährdungsklasse 0, 1, 2, 3 mit den entsprechenden Bezeichnungen ergeben (siehe nachfolgendes Schema).

#### Einteilung der Wassergefährdungsklassen (WGK)

| WGZ   | WGK | Bezeichnung                           |
|-------|-----|---------------------------------------|
| 0-1,9 | 0   | im allgemeinen nicht wassergefährdend |
| 2-3,9 | 1   | schwach wassergefährdend              |
| 4-5,9 | 2   | wassergefährdend                      |
| ≥ 6   | 3   | stark wassergefährdend                |

Mit dieser Basisbewertung sind aber noch lange nicht alle Risiken, die von einem Stoff für das Wasser ausgehen können, erfaßt. Diese zu erfassen und zu bewerten obliegt einer Kommission, die weitere Eigenschaften bzw. individuelle Probleme eines Stoffes bewerten sollte. An folgendes wurde dabei gedacht.

- Chronische Toxizität
- Carcinogenität
- Mutagenität
- Teratogenität
- Bioakkumulation
- Toxizität gegen andere Wasserorganismen
- Diskrepanz der Bewertungszahlen in der Basisbewertung
- Regelung von Sonderfällen
- Biologische Abbaubarkeit

Die Zusammenstellung zeigt die Aufgaben, die der Kommission von der Arbeitsgruppe ehemals zugeordnet waren. Unter diesen Gesichtspunkten sollte die Kommission zusätzlich zu der Basisbewertung tätig werden bzw. Überlegungen einer Bewertungsveränderung erwägen. Seit ca. 2 Jahren hat die Kommission ihre Arbeit aufgenommen. Sie ist selbstverständlich in der Auswahl und Auslegung ihrer Entscheidungskriterien nunmehr unabhängig von den ehemals vorgeschlagenen Maßgaben.

Nach dem hier skizzierten Verfahren ist, wie bereits erwähnt, 1980 ein Katalog wassergefährdender Stoffe vom BMI im gemeinsamen Ministerialblatt veröffentlicht worden. In diesem sind ca. 200 Stoffe anhand ermittelter Ergebnisse in Wassergefährdungsklassen eingeteilt. Die Kriterien, nach denen klassifiziert wurde, sind dort zusätzlich aufgeführt. Bei kritischer Durchsicht des Kataloges erkennt man, daß das zwar relativ einfach aussehende Bewertungsschema in der Praxis sich doch nicht immer so problemlos anwenden läßt. Dies aus vielerlei Gründen, sei es z.B. aus Gründen der Schwerlöslichkeit, so daß sich keine der genannten Teste durchführen lassen. Diese Probleme zu lösen ist sicherlich auch eine Aufgabe der Bewertungskommission. Soweit mir bekannt ist, überarbeitet die Kommission diesen Katalog bereits, bzw. es ist auch an eine erhebliche Erweiterung gedacht. Damit die Fachwelt über die Verfahrensweise informiert ist, wann und wie ein Stoff von der Kommission bewertet werden kann, wurde im Frühjahr 1983 ein Merkblatt mit dem Titel veröffentlicht: Merkblatt für Anträge zur Einstufung wassergefährdender Stoffe im Sinne des § 19g WHG. In diesem sind all die Dinge aufgeführt bzw. wird nach Daten gefragt, die ich im vorhergegangenen skizziert habe. Der Ansprechpartner, der Vorsitzende der Kommission Dr. Amann vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft, wird genannt.

Wo hat die Bewertung wassergefährdender Stoffe unmittelbar Auswirkungen gezeigt. Wo wird das Bewertungsschema angewandt?

Die Klassifizierung nach dem Bewertungsschema ist eine der Grundlagen für die Bauartzulassung und Eignungsfeststellung nach § 19h WHG. Die WGK sind in den vorläufigen Grundsatzanforderungen für Behälter an prüfzeichenpflichtigen Anlagen und Anlagenteilen zum Lagern wassergefährdender Flüssigkeiten enthalten.

Des Weiteren ist der Katalog genannt, allerdings in einer etwas schwachen Formulierung, in der Verwaltungsvorschrift zur Verordnung über Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen wassergefährdender Stoffe. Dort ist unter der Begriffsbestimmung für wassergefährdender Stoffe der Katalog als Orientierungshilfe u.a. aufgeführt.

Die Frage nach der Einstufung eines Stoffes nach dem Bewertungsschema wird bei Einzelentscheidungen im wasserrechtlichen Vollzug immer bedeutender. Dies ist auch verständlich, denn in den einschlägigen Vorschriften wird viel von wassergefährdenden Stoffen gesprochen, aber welche Stoffe nun wassergefährdend und das Wie sind nirgendwo dort definiert. Somit verlangt der Vollzug quasi nach einem Katalog und hat den neuen Katalog hier wohl auch angenommen. Die Wassergefährdungsklasse und das dazugehörige Schema sind eingeführt.

#### Literatur

1. Wasserhaushaltsgesetz v. 16.10.1976: BGBl. I, Nr. 128, 1976

2. BMI-Beirat LTwS: Bewertung wassergefährdender Stoffe, herausgegeben vom Umweltbundesamt, LTwS Nr. 10, Sept. 1979
3. Katalog wassergefährdender Stoffe: GMBI 1980, S. 430-452
4. Niemitz, W. und Trénel, J.: Bewertung wassergefährdender Stoffe, Korrespondenz Abwasser 12 (1981), 868-871
5. Merkblatt für Anträge zur Einstufung wassergefährdender Stoffe i.S. des § 19g Wasserhaushaltsgesetz, GMBI 1983, S. 263
6. Verwaltungsvorschriften zum Vollzug der Verordnung über Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen wassergefährdender Stoffe VV-VAwS, Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen, Nr. 82 vom 22. September 1981, S. 1708 - 1720

Anschrift des Verfassers:  
Dr. Jochen Trenel, Wiss. OR

Fachgebiet spezielle chemische Fragen  
und Bewertung des Abwassers  
Inst.f.Wasser-, Boden- u.Lufthygiene  
Corrensplatz 1, D-100 Berlin 33

# **BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis als Kriterium für die biologische Abbaubarkeit von Abwasser**

*H.-H. Niehoff*

## Zusammenfassung

In dem vorliegenden Aufsatz ist versucht worden, einige theoretische und praktische Aspekte zum BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis als Kriterium für die biologische Abbaubarkeit von Abwasser aufzuzeigen.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

- Der Wirkungsgrad der biologischen Abwasserbehandlung - bezogen auf den CSB - steht in funktionalem Zusammenhang mit dem BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis des Rohwassers.
- Das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis ist ein abwasserspezifischer Kennwert, durch den - gleiche Bestimmungsmethoden vorausgesetzt - die biologische Abbaubarkeit charakterisiert werden kann. Für den Normalfall kann davon ausgegangen werden, daß damit hinreichende Aussagen zum Abbauverhalten und eine Bewertung von Kläranlagen möglich ist.
- In Sonderfällen ist die alleinige Heranziehung des BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnisses als Kriterium für die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit nicht ausreichend. Es sind vielmehr auch verfahrenstechnische Rahmenbedingungen, die die Abbaubarkeit entscheidend beeinflussen und somit bei ihrer Beurteilung zu berücksichtigen sind. Das heißt, ein Abwasser kann selbst bei einem BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis von 0,2 mit gutem Wirkungsgrad abgebaut werden, wenn eine entsprechende Möglichkeit zur Adaptation der Biozönose gegeben ist.
- Die Entwicklung spezifischer Biozönosen kann in Sonderfällen soweit gehen, daß ihr Stoffumsatz durch den BSB<sub>5</sub>-Flaschentest nicht repräsentativ ausgedrückt wird. Das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis als Kriterium für die biologische Abbaubarkeit ist hierbei nicht anwendbar.

## Einleitung und Problemstellung

Die biologische Abwasserbehandlung ist seit Jahrzehnten das Verfahren der Wahl zur Beseitigung organischer - und zum Teil auch anorganischer - Stoffe aus häuslichen und kommunalen Abwässern. Einer Reihe von Ansätzen, biologische Abwasserbehandlungsverfahren durch physikalisch-chemische Verfahren zu ersetzen, war kein nachhaltiger Erfolg beschieden (1). Biologische Verfahren haben sich in nahezu allen Fällen als das sicherste und preiswerteste Verfahren zur Abwasserbehandlung erwiesen (1), sie werden daher auch in Zukunft das Rückgrat der Abwasserbehandlung darstellen (2).

Grundlage der biologischen Abwasserreinigung ist die Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen, durch die die Abwasserinhaltsstoffe teils mineralisiert, teils zum Aufbau neuer Zellsubstanz verwendet werden. Der Erfolg der Abwasserreinigung - d.h. der Wirkungsgrad des Abbaus - hängt somit im wesentlichen davon ab, in welchem Maße die Schmutzstoffe dem biochemischen Stoffwechsel zugänglich sind.

Die Bemessung biologischer Abwasserreinigungsanlagen und die Kontrolle der Reinigungsleistung erfolgte früher ausschließlich auf der Grundlage des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in 5 Tagen ( $BSB_5$ ). Der  $BSB_5$  charakterisiert über die Summenaktivität des Sauerstoffverbrauchs annähernd die organische Verschmutzung eines Wassers, insbesondere jedoch den leicht abbaubaren Anteil der gesamten organischen Wasserinhaltsstoffe. Demgegenüber drückt der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ebenfalls als Sauerstoffäquivalent das Gesamtmaß der - chemisch oxidierbaren - organischen Verschmutzung aus. Der  $BSB_5$  umfaßt somit nur immer einen mehr oder minder großen Teil des CSB.

In den letzten 10 Jahren hat der CSB - der neuen Wassergesetzgebung folgend - den klassischen  $BSB_5$  als den für den Gewässerschutz wichtigen Parameter zunehmend abgelöst. Dies hat dazu geführt, daß Kläranlagen zwar nach wie vor nach biochemischen Gesichtspunkten - d.h.  $BSB_5$ -Kriterien - bemessen werden, ihr Wirkungsgrad jedoch überwiegend an der CSB-Restkonzentration gemessen wird. Dies vor dem Hintergrund, daß es insbesondere die CSB-Restfracht ist, die verantwortlich ist für

- die Belastung der Oberflächengewässer mit organischen Schadstoffen (insbesondere, wenn sie für die Trinkwasserversorgung herangezogen werden),
- die Einhaltung der Mindestanforderungen sowie
- die Höhe der Abwasserabgabe.

Anforderungen an die biologische Abwasserreinigung müssen somit neben dem  $BSB_5$ -Wirkungsgrad insbesondere einen ausreichenden CSB-Wirkungsgrad beinhalten. Dies setzt voraus, daß die biologische Abbaubarkeit eines Abwassers bzw. die daraus abzuleitende CSB-Restfracht im Ablauf einer Kläranlage hinreichend beurteilt werden kann.

## Theoretische Zusammenhänge

Es bietet sich an, die biochemische Meßgröße  $BSB_5$  - als Maß für den innerhalb von 5 Tagen abgebauten Anteil von der organischen Verschmutzung - mit der chemischen Meßgröße CSB - als Gesamtmaß der organischen Verschmutzung - zur Beschreibung der Abbaubarkeit eines Abwassers miteinander zu verbinden (3).

Üblicherweise geschieht dies durch Bildung des - dimensionsechten - Quotienten  $BSB_5/CSB$ ; zum Teil wird auch der nicht dimensionsechte Quotient zwischen  $BSB_5$  und dem gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) gebildet. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß der CSB in einem relativ konstanten Verhältnis zum TOC steht.

Ein gut abbaubares Abwasser ist unter Verwendung des  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses als Kriterium durch einen hohen Quotienten gekennzeichnet, der maximal 1 betragen kann (s. Abb. 1). Die Differenz zwischen  $BSB_5$  und CSB als Maß

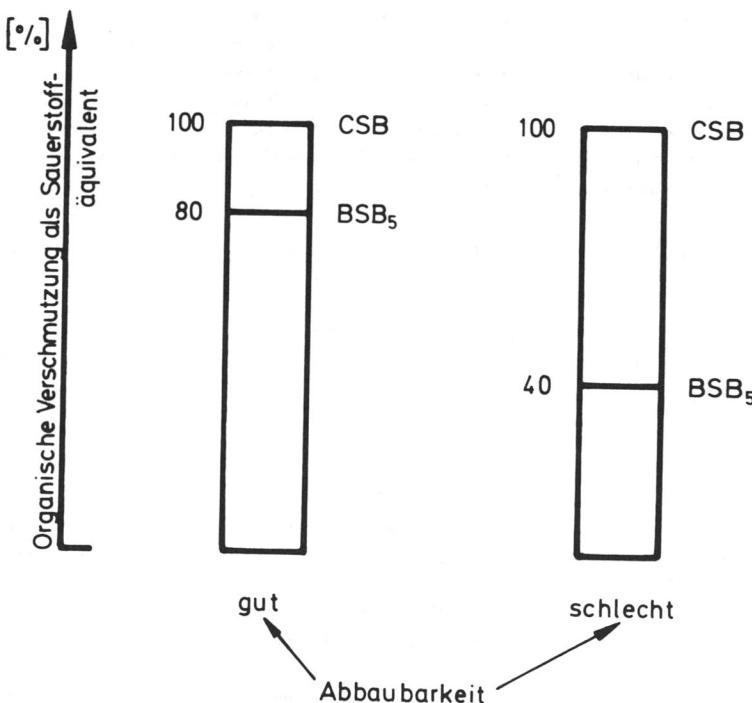


Abbildung 1: Zusammenhang zwischen  $BSB_5$  und CSB

WaBoLu Langen 21/11/1

für die schwer abbaubaren und die nicht abbaubaren Abwasserinhaltsstoffe ist hierbei relativ gering. Nimmt der Anteil der persistenten Abwasserinhaltsstoffe zu, wird das  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis geringer, und es muß mit einer zunehmenden Erschwernis des biologischen Abbaus bzw. mit einem nur noch unzureichenden CSB-Abbau gerechnet werden.

Im Zuge der biologischen Abwasserreinigung wird das  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis geringer. Das ist darauf zurückzuführen, daß der  $BSB_5$  bekanntlich schneller abnimmt als der CSB (1). Durch das  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis wird damit auch zum Ausdruck gebracht, welcher prozentuale Anteil der noch vorhandenen organischen Restsubstanz unter Standardbedingungen innerhalb von 5 Tagen abgebaut wird (1). Vor diesem Hintergrund empfiehlt es sich daher auch, das  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis als Kriterium für die biologische Abbaubarkeit heranzuziehen und nicht, wie es auch gebräuchlich ist, den reziproken Wert, d.h. das CSB- $BSB_5$ -Verhältnis.

Die Kritik an der Verwendung des  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses zur Beschreibung der Abbaubarkeit ist gleichzusetzen mit der allgemein bekannten Kritik am  $BSB_5$  (z.B. (4)). Sie ist insbesondere in der generellen Anzweifelung der Eignung des  $BSB_5$  als Verschmutzungsparameter und in den Unzulänglichkeiten der  $BSB_5$ -Bestimmung begründet. Trotzdem erscheint die Anwendung des  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses als die geeignetste Methode (2, 5), um für den Normalfall die biologische Abbaubarkeit eines Abwassers hinreichend charakterisieren zu können. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß der  $BSB_5$  unter "genormten" und damit halbwegs vergleichbaren Bedingungen ermittelt wird.

#### Einfluß des $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses im Rohabwasser auf die biologische Abwasserreinigung

Es kann davon ausgegangen werden, daß die Abbauleistung ( $\eta$  CSB) in funktionalem Zusammenhang mit dem  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis im Zulauf einer Kläranlage steht, das heißt

$$\eta \text{ CSB} = f \left[ \frac{BSB_5}{CSB} \right]_{\text{Zul.}}$$

In den Abbildungen 2 bis 5 sind die Auswirkungen der konzentrationsabhängigen Veränderungen des  $BSB_5$ -CSB-Zulaufverhältnisses auf die biologische Abwasserreinigung für die drei möglichen Fälle

- eines steigenden  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses,
- eines konstanten  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses und
- eines fallenden  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses

dargestellt. Die Ergebnisse basieren auf Abbauversuchen mit Belebungsanlagen im Labormaßstab, bei denen mit synthetischem und kommunalem Abwasser - teilweise durch Modellsubstanzen aufgestockt - gearbeitet wurde (6).

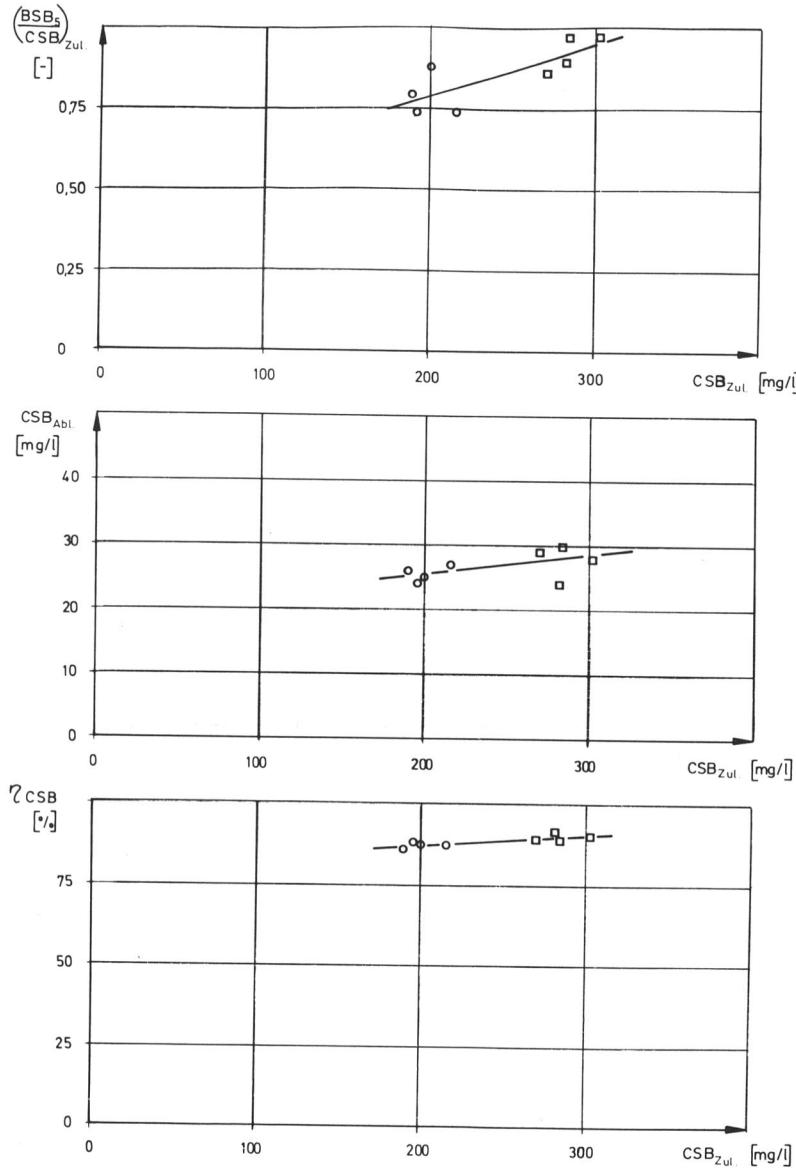
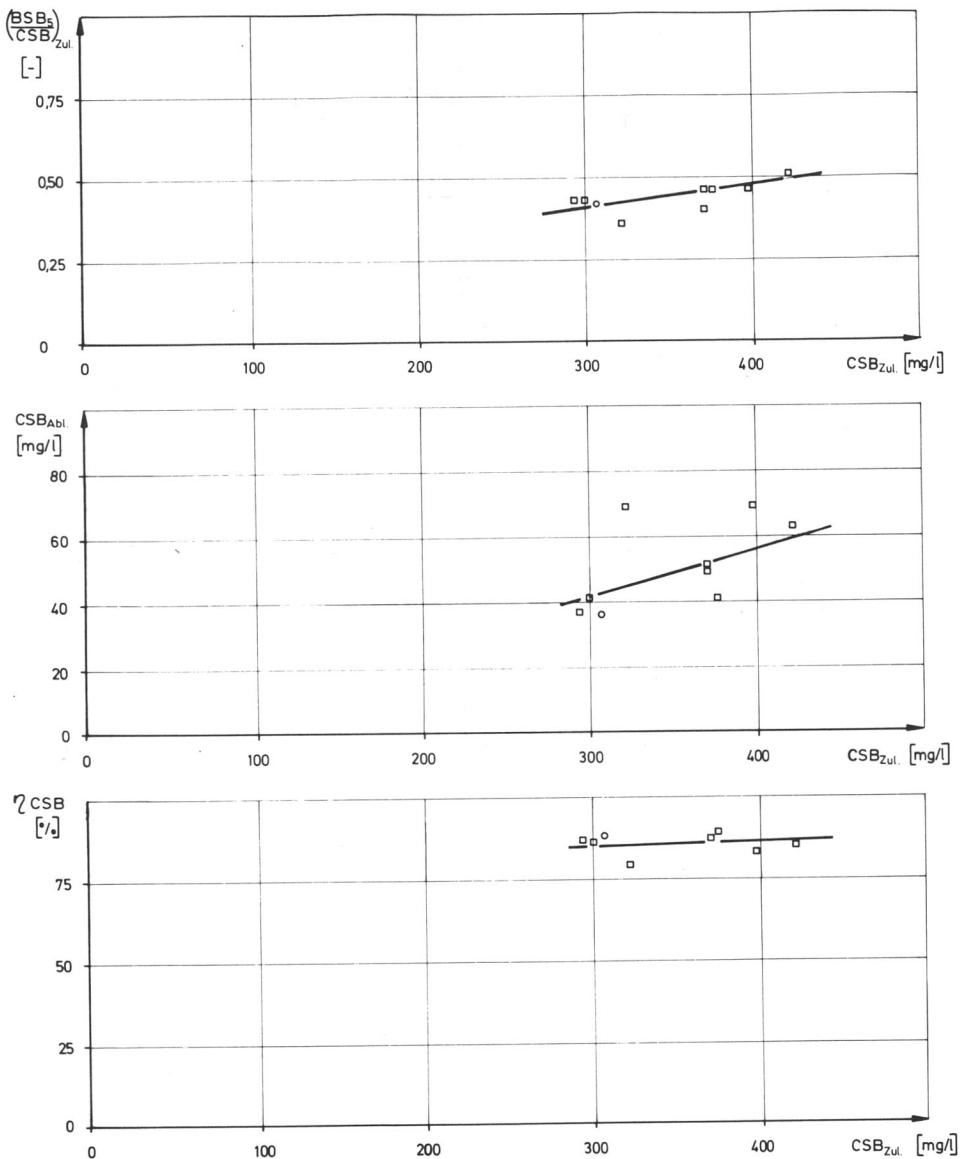
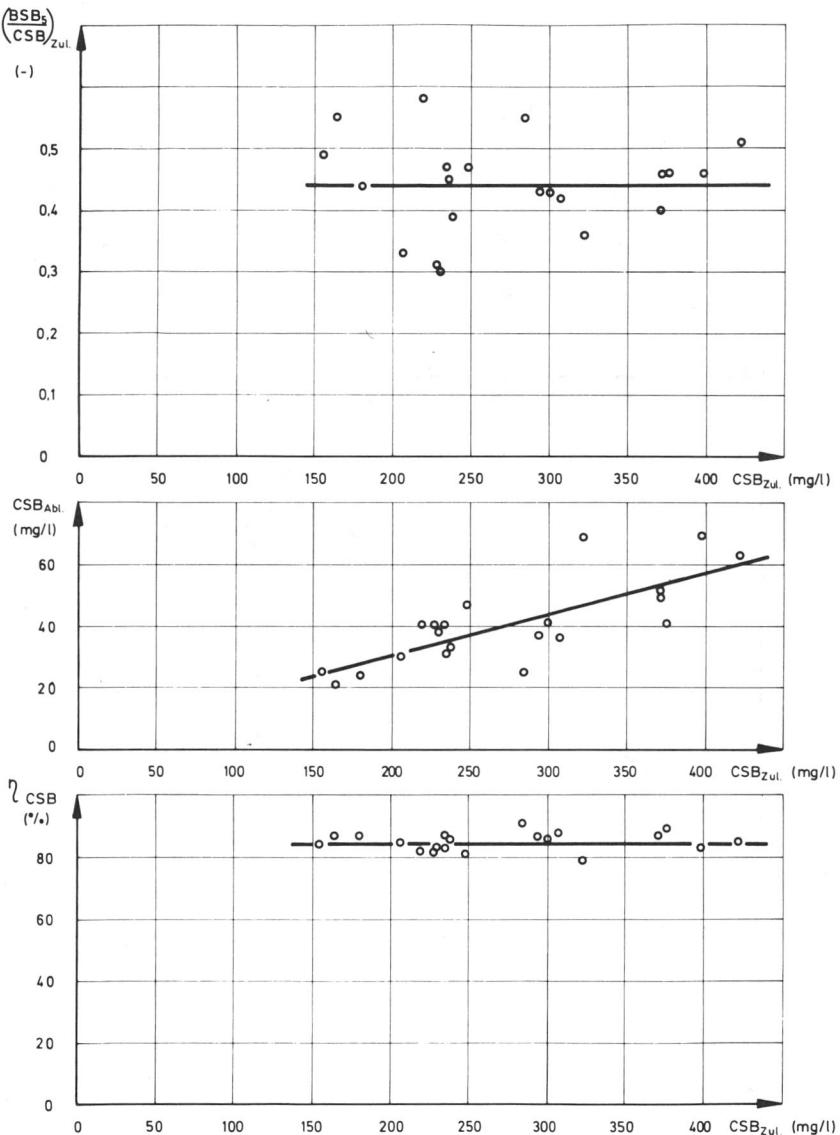


Abbildung 2: Auswirkungen eines mit der  $\text{CSB}$ -Zulaufkonzentration ansteigenden  $\text{BSB}_5$ - $\text{CSB}$ -Verhältnisses auf die Abwasserreinigung (Laborversuche (6) mit synthetischem Abwasser)



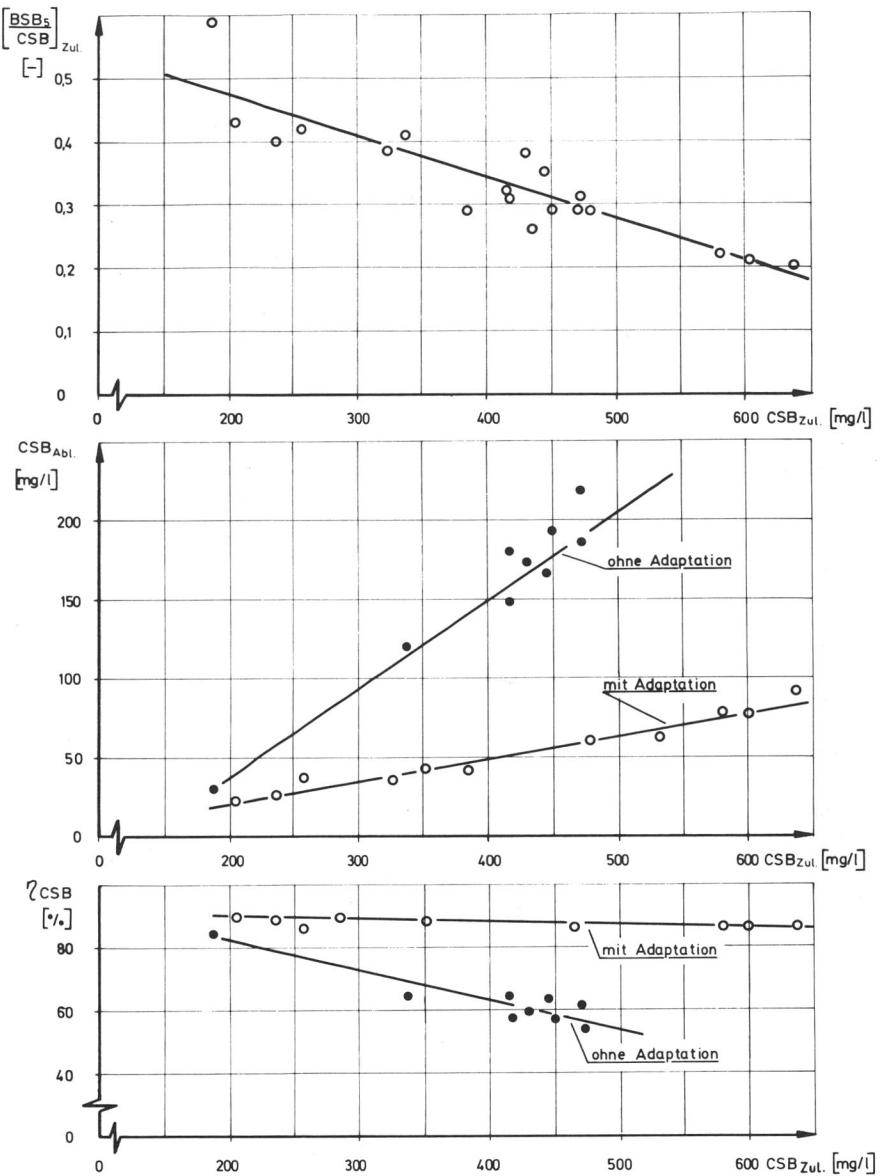
WBBLU Langen 21/11/15

Abbildung 3: Auswirkungen eines mit der  $CSB$ -Zulaufkonzentration ansteigenden  $BSB_5$ - $CSB$ -Verhältnisses auf die Abwasserreinigung (Laborversuche (6) mit kommunalem Abwasser, aufgestockt durch Glukose)



WaBoLu Langen 21/10/2

Abbildung 4: Auswirkungen eines von der CSB-Zulaufkonzentration unabhängigen  $BSB_s$ -CSB-Verhältnisses auf die Abwasserreinigung (Laborversuche (6) mit kommunalem Abwasser )



WaBoLu Langen 21/11/20

Abbildung 5: Auswirkungen eines mit der CSB-Zulaufkonzentration fallenden  $\text{BSB}_s$ -CSB-Verhältnisses auf die Abwasserreinigung (Laborversuche (6) mit kommunalem Abwasser, aufgestockt durch Pentaerythrit)

Die in den Abb. 2 bis 4 dargestellten Ergebnisse sind bei normalen Schlammbelastungswerten ( $B_{TS}$  zwischen 0,2 und 0,4 kg BSB<sub>5</sub>/kg TS . d) ermittelt worden. Für die Fälle eines steigenden und eines konstanten BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnisses zeigen die durchgeführten Laboruntersuchungen selbst für einen Quotienten von 0,4 noch einen zufriedenstellenden biologischen Abbau. Das heißt, der entscheidende Faktor für das Erreichen einer bestimmten Ablaufkonzentration ist hierbei weniger das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis, als vielmehr die Schlammabbauleistung. Dies deckt sich mit einer Vielzahl von Erfahrungswerten, nach denen kommunale Kläranlagen mit üblichen BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnissen im Rohwasser zwischen etwa 0,4 und 0,7 hinreichend sicher bemessen werden können.

Größere Bedeutung für die Abschätzung des biologischen Abbauverhaltens und die Bemessung von Kläranlagen nimmt das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis ein, wenn der entsprechende Wert im Rohwasser sehr niedrig ist - das heißt in der Regel kleiner als 0,4. In der Abb. 5 sind Ergebnisse von Abbauuntersuchungen dargestellt, bei denen das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis - durch Aufstockung mit unterschiedlichen Konzentrationen der als schwer abbaubar geltenden Modellsubstanz Pentaerythrit - mit ansteigender Zulaufkonzentration stark abfällt. Als Folge stellen sich ein mit der Zulaufkonzentration zunehmender Wirkungsgradabfall und ein starker Anstieg der Ablaufkonzentration ein. Das heißt, mit fallendem BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis wird der biologische Abbau zunehmend beeinträchtigt. Diese Zusammenhänge sind in der Abbildung 5 durch den Zusatz "ohne Adaptation" gekennzeichnet.

In einem zweiten Untersuchungsabschnitt ist daraufhin versucht worden, durch Erhöhung des Schlammalters auf etwa 15 bis 20 Tage eine Adaptation bzw. die Entwicklung einer älteren und damit auch zum Abbau schwer abbaubarer organischer Verbindungen befähigten Biozönose zu ermöglichen. Nach einer Einarbeitungszeit von ca. 4 - 6 Wochen stellten sich als Folge dieser Vorgehensweise Abbauergebnisse ein, die in der Abb. 5 durch den Zusatz "mit Adaptation" gekennzeichnet sind. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Wirkungsgradabfall selbst bei einem BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis von 0,2 nur sehr gering ist gegenüber den Ausgangswerten. Dementsprechend steigen auch die Werte der Ablaufkonzentration nicht überproportional an. Es gelingt beispielsweise, bei einer CSB-Zulaufkonzentration von 600 mg/l und einem BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis von 0,2 einen CSB-Wirkungsgrad von rund 86 % zu erreichen. Die zugehörige Ablaufkonzentration beträgt ca. 80 mg/l CSB, sie liegt damit noch weit unter den Mindestanforderungen (7).

Durch diese Ergebnisse kommt in besonderem Maße zum Ausdruck, daß die biologische Abbaubarkeit nicht ausschließlich eine abwasserspezifische Eigenschaft - ausgedrückt durch das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis - ist; sie ist vielmehr auch von den verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen der Abwasserreinigung, wie zum Beispiel dem Schlammalter, abhängig. Das BSB<sub>5</sub>-CSB-Verhältnis ist deshalb als alleiniges Kriterium zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasser in bestimmten Fällen nicht hinreichend.

Parallelversuche mit anderen Belastungskennwerten - und zum Teil auch anders zusammengesetzten Abwässern - führten zu ähnlichen Abhängigkeiten. Eine Korrelation der Ergebnisse untereinander über das  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis und beispielsweise die Schlammbelastung gelang jedoch nicht.

Durchgeführte Untersuchungen zur weitergehenden biologischen Abwasserreinigung (5) - die überwiegend in biologisch arbeitenden Filtern erfolgten - haben gezeigt, daß auch bei sehr niedrigen organischen Restkonzentrationen ( $BSB_5 \sim 3 \text{ mg/l}$ , CSB  $\sim 27 \text{ mg/l}$ ) und einem  $BSB_5$ -CSB-Verhältnis von im Mittel 0,11 noch ein weiterer wirkungsvoller biologischer Abbau erfolgen kann, wenn die verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen die Entwicklung einer entsprechenden Biozönose erlauben. Bei den Untersuchungen konnte der  $BSB_5$  auf nicht mehr meßbare Werte, der CSB von 27 mg/l auf im Mittel 12 mg/l abgebaut werden. Das heißt, der CSB nahm stärker ab als der  $BSB_5$ . Ursache dafür ist, daß die Sauerstoffzehrung der suspendierten Organismen beim Verdünnungs-BSB nicht dem tatsächlichen Stoffumsatz der überwiegend sessilen, sehr spezifischen Biozönose in den Festbettreaktoren entspricht. Die Anwendung des  $BSB_5$ -CSB-Verhältnisses zur Charakterisierung der biologischen Abbaubarkeit ist somit für diesen Sonderfall nicht gegeben.

#### Literatur

1. Wolters, N.: Verbesserte CSB-Elimination auf biologischem Wege. Hauptreferat II - 3.3 beim ATV-Fortbildungskurs "Weitergehende Abwasserreinigung" vom 13. bis 17.10.1980 in Laasphe.
2. Ilić, P.: Verbesserte CSB-Elimination auf biologischem Wege. Vortrag beim ATV-Fortbildungskurs "Weitergehende Abwasserreinigung" im Oktober 1982.
3. Dahlem, H.W.: Beschreibung der Abbaubarkeit von Abwässern. Wasserwirtschaft, 68 (1978), Heft 6, S. 167 - 172.
4. Wilderer, P., Engelmann, G., Schmenger, H.: Kritik am  $BSB_5$  als Verschmutzungsparameter. gwf-wasser/abwasser, 118 (1977), Heft 8, S. 357 - 367.
5. Niehoff, H.-H.: Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit vorwiegend biologischen Verfahrensschritten unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasseranreicherung. Schriftenreihe des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der Technischen Hochschule Darmstadt, Band 21, Darmstadt 1983.

6. Irmer, H., Niehoff, H.-H., Trénel, J.: Weiterentwicklung der Kriterien für eine biologische Abbaubarkeit von Abwasser. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben Wasser 102 063 12 des Umweltbundesamtes (in Vorbereitung).
7. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Schmutzwasser aus Gemeinden in Gewässer - 1. Schmutzwasser VwV - vom 24. Januar 1979. Gemeinsames Ministerialblatt, S. 40.

Anschrift des Verfassers:  
Dr. Hans-Hermann Niehoff,  
Wiss. Ang.

Fachgebiet Umweltfreundliche Technologien, Inst.f.Wasser-, Boden- u. Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes,  
Außenstelle Langen  
Heinrich-Hertz-Str. 31, 6070 Langen



# **Wasseranalytische Summenparameter zur Ermittlung und Bewertung der Gewässerbelastung**

**W. Janicke**

Nur ein vergleichsweise sehr geringer Anteil der in Abwässern und Oberflächengewässern nachgewiesenen bzw. potentiellen Inhaltsstoffe, insbesondere organischer Natur, kann in der Regel gezielt quantitativ bestimmt werden. Der immense analytische Aufwand angesichts der Vielzahl von oft noch undefinier-ten Inhaltsstoffen, analytische Probleme der Gewässermatrix, Unzulänglichkeiten der analytischen Reaktionen u.dgl., alles Probleme von besonderer Bedeu-tung in dem hier i. allg. vorliegenden Bereich von Spurenkonzentrationen (mg/l bis  $\mu$ g/l-Bereich), stehen dem entgegen.

Häufig ist es für die Aussagekraft wasseranalytischer Ergebnisse auch gar nicht nötig, Einzelkomponenten zu erkennen und zu quantifizieren, dann näm-lich, wenn es sich durch Ähnlichkeiten in Struktur, chemisch-physikalischem Verhalten und ökologischer Wirkung um gleichartig zu bewertende wasserrele-vante Verbindungen handelt, die überdies durch zweckmäßige Summenbestim-mungsmethoden gemeinsam erfaßt werden können.

Seit langem ist in der Abwasser/Gewässer/Wasser-Analytik eine Vielzahl sol-cher summarischen Bestimmungsmethoden (Summenparameter bzw. - normge-recht - summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen) gebräuchlich und bewährt. So bildet der aus der Praxis der Reinigung häuslicher Abwässer stammende und leicht (wenn auch zeitlich stark verzögert) bestimmmbare Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>, BOD) die Grundlage der Beurteilung von Abwässern hinsichtlich ihres Gehaltes an aerob-biologisch abbaufähigen organischen Inhaltsstoffen und dient zur Abbaumessung solcher Substanzen selbst ("Geschlossener Flaschen-Test, GF-Test"). Dieser i. allg. nach der Verdünnungsmethode ermittelte Wert ist darüber hinaus nach Ansetzen als Verdünnungsreihe brauchbar für die Erkennung und grobe Quantifizierung bakterientoxischer Wirkungen von industriellen Abwäs-sern. Schließlich dient diese Analysenmethode auch zur Auslegung und Leistungs-kontrolle (BSB-Abbau) von biologischen Klärstufen sowie - ohne Verdünnung und im allgemeinen nach 48 h - zur Messung der O<sub>2</sub>-Zehrung von Vorflutgewässern.

Eine hierzu häufig in Beziehung gesetzte unspezifische Summenmethode ist der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB, COD). Dieser auch als Oxidierbarkeit eines Abwassers, Wassers oder Wasserinhaltsstoffes bezeichnete Wert einer ausschließlich chemischen Reaktion kann nach verschiedenen Methoden (unterschiedliche Reagentien) und Methoden-Modifikationen bestimmt werden, deren Ergebnisse jedoch nicht untereinander vergleichbar sind, was durch die unterschiedlichen Oxidationspotentiale der Reagentien (Dichromat; Permanganat sauer bzw. alkalisch; Peroxodisulfat u.a.) und Randbedingungen (Konzentrationsverhältnis, Katalysator, pH, Reaktionszeit und -temperatur u.a.) bedingt ist.

Obwohl beide (auch instrumentell bzw. automatisch bestimmmbaren) Summenparameter, BSB wie CSB, oxidierbare organische Substanzen im Wasser - von sauerstoffzehrenden anorganischen Verbindungen, wie Sulfid, Sulfit, Eisen(II) u. dgl. sei hier abgesehen - in mg/l O<sub>2</sub>-Verbrauch zu quantifizieren erlauben, sind auch sie aufgrund des völlig unterschiedlichen, zugrunde liegenden Reaktionsgeschehens keineswegs miteinander vergleichbar. Im Gegenteil, der sehr verschieden ausfallende Quotient beider Größen läßt Rückschlüsse auf den Anteil biologisch abbaubarer Substanz im Abwasser/Wasser am gesamten (chemisch-oxidierbaren) Schmutzstoff-Gehalt und damit auf die "Abbaufähigkeit" eines Abwassers zu, und zwar in der Schreibweise BSB/CSB = 100 direkt in (%) (wobei allerdings zu beachten ist, daß auch bei biologisch vollständig mineralisierbaren Verbindungen der BSB wegen Inkorporation eines Teils der Testsubstanz-Abbauprodukte in Zellsubstanz nie den Wert 100 % erreichen kann).

Leider sind jedoch auch dem CSB neben den erwähnten analytischen Kautelen in der Interpretation Grenzen gesetzt. So erfaßt selbst der wirksamere Dichromat-CSB mit Ag<sup>+</sup>-Katalyse viele, insbesondere synthetische organische Wasserinhaltsstoffe nur unvollständig, manche, wie z.B. Paraffinkohlenwasserstoffe, halogenorganische, insbesondere perhalogenierte Verbindungen, gewisse Amine und N-Heterocyclen sowie Chlornitroaromaten, wenig bis gar nicht (1). Hier ist nun der in den letzten Jahren entwickelte, auf verschiedene Weise instrumentell bestimmmbare, organisch gebundene Kohlenstoffgehalt einer Wasserprobe die entscheidende Verbesserung. Dieser je nach der angewandten Probenart und -vorbehandlung als gesamter (TC) bzw. gelöster (DC) Kohlenstoff - jeweils unterteilt in organischen (TOC bzw. DOC) und anorganischen (TIC bzw. DIC) Kohlenstoff - bezeichnete Summenparameter hat methodenbedingt stets die totale Zerstörung der zu erfassenden organischen Moleküle zur Voraussetzung, so daß hier von ihrer 100%igen Erfassung gesprochen werden kann (2) - (6).

Auch für Abbaumessungen im Laboratoriumsmaßstab eignen sich diese Parameter, indem der CSB und DOC die Gesamtelimation (7) - (9), der TOC dagegen den "echten" biologischen Abbau von nicht ohne weiteres auf direktem Wege analysierbaren Verbindungen zu quantifizieren erlaubt (10).

Alle diese erwähnten Summenparameter zur Gehaltsbestimmung eines Wassers an organischen Verbindungen - sei es über den zur Oxidation erforderlichen Sauerstoff, sei es über ihren Kohlenstoffgehalt - sind zur Bewertung einer Gewässer

serbelastung unterschiedlich zu interpretieren. So kam es in der Frühzeit des Gewässerschutzes und der Abwasserreinigungstechnologie primär darauf an, dem Vorfluter mit seinem natürlichen Selbstreinigungsvermögen die Restreinigung einer kommunalen oder gewerblichen Einleitung, d.h. den aerob-biologischen Endabbau der weitgehend als abbaubar angesehenen Inhaltsstoffe, zu überlassen, ohne jedoch seinen Sauerstoffhaushalt, ggf. bis zum "Umkippen" in die Anaerobie, zu überfordern. Hierfür war und ist der Parameter  $BSB_5$  des Abwassers ein geeignetes Kriterium, wenn das Verdünnungswasser beim analytischen Ansatz noch mit den adaptierten Mikroorganismen der Kläranlage oder des Vorflutgewässers beimpft wird. Daneben ist die  $O_2$ -Zehrung des Gewässers ( $BSB_2$  ohne Verdünnung) ein Maß für seinen transportierten abbaubaren Schmutzstoffgehalt. Der CSB, der bei chemisch gut oxidierbaren Verbindungen ihren totalen Sauerstoffbedarf (TSB, TOD) repräsentiert, was der BSB - selbst nach etwa 20 Tagen ( $BSB_{20}$ ), wie erwähnt, nicht leisten kann, lässt sich ebenfalls für Betrachtungen des Sauerstoffhaushaltes eines Vorfluters im Sinne eines maximalen  $O_2$ -Bedarfs heranziehen. Er ist jedoch mit allen genannten Vorbehalten eher als ein Kriterium für den gesamten Gehalt an organischen Verbindungen geeignet und kommt damit in der Aussagekraft dem DOC bzw. TOC nahe.

Neben diesen für den Sauerstoffhaushalt eines Gewässers und die organische Schmutzstoffbelastung eines Abwassers und Vorfluters repräsentativen unspezifischen Summenparamtern gewinnen gruppenspezifische Summenparameter in der Abwasser- und Wasseranalytik immer mehr an Bedeutung. Die ökologischen Fragestellungen der Gegenwart gehen nämlich weit über die Belange der konventionellen biologischen Abwasserbehandlung und die Aufrechterhaltung eines aeroben Zustandes und einer natürlichen Selbstreinigung der Oberflächengewässer hinaus. Sie orientieren sich bereits spezifisch an Wirkstoffen und Wirkstoffgruppen, die in stark zugenommenem Maße mit den Abwässern industrieller und gewerblicher Produktionen und - nicht zuletzt - auch mit den Abwässern der Haushaltungen mit ihrem weitgefächerten Gebrauch wasserrelevanter industrieller Produkte indirekt über Kläranlagen oder auch direkt abgeleitet werden. Hier spielen Fragen der Oberflächenwassernutzung mit Vorrang der Trinkwassergewinnung und der Aspekt subchronischer humantoxikologischer Wirkungen, die noch weitgehend im Dunkeln liegen, die maßgebende Rolle.

So sind physikalisch, physikochemisch oder chemisch bestimmbare Größen, wie Rückstände, absetzbare Stoffe, Kolloidgehalt, Härte, Säure- und Basekapazität, Kohlenwasserstoffe, elektrische Leitfähigkeit, Fäulnisfähigkeit, wasser dampfflüchtige Stoffe und UV-Absorption schon zu solchen gruppenspezifischen Summenparamtern zu rechnen, da sie Substanz- bzw. Wirkungskollektive zu ermitteln gestatten, wie etwa den "Salzgehalt" durch die Leitfähigkeit, den Gehalt an aromatischen und gewissen anderen ungesättigten organischen Verbindungen durch die UV-Absorption u. dgl.

Spezifischer im chemischen Sinne sind Summenparameter wie Phenole (Phenolindex), methylenblau- bzw. bismutaktive Substanz (MBAS, BiAS) für anio-

nische bzw. nichtionische Tenside und - gegenwärtig von ganz besonderer humantoxikologischer Bedeutung - polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, PAH) und adsorbierbare bzw. extrahierbare organische Halogenverbindungen (Organohalogene, AOX bzw. EOX), unter denen die sog. Haloformen und leichtflüchtigen Verbindungen wieder nur einen Teil ausmachen.

Bei der Benutzung der letztgenannten Parameter, wie insbesondere MBAS und BiAS, für die genannten Messungen des Abbau- bzw. Eliminationsgrades ist zu beachten, daß sie vorzugsweise das intakte und schon nicht mehr hinreichend das teilabgebaute Schadstoffmolekül erfassen, so daß sie insbesondere keine Aussage über einen Totalabbau (Mineralisation) zulassen. Dem mit Fragen der Abwasserreinigung und mit der Bewertung von Oberflächenwasser-Belastungen befaßten Gutachter einer Genehmigungs- und Aufsichtsbehörde ist es im speziellen Falle überlassen, unter allen diesen wasseranalytischen Parametern die zur Untersuchung und Beurteilung jeweils relevanten auszusuchen. Es sei abschließend daran erinnert, daß auch die zahlreichen Arbeitsgruppen zur Eruierung und Festlegung von Mindestanforderungen an Abwassereinleitungen durch Gemeinden und gewerblich-industrielle Direkteinleiter nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz sich neben einigen speziellen analytischen Parametern, wie Schwermetalle, ganz überwiegend der Summenparameter bedient haben, und daß diese auch für die Bemessung der Schadeinheiten nach dem Abwasserabgabengesetz ihren Niederschlag gefunden haben.

### Literatur

- 1) Janicke, W.: Chemische Oxidierbarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe. WaBoLu-Ber. 1/1983, 114 pp
- 2) Leschber, R.: Bestimmung indirekt zugänglicher Wassergütekennwerte mittels mechanisierter und automatisierter Meßeinrichtungen. IWL-Forum 74/III (1975), 91-130
- 3) Merz, W.: TOC - eine universelle Methode? Hydrochem. hydrogeol. Mitt. 4 (1981), 81 - 93
- 4) Bortlitz, J.: Instrumentelle TOC-Analytik. Vom Wasser 46 (1976), 35 - 63
- 5) Busse, H.J.: Instrumentelle Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern. Z. f. Wasser- u. Abwasser-Forsch. 8 (1975), 164 - 176; 9 (1976), 17 - 25, 47 - 53, 82 - 88, 121 - 125

- 6) Wölfel, P., u. Sontheimer, H.: Ein neues Verfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff im Wasser durch photochemische Oxidation. *Vom Wasser* 43 (1974), 315 - 325
- 7) Janicke, W.: Indirekte Ermittlung des biologischen Abbaugrades synthetischer organischer Verbindungen durch Bestimmung der Oxidierbarkeiten. *Gesundheitsingenieur* 89 (1968), 309 - 314
- 8) Janicke, W.: Die indirekte Ermittlung des biologischen Abbaugrades nicht-ionogener Detergentien durch Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs. *Gas- u. WassFach* 109 (1968), 246 - 249
- 9) Fischer, W.K., Gerike, P., u. Schmid, R.: Methodenkombination zur sukzessiven Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit synthetischer Substanzen, z.B. organische Komplexbildner, über allgemein gültige Summenparameter (BSB, CO<sub>2</sub>, COD, TOC). *Z. f. Wasser- u. Abwasserforsch.* 7 (1974), 99 - 118
- 10) Tittizer, T.: Carbon budget of rivers as exemplified by the Danube. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 20 (1978), 1873 - 1877

Anschrift des Verfassers:  
Dr. Winfried Janicke, Dir.u.Prof.

Fachgebiet Chemische und physikalische Behandlung industrieller Abwässer  
Inst.f. Wasser-, Boden-u.Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-100 Berlin 33



# Anwendung von Biotesten mit aquatischen Testorganismen

Renate Kühn

## Zusammenfassung

Da die Früherkennung der potentiellen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe nicht in ein Gewässer verlegt werden kann, denn dort käme sie bereits zu spät, sollten potentielle Schadstoffe und Abwässer vor Einbringung in die Gewässer bereits mittels hydrobiologisch-toxikologischer Testverfahren - Bioteste - gegen Modellorganismen geprüft werden. Es wird über Prinzipien, Anwendung und Entwicklung derartiger Testverfahren berichtet.

Die integrale Beurteilung der potentiellen Schadwirkung von wassergefährdenden Stoffen und Abwässern bei Einbringung in ein Gewässer ist aufgrund chemisch-analytischer Daten allein nicht möglich. Diese müssen durch geeignete hydrobiologisch-toxikologische Untersuchungsbefunde - Bioteste - zur Früherkennung und Frühwarnung vor den zu erwartenden Auswirkungen potentieller Schadstoffe ergänzt werden.

Die DIN-Norm 38412 - Teil 1 "Allgemeine Hinweise zur Planung, Durchführung und Auswertung biologischer Testverfahren" (18) gibt eine Zusammenstellung der Problemstellungen, für deren Lösung Bioteste eingesetzt werden können:

- " Vergleich der Giftigkeit verschiedener Stoffe oder Substanzgemische untereinander unter bestimmten (definierten) Versuchsbedingungen,
- Vergleich der spezifischen Empfindlichkeit verschiedener Organismen gegenüber denselben Schadstoffen,
- Voraussage der Auswirkung von Abwässern und Abwasserinhaltsstoffen auf den Stoffhaushalt des Vorfluters,
- Funktionskontrolle von Entgiftungs- und Abwasserreinigungsanlagen,
- Überwachung der Gewässergüte,
- Feststellung von und Warnung vor Gewässerverunreinigungen,

- Kontrolle auf Einhaltung von Einleitungsbedingungen,
- Berechnung von Abwasserabgaben entsprechend der biologischen Schadwirkung (s. Abwasserabgabengesetz),
- Überwachung der Wasserbeschaffenheit."

Zum Prinzip der wassertoxikologischen Verfahren wäre u.a. zu sagen:

Die Kenngrößen der hydrobiologisch-toxikologischen Schadwirkungen von potentiell wassergefährdenden Stoffen können und werden meistens mittels Modellorganismen in Verdünnungsreihen der zu untersuchenden Schadstofflösung mit einem für den jeweiligen Testorganismus optimalen Verdünnungsmedium unter standardisierten Umweltbedingungen während der Testzeit ermittelt. Es kann die Grenzverdünnung des zu untersuchenden potentiell wassergefährdenden Stoffes mit dem Verdünnungsmedium festgelegt werden, bei welcher der betreffende wassergefährdende Stoff eine definierte toxische Wirkung auf den eingesetzten Testorganismus ausübt.

Die gewonnenen Ergebnisse dieser wassertoxikologischen Bioteste sind auf den jeweiligen Testorganismus unter standardisierten Umweltbedingungen bezogen als Funktion mit nur einer Unbekannten, der toxischen Wirkung; die Untersuchungsbefunde sind demnach substanzbezogen.

Als Testorganismen können Vertreter folgender Gruppen eingesetzt werden:

- Bakterien, die die organischen Inhaltsstoffe des Wassers mineralisieren.
- Algen als Primärproduzenten, die einmal dem Wasser die Endprodukte der Mineralisierung zum Aufbau ihrer Zellsubstanz entziehen zum anderen als zusätzliche Sauerstofflieferanten für ein Gewässer von Bedeutung sind.
- Protozoen, als einzellige Primär- und Sekundärkonsumenten; sie inkubieren u.a. Bakterien, denn deren Massenproduktion würde eine Trübung des Wassers zur Folge haben.
- Kleinkrebse, als Konsumenten unter den Vielzellern, die einerseits einzellige Planktonen aufnehmen andererseits für höhere tierische Wasserorganismen als Nahrung gelten, z.B. den
- Fische als Endglied der aquatischen Nahrungskette.

Ist eine Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse das vorrangige Ziel der Untersuchungen, so ist empfehlenswert, in den physiologischen Verfahren der Messung der Schadwirkung potentiell wassergefährdender Stoffe definierte Modellorganismen, d.h. Reinkulturen einzusetzen.

"Die Wirkung der Stoffe oder Abwässer auf die Testorganismen kann festgestellt werden durch Tod, durch Hemmung des Wachstums bzw. der Vermehrung, am Verhalten und an morphologisch-physiologische und histologische Veränderungen" (18).

Welche Testmethode eingesetzt wird, um den Stoff oder das Abwasser zu testen

- den statischen Test - Testmedium wird während der Versuchszeit nicht gewechselt,

- den semistatischen Test - das Testmedium wird in regelmäßigen Zeitabständen ausgetauscht,
- den Durchflußtest - das Testmedium wird laufend zudosiert, kann einmal abhängen vom Testgut, vom Testorganismus, von der Testzeit, zum anderen von der Fragestellung und dem Ziel der Untersuchung.

In den letzten Jahren wurden im Fachgebiet "Biologische Abwasseruntersuchung und -bewertung" für die Bestimmung der potentiellen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Mikroorganismen des Wassers Bioteste entwickelt, mit dem Ziel der Früherkennung der Schadwirkung. Unter besonderer Berücksichtigung der Toxizität gegen Modellorganismen der biologischen Selbstreinigung wurden als Testorganismen jeweils eingesetzt:

- *Pseudomonas putida* (Bakterium)
- *Scenedesmus subspicatus* Chod. (Grünalge)
- *Entosiphon sulcatum* Stein (holozoisches, bakterienfressendes Protozoon)
- *Uronema parduczi* Chatton-Lwoff (holozoisches, bakterienfressendes ciliates Protozoon)
- *Chilomonas paramaecium* Ehrenberg (saprozoisches flagellates Protozoon).

Für die Auswahl dieser Testorganismen war maßgebend, daß sie hinsichtlich ihrer natürlichen Ökologie und ihrer physiologischen Ansprüche bekannt und für die toxikologisch-verfahrenstechnische Handhabung geeignet sein mußten.

Das Prüfkriterium für die toxische Wirkung des Testgutes war die beginnende Hemmung der Zellvermehrung nach einer - für jeden der fünf Testorganismen festgelegten Testzeit. Die angewandten statischen Testverfahren sind als Langzeitteste anzusehen, da mehrere Zellgenerationen toxikologisch erfaßt werden, so konnten mit diesen Verfahren die subletalen Effekte von ca. 150 Stoffen ermittelt werden (1 - 7, 11, 12).

Die gemeinsame methodische Grundlage der Zellvermehrungshemmteste gestattete einen Vergleich der Testergebnisse der beginnenden Hemmung der Zellvermehrung durch den gleichen Schadstoff für die als Testorganismen eingesetzten fünf Mikroorganismen. Es zeigte sich:

- In einer Vielzahl der Fälle richtet sich die Schadwirkung wassergefährdender Stoffe selektiv gegen eine Gruppe der Testorganismen. Die toxische Wirkung gegenüber dieser selektiv empfindlichsten Gruppe kann oft ein bis zwei Zehnerpotenzen höher liegen als die Schadwirkung gegenüber der übrigen Gruppe der Testorganismen.
- Diese unterschiedliche Empfindlichkeit läßt es angebracht erscheinen, ein biologisches Spektrum von physiologisch definierten Testorganismen der biologischen Selbstreinigung einzusetzen oder mit anderen Worten gesagt: "Die Sicherheit der ökologischen Beurteilung aufgrund biologischer Testverfahren kann durch vergleichende Prüfung der möglichen Wirkung gegenüber mehreren Spezies von Testorganismen aus verschiedenen systematischen Gruppen erhöht werden, stellvertretend für wichtige Funktionsträger im aquatischen Ökosystem" (18).

- Die Untersuchungsergebnisse an den ca. 150 potentiellen Schadstoffen, die aufgrund ihrer unterschiedlichen funktionellen Gruppen und unter umweltrelevanten Gesichtspunkten ausgewählt worden waren, wurden nach Stoffgruppen geordnet in Tabellen zusammengestellt, so daß - wie weiter oben erwähnt - die Giftigkeit verschiedener Stoffe einer bestimmten Stoffgruppe verglichen werden können.

Biotests werden in zunehmendem Maße zur Bewertung von Stoffen oder Abwässern im Rahmen des Gewässerschutzes herangezogen, z.B. zur Berechnung der Abwasserabgabe als einem der Schädlichkeitsparameter im Rahmen des Abwasserabgabegesetzes (AbwAbgG) und zur Berechnung der Wassergefährdungsklassen im Rahmen der Bewertung wassergefährdender Stoffe bei Transport und Lagerung (10, 14, 15).

Eingegangen werden soll auf die Biotope des Chemikaliengesetzes (ChemG), werden dort doch die Ergebnisse "ökotoxikologischer Untersuchungen" für die anzumeldenden neuen Stoffe verlangt.

Für die Anmeldung eines Stoffes im Rahmen des Grundsockels sind die Testergebnisse des akuten Daphnien- und des akuten Fischtestes sowie des der biologischen Abbaubarkeit vorzulegen. Für diese Teste liegen die Prüfrichtlinien vor.

Für die Anmeldung von Stoffen im Rahmen der Stufe I sollen die Ergebnisse eines langfristigen Abbautes im Wasser sowie diese von wassertoxikologischen Langzeittests erbracht werden: Und zwar ist u.a. die Wirkung des Stoffes zu ermitteln

- auf die Hemmung der Zellvermehrung von Grünalgen (z.B. *Scenedesmus subspicatus*) und
  - auf die Reproduktions- und Überlebensrate des Kleinkrebses *Daphnia magna* während einer Testzeit von 21 Tagen,
- auf deren Testdurchführung - als Beispiel für eine Substanz wurde Thioharnstoff gewählt - hier näher eingegangen werden soll.

Tabelle 1: Ergebnisse des Zellvermehrungshemmtestes mit *Scenedesmus subspicatus*  
Testsubstanz (Stoff): Thioharnstoff

| Konzentration<br>mg/l | % Hemmung nach 96 h<br>(in bezug zur Kontrolle) |
|-----------------------|---|
| 0.00                  | 0   |
| 0.32                  | 7.2   |
| 0.63                  | 12.0  |
| 1.25                  | 21.7  |
| 2.5                   | 39.7  |
| 5                     | 56.9  |
| 10                    | 74.1  |
| 20                    | 84.6  |

In der ad-hoc-Arbeitsgruppe des Umweltbundesamtes zur Entwicklung ökotoxikologischer Testverfahren in aquatischen Systemen sowie in dem DIN-Arbeitskreis "Biotoxtests" sind u.a. Verfahrensvorschläge für die Durchführung der zwei zuletzt genannten Teste erarbeitet worden.

Zur Zeit werden nunmehr im Rahmen eines Forschungsvorhabens - finanziert vom Umweltbundesamt - auch - unter anderen - diese zwei Verfahrensvorschriften geprüft auf ihre

- Praktikabilität
- Anwendbarkeit im Hinblick auf Eigenschaften der zu untersuchenden Stoffe
- Möglichkeit der Erfüllung der geforderten Validitätskriterien.

Wie bereits erwähnt, ist es notwendig - um eine Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Testergebnisse zu gewährleisten - für die Durchführung von Biotoxtesten Testparameter, die die Testergebnisse beeinflussen können, soweit wie nötig festzulegen (13). So liegt unseren Untersuchungen der Verfahrensvorschlag zur nationalen Prüfrichtlinie, "Hemmung der Zellvermehrung bei der Grünalge *Scenedesmus subspicatus Chod.*" zugrunde (17). In dieser sind festgeschrieben - um die wichtigsten Parameter zu nennen - der Testorganismus *Scenedesmus subspicatus Chod.*, die Zusammensetzung der Nährlösung, die Testtemperatur und die Beleuchtung sowie die Meßhäufigkeit (mindestens nach 72 und 96 Stunden Bestimmung der Zellkonzentration in jeder zu testenden Konzentrationsstufe des Stoffes und der Kontrolle). Von dem zu prüfenden Stoff sind mindestens fünf durch einen geometrischen Faktor getrennte Konzentrationen zwischen 0 und 50- bis 100%iger Hemmung der Zellvermehrung anzusetzen.

Kriterium für die toxische Wirkung des Stoffes ist die Hemmung der Zellvermehrung nach 96 Stunden. Zur Ermittlung des Bewertungsmaßes  $E_bC$  10 bzw.  $E_bC$  50 werden die Flächen unter den Wachstumskurven für die einzelnen Konzentrationsstufen nach der Trapezformel und anschließend die Prozenthemmung gegenüber der Kontrollfläche errechnet.

Die  $E_bC$  10 bzw.  $E_bC$  50 kann aus der grafischen Darstellung der Konzentrations-Wirkungsbeziehung in einem einfachlogarithmischen Netz ermittelt werden, wobei die Konzentrationen auf der logarithmischen, die "%-Hemmung" auf der linearen Achse aufgetragen werden.

Auch die Wachstumskurven für jede geprüfte Konzentrationsstufe muß im einfach-logarithmischen Netz graphisch dargestellt werden.

So wurden z.B. für Thioharnstoff ( $H_2NCSNH_2$ ) sechs Konzentrationsstufen getestet; die Auswertung ergab die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse. Als  $E_bC$ -10-Wert (96h) wurden 0,6 mg/l, als  $E_bC$ -50-Wert (96h) 4,0 mg/l Thioharnstoff ermittelt.

Der verlängerte Toxizitätstest mit *Daphnia magna* als Testorganismus wird im Rahmen des o.g. Forschungsvorhabens nach dem EEC-Entwurf "Prolonged Toxicity for *Daphnia magna*" (16) durchgeführt.

Tabelle 2:

## Akuter Daphnientest nach DIN 38412 Teil 11

| Testbedingungen:                   | 21 Tage Toxizitätstest mit <i>Daphnia magna</i>      |   |
|------------------------------------|--|---|
| Species:                           | Daphnia magna  | Testbedingungen:  |
| Alter. Beginn des Testen:          | 6 - 24 Stunden                                       | Daphnia magna   |
| Besatzdichte:                      | 1 Tier pro 2 ml Testlösung                           | 6 - 24 Stunden  |
| Temperatur:                        | 20°C   | 1 Tier pro 50 ml Testlösung   |
| Testdauer:                         | 24 Stunden   | 20°C  |
| Fütterung während des Tests:       | keine  | 21 Tage   |
| Wasser:                            | künstliches Süßwasser mit folgenden<br>Eigenschaften | ja  |
|                                    | K <sub>S</sub> 4,3                                   | künstliches Süßwasser mit folgenden<br>Eigenschaften  |
|                                    | 0,8 mmol/l   | Eigenschaften   |
|                                    | 2,5 mmol/l   | K <sub>S</sub> 4,3  |
|                                    | Gesamthärte  | 0,8 mmol/l  |
|                                    | CA : Mg  | 2,5 mmol/l  |
|                                    | 4 : 1  | Ca : Mg   |
|                                    | Na : K   | 4 : 1   |
|                                    | 10 : 1   | Na : K  |
| Behandlung während der<br>Testzeit | keine  | Wasserwechsel dreimal in der Woche, lebende Muttertiere<br>werden in die gleiche — frisch angesetzte — Schadstoffkonzen-<br>tration überführt.  |
| Qualitätskriterien                 | ≥ 10 % Tote in der Kontrolle                         | Ergebnis ist gültig, wenn in den Kontrollen<br>— nicht mehr als 20 % der Elterntiere nach 21 Tagen gestorben<br>sind  |
| O <sub>2</sub> -Konzentration:     | ≤ 2 mg/l   | — die ersten Jungtiere zwischen dem 7. bis 10. Tag geschlüpfen<br>sind  |
| Bewertungsmaß                      | ECO, EC 100, EC 50                                   | — die Zahl der Jungtiere pro überlebendes Muttertier nach 21<br>Tagen mindestens 20 beträgt<br>— pH-Wert-Protokollierung O <sub>2</sub> -Konzentration muß > 25 % des<br>Sättigungswertes während der gesamten Testzeit betragen.<br>NOEC |

In der Tabelle 2 sind die Testbedingungen für den statischen akuten (8, 9) denen für den semistatischen 21-Tage-Daphnientest gegenübergestellt, desgleichen die Qualitätskriterien und das Bewertungsmaß. In der Tabelle 3 sind die Daten zusammengestellt, die sich aus der Prüfung von Thioharnstoff im 21-d-Daphnientest ergaben.

Die Konzentrationsstufen 4-2-1-0,5-0,25-1,25 mg/l wurden aufgrund des Ergebnisses des akuten Daphnientestes, in welchem eine EC 0 - 24 h von 2,0 mg/l, eine EC 50 - 24 h von 5,6 mg/l, Thioharnstoff bestimmt bzw. ermittelt wurde, ausgewählt. Nach Ablauf der Testzeit ist aus den vorliegenden Daten festzustellen:

Die vorgegebenen Qualitätskriterien sind erfüllt:

- die 1. Jungtiere traten in der Kontrolle am 9. Tag auf,
- die Zahl der Jungtiere betrug in den Kontrollen im Durchschnitt über 20 pro eingesetztes Muttertier,
- in den Kontrollen sind im Durchschnitt nicht mehr als 20% der Muttertiere nach 21 Tagen gestorben,
- $\text{O}_2$ -Konzentrationen und pH-Wert entsprechen den geforderten Werten.

Es errechnet sich aus den vorliegenden Daten durch die Anwendung des t-Tests mit 95% Sicherheit: die getestete Konzentrationsstufe 2 mg/l Thioharnstoff ist nicht verschieden von dem Kontrollwert in Bezug auf die Muttertiermortalität, aber die Reproduktionsrate wird bereits in einer Konzentration von 0,5 mg/l Thioharnstoff signifikant negativ beeinflußt.

Tabelle 3:

21 - Tage - Toxizitätstest mit *Daphnia magna*

Testsubstanz (Stoff) : Thioharnstoff

Je Konzentration : 4 Parallelen mit je 5 Muttertieren

Kontrolle : 6 " " "

1. Jungtiere : 9. Testtag

| Konzentration<br>mg/l | Nach 21 Tagen              |  | Nach 21 Tagen<br>Reproduktionsrate<br>Jungt./Mutter. |
|-----------------------|----------------------------|--|--|
|                       | Muttertier-Mortalität<br>% |  |  |
| 0 (Kontrolle)         | 3.33                       |  | 54.46  |
| 0.13                  | 10.00*                     |  | 50.93*   |
| 0.25                  | 0.00*                      |  | 49.90*   |
| 0.50                  | 5.00*                      |  | 41.73  |
| 1.00                  | 15.00*                     |  | 39.28  |
| 2.00                  | 15.00*                     |  | 22.55  |
| 4.00                  | 85.00                      |  | 1.38   |

Bewertung

NOEC 0.25 mg/l

Obwohl die Verfahrensvorschrift zur Durchführung des Algenteastes während der Laufzeit des Forschungsvorhabens abgewandelt wurde - in internationalen Gremien wurden die Nährlösung, die Testdauer (nur 72h), die Meßhäufigkeit modifiziert und zwei Möglichkeiten der Auswertung der Daten eingeräumt - so sind diese Änderungen nicht derart schwerwiegend, daß nicht von positiven Erfahrungen mit diesem Test gesprochen werden könnte.

Die Schwierigkeiten der Durchführbarkeit des 21d-Daphnien-Testes liegt vor allem in der Erfüllung der vorgegebenen Qualitätsziele: Auftreten der 1. Jungtiere bis zum 10. Tag, Überlebensrate der Muttertiere und die Höhe der Reproduktionsrate. Zwar ist die Testung von Stoffen - wie aufgezeigt - durchaus möglich, aber eine Wiederholung zu jeder Zeit ist nicht gegeben. Von großem Einfluß ist sicherlich die Art und die verabreichte Menge des Futtermittels während der Testzeit - ein Testparameter, der z.Zt. nicht festgelegt ist. Hier sind noch etliche Fragen experimentell zu klären.

#### Literatur

1. Bringmann, G.: Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. I. Bakterienfressende Flagellaten (Modellorganismus: Entosiphon sulcatum Stein). Z. Wasser Abw. Forsch. 11 (1978) 210 - 215
2. Bringmann, G. und Kühn, R.: Vergleich der toxischen Grenzkonzentrationen wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien, Algen und Protozoen im Zellvermehrungshemmtest. Haustechnik - Bauphysik - Umwelttechnik Ges.-Ing. 100 (1979) 249 - 252
3. Bringmann, G. und Kühn, R.: Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication inhibition test. Water Research Vol. 14 (1980) 231 - 241
4. Bringmann, G. und Kühn, R.: Prinzipien hydrobiologisch-toxikologischer Testverfahren. Bundesgesundheitsbl. 23 (1980) 2 - 4
5. Bringmann, G. und Kühn, R.: Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. II. Bakterienfressende Ciliaten (Modellorganismus: Uronema parduczi Chatton-Lwoff). Z. Wasser Abw. Forsch. 13 (1980) 26 - 31

6. Bringmann, G., Kühn, R., Winter, A.: Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. III. Saprozoische Flagellaten (Modellorganismus: Chilomonas paramaecium Ehrenberg). Z. Wasser Abw. Forsch. 13 (1980) 170 - 173
7. Bringmann, G., Kühn, R.: Vergleich der Wirkung von Schadstoffen auf flagellate sowie ciliat. bzw. auf holozoische, bakterienfressende sowie saprozoische Protozoen. GWF-Wasser/Abwasser 122 (1981) 308 - 313
8. Bringmann, G. und Kühn, R.: Ergebnisse der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Daphnia magna in einem weiterentwickelten standardisierten Testverfahren. Z. Wasser Abw. Forsch. 15 (1982) 1 - 6
9. Gode, P., Hamburger, B., Knie, J., Kühn, r., Müller, D., Müller, H.-G., Nusch, E.-A. und Scheubel, J.: Anmerkungen des DIN Arbeitskreises "Biotoxtests" zum Norm-Entwurf DIN 38412 Teil 11: "Bestimmung der Wirkung von Wasserinhaltsstoffen auf Kleinkrebse" (Daphnientest). Vom Wasser 57 (1981) 239 - 242, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1981
10. Juhnke, I. und Lüdemann, D.: Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen Verbindungen auf akute Fischtoxizität mit dem Goldorfentest. Z. Wasser und Abw. Forsch. 11 (1978) 161 - 164
11. Kühn, R., Canton, J.H. und Bringmann, G.: Vergleichende Befunde der Schadwirkung von 14 wassergefährdenden Stoffen gegen Modellorganismen aus den Organismenbereichen der Bakterien, Blaualgen, Grünalgen, Protozoen, Daphnien und Fische. (Inter im Rapport). Rijks Instituut voor de Volksgezondheid, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Rapport Nr. 70/78 Tox, Juni 1978
12. Kühn, R. und Canton, J.H.: Vergleichende hydrobiologisch-toxikologische Befunde an Mikro- und Makroorganismen biologischer Spektren S. 58 - 68, in: Aurand, K. und Spaander, J. (Hrsg.) - Reinhalzung des Wassers: 10 Jahre deutsch-niederländische Zusammenarbeit, Berlin, Erich Schmidt Verlag, 1979
13. Müller, H.-G.: Acute Toxicity of potassium dichromate to daphnia magna as a function of the water quality. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 25 (1980) 113 - 117
14. Bewertung wassergefährdender Stoffe (LTwS-Nr. 10) hrsg. vom Umweltbundesamt 1979

15. Katalog wassergefährdender Stoffe (LTwS-Nr. 12) hrsg. vom Umweltbundesamt 1980
16. EEC Directive 79/781. Part C: Methods for the determination of Ecotoxicity-Level 1 "Prolonged Toxicity for Daphnien magna". EG-Dokument DG XI 78/82 Rev. 1/E, Brüssel, 1982
17. Entwurf Prüfrichtlinie "Hemmung der Zellvermehrung bei der Grünalge Scenedesmus Subspicatus Chod." Umweltbundesamt, Berlin, Mai 1982
18. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: Testverfahren mit Wasserorganismen, Allgemeine Hinweise zur Planung, Durchführung und Auswertung biologischer Testverfahren (L1). DIN-Norm 38412, Teil 1, 1982
19. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: Testverfahren mit Wasserorganismen, Bestimmung der Wirkung von Wasserinhaltstoffen auf Kleinkrebs (Daphnien-Kurzzeittest) L 11. DIN-Norm 38412, Teil 11, 1981

Anschrift des Verfassers:  
Dr. Renate Kühn, Dir.u.Prof.

Fachgebiet Biologische Abwasseruntersuchung und -bewertung  
Inst.f.Wasser-, Boden- u.Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33

# **Bioteste - Stand und Entwicklung: Fischteste - wirkungsbezogene Biostestverfahren - ökologische Teste**

*P.-D. Hansen*

Die biologischen Testverfahren haben einen großen Anwendungsbereich, sie sind geeignet zur Berechnung der Abwasseraabgabe, zur Überwachung der innerbetrieblichen Maßnahmen einer Abwasseraufbereitung und der Kontrolle einer anschließenden Einleitung in ein Gewässer. Der Goldorfentest nach DIN 38412, Teil 20 ist das erste Biostestverfahren, das gesetzmäßig verankert wurde. Wenn der Goldorfentest auch nicht frei von Kritik ist hinsichtlich ganzjähriger Beschaffung und Konditionierung der Testtiere, Reproduzierbarkeit der Meßdaten, etc., ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieser Fischtest sich als erstes Biostestverfahren gegen physikalische und chemische Meßgrößen bei der Gewinnung von gerichtsfähigen Daten durchsetzen konnte. Als ein langfristiges Ziel wird aus Gründen des Tierschutzes der teilweise oder vollständige Ersatz des Fischtestes durch andere, möglichst "schmerzfreie" Testverfahren angestrebt. Dieses Bestreben ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß zur Durchführung der gesetzlich vorgeschriebenen Fischteste (AbwAG und ChemG) größere Industriebetriebe einen Jahresbedarf von etwa 92.000 Testfischen haben. Bei der Überprüfung von Alternativverfahren zum Fischtest wie z.B. den Microtox-Leuchtbakterientest, andere Bakterienteste oder auch den Daphnientest wird deutlich, daß sich diese Testverfahren nicht ersatzweise gegeneinander austauschen lassen, sondern, daß sich diese Verfahren auch insbesondere durch ihre unterschiedliche Ansprechbreite gegenüber Umweltchemikalien vielmehr ergänzen.

Eine starke Ausrichtung auf Fischtoxizität alleine könnte zur Folge haben, daß die Abwässer bzw. Wasserinhaltsstoffe, die spezifisch eine erhöhte Daphnientoxizität (12) zeigen, nicht erfaßt werden. Der Leuchtbakterientest ergänzt den Fischtest nur insofern, als daß dieser Test sich für ein "pre-screening" gut geeignet, um erste Anhaltspunkte für die Toxizitätsgrenzen eines Abwassers oder einer Substanz zu erhalten.

Neben der zunehmenden Bedeutung der insbesondere auch wirkungsbezogenen Biostestverfahren für die Wasserwirtschaft, finden die Biostestverfahren in der Chemikalienprüfung (§§ 7, 9 ChemG i.V.m. Anhang VII u. VIII der Richtlinie

79/831 EWG) Anwendung. Eines der wesentlichen Prinzipien des Chemikaliengesetzes ist es, daß die Stoffprüfung in Stufen erfolgt, je nachdem, wie groß die voraussichtlich hergestellte bzw. in die Umwelt gebrachte Menge eines Produktes sein wird: Grundstufe:  $1 < 100$  t pro Jahr oder aber die in den Verkehr gebrachte Menge des angemeldeten Stoffes hat seit dem Beginn seiner Herstellung oder seiner Einbringung insgesamt 50 t erreicht (9, 4), Stufe  $1 > 100$  t/Jahr oder 500 t kumuliert und Stufe 2 = 1.000 t/Jahr oder 5.000 t kumuliert. In der Grundstufe wird neben der akuten Toxizität auch die Prüfung der akuten Toxizität (LD 50) für Fische (*Brachydanio regio* u.a.) gefordert. Die Stufe 1 sieht neben den Prüfvorschriften für höhere Pflanzen und Regenwürmer als terrestrische Testverfahren im aquatischen Bereich bereits solche Biotest vor, die nicht nur die Mortalität (LD 50) als Testkriterium haben, sondern auch die Wirkung des zu prüfenden Stoffes berücksichtigen. Die Mortalität als Testkriterium ist ein nur sehr grobes Raster und kann daher auch nur die Anforderungen eines sogenannten "Screening-Tests" erfüllen. Weitergehende Testverfahren erfassen auch die subletalen Effekte und erlauben eine Aussage über die biologische Wirkungsweise einer Chemikalie. Beim 14-Tage-Fischtest der Stufe 1 des Chemikaliengesetzes ist die NOEC (no observed effect concentration) zu bestimmen, dieses ist bereits ein Parameter, der die Beschreibung der Merkmale einer sichtbaren Wirkung eines Stoffes erforderlich macht wie z.B.: Gleichgewichtsstörungen der Fische, Krämpfe, Verfärbung, Schleimbildung, Schreckhaftigkeit, Phlegma, Apathie oder auch u.a. eine verzögerte Futteraufnahme. Zusätzlich wird auf der Stufe 1 nach dem Chemikaliengesetz auch die Akkumulation eines Stoffes durch den Fisch erfaßt, dieses erfordert eine aufwendige und teure Analytik. Es wird hierbei die Aufnahme des Schadstoffes aus dem Wasser nach einem semistatischen Testverfahren oder aber im Durchfluß geprüft. Bei der konkurrierenden Aufnahme der Chemikalien aus dem Wasser und über die Nahrung kommt der Aufnahme über das Wasser die größere Bedeutung (5) als über die Nahrung zu, wobei sich die Aufnahme über das Wasser wiederum in Inkorporation und Adsorption unterscheiden läßt. Bei Untersuchungen zur Bioakkumulation von Schadstoffen durch Fische wird deutlich (5), daß zwischen der Schadstoffkonzentration des Umgebungswassers und der im Fisch sich weitgehend ein Gleichgewicht (Nernst'sche Verteilung) einstellt. Zur Klärung der Gesetzmäßigkeiten der Akkumulation kann durch Ernst (2) bei bestimmten Stoffgruppen sehr eindrucksvoll die Abhängigkeit der Bioakkumulation von der Wasserlöslichkeit des Schadstoffes und dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten gezeigt werden.

Wesentlichen Einfluß auf den Akkumulationsverlauf haben neben der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes der pH-Wert des Testwassers sowie die "speciation" oder Bindungsform des Schadstoffes. Von ganz entscheidender Bedeutung ist jedoch der physiologische Zustand der Testtiere, deren Ernährungszustand (Konditionierung) sowie bei Fischen auch das Alter und das Geschlecht aufgrund ihres unterschiedlichen Fettgehaltes. Jungtiere mit höherem Organfett-

gehalt nehmen wesentlich rascher lipophile Stoffe auf als ältere Tiere, die einen höheren Gewebefettanteil aufweisen. So erfolgt bei Jungtieren auch eine raschere Dekontamination, wenn man sie in unbelastetem Wasser hält. Für die Beurteilung der Akkumulation (13) an der biologischen Matrix in der natürlichen Umwelt unter wechselnder Belastung, also insbesondere beim Abklingen nur vorübergehend erhöhter subletaler Konzentrationen, ist die Kenntnis auch des Dekontaminationsverlaufs von großer Bedeutung.

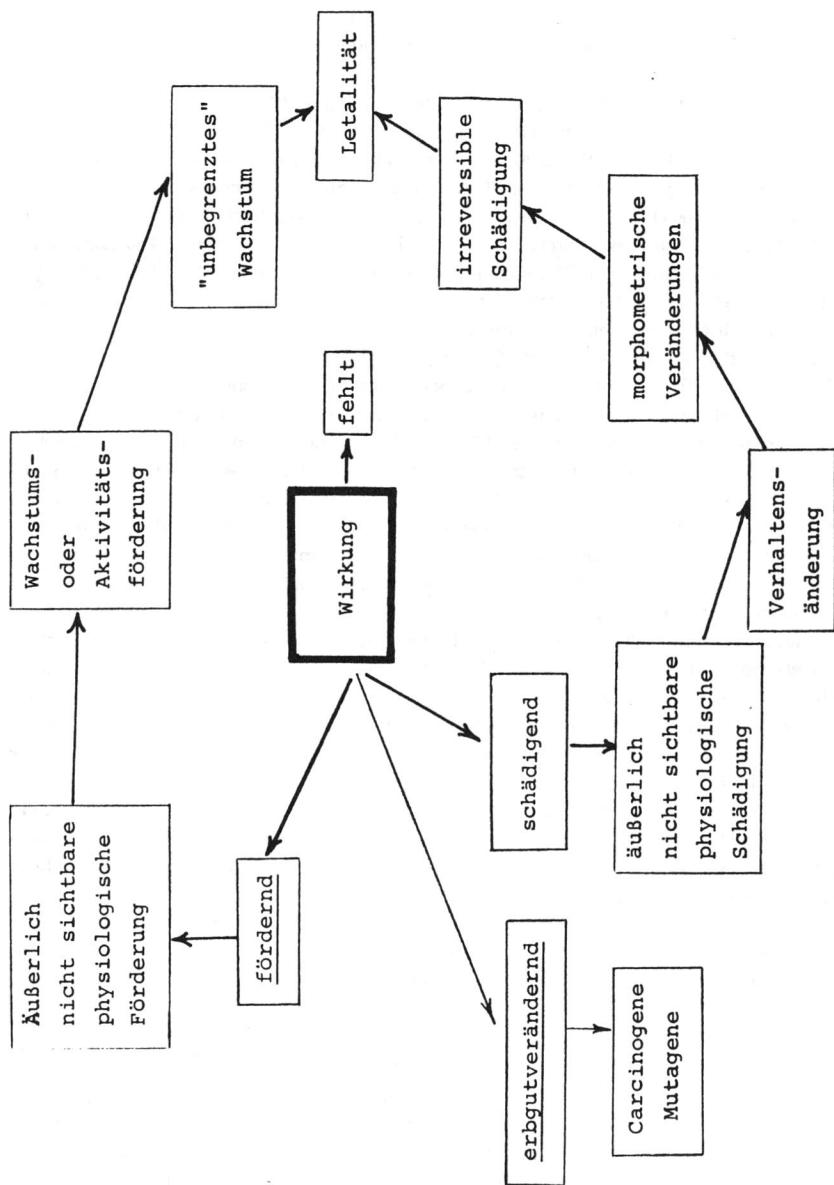
Für die Durchführung der nach § 9 **A7**, Ziffer 2 Chemikaliengesetz erforderlichen Testverfahren (Akkumulationstest mit Fischen, Langzeittoxizität über mindestens 15 Tage, Tests für subletale Effekte wie Reproduktionskapazität) sind in der Stufe 2 auch insbesondere wirkungsbezogene Biotestverfahren vorgesehen. Die Schwierigkeit dieser Testverfahren (7) in Bezug auf Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit liegt einerseits in der individuellen Variabilität der Testorganismen und andererseits in den Kompensationsreaktionen dieser Organismen bei Belastung durch einen Schadstoff. Die Folgereaktionen bei Fischen, auch als subletale Effekte bezeichnet, sind erhöhte Krankheitsanfälligkeit, Verhaltensstörungen, Organveränderungen oder auch der Verlust der Fortpflanzungsfähigkeit. Die Bewertung der Fortpflanzungsfähigkeit durch ein Biotestverfahren bzw. die Interpretation der durch ein solches Testverfahren gewonnenen Meßdaten ist letztlich hilfreicher als Teste, die als Testkriterium nur die Mortalität haben. Soll im Rahmen eines Biotests die Reproduktionsfähigkeit, d.h. Gametogenese und Befruchtung, beim Fisch (z.B. *Brachydanio rerio*) überprüft werden, so sind die Elterntiere die exponierte Generation, wobei die subletalen Effekte bereits quantifizierbar sind als Eizahl der von den Laichtieren abgelegten Eier. Ein solches Biotestverfahren, bis dahin als Reproduktionstest bezeichnet, lässt sich fortführen als "Embryo-Larven-Test", indem die Embryonalentwicklung überprüft und die Schlupf- sowie Überlebensrate der Larven bestimmt wird. Wird in einem weiterführenden Prüfsystem auch der Übergang vom Dottersack-Larven-Stadium zur externen Nahrungsaufnahme mit einbezogen, so wird dieses als "Early life stage toxicity test" bezeichnet. Ein aus den 3 Komponenten: Reproduktionstest, Embryo-Larven-Test und Early life stage toxicity test zusammengesetztes Prüfsystem ist ein "life cycle test". Es werden in einem solchen Testverfahren, ausgehend von der exponierten Elterngeneration, die Effekte erst an der nächsten Generation hinsichtlich morphometrischer Veränderungen, physiologischer, zytologischer und zytogenetischer Parameter gemessen. Neben dem Verlust der Fortpflanzungsfähigkeit sind morphometrische Veränderungen, zytologische oder biochemische Parameter geeignet, um "wirkungsbezogene Effekte" in oder an einem Testorganismus zu quantifizieren.

Auch die Veränderungen an den Kiemen (3): Erosion der Kiemenfilamentspitzen, Veränderung der Basalmembranstruktur sowie vollständige Auflösung des respiratorischen Epithels sind ein geeignetes "Frühwarnsystem". Über die Kinetik der Phagozytose körperfremder Zellen, die Steigerung der Enzymaktivität (MFO-Enzyme) in Leberhomogenisaten (8), die Skelettdeformation sowie über

die Veränderung des Elektrolytgleichgewichts im Blutplasma lassen sich subtile Wirkungen erfassen. Die Wirkung einer Chemikalie, ob schädigend oder auch fördernd, führt jedoch letztlich wie in einem modifizierten Schema nach (15) dargestellt, immer zur Letalität (Schema 1).

Ebenfalls zur Stufe 2 der Chemikalienprüfung gehören die ökologischen Teste. Die Tatsache, daß mit Labortieren andere Ergebnisse als mit Freilandtieren gewonnen werden (5), läßt es fraglich erscheinen, ob die ausschließliche Verwendung von Standardorganismen sinnvoll ist. Der Aufbau von Laborsystemen mit Multispezies-Gemeinschaften und einem hohen Grad von Analogie zu Struktur und Funktion natürlicher Ökosysteme bzw. Biozönosen ist sicherlich ein gangbarer Weg in die richtige Richtung der ökologischen Teste, wobei auch von diesen Systemen bei entsprechender Lenkung über längere Zeit eine biologische Stabilität erwartet werden kann. In Laboratoriumsmodellen mit Ökosystemcharakter (10) wie Aquarien mit Guppies (*Lebistes reticulata*), *Daphnia magna* sowie Sediment, bepflanzt mit *Elodea canadensis* und Phytoplankton (*Chlorella spec.* und *Scenedesmus quadricauda*) kann gezeigt werden, daß die Mortalität in dem "Ökomodell" deutlich geringer ist als im Standardtest. Jedoch auch die Ergebnisse aus den Laborökosystemen sind nur bedingt auf Freilandsysteme übertragbar.

Eine andere Möglichkeit der Anwendung ökologischer Testverfahren ist der Einsatz aquatischer Modellökosysteme unter Freilandbedingungen. Diese Testsysteme haben zwar den Vorteil, daß die tatsächliche Wirkung eines Stoffes zu einem bestimmten Zeitpunkt unter an einem Ort herrschenden variablen Umweltbedingungen erkannt wird, jedoch wird hierbei das Testkriterium der Reproduzierbarkeit nur selten erfüllt. So berichteten Caspers et al. (1) von erheblichen Besiedlungsunterschieden in den "Kontrollteichen" und fehlenden Schadstoffeffekten in den "Versuchsteichen". Die Autoren kommen zu dem Ergebnis grundsätzlicher Zweifel an der Eignung des Einsatzes aquatischer Modellökosysteme zur Erfassung von Schadstoffbelastungen: "... diese biologische Verschiedenartigkeit der sechs Becken stellt das entscheidende Hemmnis für die Durchführung reproduzierbarer multi-speciestests dar ... Ähnliche Ergebnisse eines fehlenden biologischen "Gleichlaufs" oder Reproduzierbarkeit mit Ökosystemen unter Freilandbedingungen in Betonteichen (Volumen 130 m<sup>3</sup> - Wasseroberfläche 100 m<sup>2</sup>) werden bei (6) beschrieben. Auch hier wurde eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit durch Unterteilung der Teiche in Untereinheiten nicht erreicht. Wurde jedoch ein Teich (130 m<sup>3</sup>) mit weitgehend stabilem Artengefüge ca. zur Hälfte auf 6 Teiche à 10 m<sup>3</sup> aufgeteilt und dann wieder mit aufbereitetem Grundwasser aufgefüllt, so wurde für die 6 Teiche besonders hinsichtlich der Phytoplankter eine gute Übereinstimmung der Entwicklung (Sukzession) erzielt; das Zooplankton jedoch oszillierte auch weiterhin sehr stark. Insgesamt konnte für ca. 3 Wochen ein "biologischer Gleichlauf" der Teiche (10 m<sup>3</sup>) erreicht werden, so daß unterschieden werden kann zwischen natürlichen Veränderungen und toxisch bedingten Veränderungen; dann erfolgte ein erneuter Aus-



Schema 1

tausch mit der inzwischen im großen Teich ( $130\text{ m}^3$ ) wieder herangewachsenen Biozönose. Das Ziel der Untersuchungen war auch die Klärung der Frage, ob und wie in den künstlichen Gewässeranlagen (Betonteichen) des Versuchsfeldes für spezielle Fragen der Umwelthygiene des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes eine aquatische Lebensgemeinschaft bereitgestellt werden kann, die sich für die Prüfung von Chemikalien auf sublerale Langzeitwirkung unter Freilandbedingungen eignet. Voraussetzung für die strukturelle und funktionelle Eignung der in den Betonteichen sich entwickelnden Planktonbiozönosen ist eine, im Vergleich zum natürlichen Gewässer ausreichende Artenvielfalt und Individuendichte. Dieses beinhaltet, daß auch genügend Vertreter der verschiedenen trophischen Ebenen vorhanden sind, so daß die innere Stabilität der Lebensgemeinschaften ermöglicht wird.

Stellt man die zu Struktur und Sukzessionen erhaltenen Befunde den genannten Eignungskriterien eines Chemikalienprüfsystems gegenüber, so ergibt sich, daß die festgestellte Artenvielfalt außerhalb der Perioden minimaler und maximaler Wassertemperaturen den für Chemikalienprüfungen mit Multispeziessystemen zu stellenden Anforderungen entspricht. Die pflanzliche Biomasse in den Teichen entsprach in ihrer Zusammensetzung und Dichte einem meso- bis schwach eutrophen, stehenden Gewässer. Weiterhin besteht jedoch das Problem der fehlenden Reproduzierbarkeit dieser Systeme, was jedoch bei konsequenter Verfolgung dieses Kriteriums zwangsweise auch zu einer Einschränkung des Testsystems führen muß.

Eine andere Möglichkeit, weitgehend reproduzierbare Biozönosen in künstlichen Systemen zu schaffen, besteht darin, mehrere Becken ( $5\text{ m}^3$ ) kaskadenähnlich (14) hintereinanderzuschalten, kontinuierlich die vorderen Becken der Kaskade mit Nährstoffen zu beaufschlagen und so durch die räumliche Trennung der Becken die verschiedenen sich einstellenden Entwicklungsstadien der Biozönose einzeln zu beobachten. Der Vorteil gegenüber der Fließgewässeranlage (Gerinne) besteht darin, daß dieses Testsystem durch die leichter zu kontrollierenden Randbedingungen und die kompartimentierten Biozönosen in den einzelnen Becken leichter faßbar ist; es ist ein, quasi in einzelne "Scheibchen" zerlegtes, entzerrtes Ökosystem.

Ob allein die Vergrößerung des Versuchssystems mit ökologischen Testverfahren im halbtechnischen Maßstab in künstlichen Gewässeranlagen die Möglichkeit weiterführender und besser interpretierbarer Ergebnisse erschließt, ist offen; mit Sicherheit jedoch sind die so gewonnenen Ergebnisse "wirklichkeitsnäher", da dieses ökologische Testsystem mit einer großen Individuenzahl und Population von ausreichender Größe durchgeführt wird.

Bei den hier angesprochenen Biotestverfahren liegt die Schwierigkeit einerseits in der berechtigten Forderung der Gewinnung von gerichtsfähigen Meßdaten, dieses wird durch die herkömmlichen Biotests (AbwAG und ChemG) geleistet. Die weiterführende Interpretation der Meßdaten wird durch die wirkungsbezogenen Meßdaten (ChemG, Stufe 1 und 2) ermöglicht. Diese beiden Grup-

pen von Biotestverfahren werden im Rahmen des Arbeitsschwerpunktes "Öko-toxikologie" auf dem Versuchsfeld des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene hinsichtlich ihrer Anwendung und Durchführbarkeit sowie Aussagefähigkeit im Abwasser- und Gewässerschutzbereich überprüft. Die Leistung der Laborexperimente liegt in der schnellen, qualitativ richtigen Aussage des Schadstoffverhalten. Die Wertigkeit des Labortests wird jedoch erhöht durch kombinierte Labor- und Freilanduntersuchungen, wobei z.B. Freilandtiere aus verschmutzten Gewässern entnommen werden, im Labortest untersucht und auch umgekehrt im Freiland exponiert werden. Gerade diese sogenannten "reziproken Biotests" (11) liefern brauchbare Kriterien zur Beurteilung der Gewässergüte. Es werden hierzu mit besonders empfindlichen Entwicklungsstadien der Testorganismen (u.a. Fischlarven) oder anhand reproduktionsbiologischer Kriterien wie Gonadenindices und relativer Larvenschlupf in Abhängigkeit von der Schadstoffbelastung der Elterntiere sogenannte "in-situ-Bioteste" durchgeführt, die auch insbesondere für biologische Monitorprogramme (effects-monitoring) geeignet sind.

Bei der Diskussion der Übertragbarkeit von Labortesten auf die Freilandsituation leisten die "wirklichkeitsnäheren" ökologischen Teste im halbtechnischen Maßstab ("medium scale experiments") einen sehr wichtigen Beitrag. Man sollte jedoch nicht glauben, daß nur eine Methode dazu geeignet ist, den Schadstoffeinfluß auf die Umwelt in seiner komplexen Wirkungsweise zu erfassen.

#### Literatur

1. Caspers, N. und Hamburger, G.: Aquatische Modellökosysteme als Indikator für Schadstoffbelastungen. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 16 (1983) 6, 205 - 210
2. Ernst, W.: Effects of pesticides and related organic compounds in the sea. Helgoländer Meeresunters. 33 (1980) 301 - 312
3. Haider, G.: Der Fisch als Indikator für die Schwermetallbelastung der Gewässer. In: Fisch und Umwelt, Beiträge zur Fischpathologie und -toxikologie. Hrsg. H.H. Reichenbach-Klinke, ISBN 3-437-30306-6. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York, 1980
4. Haltrich, W.G.: Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) vom 16.9.1980. Bundesgesetzblatt I, 1718 - 1728 vom 25.9.1980.  
Die Bedeutung des Chemikaliengesetzes für die Gewässergüte. Vom Wasser 57 (1981) 215 - 232

5. Hansen, P.-D.: Uptake and transfer of the chlorinated hydrocarbon Lindane ( $\gamma$ -HCH) in a laboratory freshwater food chain. Environ. Pollut. 21A (1979) 97 - 108
6. Hansen, P.-D. und Schiecke, U.: Untersuchungen zur Nutzbarmachung künstlicher Gewässeranlagen für die ökotoxikologische Prüfung von Chemikalien (Prüfsystem für Ökoteste). In: Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien. Band 1: Aquatische Systeme, Bericht 1978 - 1982. Hrsg. H.-M. Biehl, F. Führ und K. Seibert. Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 163 (1982) 127 - 153
7. Hansen, P.-D.: Wirkungsbezogene biologische Testsysteme. In: Zellstoffabwasser und Umwelt, Hrsg. K. Aurand und H. Irmer, ISBN 3 - 437 - 30447 - X. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York, 1983a
8. Hansen, P.-D. und Addison, R.F.: Hepatic microsomal O-de-othy-lases in cod (*Gadus morhua*): their induction by Aroclor 1254 but not by Aroclor 1016. Comp. Biochem. Physiol. Vol. 74 C (1983b) 1, 173 - 175
9. Helm, D. und Grüner, H.S.: Was soll das neue Chemikaliengesetz bringen? Nachr. Chem. Tech. Lab. 27 (1979) 10, 636 - 642
10. Henrich, C., Schmaland G. und Kramer, D.: Möglichkeiten zur Einschätzung der praxisrelevanten Toxizität von Wasserschadstoffen durch Verwendung von Laboratoriumsmodellen mit Ökosystemcharakter. Acta hydrochim. hydrobiol. 6 (1978) 3, 183 - 190
11. ICES: On the feasibility of effects monitoring. Cooperative Research Report No. 75 ICES (1978), Charlottenlund
12. Knie, J.: Die daphnientoxische Situation in der Unteren Wupper - Eine ergänzende Methode der Gewässerüberwachung. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 27 (1983) 516, 153 - 157
13. Leschber, R. und Hansen, P.-D.: Akkumulationsprobleme - dargestellt am Beispiel schwer- und nicht abbaubarer organischer Stoffe. Korrespondenz Abwasser 29 (1982) 12, 917 - 921
14. Ripl, W., Walter, M. und Wöbecke, K.: Produktions-, Respirations- und Stabilitätsmessungen an planktischen Lebensgemeinschaften. Abschlußbericht zum BGA-Sonderauftrag Nr. 380 (1984), TU-Berlin, Institut für Ökologie, Fachgebiet Limnologie, 80 pp.

15. Scheubel, J.B.: Biologische Testverfahren zur Erkennung der Wirkung von Substanzen auf unsere Umwelt. In: Internationale Arbeitsgemeinschaft Donauforschung, 23. Arbeitstagung ("Erfassung und Darstellung der Gewässergüte"), Wien 13.-17.9.1982. Verlag der österreichischen Akademie der Wissenschaften

Anschrift des Verfassers:  
Dr. Peter-Diedrich Hansen,  
WOR

Fachgebiet Biologie der Oberflächenwasser Nutzung, Inst.f.Wasser-, Boden- u.  
Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Versuchsfeld f.spez. Fragen der  
Umwelthygiene  
Schichauweg 58, 1000 Berlin 49



# Bioteste – Stand und Entwicklung: Mutagenitätstestsysteme

M. Lehmann

## Zusammenfassung

Das Vorkommen einer Vielzahl von mutagenen bzw. kanzerogenen Stoffen in Oberflächen- und Abwässern machen die Anwendung von Biotestverfahren zur Ermittlung genotypischer Veränderungen unumgänglich. Zu den wirkungsbezogenen biologischen Testsystmen gehört unter anderem der SCE-Test (Sister-Chromatid-Exchange) im Kiemengewebe der marinen Muscheln *Mytilus edulis*. Es ist vorgesehen, den SCE-Test auch auf Süßwassermuscheln zu übertragen und z.B. in Vorflutern zur biologischen Überwachung einzusetzen.

Biotestverfahren zur Ermittlung der Wirksamkeit von Wasserinhaltsstoffen hinsichtlich ihrer Mutagenität an Organismen fanden in den letzten Jahren nur in begrenztem Maße Anwendung. Das Vorkommen einer Vielzahl von chemischen Substanzen in Oberflächen- und Abwässern, die sowohl einzeln als auch im Gemisch ein Mutagenitäts- bzw. Kanzerogenitätspotential besitzen können, machen es unumgänglich, über zuverlässige Testsystme zum Nachweis dieser Eigenschaften zu verfügen. Das Ziel eines seit Anfang dieses Jahres im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene laufenden Projektes ist es, in Zusammenarbeit mit der TH Darmstadt und der GSF Neuherberg ein kombiniertes Untersuchungsverfahren zum Nachweis und zur Bewertung mutagener Stoffe im Wasser zu entwickeln und zu erproben. Während in der ersten Untersuchungsphase steril-filtrierte Wasserproben und Gesamtextrakte von Wasserproben anhand eines breiten Spektrums bereits bestehender bzw. neu zu entwickelnder Mutagenitätstestsystme geprüft werden, sollen, aufbauend auf diesen Ergebnissen, weitere Untersuchungen auf einzelne Fraktionen der Wasserproben ausgedehnt werden, so daß eine weitere wirkungsmäßige Eingrenzung auf bestimmte Komponenten und Komponentengemische erzielt werden kann. Eine Identifizierung dieser Substanzen mittels physikalisch-analytischer Methoden ist vorgesehen.

In der nachfolgenden Aufstellung sind einige der zur Verfügung stehenden Testsysteme der drei Arbeitsgruppen dargestellt. Für Mutagenitätsprüfungen von Oberflächen- und Abwässern wurde bisher fast ausschließlich der *in vitro* Kurzzeit-test nach AMES verwendet. Da zur Zeit durch den Ames-Test keine eindeutigen negativen noch eindeutigen positiven Aussagen möglich sind, (gestörte Dosen-Wirkungsverhältnisse, Toxizität der Wirkstoffe gegenüber den Testbakterien), müssen weitere Testsysteme angewendet werden. Bei der Kombination von Tests ist darauf zu achten, daß sowohl eine mögliche punktmutationinduzierende Wirkung geprüft wird als auch die Induktion stuktureller Chromosomenaberrationen, die man auch klastogene Eigenschaften nennt. Bei positivem Befund eines Oberflächen- bzw. Abwassers bezüglich einer punktmutationinduzierenden Wirkung an Bakterien werden weiterführende Untersuchungen an eukaryontischen Zellen durchgeführt. Dazu gehören u.a. Chromosomenaberrationen *in vivo*, in Knochenmarkszellen des chinesischen Hamsters/Maus sowie der SCE-Test in Knochenmarkszellen des chinesischen Hamsters/Maus bzw. in Kiemengewebszellen der marinen Muschel *Mytilus edulis*. Weist die zu untersuchende Wasserprobe zusätzlich klastogene Eigenschaften auf, sind des weiteren Kanzerogenitätsstudien durchzuführen (z.B. Zell-Transformations-Tests).

### Aufstellung einiger wirkungsspezifischer Mutagenitätssysteme

1. Testsysteme zur Erfassung von Punktmutationen

Prokaryonten Ames-Test

2. Testsysteme zur Erfassung von Chromosomenschäden

2.1 Chromosomenaberrationen

in vivo Chromosomenaberrationen in Knochenmarkszellen (Maus/Chin. Hamster)

2.2 Sister Chromatid Exchange (SCE)

in vivo SCE-Test in Knochenmarkszellen (Maus/Chinesischer Hamster)  
SCE-Test an *Mytilus edulis*

3. Transformations-Test

Eukaryonten in vitro Zelltransformationstest nach Heidelberger

Zur Zeit sind wir dabei, den SCE-Test unter Verwendung von *Mytilus edulis* als Testorganismus auf dem Versuchsfeld Marienfelde einzurichten. Der SCE-Test, der im Jahre 1974 entwickelt wurde, wird heute in vielen Labors als standardisiertes Mutagenitätstestsystem durchgeführt. Er weist gegenüber dem Nachweis von Chromosomenaberrationen sehr viele Vorteile auf. Dazu gehören u.a. die leichtere Auswertbarkeit sowie eine größere Empfindlichkeit (Vogel und Bauknecht, 1976).

Als Testorganismen für den SCE-Test werden Nagetiere bevorzugt, wobei der chinesische Hamster aufgrund seines Karyogrammes vorrangig verwendet wird. Zahlreiche in der Literatur beschriebene Untersuchungen belegen jedoch auch die Anwendung aquatischer Organismen im SCE-Test, wie z.B. verschiedene Fischarten (*Umbra limi*: Kligerman, 1979, 1976 und Borstenwürmer (*Neanthes arenaceodentata*): Pesch, 1981, 1980).

Unter SCE (Sister Chromatid Exchange) versteht man den reziproken Austausch von DNS-Abschnitten evtl. homologer Loci zwischen zwei Schwesterchromatiden, welche an in Metaphase befindlichen Chromosomen sichtbar gemacht werden können. SCE's sind cytogenetische Endpunkte, die durch subtoxische Dosen mutagener Substanzen induziert werden. Sie dienen der quantitativen Ermittlung von DNS-Schäden bei eukaryontischen Zellen von Evertebraten und Vertebraten. Eine schematische Darstellung zum Nachweis von SCE's ist in der Abb. 1 dargestellt.

Aufgrund der BrdU-(Bromodesoxyuridin)-Behandlung enthalten die neusynthetisierten DNS-Stränge statt Thymidin das basenanaloge BrdU. Nach der 1. Zellteilung besteht das Mitosechromosom aus einer Thymidin enthaltenden und einer BrdU substituierten DNS-Helix. In dem darauffolgenden 2. Zellzyklus weist das Mitosechromosom entsprechend eine einfache und eine in beiden Strängen substituierte Chromatide auf. Chromatiden, die in beiden DNS-Strängen enthalten, lassen sich mit Giemsa nur noch schwach anfärben.

Die marine Muschel *Mytilus edulis* gewinnt in den letzten Jahren bei der Anwendung als Indikatororganismus in wirkungsbezogenen biologischen Testsystmen, spezielle auch für Mutagenitätsprüfungen, immer mehr an Bedeutung. Sie ist in der Lage, im Wasserstrom befindliche Partikel zu filtrieren und Umweltchemikalien sowie Naturstoffe zu akkumulieren. Neben dem Nachweis von Schwermetallen wie Cd, Ag, Zn, Cu, Ni, Radionukleotiden und halogenen Kohlenwasserstoffen (DDT, PCB) (Goldberg, 1978) konnte Parry (1979) in Gewebsextrakten von *Mytilus edulis*, die in schadstoffbelasteten Küstengewässern vorkamen, eine mutagene Wirkung mittels des Ames-Testes nachweisen.

Aufgrund ihres diploiden Chromosomensatzes, bestehend aus 28 4 - 8 µm großen Chromosomen, hat sie sich für cytogenetische Arbeiten als besonders geeignet erwiesen. *Mytilus edulis* ist ein ortsgebundener Organismus, der mittels proteinhaltiger Byssus (Fäden) in der Lage ist, sich in großer Anzahl zusammenzulagern bzw. an Felswänden anzuhafeln.

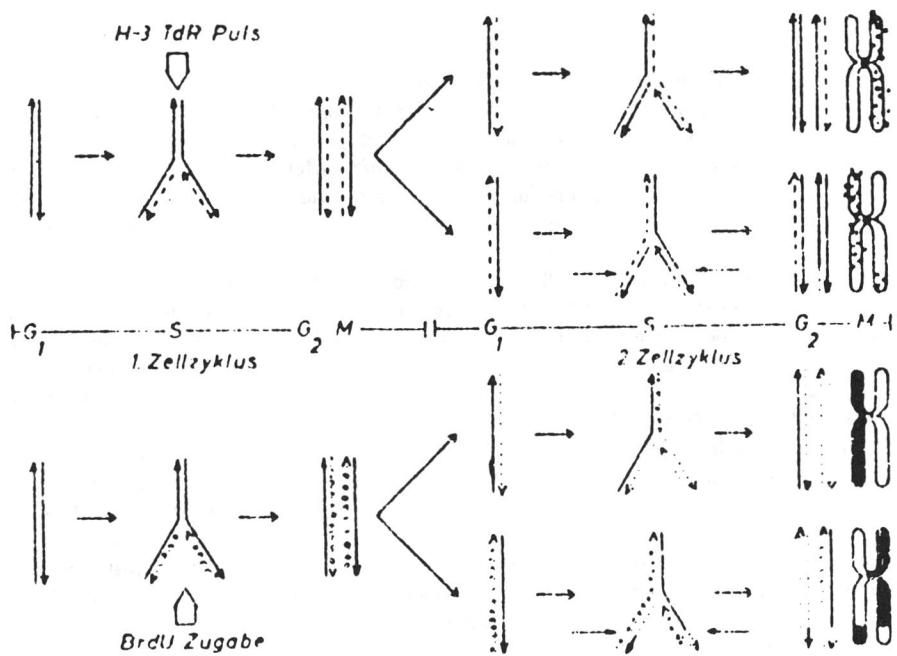


Abb. 1: Schematische Darstellung der Bildung von unterschiedlich gefärbten Chromatiden nach Beendigung des 2. Zellzyklus (SPERLING, OBE 1977)

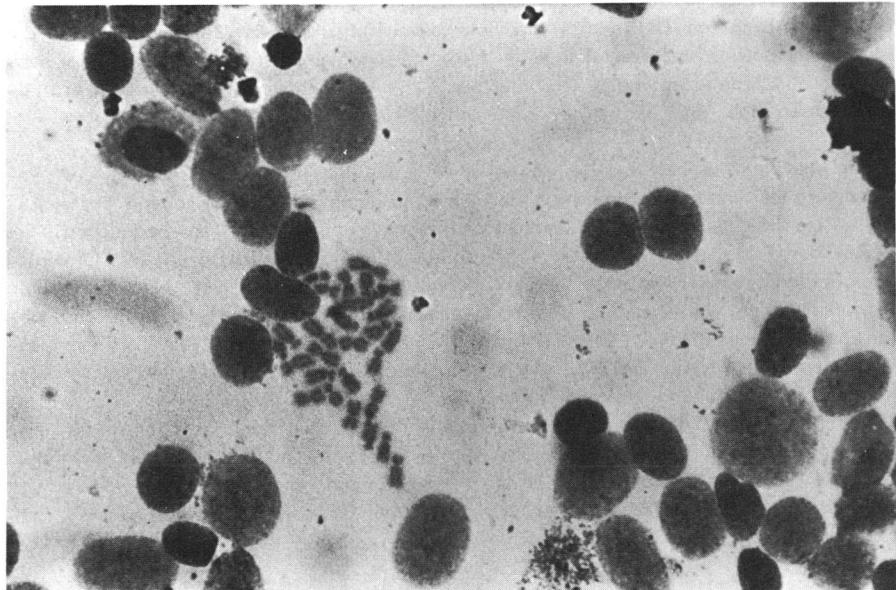


Abb. 2: Diploider Chromosomensatz von *Mytilus edulis*

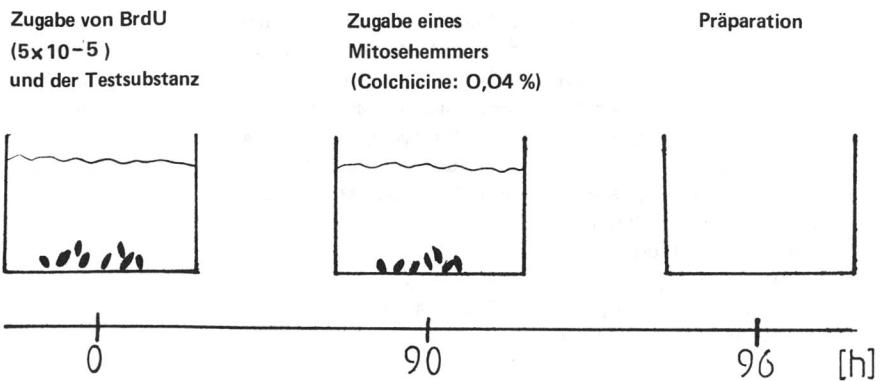


Abb. 3: Testschema zum Nachweis von SCE's im Kiemengewebe der Muschel *Mytilus edulis*  
 [Dixon, 1982]

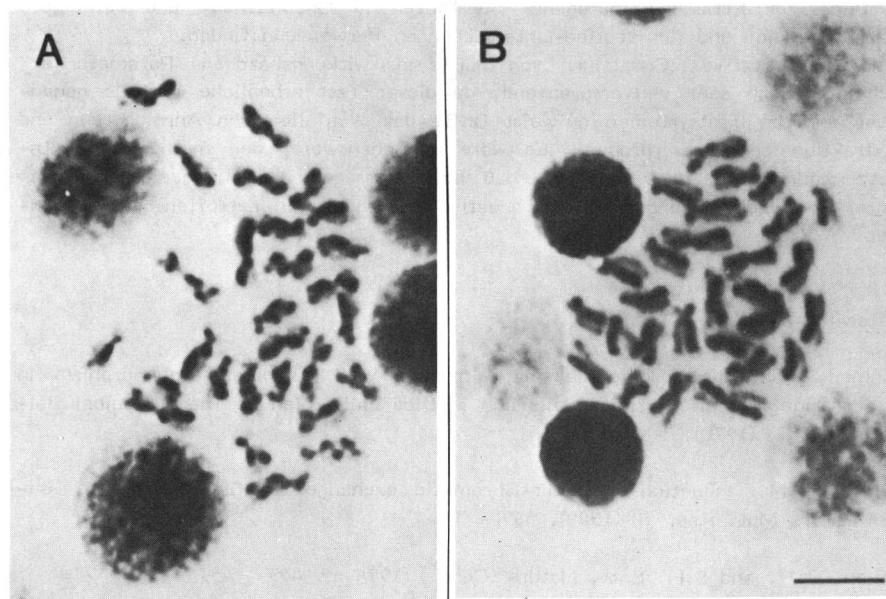


Abb. 4: Sister Chromatid Exchanges in Kiemengewebezellen von *Mytilus edulis* nach der Behandlung mit Mitomycin C. A  $6 \times 10^{-6}$  mol und B  $6 \times 10^{-9}$  mol MMC. (DIXON, 1982)

Die Hälterung der Muscheln erfolgt in einer Kreislaufanlage für Seewasser bei einer Temperatur von 15°C und einem Salzgehalt von 30‰. Für den SCE-Test werden die Muscheln bei 20°C in einem Thermoschrank gehältert, um den Zellzyklus zu beschleunigen. Das Testschema zum Nachweis von SCE's ist in der Abb. 3 dargestellt. Die Zuführung der Testsubstanz und des BrdU erfolgt durch direkte Zugabe in das Wasser. Nach 90 h wird Colchicine als Mitosehemmer zudosiert. 6 h später erfolgt die Präparation in vier aufeinanderfolgenden Versuchsschritten:

1. Hypotone Behandlung
2. Fixierung
3. Auftröpfen der Zellsuspension auf die Objektträger
4. Anfärben der Chromosomen

Die Abb. 4a, 4b zeigen SCE's in Kiemengewebszellen von *Mytilus edulis* nach der Einwirkung von  $6 \times 10^{-6}$  und  $6 \times 10^{-9}$  mol Mitomycin C, wobei eine dosisabhängige SCE induzierende Wirkung beobachtet werden kann.

Es ist vorgesehen, den SCE-Test auch auf die Süßwassermuschel (*Adnodonta cygnea*) zu übertragen und als wirkungsbezogenes biologisches Testsystem einzusetzen. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, welche der erwähnten Testsysteme zur Erfassung mutagener Substanzen in Oberflächen- und Abwässern einsetzbar sind und für Routine-Untersuchungen Verwendung finden.

Die quantitative Ermittlung von SCE's als wirkungsbezogene Parameter erscheint jedoch sehr vielversprechend, da dieser Test erhebliche Vorteile gegenüber anderen Testsystemen aufweist (z.B. das Wegfallen von Anreicherung und Extraktion der Wasserproben). Es wäre wünschenswert, den methodischen Ansatz dahingehend zu verbessern, daß auch Aussagen über Langzeitexpositionen unter Freilandbedingungen anhand aquatischer Organismen getroffen werden können.

#### Literatur

Ahmed, M.: Chromosome number, Structure and autosomal Polymorphism in the Marine Mussels *Mytilus edulis* and *Mytilus californianus*. The Biological Bulletin 138 (1) (1970), 1 - 13

Alink, G.M.: Induction of sister-Chromatid exchanges in fish exposed to Rhine Water. Mut. Res. 78 (1980), 369 - 374

Allen, J.W. and S.H. Latt, Nature (Cond.) (1976 a), 449 - 451

Allen, J.W. and S.H. Latt, Chromosoma 58 (1976 b), 325 - 340

Allen, J.W., C.F. Shuler and S.H. Latt, Somatic Cell Genet. 4 (1978), 353 - 405

Basler, A.: Prüfung von Chemikalien auf Mutagenität, Arbeitsergebnisse des Bundesgesundheitsamtes, Gesundheitlicher Verbraucherschutz (1983)

Bayne, B.L.: Marine mussels: their ecology and physiology, University Printing House, Cambridge, Great Britain (1976)

Carrano, H.U. et al.: Sister chromatid Exchange as an indicator of mutagenesis. Nature 271, (1978), 551 - 553

Dixon, D.R.: Sister Chromatid Exchange: A sensitive Method for Detecting Damage caused by Exposure to Environmental Mutagens in the Chromosomes of Adult *Mytilus edulis*. Marine Biology Letters, 3 (1982), 163 - 172

Fahrig, R. et al.: Sister Chromatid Exchange Test, Workshop. "Gesellschaft für Umwelt - Mutationsforschung" (GUM), 1980 Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1982

Gebhart, E.: Chemische Mutagenese. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 1977

Goldberg, E.: The Mussel Watch. Environmental Conservation 5 (2) (1978), 101 - 126

Harrison, F.: An in vivo sister-chromatid exchange assay in the Larvae of the mussel *Mytilus edulis* response to 3 mutagens. Mut. Res. 105 (1982), 235 - 242

Kligerman, H.D.: *Umbra limi*: A Model for the Study of Chromosome Aberrations in Fishes. Mut. Res. 31 (1975), 225 - 233

Kligerman, A.: Sister Chromatid Differentiation and Exchanges in Adult Mudminnows (*Umbra limi*) after in vivo Exposure to 5-Bromodesoxyuridine. Chromosoma 56 (1976), 101 - 109

Kligerman, A., St. Bloom: Rapid Chromosome Preparations from Solid Tissues of Fishes. Jour. Fish. Res. Board Can. 34 (1977), 266 - 269

Kligerman, H.D.: *Umbra limi*: An aquatic model for study SCD and SCE in vivo, Ph. D. Thesis, Cornell University Ithaca, Ny. (1977)

Kligerman, A.: Induction of SCE in the central Mudminnow following in vivo exposure to Mutagenic Agents. Mut. Res. 64 (1979), 205 - 217

Latt, S.: Sister Chromatid Exchange, Indices of Human Chromosome Damage and Repair: Detection by Fluorescence and Induction by Mitomycin C. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 71 (8) (1974), 3162 - 3166

Latt, S.: Sister Chromatid Exchanges: A Report of the Gene. TOX Programme. Mut. Res. 87 (1981), 17 - 62

Parry, J.M., A.J. Mossawi: The detection of mutagenic chemicals in the tissue of the Mussel *Mytilus edulis*. Environmental Pollution 19 (1979), 175 - 186

Pesch, G.: *Neanthes arenaceodentata* (Polychaeta: Annelida) a Proposed Cytogenetic Model for Marine Genetic Toxicology. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37 (1980), 1225 - 1228

Pesch, G.: *Neanthes Arenaceodentata*, a cytogenetic Model for Marine Genetic Toxicology. Aquatic Toxicology 1 (1981), 301 - 311

Sonneborn, M.: Erfassung und Bewertung mutagener Stoffe in Wässern, Fachtagung des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 12. Juni 1980, Dietrich Reimer Verlag (1982)

Sperling, K., G. Obe. In: Cytogenetisches Praktikum von G. Linnert, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 1977

Vogel, W., T. Bauknecht: Differential chromatid staining by in vivo treatment as a mutagenicity test system, Nature (Cond.) 260 (1976), 448 - 449

Anschrift des Verfassers:  
Dipl. Ing. Lebensmitteltechnologin  
Marianne Lehmann, Wiss. Ang.

Fachgebiet Biologie der Oberflächenwassernutzung, Inst.f.Wasser-, Boden- u. Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Versuchsfeld f.spez. Fragen der Umwelthygiene,  
Schichauweg 58, 1000 Berlin 49

# Die Bedeutung der Ichthyofauna bei der Sanierung stehender Gewässer

R. Borniger

## Zusammenfassung

Die Fischfauna trägt durch Verringerung des Zooplanktons und Freisetzung von Nährstoffen zur Eutrophierung der Gewässer bei. Trophische Beziehungen zwischen Fisch, Zooplankton und Phytoplankton stärker zu berücksichtigen und durch Biomanipulation zu beeinflussen, könnte als ökologisch orientierter Ansatz einen wichtigen Beitrag zur Seesanierung liefern. Eigene Untersuchungen an künstlichen Gewässern ergaben bei Besatz mit Silberkarpfen eine starke Erhöhung des Chlorophyllgehaltes, sowie fast völliges Verschwinden des Zooplanktons und bestätigten damit die These der Ichthyoeutrophierung.

Sichtbarstes Problem der Eutrophierung stehender Gewässer ist die gewaltige Zunahme pflanzlicher Biomasse. Die Sichttiefe verringert sich; es kommt zu sog. Algenblüten und bei deren Absterben zu starker Sauerstoffzehrung. Das Hypolimnion geschichteter Gewässer ist über Teile des Jahres sauerstoffarm oder sogar -frei.

Untersuchungen an verschiedenen Gewässern zeigten jedoch, daß bei vergleichbarer Nährstoffsituation der Chlorophyllgehalt, als Ausdruck pflanzlicher Biomasse, in großem Maße schwankt, d.h. in einigen Gewässern liegt trotz hoher Nährstoffkonzentration relativ wenig pflanzliche Biomasse vor (1).

Derartige Gewässer sind also dem Augenschein nach weniger eutroph, als sie es ihrer Nährstoffbilanz entsprechend sein müßten. Man muß also unterscheiden zwischen potentieller und tatsächlich realisierter Trophiestufe.

Eine der Ursachen hierfür könnte in einem unterschiedlichen quantitativen und qualitativen Vorkommen herbivorer Zooplankter bestehen. In den Gewässern mit geringer pflanzlicher Biomasse dominieren häufig Großcladoceren, in den anderen Gewässern ist das Spektrum zu kleineren Arten verschoben. Die Nahrungsgrundlage des herbivoren Zooplanktons bilden Bakterien und Algen. Man spricht auch vom "Grazing" des Zooplanktons. Die Filtrierleistung der einzel-

nen Arten wird im wesentlichen durch ihre Größe bestimmt. Wenige Großcladoceren filtrieren ebensoviel Algen wie eine riesige Population von Rotatorien.

Hier muß man sich nun die Frage stellen, warum in einigen Gewässern das Zooplanktonaufkommen geringer als in anderen ist, bzw. warum große Arten nur selten oder gar nicht auftreten. Ein Grund könnte darin liegen, daß diese großen Zooplankter bevorzugte Nahrungsquellen für viele Fischarten darstellen. Da sich die meisten Fische bei der Nahrungssuche optisch orientieren, fressen sie selektiv große Zooplankter, während kleinere nur einem mäßigen Fraßdruck ausgesetzt sind.

Mit zunehmender Eutrophierung haben sich in den letzten Jahrzehnten nicht nur Phyto- und Zooplankton zahlen- und artenmäßig verändert, sondern ebenso die Zusammensetzung der Ichthyofauna (2). Durch Verschlechterung der Wasserqualität, sowie Veränderung des Nahrungsangebotes wurden Salmoniden- und Coregonengewässer zu Perciden- und schließlich Cyprinidengewässern. Barsche, Brachsen, Plötzen und andere Weißfischarten bevölkern - unkontrolliert durch Raubfische - manche Seen in derartigen Mengen, daß sie oft, bedingt durch Nahrungsmangel, in ihrem Größenwachstum zurückbleiben. Man spricht dann von verbutteten Beständen.

Fische, die sich, wie z.B. adulte Brachsen, hauptsächlich von Bodenorganismen ernähren, stellen in dem Maße, wie weite Bereiche des Gewässerbodens durch  $O_2$ -Mangel und  $H_2S$ -Bildung für sie toxisch werden, ihre Ernährung auf planktische Organismen um. Im Zuge dieser Entwicklung verstärkt sich also der Druck aufs Zooplankton, das "Grazing" nimmt ab. Folge davon könnte, wie schon beschrieben, eine nur durch Nährstoffe limitierte Zunahme des Phytoplanktons sein.

Ein weiterer Faktor der Eutrophierung besteht im direkten und indirekten Phosphoreintrag durch Fische: erstens durch Exkretion; zweitens setzen benthivore Fische durch ihre Nahrungssuche nach Bodenorganismen und die hiermit verbundene Aufwirbelung der Sedimente nicht unbeträchtliche Mengen Phosphat frei (3 - 4). Die zuvor geschilderten Zusammenhänge - sie werden auch als Ichthy-eutrophierung bezeichnet (5) - haben zum Teil jedoch noch hypothetischen Charakter.

Einer der ersten Versuche wurde 1961 von Hrbacek durchgeführt, der eine Beziehung zwischen hoher Fischdichte, geringem Zooplankton- und hohem Chlorophyllgehalt erkannte (6). Inzwischen gibt es erheblich mehr Untersuchungen auf diesem Gebiet (7 - 12). So wurden kleinere Seen mit dem Fischgift Rotenon behandelt und man stellte in darauffolgenden Jahren eine Zunahme der Sichttiefe, einen Rückgang des Phytoplanktons und eine Zunahme der Zooplanktondichte fest. In anderen Gewässern kam es nach einem Wintersterben der Fische durch  $O_2$ -Mangel unter geschlossener Eisdecke zu ähnlichen Auswirkungen (13 - 17).

Die hieraus resultierenden Erkenntnisse artikulieren sich in der Forderung, in Sanierungskonzepten die Beziehungen zwischen den verschiedenen trophischen

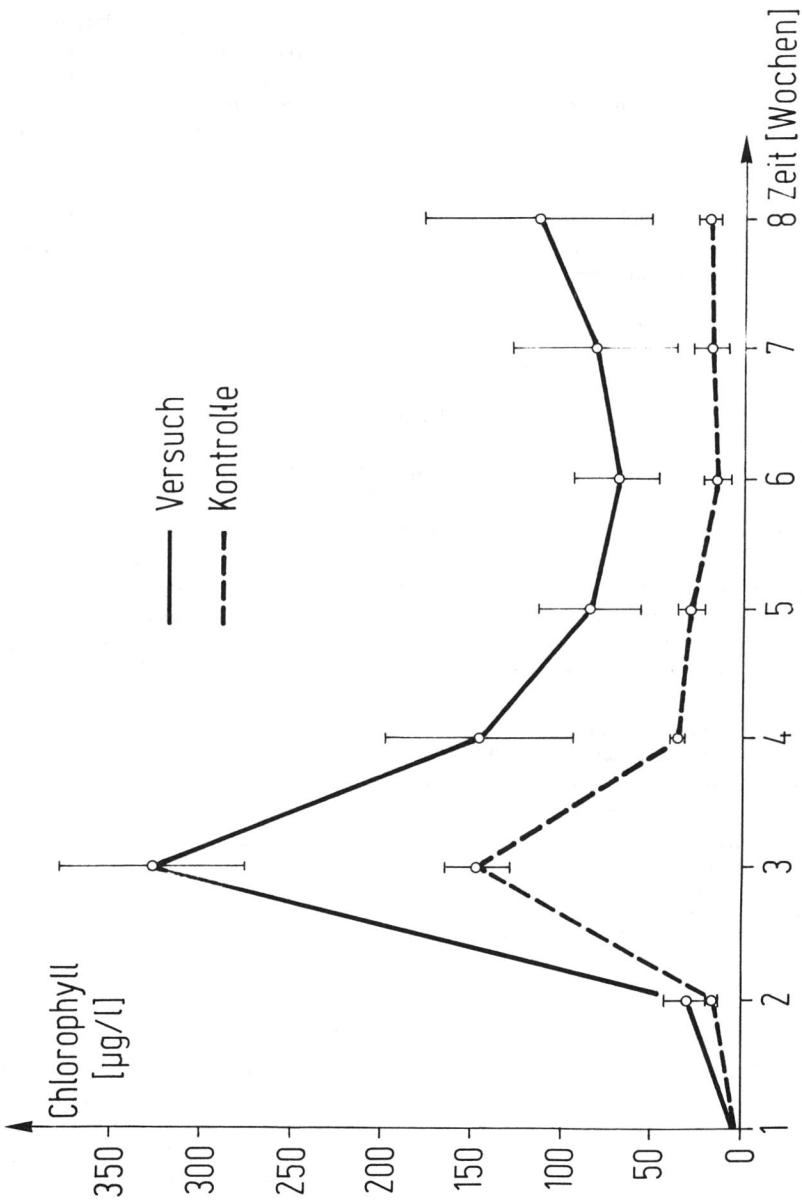


Abb. 1: Mittelwerte der Chlorophyll Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

Ebenen stärker zu berücksichtigen. Diese nach Shapiro als Biomanipulation bezeichnete, ökologisch orientierte Vorgehensweise könnte eine sinnvolle Ergänzung technischer Maßnahmen bei der Seesanierung werden. Wenn man die Kosten für Phosphateliminierungsanlagen und Tiefenwasserbelüftung, sowie die Problematik seeinterner Phosphatzirkulation betrachtet, erscheint dieser Ansatz vielversprechend.

In diesem Zusammenhang stehen auch Untersuchungen, die ich im Rahmen einer Diplomarbeit durchführen. Untersucht werden sollten die physicochemischen und biologischen Veränderungen, die sich in einem Wasserkörper durch Besatz mit Silberkarpen ergeben. Der Silberkarpen (*Hypophthalmichthys molitrix* Val.), ein phytophager, im Amur- und Ussurigebiet beheimateter Fisch, steht seit etlichen Jahren im Blickpunkt fischereibiologischer Forschungen, da man glaubte, in ihm ein Mittel zur Verringerung der Algenbiomasse gefunden zu haben. Inwieweit er jedoch tatsächlich als "biogene Komponente" der Gewässeranierung verwendbar ist, sollte zentrale Fragestellung der Versuche sein.

Die Experimente wurden in zwei Teichen mit je  $125 \text{ m}^3$  Volumen und einer mittleren Tiefe von 1 m, sowie in einem Floß mit acht, je  $0,5 \text{ m}^3$  fassenden, Foliensäcken durchgeführt. Die ersten Ergebnisse aus einem dieser Floßversuche möchte ich kurz darstellen. Der Versuch begann am 3. Juli und endete am 24. August. Die Säcke wurden mit planktonhaltigem Teichwasser gefüllt und erhielten während der Versuchsdauer zwei Nährstoffgaben von insgesamt 1 mg P/l und 5 mg N/l. Vier Säcke dienten als Kontrolle, die übrigen vier wurden mit je zwei dreisömmrigen Silberkarpen mit einem mittleren Gewicht von 65 g besetzt.

Folgende Parameter wurden einmal pro Woche untersucht: Chlorophyll und Phaeophytin, Trockengewicht, Glühverlust,  $\text{O}_2$ -Gehalt, pH-Wert, Alkalinität, Leitfähigkeit sowie die verschiedenen Nährstofffraktionen. Zusätzlich wurden Proben für eine Auswertung des Phyto- und Zooplanktons entnommen und mit Formalin konserviert.

Wie der Verlauf der Chlorophyllkurven (Abb. 1) aus den gemittelten Werten der Versuchs- und Kontrollansätze erkennen läßt, liegt der Chlorophyllgehalt bei Fischbesatz beträchtlich höher; über die Gesamtzeitdauer addiert, beim 2,9-fachen der Kontrollansätze. Die Standardabweichungen der Versuchsansätze sind naturgemäß höher, zeigen jedoch, daß die Biomasse im Extremfall beträchtlich über dem Mittel liegt. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der zweifaktoriellen Varianzanalyse und dem F-Test auf dem 99,9%-Niveau statistisch gesichert.

Der Glühverlust (Abb. 2), als Ausdruck der organischen Substanz, verhält sich in ähnlicher Weise, jedoch geht hier das in unterschiedlichem Maße vor kommende Zooplankton mit ein. Eine Auszählung des Zooplankton von drei Terminen zu Anfang, Mitte und Ende der Versuchszeit ergab, daß in den Kontrollansätzen die mittlere Zooplanktonbiomasse zwischen dem 52 und dem 127fachen der Versuchsansätze lag.

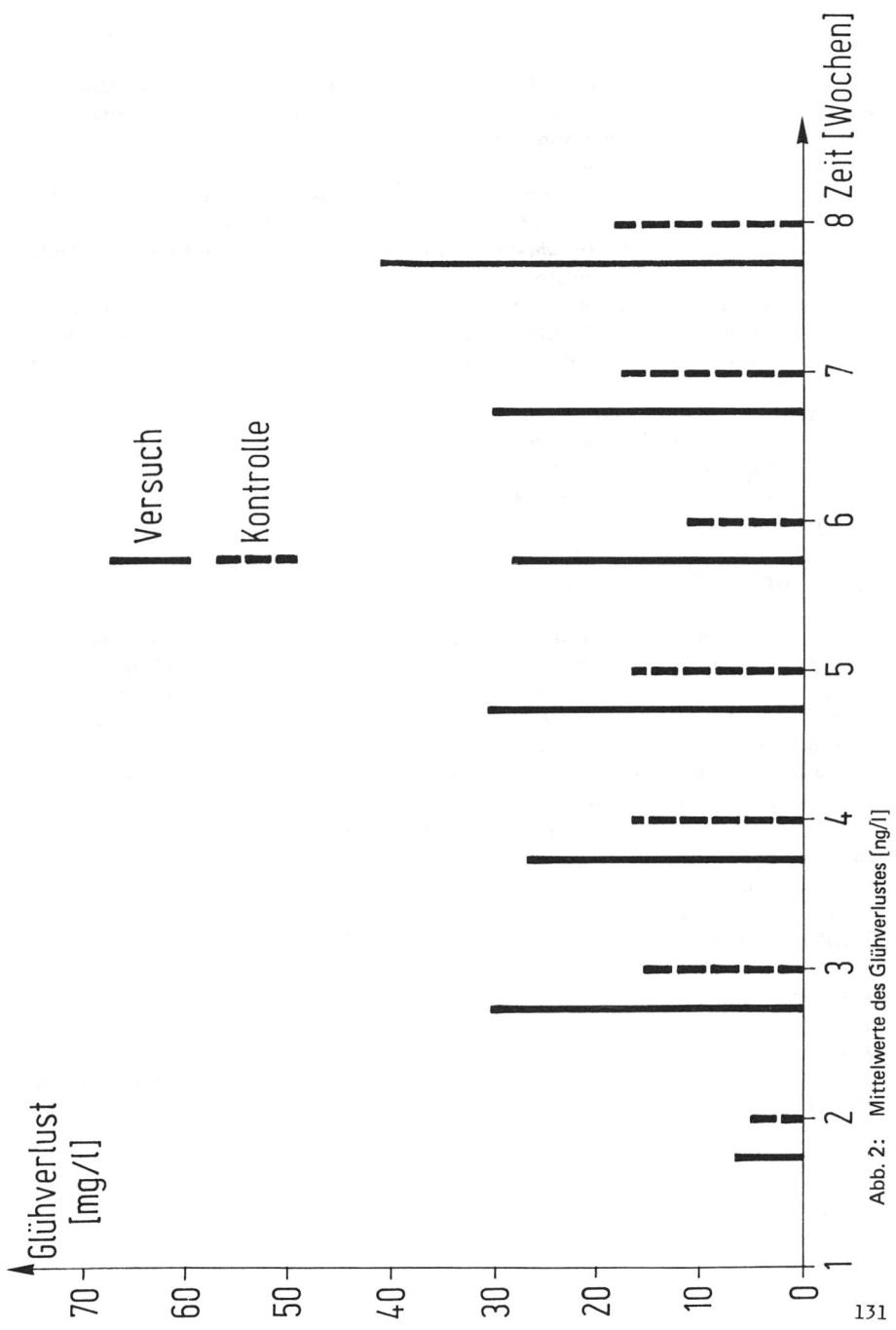


Abb. 2: Mittelwerte des Glühverlustes [ng/l]

Während in den Kontrollen Copepoden in verschiedenen Entwicklungsstadien und Daphnien dominierten, war in den Versuchsansätzen bis auf Einzelfunde nur eine geringe Zahl von Rotatorien, meist *Brachionus urceolaris*, zu finden. Trotz höherer Orthophosphatgehalte in den Kontrollen scheint das nicht einmal sehr dichte Zooplankton in der Lage zu sein, die Entwicklung des Phytoplanktons zu kontrollieren. Der Silberkarpfen trägt also nicht zur Verringerung pflanzlicher Biomasse bei, sondern verstärkt offensichtlich die Eutrophierung. Hierbei spielen mehrere Ursachen eine Rolle:

1. Die Nahrung des Silberkarpen besteht wahrscheinlich zu einem nicht unerheblichen Teil aus Zooplankton, d.h. der "Grazing"-Effekt wird verrin-gert, ohne daß seine eigene Filtrierleistung einen ausreichenden Ersatz dar-stellt.
2. Große Algenarten werden selektiv filtriert, d.h. es findet eine Verschie-bung in Richtung Nannoplankton statt, dessen physiologische Leistung auf Grund seiner günstigeren Relation Oberfläche : Volumen größer ist.
3. Der Stoffumsatz wird durch Exkretion und Freisetzung von Nährstoffen be-schleunigt.
4. Einige Algenarten, z.B. *Cosmarien*, scheinen die Darmpassage unverdaut zu überstehen und nehmen hierbei eventuell sogar Nährstoffe auf.

Die Ergebnisse des beschriebenen Versuchs lassen sich tendenziell auch im zur Zeit laufenden Rückversuch bzw. in den Teichversuchen erkennen. Im Kon-trollteich trat ein mehrere Wochen dauerndes "Daphnia-Klarwasserstadium" auf, in dessen Folge sich eine Cladophorablüte entwickelte. Ein derartiges Vorkom-men großer Fadenalgen - die vom Zooplankton als Nahrung nicht genutzt wer-den können - läßt sich durch den starken "Grazing"-Druck auf kleinere Algen-arten erklären. Die hierbei freigesetzten Nährstoffe können nun von den durch Größe oder Gallertschicht geschützten Algen konkurrenzlos aufgenommen wer-den (16 - 17).

Neben quantitativen und qualitativen fischereilichen Maßnahmen, wie Verrin-gerung des Fischbesatzes durch Abfischung und Förderung einer entsprechenden Raubfischpopulation, muß Biomanipulation unter Umständen auch eine direkte qualitative Beeinflussung des Phytoplanktons umfassen. Versuche zur Verschie-bung des Artenspektrums von Blau- bzw. Fadenalgen zu den dem Grazing zu-gänglichen Grünalgen wurden in Amerika im Rahmen von "Lake-Management-Pro-jekten" durchgeführt und erscheinen erfolgversprechend (17).

Abschließend bleibt zu wünschen, daß Forschung in dieser Richtung weiter-hin gefördert und intensiviert wird und Ergebnisse in stärkerem Maße in Sanie- rungskonzepte einfließen.

## Literatur

1. Lampert, W.: Biomanipulation - eine neue Chance zur Seesanierung Biologie in unserer Zeit Vol 13 No 3 (1983) 79 - 86
2. Willemsen, J.: Fishery aspects of eutrophication. Hydrobiological Bulletin Vol 14 No 1/2 (1980). Netherland Hydrobiological Society 12 - 21
3. Sternik, K.-H.: Untersuchungen zur Phosphor-Abgabe und insbesondere zur Orthophosphat-Exkretion junger Karpfen. Ein Beitrag zur Phosphor-Remobilisierung in Gewässern. Arch. Hydrobiol./Suppl. 66 (1983) 1 - 82
4. Lamarra, V.A.: Digestive activities of carp as a major contribution to the nutrient loading of lakes. Verh. Internat. Verein Limnol. 19 (1975) 2441 - 2468
5. Opuszynski, K.: The role of fishery management in counteracting eutrophication processes. Developments in Hydrobiology Vol 2. The Hague (Netherlands) 263 - 269
6. Hrbacek, J.: Demonstration of the effect of the fish stock on the species composition of zooplankton and the intensity of metabolism of the whole plankton association. Verh. Internat. Verein Limnol. 14 (1961) 192 - 195
7. Grygierek, E.: The Effect of fish on plankton community in ponds. Verh. Internat. Verein Limnol. 16 (3) (1966) 1359 - 1366
8. Grygierek, E.: The influence of phytophagous fish on pond zooplankton. Acquaculture 2 (1973) 197 - 208
9. Kajak, Z.: Influence of the artificially increased fish stock on the lake biocenosis. Verh. Internat. Verein Limnol. 18 (1972) 228 - 235
10. Fott, J.: Fish as a factor controlling water quality in ponds developments in Hydrobiology Vol 2 (1982) 255 - 261
11. Lynch, M.: Predation, competition and zooplankton community structure in experimental study. Limnol. Oceanogr. 24 (2) (1979) 253 - 272
12. Leah, R.: The Role of predation in causing major changes in the limnology of a hyper-eutrophic lake. Int. Revue ges. Hydrobiol 65 (2) (1980) 223 - 247

13. Stenson, J.: Fish predation effects on the species composition of the zooplankton community in eight small forest lakes Drottningholm Report 52 (1972-77) 133 - 148
14. Anderson, G.: Effects of planktivorous and bentivorous fish on organisms and water chemistry in eutrophic lakes. Hydrobiologia Vol 59,1 (1978) 9 - 15
15. Bjork, S.: Lake management. Studies and results at the Institute of Limnology in Lund. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 13 (1979) 31 - 55
16. Lynch, M.; Shapiro, J.: Predation, enrichment and phytoplankton community structure. Limnol. Oceanogr. 26 (1) (1981) 86 - 102
17. Shapiro, J. et al.: Experiments and experiences In biomanipulation. Studies of biological ways to reduce algal abundance and eliminate blue greens. Interim Report No 19. Limnological Research Center University of Minnesota (1982)

Anschrift des Verfassers:  
Robert Borniger, cand. rer.nat.  
TAng.

Fachgebiet Biologie der Oberflächenwassernutzung, Inst.f.Wasser-, Boden- u. Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Versuchsfeld f.spez. Fragen der Umwelthygiene  
Schichauweg 58, 1000 Berlin 49

# Gewässerbelüftung als Hilfsmittel des Gewässerschutzes - Beispiel Teltowkanal

H. Schumann

## Zusammenfassung

Es werden die Möglichkeiten und Grenzen einer Gewässerbelüftung am Beispiel des Berliner Teltowkanals betrachtet. Wegen des hohen Sauerstoffbedarfs des Teltowkanals in den fünfzehn Kilometern des Unterlaufs von bis zu 1.5 Tonnen Sauerstoff pro Stunde wird eine leistungsfähige Sauerstoffanreicherung als kurzfristige Maßnahme zur Entlastung des Teltowkanals und der unterliegenden Gewässer vorgeschlagen. Eine derartige Verlagerung der Abwasserreinigung in den Vorfluter kann jedoch nicht den notwendigen Ausbau von Abwasserreinigungsanlagen ersetzen. Sie kann nur als zeitlich begrenzte Notmaßnahme zum Abbau von Spaltenlasten organischer Substanz dienen.

Es wird gezeigt, daß ein Eintrag von Luft wegen der in diesem Falle geringeren Sauerstoffsättigung nicht ausreicht, um das Sauerstoffdefizit im Teltowkanal auszugleichen, sondern daß nur eine Anreicherung mit reinem Sauerstoff einen weitgehenden Ausgleich erzielen kann.

Technische Lösungsmöglichkeiten hierzu werden vorgeschlagen und Sicherheitsaspekte angesprochen.

## Allgemeines

Die Wasserqualität von Fließgewässern wird im wesentlichen durch folgende Einflußgrößen bestimmt:

- Abwassereinleitungen und Wärmeeinleitungen
- Abschwemmungen bei Regen
- Zusammensetzung der Grund- und Quellwässer
- Selbstreinigungsvorgänge im Gewässer

Als Folge dieser Einflüsse werden starke Schwankungen des Gütezustandes der Fließgewässer beobachtet. Diese Schankungen können durch natürliche Vorgänge bedingt sein; durch starke Niederschläge kann z.B. eine Verdünnung auftreten. Nach langen Niederschlagspausen kann aber die Abschwemmung des Straßenschmutzes zu einer starken Belastung werden. Durch den hohen Sauerstoffbedarf können dann im Gewässer akute Sauerstoffmangelzustände eintreten.

In ein Fließgewässer eingebrachte abbaubare organische Substanzen aus Abwässern können von den überall vorhandenen Mikroorganismen, die sich dabei vermehren, abgebaut (biologisch oxidiert) werden. Dadurch kommt es zum Vorgang der sogenannten "Selbstreinigung", bei dem die gelöste organische Substanz unter Sauerstoffverbrauch aus dem Wasser entfernt wird. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs wird u.a. von der Konzentration an biologisch abbaubarer Substanz, vom Sauerstoffgehalt und der Temperatur des Wassers beeinflußt. Die Nachlieferung des verbrauchten Sauerstoffs erfolgt vorzugsweise physikalisch über die Wasseroberfläche durch Diffusion des Sauerstoffs der Luft, aber auch durch biogene Sauerstoffanreicherung aus der Photosyntheseleistung der höheren submersen Pflanzen und der benthischen und planktischen Algen. Die Eintragsgeschwindigkeit bei der physikalischen Belüftung hängt vom Sauerstoffdefizit und von den Bewegungsbedingungen an der Wasseroberfläche ab.

Bei nicht zu hoher Belastung mit biologisch abbaubaren Substanzen kommt es in der Regel in einem Fließgewässer nur zu geringen negativen Auswirkungen, wenn die Oxidationsgeschwindigkeit nicht höher ist, als die Sauerstoffnachlieferung erfolgt (1).

Extreme Belastungen entstehen häufig in den Sommermonaten, wenn Wassermangel auftritt, der eine geringe Verdünnung zur Folge hat und hohe Temperaturen einen schnellen Abbau mit gesteigertem Sauerstoffverbrauch bedingen. Die hohe Strahlungsintensität im Sommer hat einen ausgeprägten Tagesgang der Sauerstoffkonzentration zur Folge, wodurch vor allem nachts sehr kritische Situationen für das Gewässer entstehen können (9).

Die Grenzen für die natürliche Belüftung sind durch die Größe der Wasseroberfläche, deren Struktur, die Windverhältnisse und die Wassertemperaturen vorgegeben. Zwar spielt auch der Luftdruck eine Rolle, dessen Schwankungen und damit dessen Einfluß sind jedoch gering.

Bei hohen Sauerstoffdefiziten an der Grenzfläche Wasser/Luft ist die sich lösende Sauerstoffmenge hoch; jedoch treten leicht Sauerstoffmangelscheinungen in der Tiefe auf (mangelnde Durchmischung bei geringer Fließgeschwindigkeit / Sinkstoffe mit hohem Sauerstoffbedarf für den Abbau am Gewässergrund), so daß die Eintragsneigung an der Oberfläche trotz Sauerstoffdefizit in der Tiefe nicht erhöht wird.

Bei starker Verunreinigung durch organische Wasserinhaltstoffe kann eine erhöhte Sauerstoffzehrung bereits bei relativ geringen Gewässertemperaturen um rd. 8°C einsetzen (8).

Bei der Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser spielt die Tatsache, daß in jedem Abwasser neben biologisch gut abbaubaren Stoffen Substanzen vorhanden sind, die durch Mikroorganismen kaum oder nicht abgebaut werden können, eine wichtige Rolle. Als Folge davon ergibt sich im Unterlauf eines Fließgewässers eine Anreicherung mit biologisch schwer abbaubaren Stoffen, von denen viele Stoffgruppen von gesundheitlicher Bedeutung sind. Stellvertretend seien hier nur cancerogene aromatische Kohlenwasserstoffen, aromatische Amine, Pestizide, polychlorierte Biphenyle und aromatische und aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe genannt. Daraus folgt, daß insbesondere im Falle der Gewässernutzung für die Zwecke der Trinkwasserversorgung die Belüftung eines Gewässers nur als Notmaßnahme zum Abbau von Spitzenlasten organischer abbaubarer Substanz und für begrenzte Zeit als Ausweichlösung verstanden werden kann.

Wichtiger ist auf jeden Fall die Vermeidung bzw. die weitgehende Verringerung der Einleitung abbaubarer organischer Stoffe, d.h. eine umfangreiche und sichere Reinigung von Abwässern vor ihrer Einleitung in die Gewässer.

Eine weitere Begrenzung der Wirksamkeit von künstlichen Belüftungen kann durch die Sedimentoxidation - jedoch üblicherweise nur in stehenden Gewässern - erfolgen. Bei stark mit Nitrat belasteten Gewässern besteht diese Beeinträchtigung der Belüftungswirkung allerdings kaum. Bei Seenrestaurierungen können durch Rezirkulation der Nährstoffe des Sediments stark eutrophe Verhältnisse über sehr lange Zeiträume erhalten bleiben.

#### Teltowkanalsituation

Bei der Betrachtung der speziellen Situation des Teltowkanals ist die hohe Belastung durch Klärwerkseinleitungen und durch Wärmeeinleitungen von Kraftwerken zu berücksichtigen. Der Teltowkanal zeigt streckenweise kritische Belastungs- oder Überlastungszustände durch kurzzeitige oder dauerhafte Belastungen mit Abwässern oder mit Abwärme (13).

Die Hoffnung, daß eine "Abwasserreinigung" durch die biologische "Selbstreinigung" im Teltowkanal eintreten würde, hat sich nicht erfüllt, da der natürliche Sauerstoffeintrag dafür nicht ausreicht. Das Angebot an Sediment- und Aufwuchsflächen im Teltowkanal ist sehr gering; deshalb ist auch die Nitrifizierung relativ klein. Eine Verbesserung des Uferbereichs im Sinne einer Vergrößerung von Besiedlungsflächen (poröse Oberfläche, submerse Pflanzen) für eine höhere Nitrifikation ist nicht zu erwarten (8), da für die vorgesehene Nutzung als Schifffahrtsweg allenfalls weitere Uferbefestigungen durch Spundwände eingesetzt werden.

Um erste Erfahrungen mit der künstlichen Belüftung des Kanals zu sammeln, wurde im Jahre 1976 eine Belüftungspilotanlage am Teltowkanal installiert (11). Deren Eintragsleistung mit ca. 13.4 kg/h Sauerstoff ist jedoch bei weitem nicht ausreichend, den Sauerstoffbedarf der Folgestrecke des Teltowkanals zu decken!

Rechnerisch ergibt sich ein zusätzlicher Sauerstoffmindestbedarf von 92 kg/h (2.2 t/d) im Teltowkanal durch den Einfluß der Klärwerkseinleitungen und der Wärmeeinleitungen der Kraftwerke (13).

Deshalb bleibt als einzige kurzfristige Maßnahme zur Entlastung des Teltowkanals und damit auch der untenliegenden Gewässer eine leistungsfähige Sauerstoffanreicherung mit deren Hilfe eine weitergehende "Abwasserreinigung" im Teltowkanal in Gang kommen könnte (8).

#### Sauerstoffbedarf von Gewässern

Neben den genannten Einflüssen durch Abwasser- und Regeneinleitungen und Beeinflussung durch Grund- und Quellwässer spielt die Temperatur eines Gewässers eine wichtige Rolle.

Zum einen wird durch die Temperatur des Wassers dessen Lösungsfähigkeit für Sauerstoff entscheidend bestimmt; zum anderen spielt die Temperatur für die Intensität der Abbauvorgänge im Gewässer eine wesentliche Rolle. Bei künstlichen Erwärmungen von Gewässerstrecken - z.B. durch Kraftwerke - kann der Sauerstoffbedarf um ein Mehrfaches erhöht werden. Diese Effekte treten nicht nur im Sommer in hohem Maße auf, sondern sind bereits in der kalten Jahreszeit bemerkbar, obwohl bei niedrigeren Temperaturen die physikalisch möglichen Sauerstoff-Sättigungskonzentrationen höher liegen.

#### Möglichkeiten des Sauerstoffeintrags

Der Eintrag von Luftsauerstoff ist im allgemeinen am leichtesten zu verwirklichen. Jedoch ist nur dann ein hoher Sauerstoffeintrag zu erreichen, wenn eine feinblasige Belüftung in nicht zu geringer Tiefe angeordnet werden kann, oder die Kontaktzeiten an den Wasser-/Luft-Grenzflächen groß gehalten werden können. Ein hohes Sauerstoffdefizit erhöht die Eintragsbereitschaft.

##### - Eintrag von Luftsauerstoff

Belüftungsaggregate zum Eintrag von Luft werden in unterschiedlichster Ausführung zur Belüftung von Gewässern und Belebungsbecken in Kläranlagen eingesetzt. Neben der Oberflächenbelüftung (z.B. Trogkaskade, Schachtbelüfter, Kreiselbelüfter, Talsperrenumwälzung) wird die Tauchbelüftung (z.B. DüSENSchlüche, Filterkerzen) und die Belüftung im Bypass verwendet (z.B. Turbinenbelüftung in Wasserkraftwerken, Belüftung über Kraftwerkskühltürme). Auch durch den Schiffsverkehr allgemein oder durch spezielle Belüftungsschiffe kann eine Sauerstoffanreicherung erfolgen (3, 5, 6, 7, 11, 12).

Je nach verwendetem Prinzip wird insbesondere der Energiebedarf für den Eintrag einer bestimmten Sauerstoffmenge (kWh/kg O<sub>2</sub>) beeinflußt. Eine Abschät-

Tabelle 1: Vergleich von Belüftungsanlagen

|                    | O <sub>2</sub> -Ertrag<br>(kg/h) | Investition<br>(DM) | Energie-<br>bedarf<br>(kWh/kg) | Spez.<br>Kosten<br>(DM/kg) |
|--------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Düsenschläuche     | 22                               | 171 000             | 3.45                           | 1.43                       |
| Filterkerzen       | 13                               | 150 000             | 2.94                           | 1.84                       |
| Kühlturmbelüftung  | 75                               | ÷                   | ca. 14                         | ca. 1.40                   |
| Sauerstoffbegasung | 282                              | 15 000              | 2.14                           | 0.26                       |

aus /2/ HOLLWEG, TROHN (1977) und /4/ HOLLWEG (1980), modifiziert

zung der Sauerstoffertragsleistungen, des spezifischen Energiebedarfs, der Investitionskosten und der spezifischen Kosten zum Eintrag von einem kg O<sub>2</sub> zeigen Tabelle 1 und die Bilder 1 und 2 (2). Die Kosten sind auf 50% Sauerstoffdefizit und auf 30 Betriebstage im Jahr sowie 10% Zins und Tilgung bezogen. An Stromkosten wurden 0,10 DM/kWh angesetzt; Wartungs- und Reparaturkosten wurden nicht berücksichtigt.

Im Falle des Teltowkanals sind jedoch einige der genannten Prinzipien zum Eintrag von Luft in das Gewässer nicht oder nur sehr bedingt geeignet, da das Gewässer als Schiffahrtsstraße in beiden Richtungen von Europaschiffen befahren wird und im Mittel nur eine Tiefe von 2 m und eine Breite von etwa 30 m aufweist.

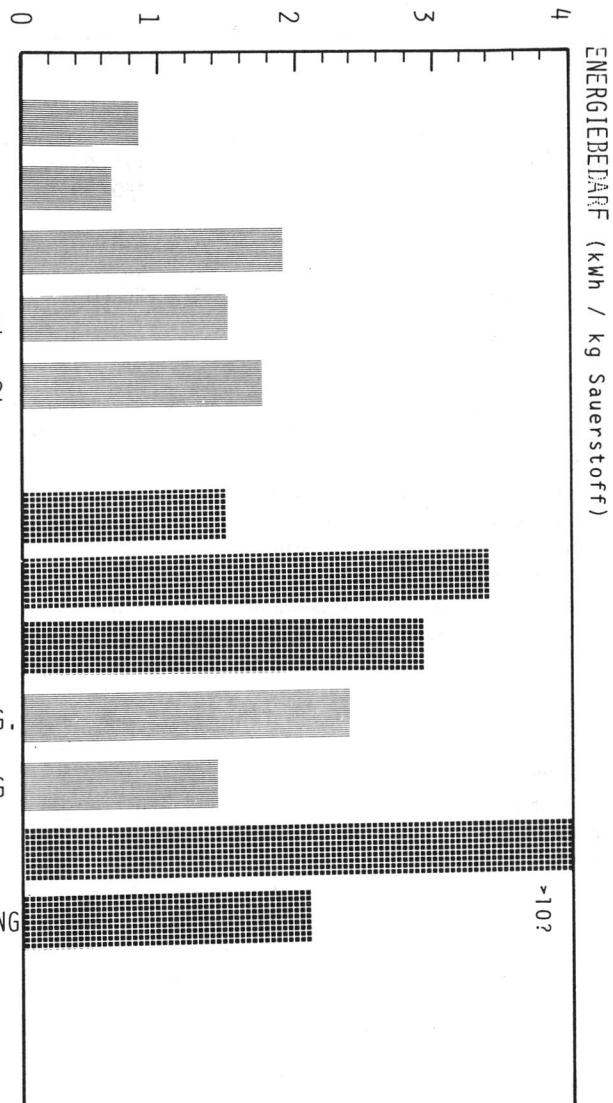
Praktisch bleiben für den Teltowkanal nur folgende Einrichtungen verwendbar: Filterkerzen Düsenschläuche, Kraftwerks-Kühltürme (BEWAG-Kraftwerk Lichterfelde) oder eine Schiffsbelüftung.

Da jedoch oftmals mehr als 500 kg O<sub>2</sub>/h eingetragen werden müssen, um das Sauerstoffdefizit des Teltowkanals vollständig zu decken (8), wird eine Anreicherung des Teltowkanals mit Sauerstoff durch Lufteintrag praktisch kaum möglich sein. Eine bestehende Belüftungspilotanlage am Maulbronner Ufer müßte auf die gesamte Länge des Teltowkanals ausgedehnt werden, um das genannte Sauerstoffdefizit halbwegs zu decken. Deshalb bietet sich eine direkte Anreicherung mit reinem Sauerstoff als Lösungsmöglichkeit an.

#### - Eintrag von Sauerstoff

Hohe Sauerstoffkonzentrationen im Gewässer lassen sich in kurzer Zeit mit reinem Sauerstoff erzielen, wobei gute Ertragswirkungsgrade erreicht werden können. Die Nachteile dieses Konzepts liegen in hohen Kosten für die Bereitstellung des Sauerstoffs (Energiebedarf!) und in der Möglichkeit der Ausgasung. Dafür sind jedoch die Erstinvestitionskosten für die Anlage (Tabelle 1) selbst verhältnismäßig gering (4).

Bild 1: Vergleich des spezifischen Energiebedarfs von Belüftungsanlagen



KOSTEN (DM / kg Sauerstoff)

\*) ohne Erstinvestition!

2

1

0

TROGKASKADE

SCHACHTBELÜFTER

TURBO-OXIDER

KREISELBELÜFTER 1

KREISELBELÜFTER 2

DÜSENSCHLÄUCHE 1

DÜSENSCHLÄUCHE 2

FILTERKERZEN

TALSPERRENWÄLZG.

TURBINENBELÜFTUNG

KÜHLTurm

SAUERSTOFFBEGASUNG

aus /2/ HOLLWEG, THRON (1977),  
modifiziert

Bild 2: Vergleich der Sauerstofftragkosten von Belüftungsanlagen

Tabelle 2: Teltowkanalsituation

---

Mittlerer Volumenstrom: ca. 36 000 m<sup>3</sup>/h  
Maximaler Sauerstoffbedarf: 1 500 kg/h (für 15 km)<sup>\*)</sup>

$$\text{Sauerstoffkonzentration} = \frac{\text{Sauerstoffbedarf}}{\text{Volumenstrom}} = 42 \text{ mg/l (max.)}$$

(Der maximale Sauerstoffbedarf entspricht somit bereits etwa der Sättigungskonzentration für reinen Sauerstoff bei 1 bar!)

---

O<sub>2</sub>-Sättigungskonz. für Luft bei 20 °C = 8.84 mg/l bei 1 bar  
\*) aus /8/ KLEIN, SCHUMANN (im Druck)

Im Teltowkanal tritt ein Sauerstoffdefizit von bis zu 105 kg/kmh auf. Da sinnvollerweise die Nachtstunden für einen kompensierenden Sauerstoffeintrag wegen des zu dieser Zeit höchsten Sauerstoffdefizits verwendet werden sollten und nur die restliche Fließstrecke von etwa 5 km in Berlin(West) bis zur Teltowwerft genutzt werden kann, bedeutet das eine mehrfache Übersättigung im Wasserkörper (8), die nur durch Begasung mit reinem Sauerstoff erzielt werden kann (s. Tabelle 2). Für die Kosten des Sauerstoffgases wurden 0.20 DM/kg zugrunde gelegt; Sauerstoff wird jedoch erst bei Abnahme von mehr als 130.000 kg pro Jahr zu diesem Preis angeboten.

Zur Anreicherung des Teltowkanals mit reinem Sauerstoff könnten folgende Prinzipien Verwendung finden:

Eintrag des Sauerstoffs in einer Gegenstrom-Kolonnen (Bypasseintrag) oder über Filterelemente direkt im Kanalbett (s. Bilder 3 und 4).

Für die Gegenstrom-Kolonnen sprechen die relativ geringen zusätzlichen Anlagekosten, die noch zusätzlich dadurch klein gehalten werden könnten, wenn z.B. die Installation auf dem Gelände des Kraftwerks Lichterfelde erfolgen würde. Die dort vorhandene Pumpkapazität für die Durchlauf-Fließwasserkühlung der Kondensatoren (ca. 6 m<sup>3</sup>/s) würde es eventuell ermöglichen, den Höhenunterschied für die Gegenstromkolonne abzudecken. Die notwendige Förderleistung für die Gegenstromkolonne beträgt 1.5 bis 2 m<sup>3</sup>/s.

Ein Sauerstoffeintrag im Kanalbett erspart zwar die Energie zur Überwindung des Höhenunterschieds einer Gegenstrom-Kolonne, jedoch treten zusätzliche Probleme auf. Die Filterelemente müssen, vor allem dann, wenn sie geringe Durchtrittswiderstände aufweisen, genau waagerecht auf dem Gewässergrund verlegt werden (4). Außerdem dürfen die Filterelemente durch die Schiffahrt nicht aus ihrer waagerechten Lage gebracht werden oder gar zerstört werden können. Der Höhenunterschied der Wassersäule (ca. 2 m) kann leicht überbrückt werden, da im unter erhöhtem Druck stehenden Sauerstoff genügend Energie vorhanden

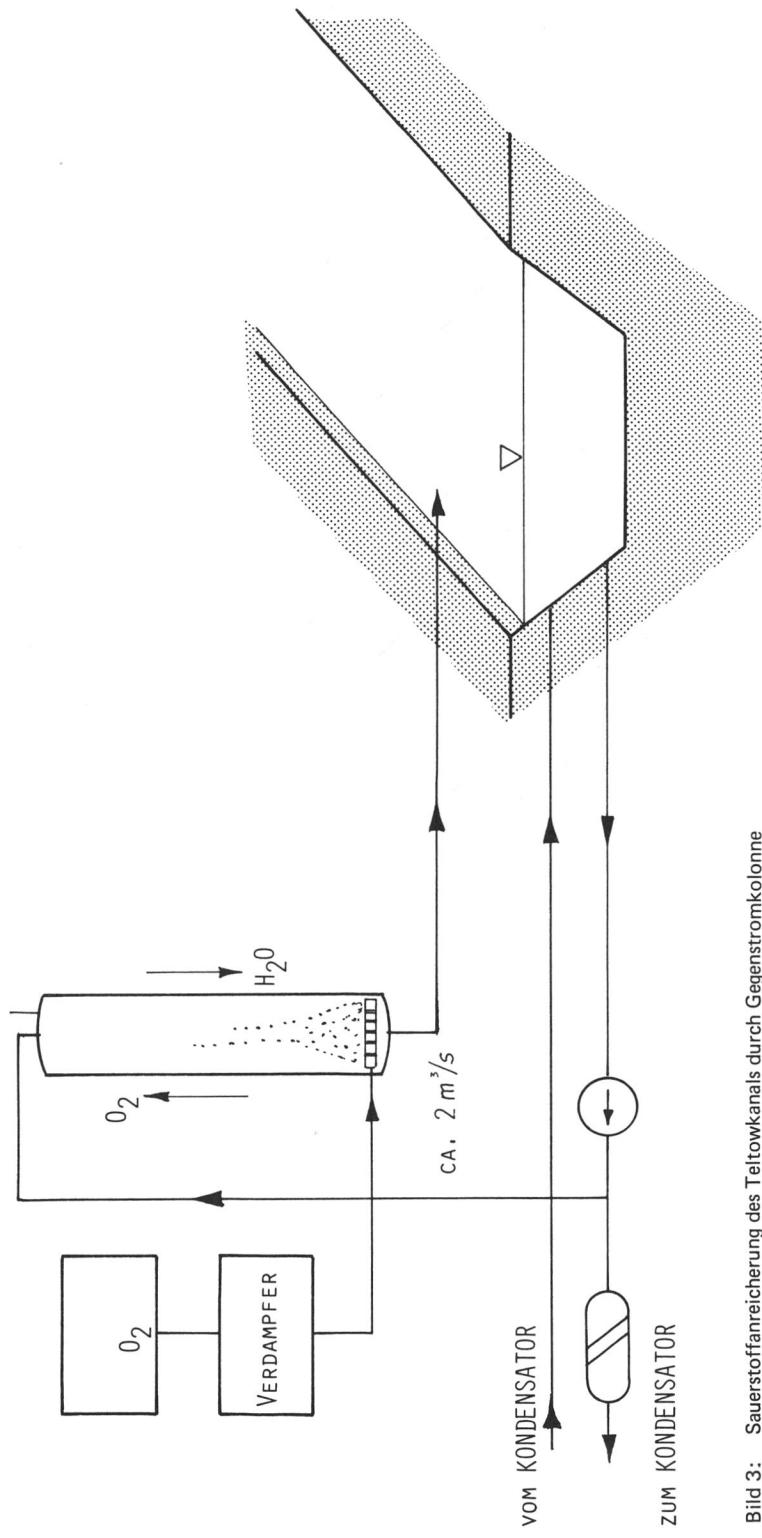
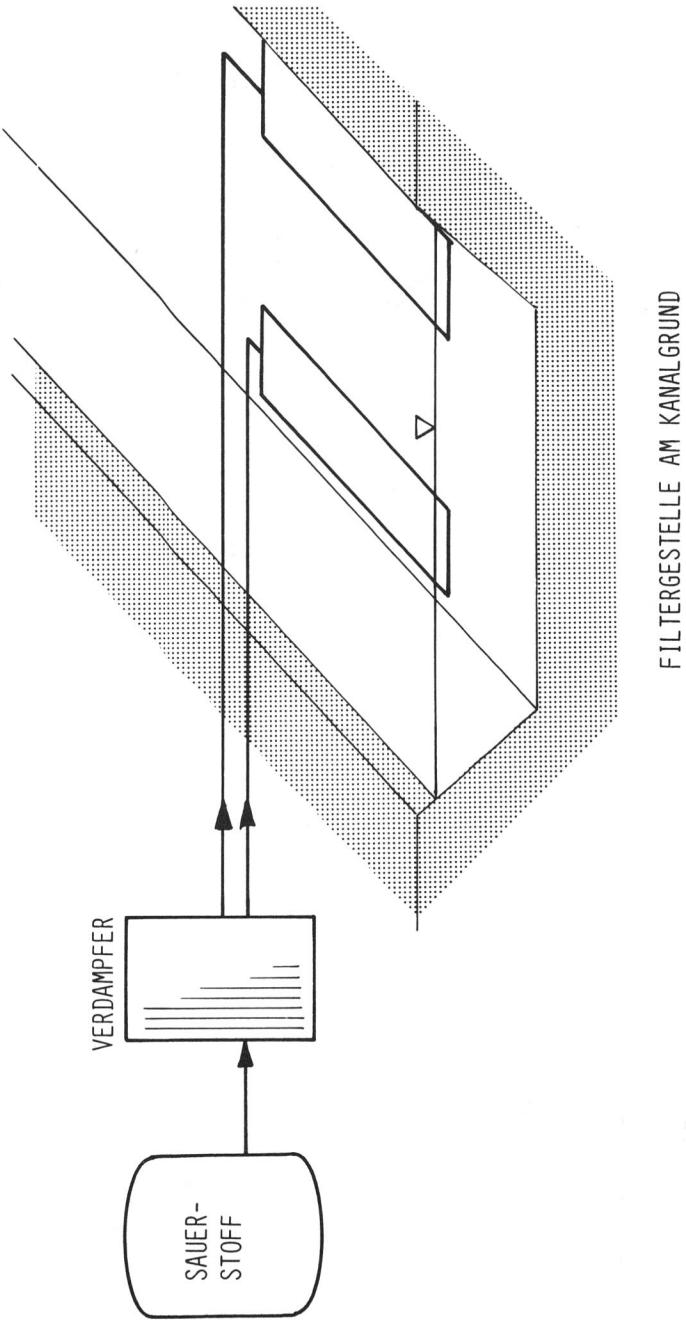


Bild 3: Sauerstoffanreicherung des Teltowkanals durch Gegenstromkolonne



ist. Aus den genannten Gründen empfiehlt sich trotz des höheren mechanischen Energieaufwands die Lösung des Sauerstoffeintrags mit Hilfe eines Bypassprinzips.

Die Sicherheitsprobleme bei Verwendung von unter Druck stehendem Sauerstoffgas sollten auch bei einer Gewässerbelüftung als nicht zu gravierend angesehen werden (4). Ähnliche vom Technischen Überwachungsverein (TÜV) abgenommene und zugelassene Einrichtungen (Sauerstofftanks und Verdampferanlagen) finden sich in jeder größeren Klinik.

Abschließend sei ein Problem bei der vollständigen Deckung des Sauerstoffdefizits durch den massiven Eintrag von reinem Sauerstoff nicht verschwiegen. Es liegt in der toxischen Wirkung des Sauerstoffs bei extrem hohen Konzentrationen.

#### Literatur

1. Albrecht, D. und Imhoff, K.R.: Der Einfluß des Wetters auf die biogene Sauerstofferzeugung und Veratmung in der stauregulierten unteren Ruhr. Gas- und Wasserfach / Wasser-Abwasser 119 (1978) 60 - 65
2. Hollweg, U. und Thron, H.D.: Versuche zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der Mosel mit Sauerstoffgas am Wasserkraftwerk Neef. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 21 (1977) 86 - 94
3. Hollweg, U. und Thron, H.D.: die Sauerstoffanreicherung der Regnitz am Wasserkraftwerk Hausen mit drei unterschiedlichen Verfahren. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 22 (1978) 13 - 21
4. Hollweg, U.: Eintragsversuche mit Sauerstoffgas in Flüssen. Schriftenreihe des DBWK Nr. 49 (1980) 61 - 69
5. Imhoff, K.R., Grabbe, F. und Albrecht, D.: Erprobung verschiedener Verfahren zur künstlichen Gewässerbelüftung. Vom Wasser 35 (1969) 284 - 313
6. Imhoff, K.R.: Wasser für die Erholungslandschaft - Erfahrungen mit der Belüftung von Seen und Fließgewässern. Münchener Beiträge 26 (1975) 309
7. Imhoff, K.R.: Erfahrungen mit dem Einsatz von Belüftungsanlagen. Schriftenreihe des DVWK Nr. 49 (1980) 23 - 39
8. Klein, G. und Schumann, H.: Sauerstoffbilanzen im Teltowkanal. Im Druck

9. Knöpp, H.: Biogene Gewässerbelüftung und ihre Bedeutung. *Gas Wasser Abwasser* -1- (1968) 161 - 172
10. Niemitz, W.: Abwasserreinigung in Kanälen und Rohrleitungen? *Korrespondenz Abwasser* 17 (1979) 23 - 24
11. Schumann, H.: Planung einer geregelten Gewässerbelüftung in Berlin. *Forum Umwelt Hygiene* 2 (1976) 401 - 405
12. Die künstliche Belüftung von Oberflächengewässern. *Arbeitsblatt AW 161* des Kfk, ATV und DVGW, ZfGW Verlag GmbH Frankfurt 1971
13. Der Teltowkanal - Wassermenge, Wassergüte, Sanierungskonzeptionen. Besondere Mitteilungen zum Gewässerkundlichen Jahresbericht des Landes Berlin (1983)

Anschrift des Verfassers:  
Dipl.-Ing. Horst Schumann,  
Wiss. Ang.

Fachgebiet Meß- und Regeltechnik  
Inst.f.Wasser-, Boden- u.Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-100 Berlin 33

# Aerob-thermophile Klärschlammstabilisierung

R. Leschber, Z. Filip und A. Hellwig

## 1. Zusammenfassung

Es wird über die Ergebnisse von halbtechnischen Versuchen zur aerob-thermophilen Schlammstabilisierung berichtet. Als Verfahrenskenngrößen wurden dabei der Umsatzgrad, die Sauerstoffausnutzung, die Verweilzeit, die Wärmenutzung und die hygienisch-bakteriologische Beschaffenheit untersucht. Die Untersuchungen zeigten, daß eine ausreichende aerobe Stabilisierung im thermophilen Temperaturbereich schon ab Aufenthaltszeiten von 2 d möglich ist. Die bakteriologischen Untersuchungen ergaben, daß für eine sichere Hygienisierung eine Temperatur von 60 °C notwendig ist.

## 2. Allgemeines

In der Bundesrepublik Deutschland müssen jährlich etwa 50 Mio m<sup>3</sup> Klärschlamm mit einem Feststoffgehalt von 4% gefahrlos beseitigt werden. Dies erfolgt zu jeweils mehr als 40% durch Lagerung auf geordneten Deponien oder durch landwirtschaftliche Verwertung als den beiden hauptsächlichsten Beseitigungs- bzw. Verwertungsarten.

Der Mangel an geeigneten Deponien, erhöhtes Umweltschutzdenken und seuchenhygienische Bedenken haben unter anderem bei der Klärschlammbehandlung zu Verfahrensketten geführt, an deren Ende die Verringerung des Schlammvolumens steht bzw. bei der ein hygienisch einwandfreier Schlamm zur Verwendung als Dünger in der Landwirtschaft zur Verfügung steht.

Der wesentlichste Verfahrensschritt in dieser Kette ist die sog. Stabilisierung des Schlammes. Dies ist ein biochemischer Prozeß, bei dem unter aeroben oder anaeroben Bedingungen die biologisch abbaubare organische Substanz soweit vermindert wird, daß der Schlamm nicht mehr faulfähig ist.

Die anaerobe Stabilisierung, d.h. die Schlammm Faulung wird im allgemeinen bei größeren Kläranlagen eingesetzt, da das dabei entstehende Faulgas, das ein hochwertiger Energieträger ist, dort im Klärwerksbetrieb sinnvoll genutzt werden kann. Außerdem bedarf der biologische Prozeß der Faulung einer ständigen Kontrolle. Die durchschnittliche Verweilzeit bei Großanlagen beträgt 30 d.

Die aerobe Stabilisierung wird dagegen vorwiegend in kleineren Anlagen eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein einfaches, robustes Verfahren. Die Verweilzeit sollte nicht unter 20 d liegen.

In Tabelle 1 ist das jährliche Schlammaufkommen in Mio m<sup>3</sup>, aufgegliedert nach Anlagengrößen zusammengestellt. Bei einer groben Einteilung nach Anlagengrößen kann man davon ausgehen, daß die aerobe Stabilisierung bis zu 15000 EGW, die Faulung ab 15000 EGW sinnvoll eingesetzt werden kann, d.h. der Zahl nach auf etwa 75% aller deutschen Kläranlagen.

Tabelle 1: Jährliches Schlammaufkommen in der Bundesrepublik nach Anzahl der nach Anschlußwerten geordneten Kläranlagen

| Anschlußwerte<br>E + EGW in Tsd | Anzahl der KA | Schlammanfall<br>m <sup>3</sup> /J in Mio |
|---------------------------------|---------------|---|
| < 5                             | 2 700         | 2,0                                       |
| 5 - 15                          | 1 900         | 2,4                                       |
| 15 - 100                        | 1 300         | 7,2                                       |
| 100 - 200                       | 200           | 9,6                                       |
| > 200                           | 50            | 28,8                                      |
| Σ 100 000                       | Σ 6 150       | Σ 50,0                                    |

Beide Stabilisierungsverfahren werden in der Regel im mesophilen Temperaturbereich eingesetzt, obwohl seit langem bekannt ist, daß die bakteriellen Prozesse bei Temperaturen über  $40^{\circ}\text{C}$ , dem thermophilen Bereich, wesentlich schneller ablaufen, wie dies in Versuchsanlagen nachgewiesen werden konnte. Lediglich bei der aeroben Stabilisierung sind einige Anlagen in Deutschland in Betrieb, die bei z.T. stark schwankenden Temperaturen in einem Bereich zwischen 35 und  $50^{\circ}\text{C}$  arbeiten.

Diese Überlegungen waren die Veranlassung zur Durchführung eines zweiteiligen Versuchsvorhabens bei dem die Vorteile der thermophilen Stabilisierung untersucht werden sollten.

Im ersten Teil sollte dabei ein aerob-thermophiles Verfahren entwickelt und untersucht werden, das einfach in der Anwendung und robust in der Verfahrensführung sein und das eine einwandfreie landwirtschaftliche Verwertung des anfallenden Klärschlammes gewährleisten sollte.

Dieser Teil des Vorhabens ist abgeschlossen. Die Untersuchungsergebnisse werden hier vorgestellt.

### 3. Versuchsergebnisse

#### 3.1 Umsatzgrad $\alpha$ Sauerstoffausnutzung $\eta_{O_2}$

Verweilzeit  $t_v$ , Wärmenutzung  $\Delta q$

Die Versuche wurden auf dem Versuchsfeld in Marienfelde des Instituts mit einer Anlage im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Bild 1 zeigt eine Skizze der Pilotanlage. Sie bestand im wesentlichen aus je einem Stapelbehälter für den Rohschlamm und den stabilisierten Schlamm mit einem Fassungsvermögen von  $10 \text{ m}^3$ , dem Reaktor mit einem Gesamtvolumen von  $3,6 \text{ m}^3$  und einem Meßbehälter für den abgezogenen Schlamm. Der Schlamm wurde mit Exzentrifugenschneckenpumpen gefördert. Die Luftversorgung erfolgte mit einem Wasserringverdichter.

Der Rohschlamm wurden von dem benachbarten Klärwerk Marienfelde der Berliner Entwässerungswerke in einem Transportbehälter zur Pilotanlage gebracht und mit einer Exzentrifugenschneckenpumpe in den Behälter SB-1 gefüllt. Durch ständiges Umpumpen wurde dafür gesorgt, daß der Schlamm sich nicht in diesem Stapelbehälter entmischt. Mit einer zweiten Pumpe wurde der Rohschlamm dem Reaktor zugeführt. Er wurde dort belüftet und mit einem Rührwerk kräftig durchmischt. Die Abluft wurde über eine Rohrleitung abgeführt. Der behandelte Schlamm wurde in einen Meßbehälter SB-3 geleitet, um den Durchsatz zu bestimmen. Aus dem Meßbehälter wurde der Schlamm in den Stapelbehälter SB-4 gepumpt. Der Reaktor besaß einen Kühlmantel, damit bei Bedarf konstante Temperaturen eingehalten werden konnten.

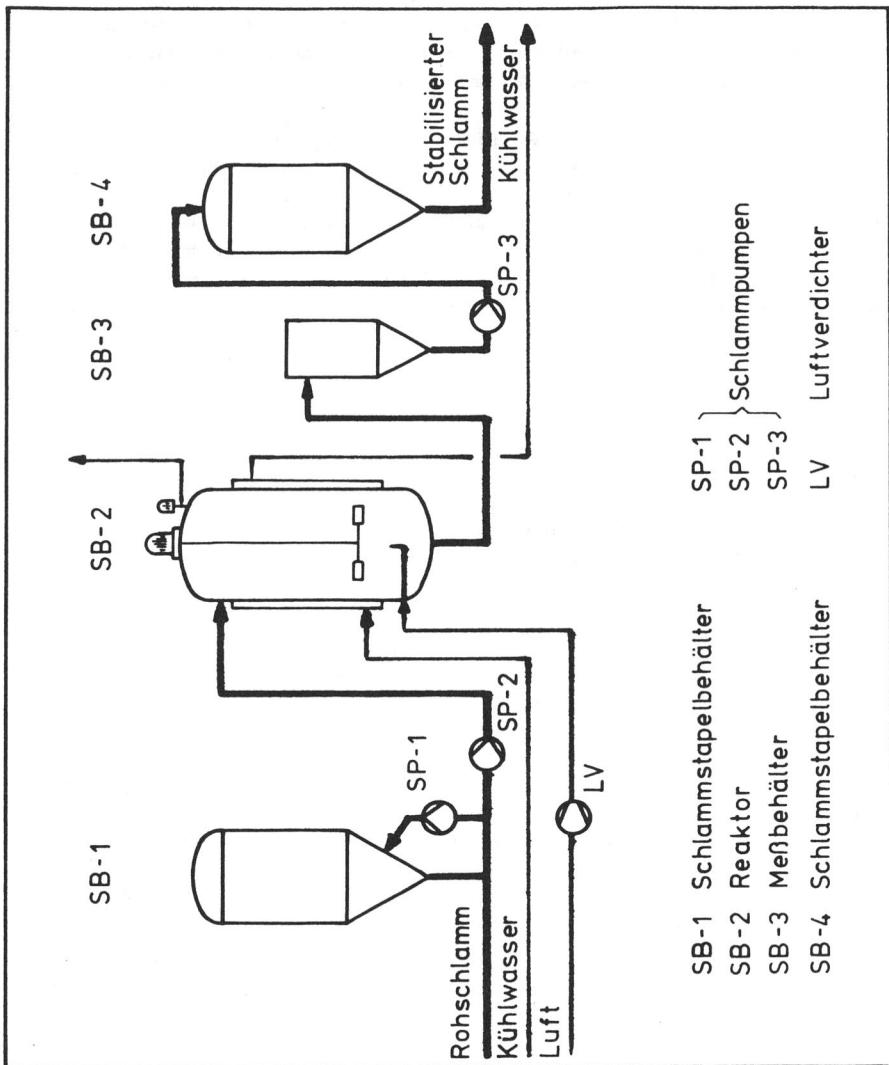


Bild 1: Schematische Darstellung der halbtechnischen Versuchsanlage

Bei den Versuchen wurde der Einfluß der mittleren Verweilzeit, des Luftdurchsatzes und des Energieeintrages auf den Stabilisierungsprozeß und der Einfluß der Temperaturen auf die Hygienisierung des Schlammes untersucht. Um Kurzschlußströmungen zwischen Zufluß und Abfluß zu verhindern und um die notwendige Behandlungszeit für eine gesicherte Hygienisierung zu bestimmen, wurde aus dem Reaktor in Intervallen von 2 bis 10 h Schlamm abgezogen, der Rohschlamm wurde danach zugeführt, wobei die ausgetauschte Menge 5% des Reaktorvolumens betrug.

In Bild 2 ist der Umsatzgrad der abbaubaren organischen Substanz als CSB, gemessen in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer Aufenthaltszeit von 3,5 bis 8 Tagen der Abbau der organischen Substanz relativ konstant war. Eine deutliche Abnahme des Umsatzgrades zeigte sich erst, wenn die Verweilzeit auf 2 Tage abnahm. Dies ist durch die Abnahme der aktiven Biomasse aufgrund des schnellen Austausches des Reaktorinhaltes bedingt. Dieser Vorgang wird auch als "Wash Out" bezeichnet. Die optimale Aufenthaltszeit sollte demnach bei 2 bis 4 d liegen, da eine größere Verweilzeit keinen wesentlich höheren Umsatz bringt. Bei Aufenthaltszeiten unter 2 d beginnt der "Wasch Out" und der Umsatzgrad nimmt soweit ab, daß eine ausreichende Stabilisierung nicht mehr gewährleistet ist. Andererseits sind nach dieser Zeit aus hygienischer Sicht bereits zufriedenstellende Bedingungen erreicht.

In Bild 3 und 4 ist der Einfluß der Rührintensität auf den Umsatzgrad  $\alpha$  bzw. auf die Sauerstoffausnutzung dargestellt. Als Maß für die Rührintensität wurde die Reynolds-Zahl gewählt, da in ihr die für den Energieeintrag wichtigen Größen Umdrehungsgeschwindigkeit und Rührerdurchmesser enthalten sind. Der Umsatzgrad  $\alpha$  und die Sauerstoffausnutzung waren in dem Bereich  $5 \cdot 10^4 < Re < 3 \cdot 10^5$  relativ konstant und lagen über 0,5.

Wurde dieser Bereich überschritten oder unterschritten, dann nahmen sowohl die Sauerstoffausnutzung als auch der Umsatzgrad ab.

Der Bereich von  $5 \cdot 10^4 < Re < 3 \cdot 10^5$ , in dem eine gute Stabilisierung und eine gute Sauerstoffausnutzung gewährleistet sind, ist für einen optimalen Betriebskosten den optimalen Bereich zu finden, wurde ein Wirkungsgrad  $\eta$  definiert, in dem der Energieeintrag, die Verweilzeit, das Reaktorvolumen die Substratkonzentration im Zulauf und der Umsatzgrad  $\alpha$  zusammengefaßt sind. Bild 5 zeigt die Abhängigkeit dieses Wirkungsgrades  $\eta$  von der Reynolds-Zahl Re. Nach den Meßpunkten ergibt sich ein Minimum bei  $Re = 8 \cdot 10^4$ , so daß der Bereich der Rührintensität, in der ein optimaler Betrieb möglich, auf  $5 \cdot 10^4 < Re < 1,5 \cdot 10^5$  eingegrenzt werden konnte.

Um eine mögliche Nutzung der Reaktionswärme zu Heizzwecken zu untersuchen, wurde eine Energiebilanz für den Reaktor durchgeführt, in der alle Wärmeströme berücksichtigt wurden, Bild 6. Die Energiebilanz wurde auf der Basis einer selbstgängigen Temperaturerhöhung von  $\Delta T = 45^\circ\text{C}$ , aufgestellt. Die Kurven wurden theoretisch ermittelt, wobei ein Umsatzgrad von  $\alpha = 0,5$  zu-

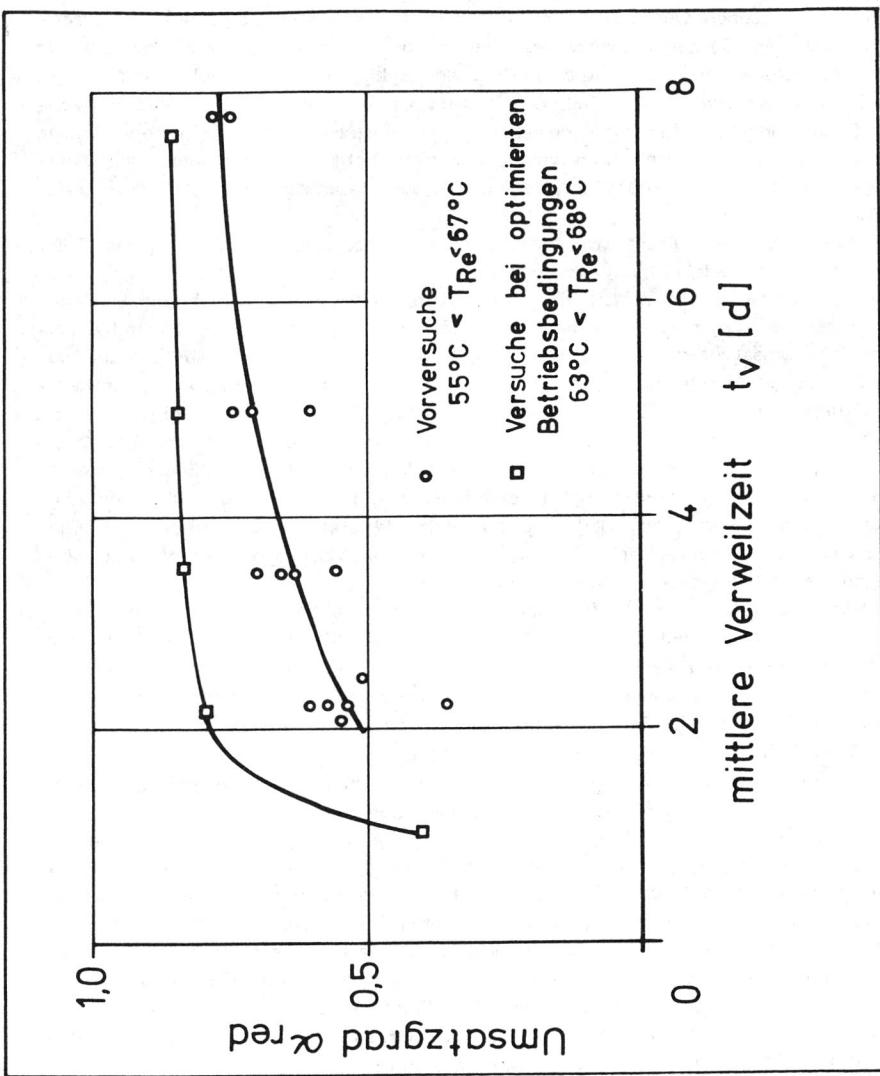


Bild 2: Umsatzgrad der abbaubaren organischen Stoffe in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit

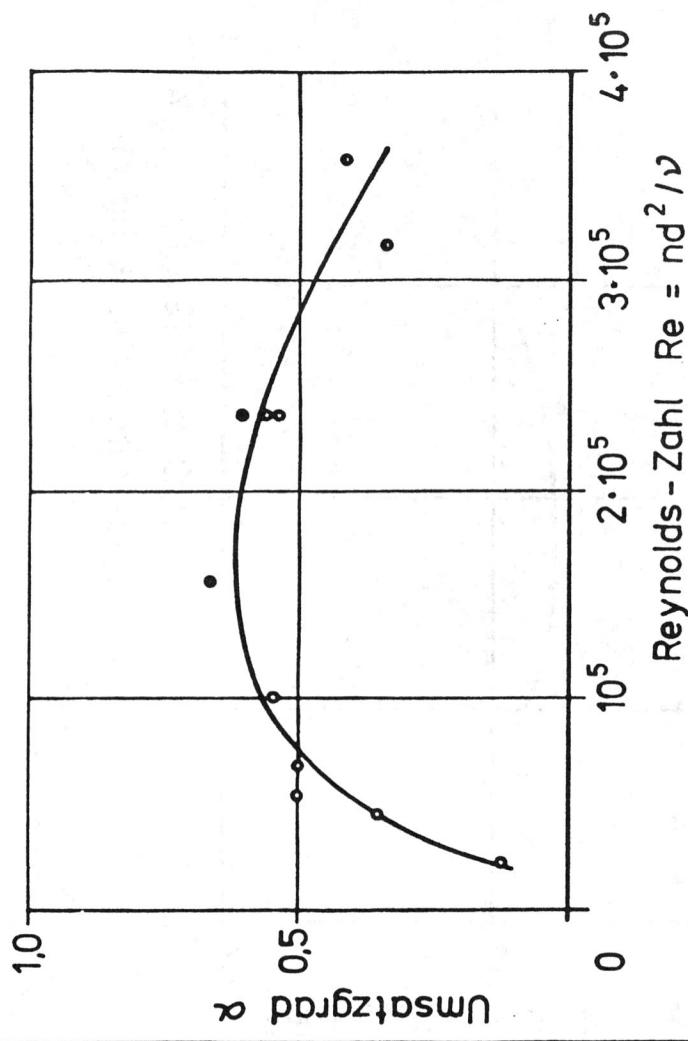


Bild 3: Einfluß der Führintensität im Reaktor auf den Umsatzgrad

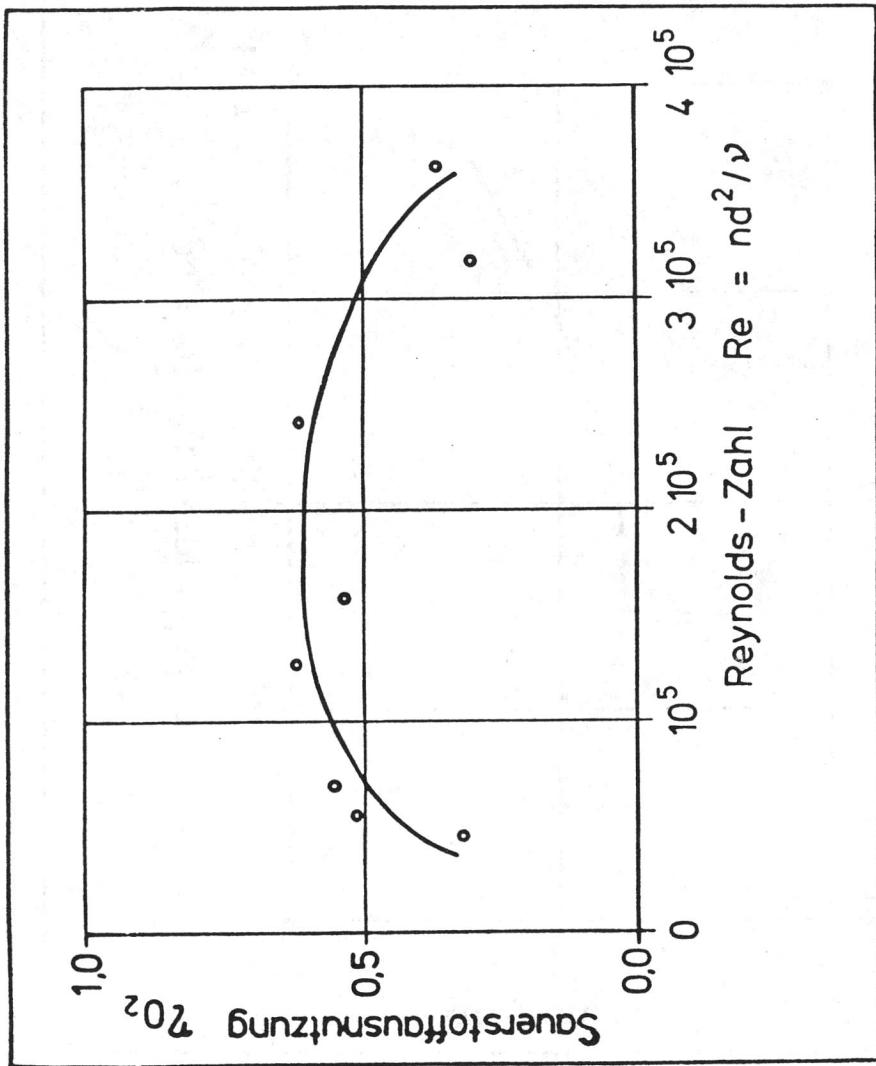


Bild 4: Einfluß der Rührintensität im Reaktor auf die Sauerstoffausnutzung

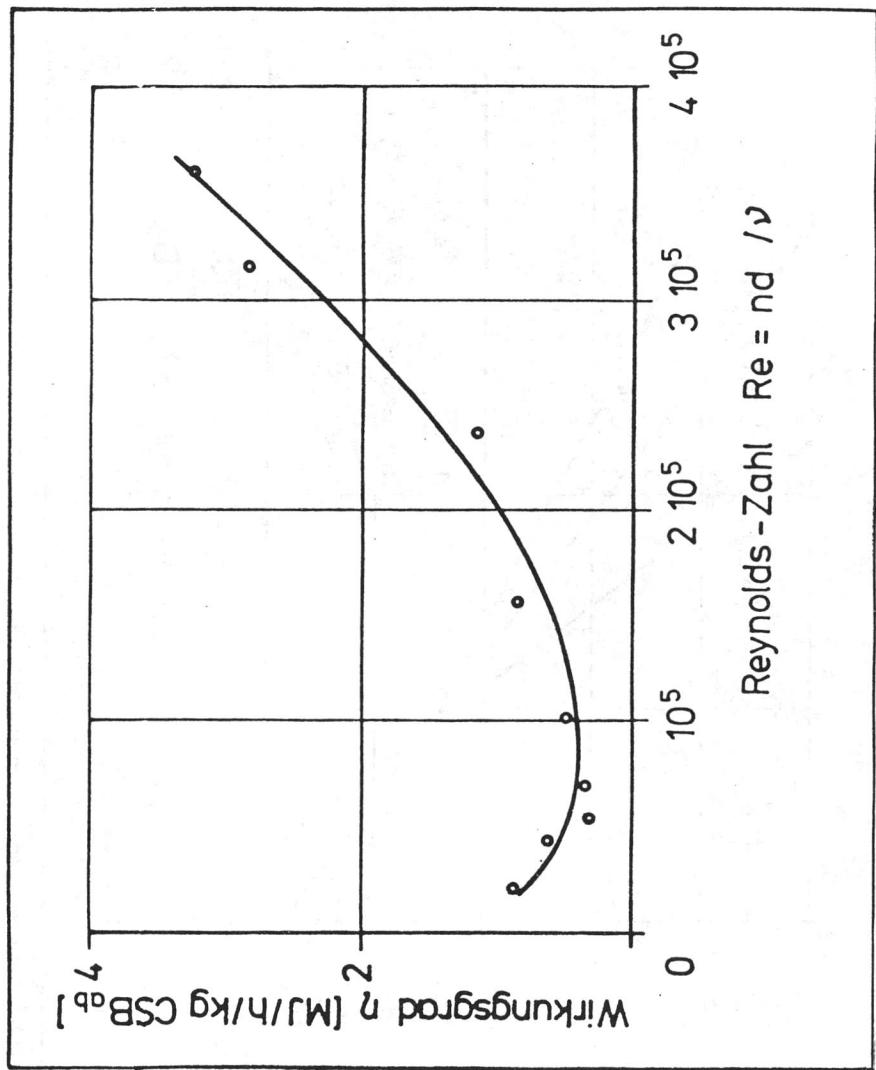


Bild 5: Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Rührintensität

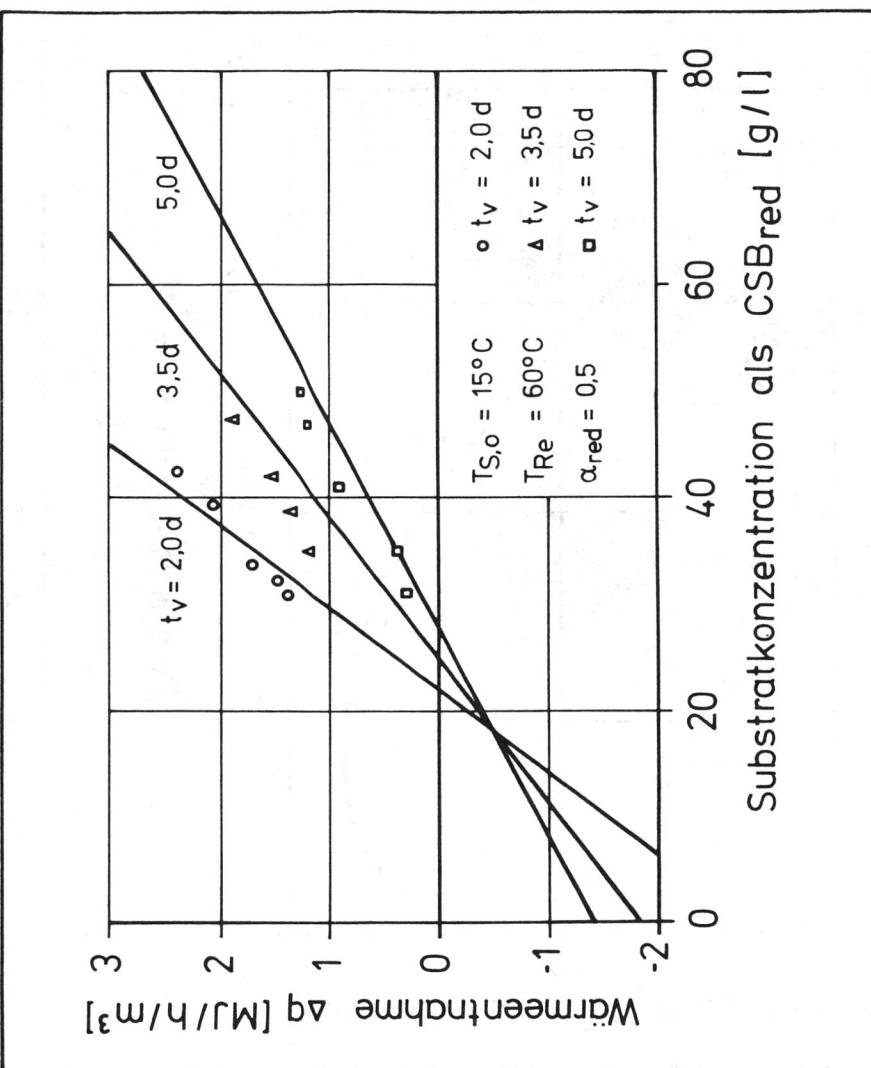


Bild 6: Theoretische und praktisch ermittelte Energiebilanzen bei unterschiedlichen Verweilzeiten

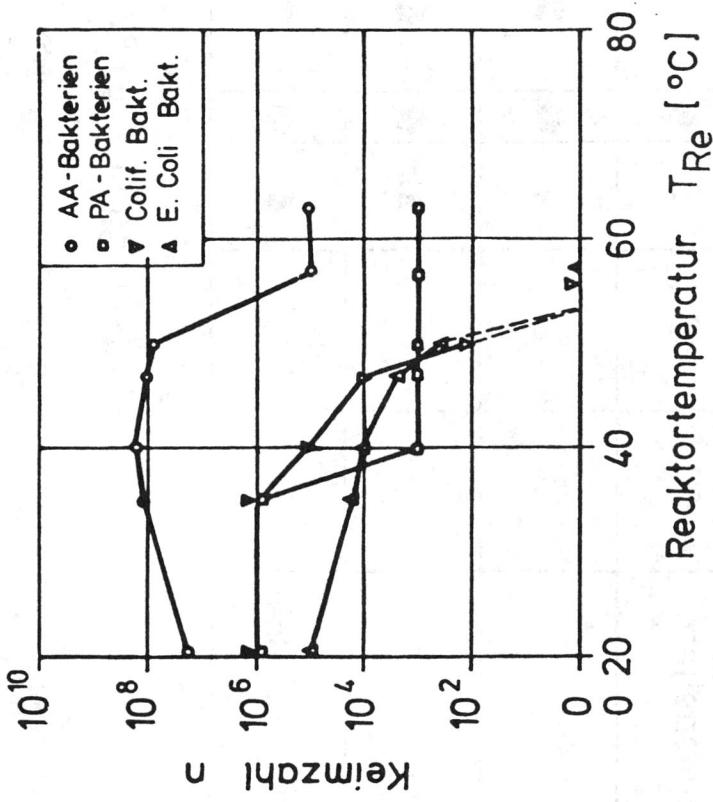


Bild 7: Keimzahlen des Reaktorschlamms in Abhängigkeit von der Temperatur

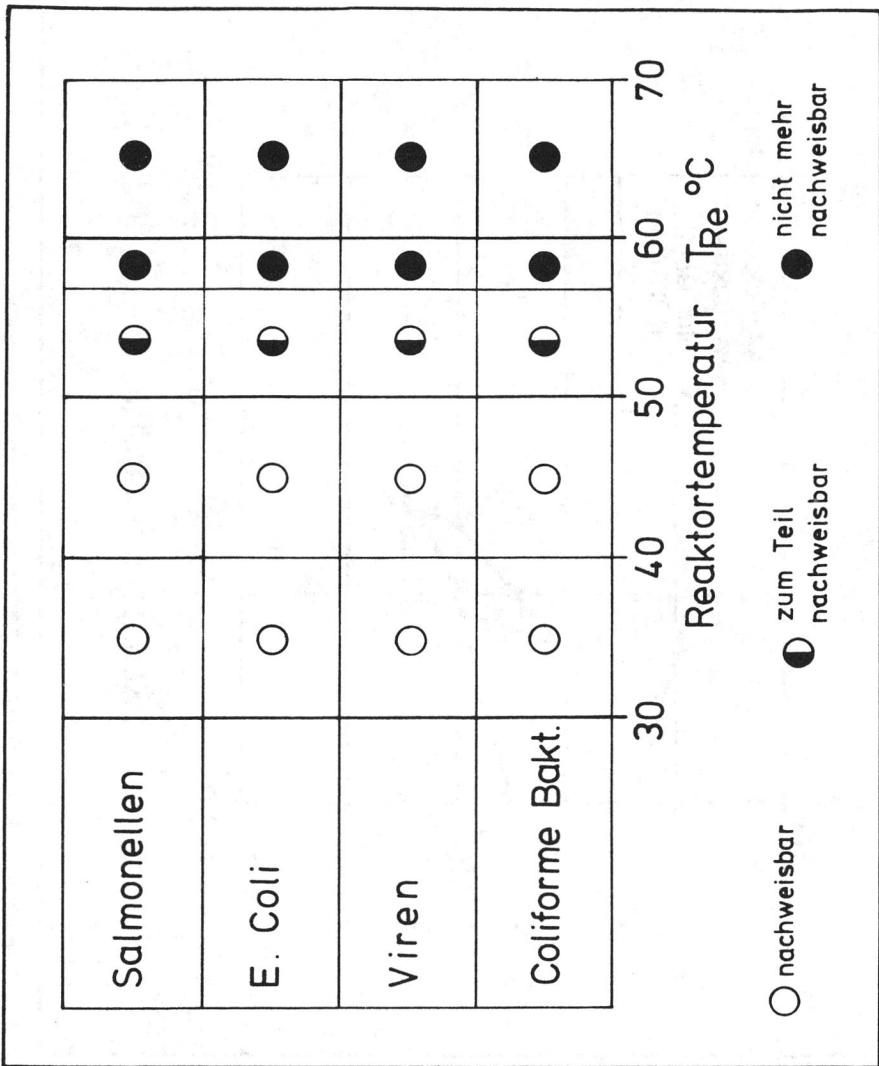


Bild 8: Kritische Temperaturen für die hygienisch-bakteriologischen Indikatoren der aerob-thermophilen Klärschlammstabilisierung

grundegelegt wurde. Als Parameter wurde die Verweilzeit von  $t_v = 2,0$  d /  $3,5$  d /  $5$  d gewählt. Für die gleiche Verweilzeit wurden die tatsächlichen Energiebilanzen auf Grund der Betriebsergebnisse ermittelt. Der Vergleich in Bild 6 zeigt, daß die theoretische Berechnung mit den Betriebsergebnissen gut übereinstimmte.

Bei Kenntnis der Aufenthaltszeit  $t_v$  und der Substratzulaufkonzentration kann man aus dem Diagramm die mögliche Wärmeentnahme ablesen. Bei einer Substratkonzentration von  $40$  g CSB/l und einer Verweilzeit von  $3,5$  d konnte dem Reaktor eine Wärmemenge von  $1,1$  MJ/hm<sup>3</sup> entnommen werden.

### 3.2 Bakteriologische Untersuchungen

Um den Einfluß der Temperatur auf den Hygienisierungsgrad zu bestimmen, wurde in einem Batchversuch die Keimzahl n in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Bild 7). Dabei wurden die Keimzahlen ermittelt für die allgemeinen aeroben Bakterien (AA), die proteolytisch aeroben Bakterien (PA), die coliformen und die E-Coli-Bakterien. Als Maß für die Hygienisierung sind dabei insbesondere die Keimzahlen der coliformen Bakterien und der E-Coli wichtig. Sie zeigten eine deutliche Abnahme bei  $\sim 45$  °C. Bei  $58$  °C waren sie nicht mehr nachweisbar.

Für die Hygienisierung bei quasi-kontinuierlichem Betrieb mit einer Mindestintervallzeit von  $3$  h wurden die Mindesttemperaturen, bei denen Salmonellen, E-Coli, Viren und coliforme Bakterien nicht mehr nachweisbar waren, bestimmt.

Bild 8 zeigt die kritischen Temperaturen. Eine ausreichende Hygienisierung erfolgt danach erst bei Temperaturen über  $58$  °C. Um diese zu gewährleisten, sollte die Reaktortemperatur jedoch mindestens  $60$  °C betragen.

## 4. Schlußbetrachtungen

Die technologischen und hygienischen Untersuchungsergebnisse zeigen, daß eine Stabilisierung von Klärschlamm nach dem hier vorgestellten aerob-thermophilen Verfahren erfolgreich durchgeführt werden kann. Bei Einhaltung einer Reaktortemperatur von  $60$  °C, die durch den Stabilisierungsprozeß ohne weiteres erreichbar ist, wird ein stabilisierter Klärschlamm erzeugt, dessen Verwertung aus hygienischer Sicht unbedenklich ist. Die Ergebnisse sind in die Konzeption einer Prototypanlage bei der Gemeinde Aidlingen/Württ. eingeflossen, die nunmehr bereits in Betrieb ist. Bei dieser Anlage ist auch die Wärmenutzung zu Heizzwecken verwirklicht worden.

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. Reimar Leschber,  
Dir. u. Prof.

Dr. Zdenek Filip, Dir.u.Prof.

Dipl.-Ing Axel Hellwig

Institut f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33

Institut f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes  
Außenstelle Langen  
Heinrich-Hertz-Str. 29, D-6070 Langen

Deutsche Babcock Anlagen AG  
Geschäftsbereich Umweltschutz  
Parkstr. 20, D-4150 Krefeld 11



# **Die Studie „Halogenorganische Verbindungen in Wässern“ der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – Aufgabe, Arbeitsdisposition und Vergleich mit der Phosphor-Studie**

**W. Niemitz**

## Einleitung

Aufgabe dieses Beitrags sollte ursprünglich sein, über den Stand der Studie "Halogenorganische Verbindungen in Wässern" der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker zu berichten. Da diese Studie jedoch erst Anfang 1983 endgültig in Angriff genommen werden konnte und insgesamt auf einen Bearbeitungszeitraum von 3 bis 3 1/4 Jahren veranschlagt worden war, wäre es zeifellos verfrüht, jetzt schon über konkrete Ergebnisse berichten zu wollen. Dieser Beitrag muß sich daher darauf beschränken, die Aufgabenstellung der Studie etwas detaillierter zu umreißen als es die bisherigen Verlautbarungen des Bundesministers des Innern (BMI) und der Gesellschaft Deutscher Chemiker erkennen lassen, die Arbeitsdisposition anhand der Gliederung soweit darzulegen, wie es in Anbetracht denkbarer Änderungen im Verlauf der Arbeiten an der Studie möglich zu sein scheint, einen Vergleich der Studie mit der ganz allgemein als Modellbeispiel für derartige Studien auf dem Gebiet des Gewässerschutzes dienenden Phosphor-Studie der Fachgruppe unter besonderer Berücksichtigung des Problems sogenannter Bilanzierungen vorzunehmen und schließlich in einer kurzen Schlußbetrachtung die Erfolgsaussichten der Studie, insbesondere in Hinblick auf die Ersatzstoffproblematik, zu diskutieren.

## Aufgabenstellung

Halogenorganische Verbindungen sind bekanntlich organische, also kohlenstoffhaltige Verbindungen, in deren Molekül ein oder auch mehrere Atome, meistens Wasserstoff, oder auch Atomgruppierungen durch Halogenatome, ganz überwiegend durch Chlor, ersetzt sind. Sie werden häufig auch als organische Halogenverbindungen, Halogenorganica oder - allerdings einschränkender und nicht

immer korrekt - als Halogenkohlenwasserstoffe bzw. noch einschränkender als Haloforme bezeichnet. Die hier benutzte Bezeichnung Halogenorganische Verbindungen, abgekürzt HOV (auch im Plural), wurde in Anlehnung an die bekannte Bezeichnung für Metallorganische Verbindungen gewählt.

Die Ausgangsstoffe für Verbindungen sind leicht verfügbar und können dank der großen Reaktionsfreudigkeit der Halogene leicht und auf sehr wirtschaftliche Weise zu einer nahezu unübersehbaren Vielzahl chemischer Verbindungen mit außerordentlich unterschiedlichen Eigenschaften umgesetzt werden. So ist es nicht verwunderlich, daß die HOV im Lauf der letzten Jahrzehnte eine sehr große Verbreitung gefunden haben. Sie werden weltweit in riesigen, bei bestimmten Verbindungen an die Millionen Jahrestonnen gehende Mengen produziert und u.a. als Desinfektionsmittel, Entfettungsmittel, Extraktionsmittel, Feuerlöschmittel, Kältemittel, Konservierungsmittel, Kunststoffe, Lösungsmittel (oft leider auch nur als Lösemittel bezeichnet), Medikamente, Pestizide, Reinigungsmittel, Stabilisatoren, Verdünnungsmittel und Weichmacher eingesetzt. Daneben entstehen sie bei allen Chlorierungsprozessen in der Industrie wie auch bei der Abwasserbehandlung und bei der Trinkwasseraufbereitung als unerwünschte Reaktionsprodukte und gelangen so in die Umwelt.

Da HOV, von wenigen Ausnahmen abgesehen, in der Natur nicht entstehen können, deutet ihre Anwesenheit in Umweltmedien wie Wasser, Boden, Luft und Nahrungsmitteln auf industrielle Einflüsse hin. Ihr biologischer Abbau im Wasser, z.B. in den Kläranlagen, läßt meistens sehr zu wünschen übrig. Ihre Elimination erfolgt dort zum einen, vor allen in den Belüftungsanlagen, durch Adsorption an festen Teilchen, d.h. Übergang in den Schlamm, oder zum anderen ganz überwiegend, eben auch in den Belüftungsanlagen, durch Ausgasen, d.h. Übergang in die Atmosphäre. Die meisten HOV, insbesondere die in sehr großen Mengen produzierten Stoffe Tri- und Tetrachlorethen, sind mehr oder weniger leicht flüchtig, und auch kompliziertere HOV wie z.B. DDT können, obwohl weniger flüchtig, durch sogenannte Kdestillation mit Wasserdampf in die Atmosphäre überreten. Dort werden zumindest die leichtflüchtigen HOV unter Einwirkung des Sonnenlichtes auf unterschiedlichen Reaktionswegen, mit unterschiedlicher Intensität und unter Bildung von z.T. bisher wenig erforschten Metaboliten abgebaut.

Der sichere Nachweis halogenorganischer Verbindungen in der Umwelt war bis vor wenigen Jahren sehr schwierig und insbesondere in den verhältnismäßig kleinen Mengen, wie sie im allgemeinen im Wasser auftreten, praktisch nicht möglich. Aufgrund dieser vermeintlichen Nichtnachweisbarkeit dieser Stoffe in der Umwelt glaubte man lange Zeit zu der Annahme berechtigt zu sein, daß der Photoabbau trotz ständig steigender Produktionsziffern in der Lage sein würde, eine bedenkliche Anreicherung dieser Stoffe in der Umwelt zu verhindern. Die Bedenken bestanden, weil etliche von ihnen gesundheitsgefährdende bzw. sogar cancerogene Eigenschaften haben, bei anderen ein noch nicht ausgeräumter Verdacht auf Gesundheitsgefährdung besteht und weil darüber hinaus Stof-

fe eindeutig industrieller Herkunft im Trinkwasser nach Möglichkeit nicht vorhanden sein sollten bzw. wenn überhaupt, dann allenfalls nur in derart geringen Konzentrationen, in denen ihre gesundheitliche Unbedenklichkeit einwandfrei erwiesen ist.

In den letzten Jahren sind jedoch die chemisch-physikalischen Bestimmungsmethoden derart verbessert worden und neue, besonders empfindliche entwickelt und zu allgemeiner Anwendungsreife gebracht worden, daß es heute ohne größere Schwierigkeiten möglich ist, auch Mengen von einem Mikrogramm und weniger im Liter Wasser sicher zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen. Als Folge dieses Fortschritts in der Analytik hat sich inzwischen herausgestellt, daß man diese Verbindungen fast überall in zunehmendem Maß und auch an solchen Stellen, an denen es man nie vermutet hätte, also sozusagen ubiquitär findet. Als Ursache für diese ubiquitäre Verbreitung scheint neben der Luft als entscheidendes Transportmedium insbesondere auch den Niederschlägen eine bedeutende Rolle zuzukommen. Mittlerweile existiert eine umfangreiche, nahezu nicht mehr übersehbare Fülle an Literatur über HOV in der Umwelt, insbesondere im Wasser. Das ubiquitäre Vorkommen und die Literaturflut haben indessen mehr zur Verwirrung als zur Klärung des Problems der HOV geführt, so daß der Wunsch nach einer technisch-wissenschaftlichen Studie als Entscheidungshilfe für das weitere Vorgehen zum Schutz der Umwelt und speziell des Wassers immer dringender wurde.

In dieser Studie soll zunächst anhand eingehender, mehr auf Literaturrecherchen beruhender Betrachtungen versucht werden, für eine begrenzte Zahl gezielt ausgewählter Modellverbindungen alle Umstände zu erfassen, die als Basis für eine entscheidende Verminderung der Emission zunächst dieser Modellstoffe in die Umwelt von Bedeutung sind. Diese reichen von betrieblichen und behördlichen (z.B. Überwachungs-) Maßnahmen bis hin zu Vorschlägen für gesetzliche Schritte, die dazu beitragen können, dieses Ziel, d.h. Einschränkung der HOV-Belastung unserer Umwelt und speziell des Wassers zu erreichen. Dabei darf die zwangsläufig gegebene Beschränkung auf die wenigen Modellstoffe selbstverständlich nicht den Blick für das Gesamtproblem verdecken, vielmehr wird es Aufgabe der Studie sein, in ihren wichtigen Schlußkapiteln aus der beispielhaften Modellbetrachtung Schlüsse zu ziehen, welche Möglichkeiten und Wege von Fall zu Fall auch für andere HOV und darüberhinaus vielleicht sogar für andere "Umweltchemikalien" bestehen, um sie unter Umweltgesichtspunkten "in den Griff zu bekommen". Insoweit dürfte die Studie auch einige Bedeutung für das Problem der sog. alten Stoffe nach dem Chemikaliengesetz haben, da ja die Modellstoffe sämtlich Substanzen sind, die zumindest in den bisherigen Anwendungsgebieten zu den alten Stoffen im Sinne des ChemG gehören. Bei diesen alten Stoffen geht es ja im Gegensatz zur Prüfung neuer Stoffe, bei der ganz überwiegend human- und ökotoxische Fragen im Vordergrund stehen, darum, alle relevanten Fragen zu berücksichtigen, also auch anwendungstechnische, volkswirtschaftliche und auch die schwierigeren Fragen der Ersatzstoffe für einzelne Stoffe oder auch nur für bestimmte Anwendungsgebiete.

## Arbeitsdisposition

Aufgrund der Aussagen einer Vorstudie, die von der Fachgruppe Wasserchemie im Auftrag des BMI als Grundlage für eine eventuelle Auftragerteilung für die Studie durch das Umweltbundesamt angefertigt worden war, soll die Studie in zwei recht unterschiedlichen "Teilvorhaben" bearbeitet werden, nämlich in einem mehr beschreibenden theoretischen und einem praxisbezogenen Untersuchungsteil.

Der beschreibende Teil befaßt sich mit den ausgewählten Modellsubstanzen, und zwar mit

- Dichlormethan (Methylenchlorid)
- Trichlormethan (Chloroform)
- 1,1,1-Trichlorethan
- Trichlorethen (Tri)
- Tetrachlorethen (Per)
- $\alpha$ -Dichlorbenzol
- m-Dichlorbenzol
- p-Dichlorbenzol

Von diesen Modellstoffen beansprucht Chloroform weniger von der Produktionsmenge her als deswegen besonderes Interesse, weil es bei der Desinfektion des Trinkwassers mittels Chlor oder auch bei oxidativen Abwasserbehandlung (z.B. oxidativen Cyanidentgiftung) mittels Chlor entstehen kann und gesundheitlich als äußerst suspekt gilt. Die anderen Modellverbindungen machen von der Produktionsmenge derjenigen HVO, die nicht an Ort und Stelle weiterverarbeitet werden (wie z.B. Vinylchlorid zu PVC), wohl den Hauptanteil der HOV aus, die über ihre Verwendung direkt oder indirekt in die Abwässer bzw. in die Umwelt gelangen können.

Die genannten Modellstoffe werden jeder für sich beschrieben (chemisches Verhalten, physikalisch-chemische Daten, Herstellungsverfahren, Produktionsmenge, Export, Import, Anwendungsspektrum, Verluste in die Umwelt, Recycling, Ersatzstoffe usw.). Sodann werden ihre analytischen Probleme behandelt, sowie ihre humantoxischen und ökotoxischen Wirkungen erörtert, ihr Vorkommen in der Umwelt (Abwasser einschließlich Schlamm und Abfall, Oberflächenwasser, Regenwasser, Grundwasser und Trinkwasser) aufgezeigt und schließlich ihr Verhalten in der Umwelt (Abbaubarkeit, Persistenz, Anreicherung und Transportmechanismen bis hin zu regionalen und überregionalen Kreisläufen) diskutiert.

Da jedoch nach allen bisherigen Erkenntnissen weit mehr als 50% bis hin zu etwa 90% der gesamten, als sogenanntes Totales Organisch - gebundenes Chlor (TOCl) erfaßten HOV in den verschiedenen Wässern bisher unbekannten bzw. noch nicht im einzelnen definierbaren Verbindungen stärker polarer Art zugeordnet werden müssen, soll im zweiten Teil der Studie auf experimentellen Weg

versucht werden, diese Diskrepanz zwischen Eintrag definierter Verbindungen und dem gefundenen Gesamtchlor aufzuklären, um wenigstens in begrenzten Einzugsgebieten oder Teilbereichen zu Bilanzen über Eintrag und Verbleib aller HOV zu kommen. Dabei werden auch die aus industriellen wie auch aus kommunalen Kläranlagen eingetragenen HOV-Frachten besonderes Interesse beanspruchen, da hier am ehesten Abhilfemaßnahmen auf der Wasserseite ansetzen könnten.

Im Rahmen dieses zweiten Teils der Studie, der am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe durchgeführt wird, soll weiterhin als ein wichtiges Ziel der Studie untersucht werden, welche analytischen Methoden für welche Zwecke zur Bestimmung des TOCl angewandt werden sollen, um je nach Fra gestellung und Aufgabe die zweckmäßigste Methode auswählen zu können. Als regionales Einzugsgebiet wurde aus naheliegenden Gründen die Rheinstrecke ober- und unterhalb von Karlsruhe gewählt, auf der neben dem Strom auch die Nebenflüsse und alle örtlichen Quellen von HOV, sowohl industrielle als auch kommunale Kläranlagen in erster Linie, unter vergleichbaren Gesichtspunkten und möglichst gleichzeitig untersucht werden sollen.

Selbstverständlich stehen beide Teile der Studie in einem engen Zusammenhang miteinander und sollen sich gegenseitig befriedigen, wobei es z.B. keineswegs ausgeschlossen wird, daß noch der eine oder andere neue Modellstoff in die Betrachtungen des ersten Teils einbezogen wird, wenn aus den experimentellen Untersuchungen hervorgehen sollte, daß er wesentliche Beiträge zum TOCl zu liefern scheint und damit seine getrennte Erfassung die Bilanzierung verbessern könnte. Da für derartige Bilanzierungen die bekannte Phosphor-Studie der Fachgruppe Wasserchemie als Modellfall gilt, soll im nächsten Abschnitt die Problematik von Bilanzierungen anhand eines Vergleichs zwischen der Phosphor-Studie und der HOV-Studie aufgezeigt werden.

#### Vergleich von Phosphor-Studie und HOV-Studie unter besonderer Berücksichtigung von Bilanzierungsproblemen

In den der Auftragerteilung an die Fachgruppe Wasserchemie vorangegangenen Gesprächen hatte der BMI stets großen Wert darauf gelegt, daß in der HOV-Studie unter allen Umständen versucht werden sollte, für die einzelnen Modellstoffe zumindest regional, besser aber für das Gesamtgebiet der Bundesrepublik Deutschland sogenannte Bilanzen aufzustellen. Das bedeutet, die jährliche Produktion einschl. ggf. Import und abzüglich Export, also den Verbrauch der einzelnen Modellstoffe zu vergleichen mit dem Verbleib. Dieser umfaßt Abbau, Umwandlung bzw. Weiterverarbeitung, Fixierung in sogenannten Senken (unterteilt nach Möglichkeit in reversible, d.h. unter bestimmten Umständen remobilisierbare Anteile und in solche Anteile, bei denen unter korrekten Bedingungen keine Remobilisierung zu befürchten ist wie z.B. in geordneten Deponien mit sorgfältiger Oberflächenentwässerung) und Abtransport aus dem je-

weils betrachteten Gebiet auf den verschiedenen Wegen. Zu diesen Wegen gehören im wesentlichen Luft- und Wasserweg, wobei dem Luftweg einerseits, wie bereits erwähnt, die größere Bedeutung zukommen wird, während seine Erfassung für regional begrenzte Gebiete selbstverständlich andererseits besondere Probleme aufwerfen wird. Diesem Wunsch nach solchen Bilanzierungen lag die durchaus berechtigte Vorstellung zugrunde, daß es mit Hilfe von Bilanzen möglich sein müßte, Schwerpunkte wirksamer Maßnahmen zur Verminderung von HOV-Emissionen besser zu erkennen und ihre Erfolgsaussichten leichter abschätzen zu können.

Als Modell für solche Bilanzen gilt, wie bereits erwähnt, die bekannte Phosphor-Studie der Fachgruppe Wasserchemie, in der mit großer Sorgfalt und durchaus auch mit Erfolg versucht wurde, entsprechend dem Untertitel dieser Studie "Wege und Verbleib" recht genaue Bilanzen aufzustellen, als Grundlage für eine Abschätzung der Erfolgsaussichten z.B. des Phosphatersatzes in Wasch- und Reinigungsmittel oder auch von verbesserten Düngemethoden mit geringerer bzw. langsamerer Freisetzung von Phosphat als bisher üblich. Eine kritische Betrachtung der grundlegenden Unterschiede im Verbrauch und Verhalten der Phosphate einerseits und der HOV andererseits und auch der jeweiligen Ansatzzpunkte für eventuelle Verbesserungsmaßnahmen läßt jedoch die überaus großen Schwierigkeiten erkennen, die mit dem Versuch verbunden sein werden, in der HOV-Studie auch nur überschlägige Bilanzen für die einzelnen Modellstoffe aufzustellen. Eine solche kritische Betrachtung führt zu folgenden Ergebnissen:

### 1. Einheitlichkeit des betrachteten Stoffes

Phosphate (der Phosphor selbst spielt bekanntlich unter Umweltaspekten praktisch keine Rolle) sind eine seit vielen Jahrzehnten bekannte einheitliche Stoffgruppe. Demgegenüber handelt es sich bei den HOV um eine Vielzahl von in sehr unterschiedlicher Mengen produzierten Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften und Anwendungsgebieten, die wenigstens z.T. noch relativ neu sind und erst in letzter Zeit in den Blickpunkt des Umweltinteresses gelangt sind und damit unter Umweltaspekten genauer beobachtet werden. Die vorgesehene Beschränkung auf einige ausgewählte Modellstoffe mildert diese Schwierigkeiten zwar, aber dennoch verbleibt ein ganz erheblicher Unterschied zwischen den Phosphaten und den HOV.

### 2. Stand der Analytik

Die Phosphat-Analytik ist, wenigstens in dem für die Phosphat-Studie notwendigen Konzentrationsbereich, relativ einfach und seit Jahrzehnten gut bekannt. Es liegt eine Fülle von zuverlässigen, repräsentativen und gut vergleichbaren Daten vor. Demgegenüber ist die HOV-Analytik in dem für diese Studie notwendigen sehr viel geringeren Konzentrationsbereich relativ neu, und ihre Entwicklung zu einem für Bilanzierungen brauchbaren Stand (d.h. vor allem die

allgemeine Anwendbarkeit bei den Überwachungsbehörden) wird erst während der Laufzeit der Studie soweit abgeschlossen sein, daß wenigstens für das Teilverhaben 2 noch Nutzen daraus gezogen werden kann. Gekennzeichnet ist diese Entwicklung durch die Abkehr vom sogenannten EOX (extrahierbares Chlor) und die in nächster Zeit zu erwartende allgemeine Anwendung des, in sehr vielen Fällen wesentlich höhere Gehalte an HOV erfassenden AOX (adsorbierbares Chlor). Die Daten aus früheren Jahren sind in der Regel als wenig zuverlässig und nicht repräsentativ genug anzusehen, und selbst das in den letzten Jahren erarbeitete umfangreiche Zahlenmaterial ist wegen besonderer, HOV-typischer Probleme (z.B. bei der Probenahme und Probenvorbereitung) nur mit Vorbehalten vergleichend und bewertend anzuwenden.

### 3. Erfäßbarkeit der Produktion bzw. der Quellen

Bei den Phosphaten gibt es nur wenige Produktions- und Verarbeitungsstätten. Produktion und Verbleib sind daher verhältnismäßig leicht erfäßbar und können in Beziehung zu den Phosphaten aus kommunalen Abwässern und aus dem Düngemittelbereich gesetzt werden, die zwar beide ausgesprochen diffuse Quellen sind, aber in ihrer Menge verhältnismäßig gut über anerkannte Erfahrungswerte abgeschätzt werden können. Demgegenüber gibt es bei den HOV mehrere und unter Einbeziehung von Zwischenproduktionen sehr viele Verarbeitungsstätten und eine Fülle von Anwendungsgebieten, deren mengenmäßige Erfassung mangels entsprechender Daten nur bedingt möglich sein wird.

### 4. Anwendungsbereiche

Hier gilt Ähnliches wie unter 3. Während nämlich Phosphate praktisch nur drei mengenmäßig ins Gewicht fallende Anwendungsgebiete bzw. Quellen haben, nämlich den Waschmittelbereich, den Bereich der Düngeranwendung und die Quelle aus menschlichen und tierischen Fäkalien, weisen die HOV eine Vielzahl von Anwendungsgebieten auf und dienen darüberhinaus in vielen Fällen und in z.T. sehr großen Mengen als Ausgangsstoffe für die weiterverarbeitende Industrie mit entsprechenden Schwierigkeiten in der Weiterverfolgung ihres Verbleibs. Zwar mildert auch hier die Beschränkung auf eine verhältnismäßig kleine Zahl von Modellstoffen die Schwierigkeiten, sie sind aber dennoch, verglichen mit denen der Phosphat-Studie, groß genug.

### 5. Bedeutung der Umweltmedien

Bei den Phosphaten ist das Wasser als Umweltmedium und auch als Transportmedium von überragender Bedeutung, während der Luftweg vergleichsweise von geringer Bedeutung ist. Bei der für die Bilanzierung notwendigen Betrachtung von Kreisläufen in der Natur kommt daher der Luft als Transport- und auch als Senkenmedium praktisch kaum Bedeutung zu. Demgegenüber ist bei den HOV die Luft für Bilanzbetrachtungen von überragender Bedeutung, und zwar insbesondere bei den ausgewählten, im allgemeinen leicht flüchtigen Modellstoffen.

Das bringt bei der Beurteilung von regionalen wie auch überregionalen Kreisläufen große Probleme mit sich, zumal es in diesem Bereich, wie bereits erwähnt, an zuverlässigen Daten mangelt.

#### 6. Abbau- und Persistenzprobleme

Phosphate sind persistente Stoffe, so daß die Verfolgung ihrer Wege und ihres Verbleibs nicht durch einen Abbau erschwert wird, sondern allenfalls durch Ein- bzw. Umbauvorgänge. Demgegenüber unterliegen die HOV recht unterschiedlichen Abbaumechanismen, vorwiegend zwar nur abiotischer, z.T. aber auch biochemischer Art, die auch innerhalb der ausgewählten Modellstoffe mit recht unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen und verschiedenen Einflüssen und Wechselwirkungen ausgesetzt sind, abgesehen von der großen Unsicherheit, die im Hinblick auf schwer bewertbare und bisher z.T. kaum erfaßte bzw. kaum erfaßbare Metabolite besteht.

#### 7. Toxizitätsfragen

Phosphat wirft keinerlei Toxizitätsprobleme im engeren Sinn, d.h. in Beziehung zur Umwelt auf, Ausgangspunkt der Studie war praktisch ausschließlich die Förderung des Algenwachstums mit seinen allerdings sehr erheblichen Nachteilen für vor allem stehende Gewässer und für die Trinkwasserversorgung. Demgegenüber wirft das Vorkommen von HOV in Wässern komplizierte, nicht zuletzt auch humantoxikologische Probleme auf, die bis zur Cancerogenität reichen. Eine besondere Problematik stellen die chronische Toxizität und die globalen Gefahren in der Stratosphäre (Stichwort Abbau der Ozonschicht) dar, über die bisher wenig wirklich Gesichertes bekannt ist. Demgegenüber ist Phosphor bekanntlich ein lebenswichtiger Stoff und die Algen sind im Kreislauf der Natur unentbehrlich.

#### 8. Weitere Umweltaspekte

Hier ist insbesondere das Problem der Anreicherung zu nennen, das bei den Phosphaten ohne Bedeutung ist, während es bei den HOV - insbesondere allerdings bei den weniger flüchtigen Verbindungen, die ja nicht so sehr im Vordergrund der Studie stehen - durchaus sehr wichtig sein kann, ohne daß die Erforschung dieser Problematik mit der zunehmenden Gefährdung der Umwelt über dieses Phänomen Schritt halten kann.

#### 9. Überwachungsproblematik

Phosphate gelangen, abgesehen vom Düngemittelbereich, in die Gewässer praktisch nur aus gut kontrollierbaren, wenn auch diffusen Quellen und aus wenigen Produktions- und Verarbeitungsstätten. Sie sind zudem leicht regulierbar durch bereits bestehende allgemeine Regelungen wie Waschmittelgesetz und Phosphathöchstmengenverordnung sowie in absehbarer Zeit wohl auch durch entsprechende Regelungen im Bereich der Düngeranwendung (Begrenzung und Umstellung der

Düngemethoden, bei denen ein langsameres Freisetzen der Phosphate in dem Maß, wie es von den Pflanzen benötigt wird, erfolgt). Demgegenüber läßt sich die HOV-Emission sehr viel schwieriger überwachen, insbesondere was einerseits die für diese Stoffe im Vordergrund stehende Emission über den Luftweg und andererseits die bei vielen Anwendungsbereichen übliche indirekte Einleitung der Abwässer in die kommunalen Kanalisationen betrifft.

#### Schlußbetrachtung

Nach den Ausführungen dieses Beitrages, insbesondere auch nach dem Vergleich der Studie "Phosphor - Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland" mit der Studie "Halogenorganische Verbindungen in Wässern", könnten die Erfolgsaussichten der letzteren vielleicht als so gering eingeschätzt werden, daß man sich fragen müßte, ob sich der nicht unerhebliche Aufwand für die Bearbeitung überhaupt lohnt. Eine derartige Einschätzung wäre jedoch mit Sicherheit verfehlt, denn wie anders als mit einer umfassenden, an ausgewählten Modellstoffen orientierten Bestandsaufnahme und einer kritischen Erörterung aller unserer Gesellschaft zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur Verminderung der HOV-Emission in die Umwelt, speziell in das Wasser, könnte man diesem Problem beikommen? Daß dabei der Ersatzstoffproblematik eine ganz besondere Bedeutung zukommen wird, ist sicher. Ebenso sicher ist es aber auch, daß darunter keineswegs nur der Ersatz eines Stoffes durch einen anderen, der möglicherweise andere, vielleicht sogar gravierendere Nachteile für die Umwelt mit sich bringt, verstanden werden kann, sondern daß auch andere Möglichkeiten denkbar sind, z.B. veränderte Produktions- und vor allem Anwendungstechniken mit geringerer HOV-Emission als die bisherigen Techniken. Inwieweit hier die Studie allerdings ganz konkrete Vorschläge machen kann, muß offen bleiben, denn selbstverständlich dürfte das primär Aufgabe der Industrie sein. Auf jeden Fall wird die Studie aber dafür Anregungen geben und Mechanismen vorschlagen können, um die Dinge auf dem als richtig erkannten Weg in Gang zu bringen.

Bleibt der Schluß noch nachzutragen, daß verantwortlicher Leiter für das skizzierte Vorhaben der derzeitige langjährige Vorsitzende der Fachgruppe Wasserchemie, Prof. Dr. Quentin, ist. Hauptbearbeiter sind Prof. Dr. Ballschmiter, Ulm, Dr. Haltrich, Ludwigshafen, und Dr. Kühn, Karlsruhe, zusammen mit einer ganzen Reihe weiterer Fachleute. Die Gesamtkoordination wurde dem Autor dieses Beitrages übertragen. Einschlägige Anfragen sind an einen der Ge nannten zu richten. Für Anregungen, Übersendung einschlägiger Materialien (deren Quellen selbstverständlich im Literaturverzeichnis aufgeführt werden), insbesondere solcher, die noch nicht veröffentlicht sind, und Diskussionen sind wir dankbar.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Walter Niemitz  
Ltd.Dir.u. Prof. i.R.

Tapiauer Allee 5  
1000 Berlin 19

## Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.

|           |  |          |
|-----------|--|----------|
| 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 ..... | 7,00 DM  |
| Nr. 3:    | Kisker: Die Überwachung der Grundstückskläranlagen .....   | 0,50 DM  |
| Nr. 4:    | Kolkwitz: Ökologie der Saproben .....  | 5,00 DM  |
| Nr. 5*:   | Beger: Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie   |          |
| Nr. 6*:   | Meinck/Stooff/Weldett/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 .....                           | 2,60 DM  |
| Nr. 9:    | Meinck/Thomaschk: Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm .....   | 4,40 DM  |
| Nr. 10:   | Beyreis/Heller/Bursche: Beiträge zur Außenlufthygiene .....  | 9,60 DM  |
| Nr. 11:   | Steinkohlenflugasche .....   | 15,00 DM |
| 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 .....                   | 8,60 DM  |

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| Nr. 15:  | Löbner: Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands  | 2,00 DM  |
| Nr. 16:  | Naumann/Heller: Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen ..... | 2,50 DM  |
| Nr. 17:  | Aurand/Delius/Schmier: Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren) .....                             | 4,00 DM  |
| Nr. 18*: | Naumann: 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene  |          |
| Nr. 19:  | Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene .....  | 17,60 DM |
| Nr. 20:  | Sattelmacher: Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser .....  | 4,80 DM  |
| Nr. 21:  | Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin  | 4,80 DM  |
| Nr. 22:  | Langer/Kettner: Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln .....  | 5,10 DM  |
| Nr. 23:  | Lahmann: Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika .....  | 5,60 DM  |
| Nr. 24*: | Mauch: Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen in mitteleuropäischen Gebieten   |          |
| Nr. 25:  | Lahmann/Morgenstern/Grupinski: Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen .....   | 6,80 DM  |
| Nr. 26:  | Kempf/Lüdemann/Pflaum: Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren .....  | 8,50 DM  |
| Nr. 27:  | Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene  | 10,80 DM |
| Nr. 28:  | Lahmann: Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr .....  | 13,40 DM |
| Nr. 29:  | Heller/Kettner: Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen .....   | 11,60 DM |

|          |   |       |    |
|----------|---|-------|----|
| Nr. 30:  | Meteorologie und Lufthygiene .....  | 19,80 | DM |
| Nr. 31*: | Die Desinfektion von Trinkwasser  |       |    |
| Nr. 32:  | Rattenbiologie und Rattenbekämpfung .....   | 29,40 | DM |
| Nr. 33:  | Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene.....  | 30,80 | DM |
| Nr. 34:  | Gewässer und Pestizide. 1. Fachgespräch .....   | 15,20 | DM |
| Nr. 35:  | Kettner: Geruchsbelästigende Stoffe .....   | 15,00 | DM |
| Nr. 36:  | Durchlässigkeit von Lockersedimenten – Methodik und Kritik .....  | 9,20  | DM |
| Nr. 37:  | Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 2. Fachgespräch .....  | 27,40 | DM |
| Nr. 38:  | Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst   | 34,60 | DM |
| Nr. 39:  | Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion – MIK-Werte und Schutzzonen 1972   | 4,60  | DM |
| Nr. 40:  | Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen .....   | 21,50 | DM |
| Nr. 41:  | Lufthygiene 1974 .....  | 26,00 | DM |
| Nr. 42:  | Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland .....  | 70,00 | DM |
| Nr. 43*: | Schwimmbadhygiene   |       |    |
| Nr. 44:  | Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz   | 18,00 | DM |
| Nr. 45:  | Siedlungshygiene und Stadtplanung .....   | 31,00 | DM |
| Nr. 46:  | Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 3. Fachgespräch .....  | 32,00 | DM |
| Nr. 47:  | Dulson: Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft .....   | 28,00 | DM |
| Nr. 48:  | Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate | 35,50 | DM |
|          | Mitglieder:   | 17,75 | DM |
| Nr. 49:  | Lahmann/Prescher: Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen .....  | 33,50 | DM |
|          | Mitglieder:   | 16,75 | DM |

|         |  |          |
|---------|--|----------|
| Nr. 50: | Oetting: Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergmaterialien und einer Hochofenschlacke ..... | 43,20 DM |
|         | Mitglieder:  | 21,60 DM |
| Nr. 51: | Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV<br>4. Fachgespräch .....                                 | 28,50 DM |
|         | Mitglieder:  | 14,25 DM |
| Nr. 52: | Aktuelle Fragen der Umwelthygiene .....  | 65,00 DM |
|         | Mitglieder:  | 32,50 DM |
| Nr. 53: | Luftqualität in Innenräumen .....  | 69,50 DM |
| Nr. 54: | Limnologische Beurteilungsgrundlagen der Wassergüte (Kolkwitz-Symposium) .....                     | 12,50 DM |
| Nr. 55: | Atri: Schwermetalle und Wasserpflanzen .....   | 29,00 DM |
| Nr. 56: | Zellstoffabwasser und Umwelt .....   | 58,00 DM |
| Nr. 57: | Gewässerschutz – Abwassergrenzwerte, Bioteste, Maßnahmen .....                                     | 36,00 DM |

Die genannten Veröffentlichungen können beim Gustav Fischer Verlag, Postfach 72 01 43, 7000 Stuttgart 70, bestellt werden.

Mit \* gekennzeichnete Nummern sind vergriffen, können jedoch als Fotokopien vom Verein für Wasser-, Boden und Lufthygiene E.V., Corrensplatz 1, 1000 Berlin 33, geliefert werden.

Vereinsmitglieder können die Veröffentlichungen beim Verein zu Vorzugspreisen erwerben.

Der gemeinnützige Verein fördert insbesondere die wissenschaftlichen Arbeiten des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes.

Wer an Informationen über den Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. interessiert ist oder Mitglied dieses Verein werden möchte, wende sich bitte an den Geschäftsführer, Herrn Dipl.-Ing. H. Schönberg, Telefon (0 30) 8 66 23 42 (Anschrift: Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V., Postfach, D-1000 Berlin 33).

# Gustav Fischer Information

Schoenen/Schöler

## **Trinkwasser und Werkstoffe**

Praxisbeobachtungen und Untersuchungsverfahren

DM 98,-

Straškraba/Gnauck

## **Aquatische Ökosysteme**

Modellierung und Simulation

DM 58,-

Meinck/Stooff/Kohlschütter

## **Industrie-Abwässer**

DM 138,-

Uhlmann

## **Hydrobiologie**

Ein Grundriß für Ingenieure und Naturwissenschaftler

DM 48,-

Barthelmes

## **Hydrobiologische Grundlagen der Binnenfischerei**

DM 39,-

Schwoerbel

## **Methoden der Hydrobiologie – Süßwasserbiologie**

DM 19,80 (UTB 979)

Ernst/Joosse-van Damme

## **Umweltbelastung durch Mineralstoffe**

Biologische Effekte

DM 36,-

Kreeb

## **Ökologie und menschliche Umwelt**

Geschichte – Bedeutung – Zukunftsaspekte

DM 19,80 (UTB 808)

Preisänderungen vorbehalten.

Ausführliches Informationsmaterial über weitere Publikationen aus  
unserem Haus senden wir Ihnen auf Anforderung gern zu.



**Gustav Fischer Verlag**  
Postfach 720143 · D-7000 Stuttgart 70

**Gustav Fischer Verlag · Stuttgart 1983**  
**ISSN 0340-4900**