

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

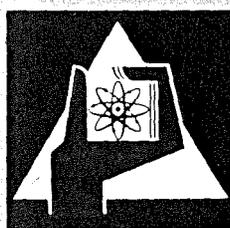
Oktober 1972

KFK 1690 UF

Institut für Radiochemie
Institut für Heiße Chemie
und Abteilung Dekontaminationsbetriebe

WASSER- UND ABWASSERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN 1971

H. Güsten, W. Kluger, W. Kölle,
H. Rohde, H. Ruf, K. Scheffler,
K.-H. Schweer, H. Sontheimer, L. Stieglitz



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

September 1972

KFK 1690 UF

Institut für Radiochemie
Institut für Heiße Chemie
Abteilung Dekontaminationsbetriebe

WASSER- UND ABWASSERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN 1971

mit Beiträgen von

H. Güsten, IRCH
W. Kluger, ADB
W. Kölle, IRCH
H. Rohde, IRCH

H. Ruf, IRCH
K. Scheffler, ADB
K.-H. Schweer, IRCH
H. Sontheimer⁺
L. Stieglitz, IHCH

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

⁺) Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe

Zusammenfassung

Dieses Heft umfaßt Arbeiten über Gewässerverunreinigungen, pauschale und selektive Untersuchungsmethoden sowie Analysenergebnisse über organische Verunreinigungen des Rheins und von Rheinwasserwerkskohlefiltern. Eine Untersuchung über die Anreicherung von chlorierten Kohlewasserstoffen in Fischen des Rheins sowie aktivierungsanalytische Bestimmungen von Quecksilbergehalten biologischer Proben von Oberflächenwässern; ein Beitrag betrifft die chemische Regenerierung von Kohlefiltern.

Abstract

This report includes investigations of different environmental subjects, general remarks about pollution of waters, analytical methods for over all and selective determinations and results of organic pollution of the Rhine and carbonfilters of Rhine-waterworks. One investigation about the cumulation of chlorinated hydrocarbons in Rhinefishes and another of mercury contents in fluvial biological samples. The last contribution deals with the chemical regeneration of carbonfilters.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Gewässerverunreinigung und Trinkwasserversorgung	1
H. Sontheimer, Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe	
Anwendung pauschaler Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der organischen Gewässerverschmutzung	11
W. Kölle, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe	
Identifizierung biologisch schwer abbaubarer organischer Verbindungen im Rhein	17
H. Güsten, K.-H. Schweer, Institut für Radiochemie L. Stieglitz, Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe	
Identifizierung von Schadstoffen im Rheinwasser	33
W. Kölle, Institut für Radiochemie L. Stieglitz, Institut für Heiße Chemie Kernforschungszentrum Karlsruhe	
Schadstoffanreicherung in Fischen	36
W. Kölle, Institut für Radiochemie L. Stieglitz, Institut für Heiße Chemie Kernforschungszentrum Karlsruhe	
Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmungen von Quecksilber- gehalten in einigen wasserbiologischen und potamologischen Proben	43
H. Ruf, H. Rohde, Institut für Radiochemie Kernforschungszentrum Karlsruhe	
Untersuchungen über das Sorptionsverhalten von Dimethylformamid an Aktivkohle	58
W. Kluger, K. Scheffler, Abteilung Dekontaminationsbetriebe Kernforschungszentrum Karlsruhe	

GEWÄSSERVERUNREINIGUNG UND TRINKWASSERVERSORGUNG

von H. Sontheimer

ALLGEMEINES ZUR ERFASSUNG DER GEWÄSSERVERSCHMUTZUNG

Im Umweltprogramm der Bundesregierung ist als ein anzustrebendes Ziel der erforderlichen Reinhaltemaßnahmen angegeben, daß alle stärker verschmutzten Gewässer in absehbarer Zeit soweit gereinigt werden sollen, daß sie mindestens der Gewässergüteklasse 2 entsprechen sollen. Bei dieser Art der Beurteilung werden in erster Linie biologische Parameter verwendet. Als Vorteile eines solchen Verfahrens werden die schnelle Ermittlung dieser Gewässergüte und die Unabhängigkeit dieses Wertes von den möglichen Zufälligkeiten angegeben, die der chemischen Analyse einzelner Wasserproben mit stärkeren Schwankungen der Wasserzusammensetzung anhaften.

Für viele Nutzungen des Wassers, insbesondere für die Trinkwassergewinnung, sind jedoch eingehende Informationen über die Konzentration zahlreicher Wasserinhaltsstoffe erforderlich. Das hängt unter anderem damit zusammen, daß die von der WHO empfohlenen Standardwerte für die Trinkwasserzusammensetzung sehr detaillierte Angaben über die noch zulässigen Grenzwerte darstellen. Auch die Vorgänge bei der Aufbereitung und die hier erforderlichen verfahrenstechnischen Maßnahmen setzen eingehende Kenntnisse voraus über die Konzentration möglichst vieler Wasserinhaltsstoffe und über die zu erwartenden Veränderungen dieser Werte.

Der Forderung nach eingehenden Informationen über Art und Menge der Wasserinhaltsstoffe kann man bei den anorganischen Substanzen noch relativ leicht entsprechen. Hier ist die Zahl der gelösten Stoffe begrenzt, und man kennt zahlreiche genaue analytische Verfahren zur Ermittlung auch von Spurenstoffen. Man muß indessen bei der Probenahme beachten, daß die Konzentrationen stark schwan-

ken können und daher entweder eine ausreichende Anzahl von einzelnen Proben untersuchen oder aber bereits bei der Entnahme des Wassers geeignete Vorkehrungen treffen, um sinnvolle, statistisch gesicherte Mittelwerte zu erhalten.

Wesentlich größeren Schwierigkeiten begegnet man bei der Erfassung der organischen Substanzen. Hier kommt erschwerend hinzu, daß die Zahl der Einzelsubstanzen möglicherweise sehr groß ist und daß sich außerdem viele Stoffe im Fluß durch biologische Vorgänge verändern. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge kann andererseits aber auch dazu verwendet werden, einen tieferen Einblick in die für die Gewässerreinigung wichtigen Vorgänge bei der Selbstreinigung zu gewinnen.

METHODEN ZUR ERFASSUNG ORGANISCHER WASSERINHALTSSTOFFE

Bei der Untersuchung der in einem Gewässer vorkommenden gelösten organischen Substanzen gibt es prinzipiell zwei verschiedene Arten des Vorgehens. Einmal kann man versuchen, Art und Menge von definierten Einzelsubstanzen zu ermitteln. Dazu benutzt man heute eine Reihe von Anreicherungs- und von Analysenverfahren. Die Vielzahl der möglichen Wasserinhaltsstoffe verbietet es aber, diese analytischen Methoden für die Ermittlung aller vorkommenden Substanzen zu verwenden. Man geht daher häufig zu einer Gruppenbestimmung über, bei der alle Stoffe, die eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben, summarisch erfaßt werden.

Ganz anders dagegen verfährt man, wenn man primär die Gesamtmenge aller gelösten organischen Substanzen dadurch erfaßt, daß man die Gesamtkonzentration an gelösten organischem Kohlenstoff (DOC = dissolved organic carbon) bestimmt oder die Menge an Sauerstoff, die erforderlich ist, um alle organischen Stoffe bis zu CO_2 und H_2O zu oxidieren (COD - Chemical oxygen demand). Derartige summarische Bestimmungen können ergänzt werden durch eine besondere Charakterisierung der organischen Stoffe, beispielsweise hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit oder ihrer Entfernbarkeit bei der Aufbereitung durch oxidative und adsorptive Verfahren. In den Bereich dieser Methoden gehört auch die Ermittlung der Molekulargewichtsverteilung und die Radiocarbonatierung.

Einen Überblick über die wichtigsten Methoden bei der Analyse organischer Stoffe in Wässern gibt die Tabelle 1.

Tabelle 1: Analysenmethoden bei der Bestimmung organischer Stoffe in Wässern

<u>Einzelsubstanzzanalyse</u>	<u>Summarische Parameter</u>
Gaschromatographie	DOC (org. Kohlenstoff)
Massenspektrometrie	COD (chem. O ₂ -Bedarf)
Dünnschichtchromatographie	BSB (biochem. O ₂ -Bedarf)
Spez. chem. Reaktionen	Organischer Stickstoff
<u>Gruppenbestimmungen</u>	<u>Charakterisierungsmethoden</u>
Org. Chlor	UV-Extinktion
Aromatische Amine	Molekulargewichtsverteilung
Waschaktive Substanzen	Oxidationsverhalten
Polycyclische Aromaten	Adsorptionsverhalten
Ligninderivate	Bio-assay-Methoden
Huminstoffe	

Ohne Zweifel haben alle in dieser Tabelle aufgeführten Analysemethoden ihre Berechtigung zur Klärung bestimmter Sachverhalte und zur Bearbeitung bestimmter Problemstellungen. Will man jedoch einen möglichst umfassenden Überblick über die modernen Probleme der Gewässerverunreinigung erhalten, so ist es in der Regel erforderlich, verschiedene Methoden gleichzeitig anzuwenden, und zwar im Rahmen einer größeren Arbeitsgruppe. Ein derartiges Vorgehen liegt den in diesem Bericht zusammengefaßten Arbeiten zugrunde.

Die Arbeitsgruppe im Kernforschungszentrum beschäftigte sich vermöge der hier gegebenen besonderen Untersuchungsmöglichkeiten vor allem mit den Analysemethoden, die auf der linken Seite der Tabelle 1 dargestellt sind. In Ergänzung zu den hier vorgelegten Berichten sollen im Folgenden die Untersuchungen näher beschrieben werden, die vom Bereich Wasserchemie des Engler-Bunte-Institutes der Universität Karlsruhe unter Verwendung summarischer Parameter ausgeführt wurden.

Diese Arbeiten wurden durchgeführt im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke (ARW) und der Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke am Bodensee und Rhein (AWBR). Alle ermittelten einzelnen Zahlenwerte können den Jahresberichten dieser beiden Arbeitsgemeinschaften entnommen werden. Im Folgenden werden nur einige der bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt, wobei sich die Ausführungen auf die Untersuchungen am Rhein in den beiden Jahren 1970 und 1971 beschränken.

ERGEBNISSE DER ANWENDUNG SUMMARISCHER UNTERSUCHUNGSMETHODEN AM RHEIN

Die hier zu diskutierenden Ergebnisse beziehen sich auf die Untersuchung von Sammelproben über einen Monat, die durch eine tägliche Probenahme erhalten wurden. Typische Resultate für vier verschiedene Stellen am Rhein zeigt die Abb. 1, in der neben der jeweiligen Wasserführung auch die ermittelten Konzentrationen für die verwendeten summarischen Parameter aufgetragen sind. Man kann aus den Werten dieser Abb. die Zunahme der Verschmutzung mit der Fließstrecke erkennen und auch die mit der niedrigen Wasserführung in der zweiten Hälfte des Jahres 1971 verbundene Erhöhung der Konzentration an gesamter organischer Substanz.

Errechnet man jedoch aus den in der Abb. wiedergegebenen, sowie zahlreichen anderen Daten die Mittelwerte für die beiden Jahre 1970 und 1971, sowohl hinsichtlich der Konzentration, als auch der Fracht an organischem Kohlenstoff, so ergibt sich, wie man aus der Abb. 2 erkennen kann, überraschenderweise, daß die niedrigere Wasserführung zwar zu der erwarteten Erhöhung der Konzentration geführt hat, daß aber die Fracht 1971 merklich geringer war als 1970. Dieser Sachverhalt ist nun aber sicherlich nicht auf eine Verbesserung der Abwasserreinigung zurückzuführen, sondern darauf, daß sich die mit schwächerer Wasserführung ergebende Verringerung der Fließgeschwindigkeit zu einer Verlängerung der Zeit für die Selbstreinigung führte und damit zu einer stärkeren Eliminierung der biologisch abbaubaren Substanzen.

Da jedoch die Menge an schwer und langsam abbaubaren Stoffen vermutlich weitgehend unabhängig von der Wasserführung ist, muß sich die verminderte Fließgeschwindigkeit so auswirken, daß der Anteil an abbaubaren

Stoffen an der Gesamtmenge kleiner und derjenige an schwer abbaubaren Stoffen dementsprechend größer wird. Dieser Sachverhalt läßt sich auch aus den für die einzelnen Probenahmestellen ermittelten summarischen Parameter und ihrer relativen Veränderung ablesen. Entsprechende Vergleichszahlen der in der mittleren Wasserführung stark unterschiedlichen Jahre 1970 und 1971 zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2: Vergleich der geometrischen Mittelwerte der Jahre 1970 und 1971

O r t	Jahr	DOC	%	COD	%	UV	%	Q	%
Schaffhausen	1970	1,86	100	4,35	100	0,050	100	431	100
	1971	1,78	96	5,72	132	0,054	108	241	56
Basel	1970	2,99	100	8,51	100	0,096	100	1273	100
	1971	3,41	114	11,70	149	0,122	127	684	54
Leipheim	1970	2,79	100	7,65	100	0,096	100	175	100
	1971	3,18	114	11,09	145	0,116	121	82	47
Düsseldorf	1970	5,78	100	16,36	100	0,245	100	2824	100
	1971	7,47	129	29,05	178	0,374	153	1325	47

Während in Schaffhausen, wo die Zusammensetzung des Rheinwassers noch weitgehend der des Bodenseewassers entspricht, praktisch nur beim chemischen Sauerstoffbedarf ein Anstieg der Werte im Jahre 1971 zu beobachten war, sind die Unterschiede in Basel und an der Donau bei Leipheim schon wesentlich deutlicher. Die größten Veränderungen konnte man am Niederrhein feststellen, wo die COD-Werte im Mittel um 78 % anstiegen, während die Konzentration an organischem Kohlenstoff nur um 29 % zunahm. Es ist demnach mit der Verringerung der Wasser-

führung auf etwa die Hälfte nicht nur ein Anstieg der Gesamtkonzentration eingetreten, sondern auch eine Veränderung in der mittleren Zusammensetzung der organischen Substanzen, die sich bis in das Trinkwasser hinein fortsetzt. Das beweisen die in der Abb. 3 zusammengefaßten Ergebnisse der Wasseraufbereitung am Niederrhein.

Man kann aus dieser Darstellung erkennen, daß die verwendeten Aufbereitungsverfahren einschließlich der für eine zusätzliche biologische Reinigung und die Feststoffentfernung eingesetzten Uferfiltration dazu führen, daß die Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff und die UV-Extinktion im fertigen Trinkwasser praktisch konstant bleiben. Dagegen ist ein merklicher Anstieg des chemischen Sauerstoffbedarfs festzustellen, der anzeigt, daß die Konzentration an schwer abbaubaren Stoffen auch im aufbereiteten Wasser zugenommen hat. Bei der Deutung der Werte aus Abb. 3 ist im übrigen zu beachten, daß das Uferfiltrat auch merkliche Mengen an echtem Grundwasser enthält.

FOLGERUNGEN AUS DEN BISHER VORLIEGENDEN ERGEBNISSEN

Man kann aus den hier nur anhand typischer Daten erörterten Zusammenhängen folgern, daß die Ermittlung summarischer Parameter recht gut geeignet ist, Veränderungen in Art und Menge der gelösten organischen Stoffe anzuzeigen. Weitergehende Aussagen erfordern jedoch die Untersuchung von Einzelsubstanzen oder die Verwendung geeigneter Gruppenbestimmungen. Hierbei liegt dann aber für diese schwierigen analytischen Arbeiten eine eingeschränkte und konkrete Aufgabenstellung vor, nachdem die Untersuchungen mit Hilfe summarischer Methoden klar gezeigt haben, daß in erster Linie die schwer abbaubaren Stoffe im Uferfiltrat von Bedeutung für die Trinkwasserqualität sind. Diese Stoffe aber finden sich in angereicherter Form auf der Aktivkohle von Filtern, die über einen längeren Zeitraum hinweg mit Rheinuferfiltrat beschickt wurden. Die bei solchen Untersuchungen erzielten Befunde können dann ihrerseits einmal dazu dienen, zusätzliche Informationen, zum Beispiel hinsichtlich der Herkunft vieler Stoffe, durch Untersuchungen des Fließgewässers zu erhalten. Sie sind aber auch geeignet als Basis für die Entwicklung verbesserter Charakterisierungsmethoden für die organischen Stoffe, insbesondere im Hinblick auf die Wirksamkeit der Wasseraufbereitung und der Abwasserbehandlungsverfahren.

Damit ordnen sich sowohl die am Kernforschungszentrum Karlsruhe geleisteten und in diesem Bericht referierten Arbeiten als auch die Untersuchungen im Bereich Wasserchemie des Engler-Bunte-Institutes in ein gemeinsames Programm ein, bei dem unter besonderer Beachtung der Belange der Trinkwasserversorgung Erkenntnisse erarbeitet werden sollen, die dazu beitragen, technisch und wirtschaftlich sinnvolle Lösungen für das Problem der Gewässerreinigung zu entwickeln und zukünftige Bedrohungen der für viele Millionen Menschen am Rhein lebenswichtigen Trinkwasserversorgung rechtzeitig zu erkennen und abzuwenden.

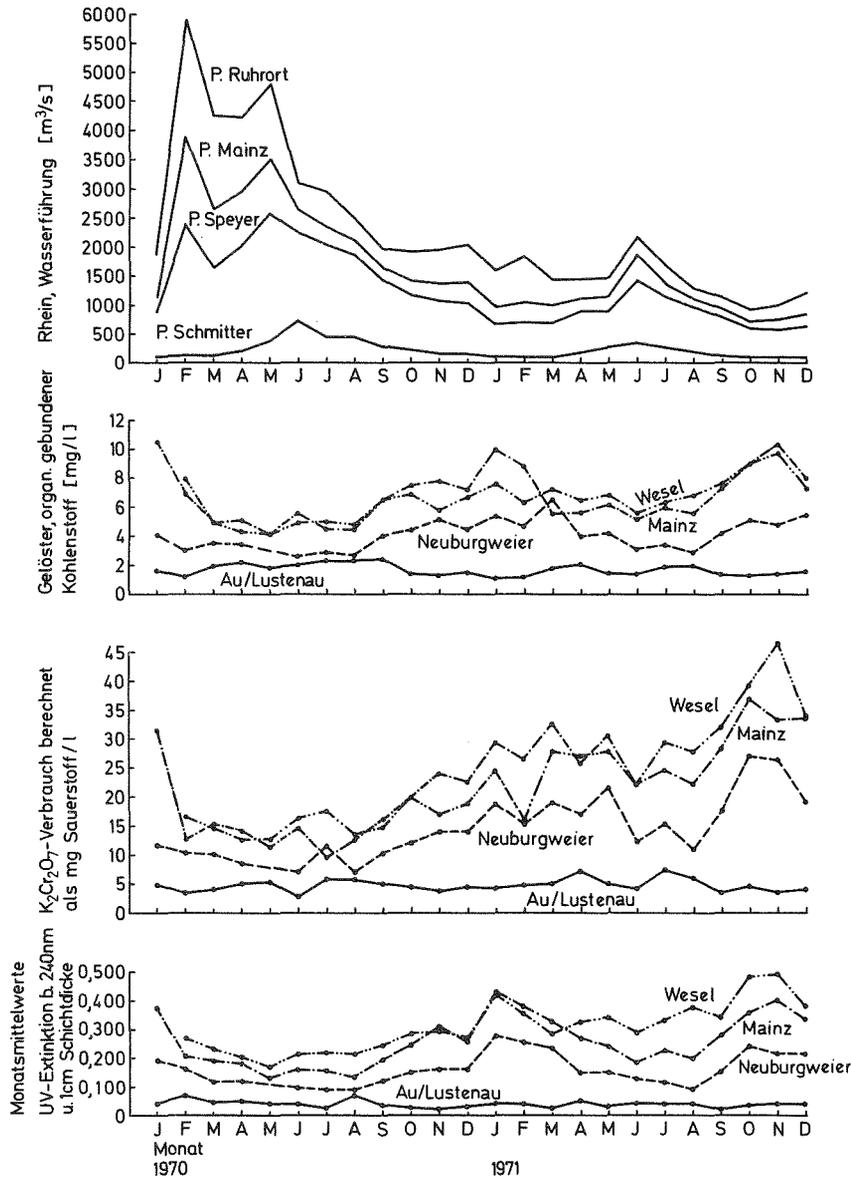


Abb. 1 Wasserführung und organische Belastung des Rheins an vier Probenahmestellen

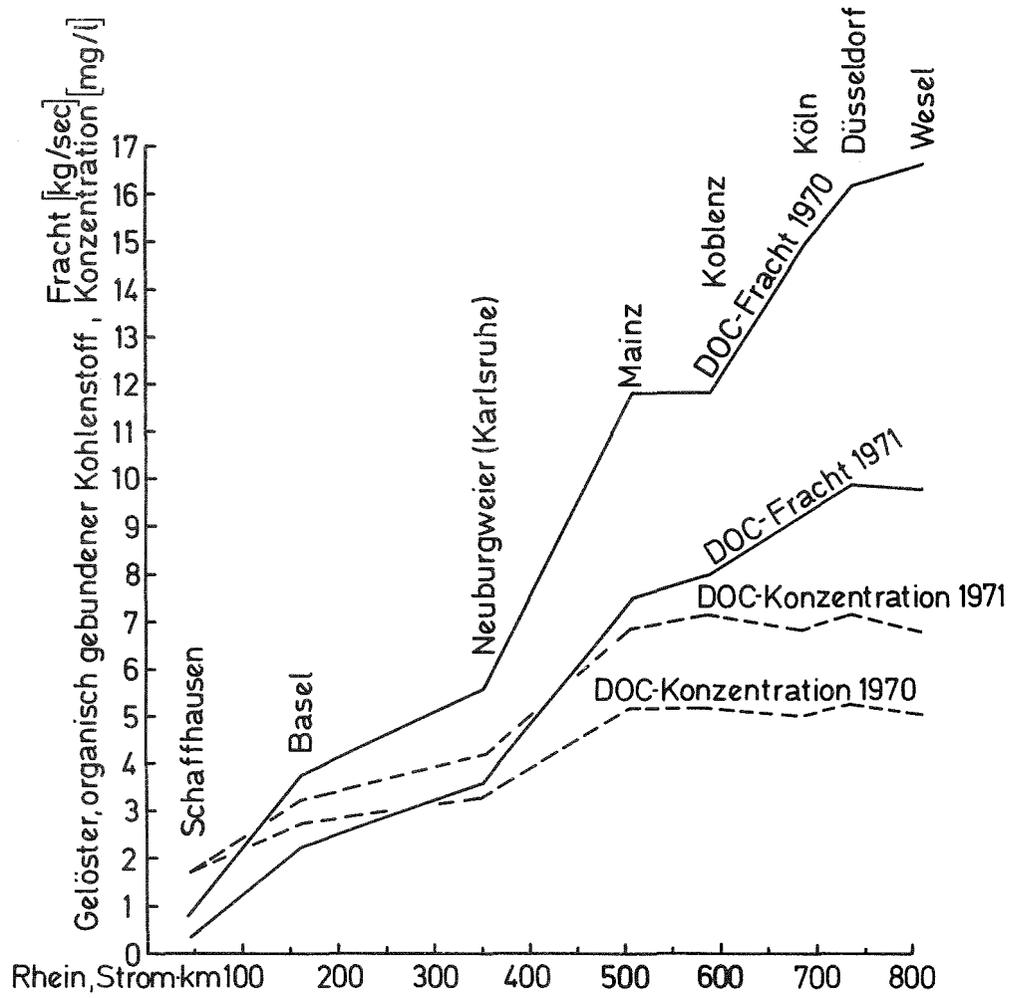


Abb. 2 Änderung der mittleren Konzentration und Fracht an gelöstem organisch gebundenem Kohlenstoff

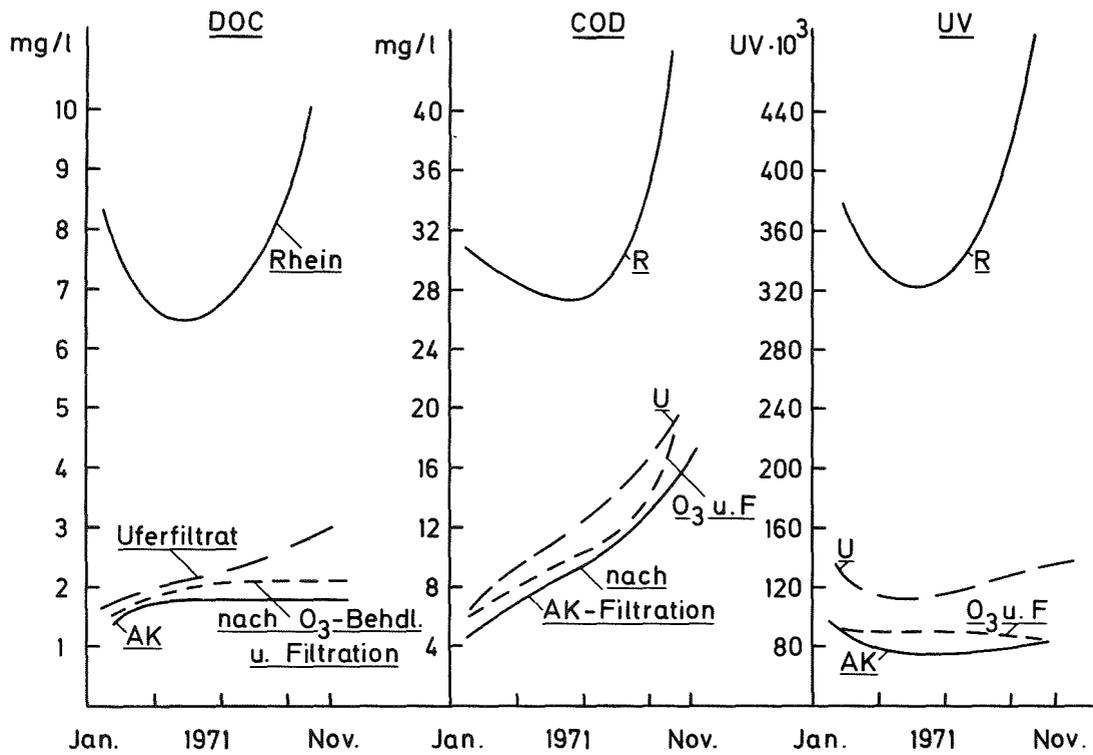


Abb. 3 Änderung der Konzentration an organischen Stoffen im Jahr 1971 in verschiedenen Stufen der Wasseraufbereitung am Niederrhein

Anwendung pauschaler Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der organischen Gewässerverschmutzung

W. Kölle, IRCH

Allgemeines

Die pauschale Untersuchung organischer Gewässereinstoffe kann als eine Elementaranalyse organischer Substanzen in Gegenwart von Wasser betrachtet werden, wobei natürlich die Bestimmung des in den Substanzen enthaltenen Sauerstoffs und Wasserstoffs entfällt. Besonders wichtig sind der "organische Kohlenstoff" und der "chemische Sauerstoffbedarf". Beide hierzu notwendigen Analysemethoden basieren auf der vollständigen Oxydation der organischen Substanz zu Kohlendioxid. Hierbei korrespondiert der organische Kohlenstoff mit der entstehenden Kohlendioxidmenge, und der chemische Sauerstoffbedarf mit der zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffmenge. Diese Analysen werden in Verbindung mit der UV-Extinktions-Messung in großem Umfang in der Abteilung Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts an der Universität Karlsruhe durchgeführt, vor allem zur Charakterisierung von Rhein- und Bodenseewasser-Proben (1,2).

Die häufig in organischen Verbindungen enthaltenen Heteroatome sind wegen ihrer geringeren Konzentration naturgemäß schwer zu bestimmen. Eine gewisse Bedeutung erlangte schon früh der organische Stickstoff als Maß für den Gehalt des Wassers an Eiweißverbindungen und Aminosäuren. Grundsätzlich sollte man jedoch anstreben, alle als Heteroatome vorkommenden Elemente zu erfassen, neben Stickstoff besonders auch Phosphor, Schwefel und die Halogene. Darüber hinaus wäre es nützlich, pauschale Angaben über die Bindungsart der Heteroatome zu erhalten, also unterscheiden zu können z.B. zwischen Amino- und Nitro-Stickstoff oder zwischen Sulfoxiden, Sulfonen und Sulfonsäuren.

In den letzten Jahren wurde den organischen Chlorverbindungen

besondere Aufmerksamkeit zugewendet, und zwar zunächst vor allem den chlorhaltigen Pestiziden, und auch die Entwicklung pauschaler Analysenmethoden für organisches Chlor orientierte sich vorwiegend am Pestizidproblem.

Darüber hinaus aber sind organische Chlorverbindungen ganz allgemein Indikatoren für anthropogene Verschmutzung, da organisch gebundenes Chlor in der belebten Natur (praktisch) nicht vorkommt. So ist vor allem zu erwarten, daß Abwässer der chemischen Industrie, und damit beispielsweise auch der Rhein, die verschiedenartigsten Chlorverbindungen enthalten. Bei Gewässern, die nicht zur Beseitigung von Industrieabwässern genutzt werden, z.B. bei Trinkwassertalsperren, beschränkt sich das Vorkommen des organischen Chlors auf die Pestizide, die von der Land- und Forstwirtschaft her, sowie durch großräumige atmosphärische Verfrachtung in die Gewässer gelangen können. Diesem Problem ist daher ein Schwerpunktprogramm der DFG gewidmet.

Obwohl Holluta und Talsky im Rahmen ihrer Untersuchung der Rheinverschmutzung schon 1955 über erhebliche Mengen organischen Chlors in Aktivkohleextrakten berichteten (3), ist die generelle Bedeutung dieses Problems, speziell für den Rhein, erst in jüngster Zeit erkannt worden. Die am Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführte Untersuchung der schwer abbaubaren Substanzen, die auf der Aktivkohle eines Uferfiltrat-Wasserwerks am Niederrhein angereichert werden, brachte hierzu einen wesentlichen Beitrag.

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß beide Untersuchungsrichtungen, in denen das Problem der organischen Gewässerverschmutzung angegangen werden kann, nämlich die Identifizierung der einzelnen Schadstoffe und die pauschale Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs, des Chlors usw., zwingend notwendig sind. Angaben über die Einzelsubstanzen benötigt man, um Aussagen machen zu können über die Herkunft der Schadstoffe, über ihre Toxizität, über ihre Wirkung auf das Gewässer und über Ansatzpunkte zur Gewässersanierung. Pauschale Parameter werden insbesondere

dafür benötigt, Abwassereinleitungen, Trinkwasseraufbereitungsanlagen und nicht zuletzt das Gewässer selbst zuverlässig und möglichst kontinuierlich zu überwachen. So sind z.B. als Gewässergütestandards für den Rhein Grenzwerte für den organisch gebundenen Kohlenstoff, den chemischen Sauerstoffbedarf und das organisch gebundene Chlor vorgeschlagen worden (4). Nicht zuletzt dienen pauschale Kriterien als wichtige Orientierungshilfen bei der Beurteilung des Anteils der identifizierten Substanzen an der Gesamtverschmutzung.

Experimentelles

Während die Bestimmungsmethoden für den organischen Kohlenstoff und den chemischen Sauerstoffbedarf in den letzten Jahren eingehend untersucht und verbessert wurden, verläuft die pauschale Bestimmung des organisch gebundenen Chlors auch heute noch sehr unbefriedigend. In einem von Koppe (5) ausgearbeiteten Verfahren wird ein Isooktanextrakt der Probe auf eine Dünnschichtplatte aufgegeben, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung besprüht und im UV-Licht entwickelt, wobei sich der Chlorgehalt in den Extraktlösungen in einer Dunkelfärbung der Probenaufgabestelle durch ausgeschiedenes Silber anzeigt. In einem neuerdings am Institut für ökologische Chemie, St. Augustin, ausgearbeiteten Verfahren (6) wird das Wasser mit Hexan extrahiert und kontinuierlich einem EC-Detektor zugeführt, der ein dem organisch gebundenen Chlor proportionales Signal liefert. Beide Verfahren erfassen nur die lipophilen Chlorverbindungen, die dünnschichtchromatographische Methode hiervon sogar nur die schwerflüchtigen Anteile, also unter anderem die chlorhaltigen Pestizide und die polychlorierten Biphenyle; nicht aber die niedriger siedenden Chlorverbindungen, die z.B. auf der Wasserwerksaktivkohle gefunden worden sind.

Indessen wurde die von Koppe entwickelte Methode auch auf Proben angewandt, die bei einer Rheinbefahrung im November 1971,

also bei der für dieses Jahr charakteristischen Niedrigwasserführung, gewonnen worden waren. Diese Proben wurden außerdem auf gelösten organischen Kohlenstoff untersucht. An einigen Stellen des Rheins wurden größere Wassermengen entnommen und nach Filtration über geglähten Seesand einer sauren und einer alkalischen Ätherextraktion unterworfen. In der Tabelle sind die Werte für den organischen Kohlenstoff, das organische Chlor und die gesamten, mit Äther extrahierbaren Substanzen aufgeführt. Außerdem ist die prozentuale Extrahierbarkeit der organischen Verschmutzung mit Äther angegeben. Dieser Wert orientiert sich am organischen Kohlenstoff und gründet auf der stark vereinfachenden Annahme, daß die organischen Wasserinhaltsstoffe insgesamt einen Kohlenstoffgehalt von ca. 50 % besitzen. Es handelt sich hierbei also nur um grobe Anhaltswerte.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen die Verschmutzungsschwerpunkte auf der untersuchten Rheinstrecke deutlich erkennen. An den besonders stark verschmutzten Stellen des Rheins geht die Extrahierbarkeit der Schadstoffe stark zurück, ein Beweis dafür, daß die industrielle Verschmutzung stark polare bzw. hydrophile Substanzen enthält, denen bisher zu wenig Beachtung geschenkt worden ist.

Die Menge des organisch gebundenen Chlors unterliegt starken Schwankungen. Ähnliche Schwankungen wurden bei einer später begonnenen Untersuchungsserie an Monatsmittelproben ebenfalls beobachtet, so daß der Verdacht auf noch unbekannt analytische Störmöglichkeiten besteht. Diese Tatsache unterstreicht die Wichtigkeit zusätzlicher Untersuchungen zu diesem Problem mit geeigneteren Mitteln, wie z.B. der Microcoulometrie und der Neutronenaktivierungsanalyse, nach Anreicherung der Substanzen auf Aktivkohle.

Ergebnisse der Rheinbefahrung vom November 1971

Probe Nr.	Strom-km	unterhalb Ort	Datum	org. C (mg/l)	org. Cl (μ g/l)	Extrakt (mg/l)	Extrahierbarkeit (%)
1	158		8.11.	3,6	3	2,40	33
2	162,7	Basel	8.11.	30	1	--	--
3	165,2		9.11.	22	3	--	--
4	176,1		9.11.	5,6	20	2,08	18
5	200,8		10.11.	8,0	2	--	--
6	237,4		11.11.	4,3	1	--	--
7	283,5		12.11.	5,0	3	1,67	17
8	307,7	Kehl	15.11.	n.b.	3	--	--
9	381,1	Karlsruhe	22.11.	6,6	2	--	--
10	413		23.11.	9,0	1	5,32	60
11	433 li	Ludwigshafen	23.11.	30	n.b. +)	11,0	18
12	433 re	Mhm (Neckar)	23.11.	23	4	7,27	16
13	451 li		23.11.	14	1	--	--
14	451 re		23.11.	7,8	1	--	--
15	479		24.11.	7,3	90	--	--
16	505 M	Wiesbaden	24.11.	7,8	110	1,47	9
17	505 re	(Main)	24.11.	14	1	2,44	9
18	750	Düsseldorf	27.11.	17	1	5,70	17

+) nicht bestimmbar, da Messung durch Interferenzen gestört

Literatur

- (1) Erster und zweiter Bericht der Arbeitsgemeinschaft
Wasserwerke Bodensee - Rhein, Karlsruhe, 1969 und 1970
- (2) 26. und 27. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rhein-
wasserwerke e.V., Karlsruhe, 1969 und 1970
- (3) J. Holluta, J. Talsky
Über die chromatographische Bestimmung organischer
Inhaltsstoffe natürlicher Wässer
Jahrbuch Vom Wasser 22, 212 (1955)
- (4) H. Sontheimer
Mindestgütestandards für die Verwendung von Rheinwasser
zur Trinkwasseraufbereitung (vorläufige Richtlinien)
Karlsruhe, 1972
- (5) P. Koppe, J. Rautenberg
Einfache Methode zur Bestimmung der schwerflüchtigen,
lipophilen Chlorverbindungen in Wässern
Das Gas- und Wasserfach 111 (1970), Heft 2
- (6) W. Klein
Privatmitteilung

Identifizierung biologisch schwer abbaubarer organischer Verbindungen im Rhein

H. Güsten, K.-H. Schweer, IRCH und L. Stieglitz, IHCH

I. Einleitung

Im Sommer 1971 wurden Arbeiten mit dem Ziel aufgenommen, die biologisch schwer oder nicht abbaubaren organischen Verunreinigungen des Rheinwassers zu isolieren und identifizieren. Diese Substanzen sammeln sich bevorzugt auf den Aktivkohlefiltern der Wasserwerke, die längere Zeit im Einsatz waren. Da diese Aktivkohlefilter mit Bakterien besiedelt sind, lassen sich nur solche Verbindungen extrahieren, die von den Bakterien nicht angegriffen werden. Vor der Adsorption an der Aktivkohle war das aufzuarbeitende Rheinwasser uferfiltriert und mit Ozon behandelt worden.

II. Experimenteller Teil

Extraktion der Kohle

Eine Rheinwasserwerks-Aktivkohle, die mit 181 m^3 ozontem Uferfiltrat pro kg beaufschlagt worden war, wurde luftgetrocknet und nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, wobei die eluotrope Reihe mit steigender Polarität des Lösungsmittels eingehalten wurde.

Die lufttrockene Kohle wurde in 0,5 kg-Chargen mit Pentan, Benzol, Essigester, Aceton und Methanol in der angegebenen Reihenfolge jeweils 24 Stunden im Soxhlet extrahiert.

Durch Anwendung dieser eluotropen Reihe sollte schon bei der Extraktion eine Trennung der zu extrahierenden Substanzen nach ihrer Polarität erreicht werden. Der hohe Wassergehalt der Kohle beeinträchtigte jedoch die Extraktion mit Pentan

wegen des großen Dichteunterschiedes zwischen Pentan und Wasser erheblich. Darüber hinaus wurde auch die Wirkung der eluotropen Reihe stark beeinflusst. Wie Untersuchungen zeigten, wurden mit dem Benzol schon salzartige Verbindungen extrahiert, die normalerweise bei dem apolaren Charakter des Extraktionsmittels in diesem Extrakt nicht enthalten sein dürften. Diese beiden Effekte zeigen deutlich, daß man für solche Extraktionen nur getrocknete Kohle einsetzen sollte. Trocknungsversuche mit einer Kohle, die 200 % ihres Eigengewichtes an Wasser enthielt, zeigten, daß hierbei keine nennenswerten Verluste an organischer Substanz auftraten. Aus 12 kg einer nassen Kohle wurden im Umluftofen bei etwa 50°C bis zur Gewichtskonstanz der Kohle 8 kg Wasser abgeführt und kondensiert. Im kondensierten Wasser ließen sich nur 7 mg C/l nachweisen. Eine Extraktion mit DMF wurde nur probeweise vorgenommen, da Blindversuche ergaben, daß sich das DMF bei seiner Siedetemperatur und den langen Extraktionszeiten zersetzt.

Die Tabelle 1 zeigt die auf die Gesamtmenge der Aktivkohle bezogenen Ausbeuten der Extraktion für 22 kg getrocknete Kohle. Mit DMF wurden lediglich 3,9 kg Kohle extrahiert. Die Tabelle zeigt deutlich, daß DMF ein gutes Extraktionsmittel für Aktivkohlen ist. Für die Analyse beladener Kohle ist es jedoch nur beschränkt einsetzbar, da sein Siedepunkt (153°C) sehr hoch liegt und bei der Aufarbeitung der Extrakte die niedersiedenden oder niedermolekularen Anteile verloren gehen. Für die Gewinnung thermostabiler hochmolekularer Substanzen dürfte es dagegen geeignet sein.

Aufarbeitung der Extrakte

1) Pentanextrakt

Der Pentanextrakt bestand aus einem gelblichen Öl, in dem sich gelbe Nadeln abgeschieden hatten. Diese Nadeln wurden als elementarer Schwefel identifiziert. Da in diesem Extrakt die leichtflüchtigen apolaren Bestandteile vermutet wurden, wurde er nur gaschromatographisch weiter untersucht.

2) Benzolextrakt

Der Benzolextrakt bestand aus einem braunen Öl, in dem sich ebenfalls elementarer Schwefel abgeschieden hatte. Nach Abtrennung des Schwefels wurde der Extrakt im Vakuum destilliert, wobei drei Fraktionen abdestilliert wurden:

- 1) bis 70°C/5 Torr (Badtemp.)
- 2) bis 80°C/5 Torr (Badtemp.)
- 3) 80°C/1 Torr (Badtemp.).

Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß

- 1) alle drei Fraktionen dieselben Substanzen enthalten,
- 2) es sich im wesentlichen um die Substanzen handelt, die schon im Pentanextrakt gefunden wurden.

Der größere Teil des Extraktes verblieb unter den gewählten Destillationsbedingungen jedoch als Rückstand, aus dem nochmals elementarer Schwefel abgeschieden werden konnte. Untersuchungen zeigten, daß sich mit Pentan und Pentan-Äthergemischen weitere Substanzen aus dem Rückstand abtrennen ließen. Daher wurde der Rückstand in der Kälte mit Pentan extrahiert, wobei ca. 60 % in Lösung gingen und ca. 40 % ungelöst zurückblieben. Diese beiden Extraktionen ließen sich säulen- und dünnschichtchromatographisch weiter auftrennen. Als Ergebnis dieser Trennungen wurden 102 Fraktionen isoliert. Gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß diese Fraktionen nicht einheitlich sind. Sie enthalten noch etwa 3-8 einzelne Verbindungen.

3) Essigesterextrakt

Dieser Extrakt bestand aus einem dunkelbraunen, sehr viskosen Öl mit amorphen Abscheidungen, das sich nicht mehr destillieren ließ. Aus ihm ließ sich mit Pentan eine geringe Menge eines hellbraunen Öles abtrennen, das wiederum elementaren Schwefel enthielt. Etwa die Hälfte dieses Extraktes löste sich in Benzol. Dieser in Benzol lösliche Anteil wurde bis jetzt in 62 Fraktionen zerlegt.

4) Methanolextrakt

Der Methanolextrakt bestand aus einem nahezu festen, schwarz-braunen Rückstand. Nach ersten Untersuchungen enthält er Tenside.

Analytische Methoden

1) Gaschromatographie

Von den einzelnen Extrakten und Fraktionen wurden mittels Gaschromatographie Übersichtschromatogramme aufgenommen und durch Variation der Parameter (Säulenart, stationäre und flüssige Phase usw.) die optimale Trennung ermittelt. Für die Pentan- und Benzolextrakte wurden folgende Bedingungen ermittelt:

Gerät: Varian 1860 und 1440, 1/8" x 6' Glassäule; SE 30 (3 % Methylsilikongummi auf Chromosorb W, 80-100 mesh), bzw. OS 124 (3 % Polyphenyläther auf Chromosorb G, 80-100 mesh), Trägergas: Stickstoff, Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID), Temperatur: 80°C isotherm, nach 20 Min. Temperaturprogramm 2°/Min. bis 200°C.

Die Pentan- und Benzolfraktionen ergeben Gaschromatogramme mit ca. 50 Komponenten (Abb. 1).

Die Übersichtschromatogramme der Essigester-, Aceton- und Methanolextrakte zeigen im Vergleich zu Pentan- und Benzolextrakte viel weniger Substanzen an. Obwohl sie gewichtsmäßig z.T. mehr Substanz enthalten als die Benzolextrakte, ist offensichtlich nur noch eine geringe Anzahl flüchtiger Substanzen im Extrakt vorhanden.

Die Ähnlichkeit und relative Verteilung der Peaks zeigen, daß Pentan und Benzol ein ähnliches Substanzspektrum extrahieren. Die Gaschromatogramme der Extrakte zeigen nur die Hauptkomponenten, deren Peaks auf einem Untergrund aufgesetzt sind. Die Gaschromatogramme der durch Säulen- oder Dünnschichtchromatographie aus den Extrakten abgetrennten Fraktionen enthalten noch 3-8 Verbindungen. Durch

diese Auftrennung in Fraktionen werden die im Untergrund der Extrakte liegenden Verbindungen der Analytik zugänglich gemacht (Abb. 2).

Nach der strukturellen Zuordnung der einzelnen gaschromatographischen Peaks durch die GC-/MS-Kopplung (s. Abschn. II d,2), werden in den einzelnen Fraktionen die relativen Retentionszeiten der mutmaßlichen Verbindungen bestimmt, um durch eine zweite unabhängige analytische Bestimmung die massenspektrometrische Strukturbestimmung zu sichern.

In der Regel kann die Massenspektrometrie nicht die Stellungsisomerie der einzelnen Verbindungen bestimmen. Diese kann jedoch mit Hilfe der relativen Retentionszeit oder aber durch Infrarotspektroskopie ermittelt werden. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Schadstoffe erfolgt ebenfalls gaschromatographisch durch Integration der Peakflächen.

2) Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Auf der Grundlage der Übersichtschromatogramme der einzelnen Extrakte und Fraktionen wird mittels der Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung) die Molekülgröße (Molgewicht) und aus der Fragmentierung die Struktur der organischen Schadstoffe ermittelt. Die GC/MS-Kombination besteht aus einem Gaschromatographen (Aerograph 1740, Fa. Varian), der über einen Watson-Biemann-Separator mit einem Massenspektrometer (CH 5, Fa. Varian MAT) gekoppelt ist. Als Trägergas wird Helium (35 ml/min) verwendet.

III. Resultate

Die in den Pentan- und Benzolextrakten und in den verschiedenen Fraktionen aus der Benzolextraktion identifizierten organischen Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei wurden die identifizierten Schadstoffe in Substanzklassen zusammengefaßt. Da eine quantitative Bestimmung im derzeitigen Stadium der Untersuchung noch nicht

durchgeführt wurde, wird lediglich angegeben, ob es sich um eine Haupt (H)- oder Nebenkomponekte (N) handelt. In der letzten Spalte ist die Literatur aufgeführt, in der die Substanzen bei früheren Untersuchungen identifiziert wurden.

Diskussion

Die in Tabelle 2 identifizierten organischen Verbindungen, besonders die als Hauptkomponenten vorhandenen chlorierten und nitrierten Kohlenwasserstoffe, gehören zu den biologisch schwer abbaubaren Verbindungen. Die Rheinwasserwerks-Aktivkohle war bei der Trinkwassergewinnung über ein halbes Jahr im Einsatz. Diese Aktivkohlefilter sind biologisch besiedelt, da die Bakterien hier reichliche Nahrung vorfinden. Es werden also nach den langen Standzeiten nur noch biologisch schwer abbaubare Verbindungen extrahierbar sein. Das dem Rhein entnommene Wasser war überdies uferfiltriert und mit Ozon behandelt worden. Ein weiterer Hinweis auf die Persistenz der organischen Verbindungen ergibt sich daraus, daß eine Reihe von ihnen im holländischen Teil des Rheines (1) gefunden wurden. Einige der hier identifizierten persistenten Verbindungen wurden schon 1960 von Aktivkohlefiltern ostamerikanischer Flüsse (2) extrahiert.

Obwohl die Untersuchungen der Rheinwasserwerks-Aktivkohle zur Zeit der Berichterstattung noch nicht abgeschlossen sind, ergibt ein Überblick über die in Tabelle 2 aufgeführten sechs Substanzklassen einige Hinweise:

- 1) Die Hälfte der identifizierten organischen Verbindungen enthält ein oder mehrere Chloratome im Molekül. Organische Chlorverbindungen gelten seit längerer Zeit als persistent gegenüber dem biologischen Abbau.
- 2) Die zweitgrößte Gruppe der biologisch schwer abbaubaren Verbindungen ist die der aromatischen Nitroverbindungen. Diese Verbindungen sind bislang nicht als biologisch persistent erkannt worden.

- 3) Von den 42 als Hauptkomponenten identifizierten Verbindungen gehören 30 Verbindungen zu den chlorierten und nitrierten Kohlenwasserstoffen.
- 4) Offensichtlich werden aromatische Verbindungen mit tertiären Butylgruppen ebenfalls biologisch nur langsam abgebaut.
- 5) Von den anderen Gruppen sind noch die Ester und Äther in der Mehrzahl als Hauptkomponenten vertreten.
- 6) Bei den chlorierten und nitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen ist eine größere Anzahl stellungsisomerer Verbindungen vorhanden. Hier können erst nach einer quantitativen Bestimmung über ihre Bedeutung und Herkunft Aussagen gemacht werden.
- 7) Bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen fällt auf, daß nur das Hexachlorcyclohexan als Pestizid bekannt ist. Die gängigen Schädlingsbekämpfungsmittel sind nicht als Hauptkomponenten vorhanden. Von den bislang identifizierten Verbindungen sind lediglich noch das als Nebenkompente vorkommende Dichlorbenzonitril und das Bis-(dichlorphenyl)-sulfon als Schädlingsbekämpfungsmittel bekannt.
- 8) Von den ubiquitär vorkommenden Polychlorbiphenylen (3) ist ein Dichlorbiphenyl als Hauptkomponente vorhanden, während Monochlor- und Trichlorbiphenyle Nebenkompenten sind.

Herkunft und Verwendung

Die meisten der in Tabelle 2 in den verschiedenen Substanzklassen als Hauptkomponenten identifizierten Verbindungen sind Produkte bzw. Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Ihre Jahresproduktion liegt über 10 000 Jahrestonnen pro Verbindung. Die isomeren Nitrotoluole und Nitroxylöle, die Nitrochlor- und Nitrodichlorbenzole sind Zwischenprodukte für

Teerfarbstoffe und Arzneimittel. 2,4-Dinitrotoluol ist Ausgangsverbindung für Trinitrotoluol (TNT). Die chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind zum Teil großtechnische Zwischenprodukte, zum Teil auch Endprodukte.

o-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol werden u.a. gegen Termiten (4) eingesetzt, p-Dichlorbenzol als Geruchsbesserer in sanitären Anlagen. Bedenklicher ist die Tatsache, daß chlorierte Aromaten, wie o- und p-Dichlorbenzol, mit Trichlorbenzol zusammen zur Sanierung organisch verschmutzter Abwässer eingesetzt werden (5). Die polychlorierten Biphenyle haben ein breites Anwendungsspektrum, z.B. als Wärmeübertragungsmittel, Weichmacher, Schmiermittel, Dielektrika, Isoliermittel, sowie als Zusätze zu Dichtungsmitteln, Druckschwärze, Farben, Gummi und Pestiziden (3). Ihre mehr als vierzigjährige Anwendung hat zu einer weltweiten Verbreitung geführt.

Tetrachloräthylen und Bis-(2-chlorisopropyl)-äther sind Lösungsmittel für die chemische Reinigung und für Substanzen wie Fette und Wachse. Einige der chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie 1,2,4-Trichlorbenzol und Hexachlorbutadien, werden aufgrund ihrer hohen Siedepunkte und ihrer thermischen Stabilität als Wärmeübertragungsmittel eingesetzt. Der Diphenyläther, der sowohl im holländischen Teil des Rheines (1) als auch in vier industriell belasteten ostamerikanischen Flüssen (2) gefunden wurde, wird ebenfalls als Wärmeübertragungsmittel eingesetzt. Auch hier ist bedenklich, daß der Diphenyläther, gelöst in Äthylenglykol, zur Schneebeseitigung auf Straßen eingesetzt wird (6). Vertreter der Klasse der heterocyclischen Mercaptane, wie das 2-Methylmercaptobenzthiazol, sind Vulkanisierungsbeschleuniger. Die organischen Verbindungen aus der Klasse der Ester sind, mit Ausnahme der Fettsäuremethylester, ebenfalls großtechnische Produkte. Besonders die Phthalsäureester, wie das Dibutyl- und Dioctylphthalat, sind wichtige Weichmacher für Lacke, Harze, Öle und Kunststoffe. Die tertiär-butylierten Phenole und Kresole finden als Antioxydantien für Fette, Öle und Benzine Verwendung.

In der Klasse der Äther fällt das Vorkommen der di- bis pentachlorierten Anisole auf, die keine großtechnischen Produkte sind. Allerdings werden ihre Vorstufen, die chlorierten Phenole, großtechnisch dargestellt, besonders das 2,4,5-Trichlorphenol und Pentachlorphenol als Ausgangsprodukte für Pestizide und Herbizide. Da keine chlorierten Phenole auf der Aktivkohle gefunden wurden, sind die nachgewiesenen chlorierten Anisole möglicherweise bakterielle Abbau- oder Stoffwechselprodukte der chlorierten Phenole. Dafür spricht, daß nur Trichlor- und Pentachloranisole als Hauptkomponenten im Pentan- und Benzolextrakt auftreten.

Da eine chemische Verätherung der chlorierten Phenole im Abwasser oder Flußwasser wenig wahrscheinlich ist, werden die chlorierten Phenole vermutlich bakteriell veräthert.

Toxikologie

Da die Hauptkomponenten aus den Gruppen der chlorierten Kohlenwasserstoffe, der Nitro- und Nitrochloraromaten und der Phenole großtechnisch dargestellte chemische Verbindungen sind, war zu vermuten, daß schon umfangreiche toxikologische Untersuchungen über eine Vielzahl der hier identifizierten Substanzen vorliegen. Die gewerbetoxikologische Bedeutung der Chlorkohlenwasserstoffe geht aus der Tatsache hervor, daß Schädigungen durch Chlorkohlenwasserstoffe in Deutschland als entschädigungspflichtige Berufskrankheiten anerkannt werden (7). Chlorierte Aromaten, besonders die Polychlornaphthaline und -biphenyle (3), haben eine sehr starke leberdegenerierende Wirkung. Die MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentration) für einige der in Tabelle 2 identifizierten chlorierten Kohlenwasserstoffe sind festgelegt (8). Die chlorierten Kohlenwasserstoffe reichern sich in der Nahrungskette an. Diese lipophilen Substanzen akkumulieren besonders im Fettgewebe, z.B. bei Rheinfischen (9). Substanzen wie DDT, Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol und die Polychlorbiphenyle

sind auch im menschlichen Fettgewebe und in der Muttermilch nachgewiesen worden (10). Die Nitroaromaten und die chlorierten Nitroaromaten gelten als besonders toxisch. Sie sind starke Blutgifte und wirken auf das Zentralnervensystem ein (11,12). Diese Stoffe oxydieren das Hämoglobin zu Hämiglobin (Methämoglobinämie). So wirkt z.B. das inhalierte m-Nitrochlorbenzol schon in Konzentrationen von 8-30 ppm bei Katzen letal. In den Fünfzigerjahren nahmen die Bewohner der Stadt Cape Girardeau am Missouri täglich 75 Mikrogramm o-Nitrochlorbenzol mit dem Trinkwasser über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr ein (2). Untersuchungen über die Auswirkung sind leider nicht durchgeführt worden; es ist jedoch bekannt, daß Chlornitrobenzole im Organismus kumulieren. Heterocyclische Mercaptane, wie die Mercaptobenzthiazole, üben eine spezifische Wirkung auf die Schilddrüse aus (Hemmung der Thyroxinproduktion); ferner hemmen sie die Leucocyten-Produktion (13).

Die als Antioxydantien für Fette und Öle verwendeten tertiär butylierten Phenole und Bisphenole gelten als nur wenig toxisch (14).

Ob einige der hier identifizierten Verbindungen aus Tabelle 2, die im menschlichen Organismus gefunden wurden (10), über das Trinkwasser oder mit der Nahrung aufgenommen werden, ist nur schwer zu entscheiden. So lange es noch extrem schwierig und zeitraubend ist, streng kontrollierte toxikologische Untersuchungen mit 1 ppm Fütterungsmengen über lange Zeiträume, etwa einigen Generationen von Versuchstieren, durchzuführen, sollten organische Verbindungen als biologisch aktiv zu betrachten sein, bis das Gegenteil bewiesen ist.

Tabelle 1: Anteile der elutropen Aktivkohleextraktion

Extraktionsmittel	Dielektrizitätskonstante	Gewicht des Extraktes (g)	Ausbeute %
Pentan	1,84	2,4	0,01
Benzol	2,28	59,3	0,27
Essigester	6,02	27,6	0,12
Aceton	20,7	40,2	0,18
Methanol	32,6	168,0	0,76
DMF (3,9 kg Kohle)	36,7	65,9	1,69

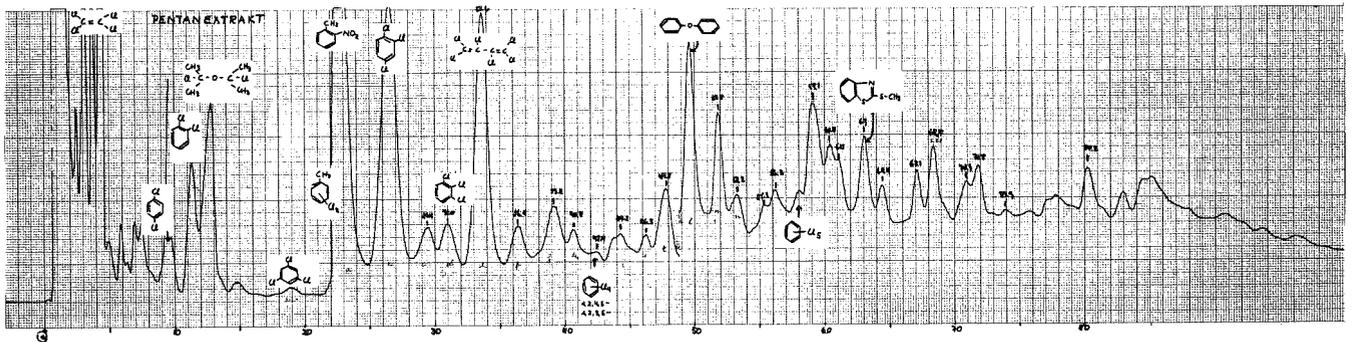


Abb. 1: Übersichtsgaschromatogramm der Pentanextraktion

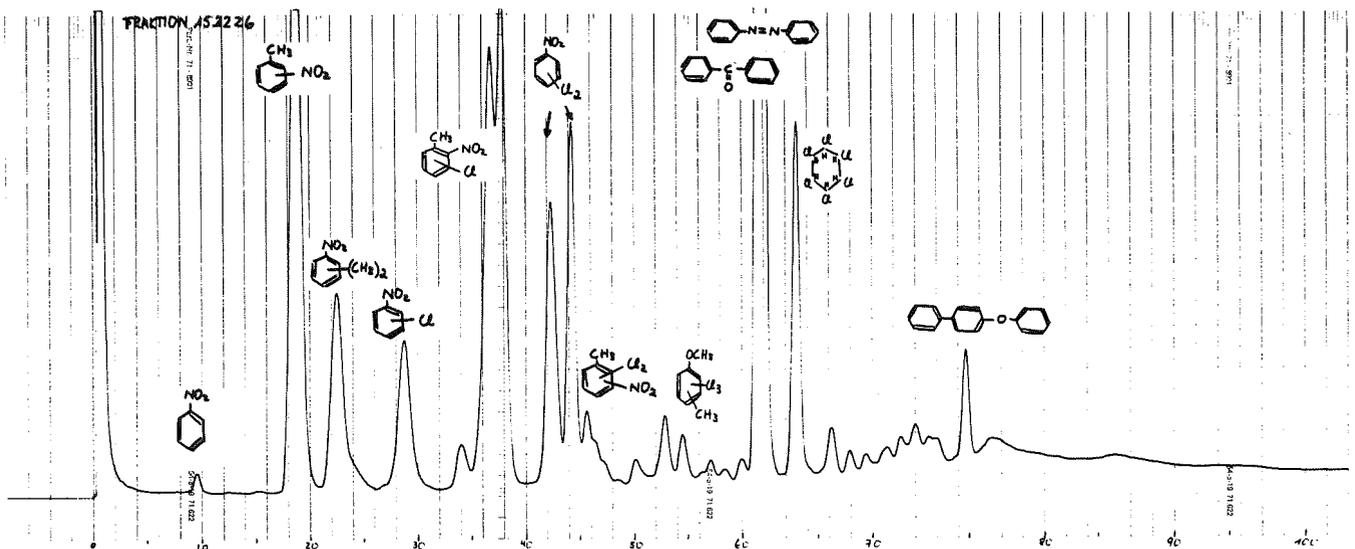


Abb. 2: Gaschromatogramm einer Fraktion aus der Benzolextraktion

Tabelle 2: Biologisch schwer abbaubare organische Verbindungen im Rhein

Substanz	Konzentration	Literatur
<u>Chlorkohlenwasserstoffe</u>		
<u>a) Aliphaten</u>		
Tetrachloräthylen	H	
Tetrachlorbutadien	H	
Pentachlorbutadien	H	
Hexachlorbutadien	H	1
Pentachlorbuten	H	
Pentachlorcyclohexan	H	
Hexachlorcyclohexen	H	
<u>b) Aromaten</u>		
o-Dichlorbenzol	H	1
m-Dichlorbenzol	H	1
p-Dichlorbenzol	H	1
1,2,3-Trichlorbenzol	H	1
1,3,5-Trichlorbenzol	H	1
1,2,4-Trichlorbenzol	H	1
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	H	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	H	
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	H	
Pentachlorbenzol	H	
Hexachlorbenzol	H	
Dichlortoluole	H	
Trichlortoluole	H	
Tetrachlortoluol	N	
Pentachlortoluol	N	
Trichlorxylol	N	
Chlorbiphenyl	N	
Dichlorbiphenyl	H	1
Trichlorbiphenyle	N	
Methyl-dichlor-diphenylmethan	N	

Substanz	Konzentration	Literatur
<u>Nitroaromaten</u>		
Nitrobenzol	H	
Dinitrobenzol	N	
o-Nitrotoluol	H	1
Nitrotoluol	N	1
2,6-Dinitrotoluol	H	1
2-Nitro-m-xylol	H	1
o-Nitroanisol	N	
Nitrophenetol	N	
Nitrodiphenyl	N	
Nitronaphthalin	N	
<u>Chlorierte Nitroaromaten</u>		
Nitrochlorbenzol	N	1,2
Nitrodichlorbenzol	H	
Dinitrochlorbenzol	N	
Nitrochlortoluol	H	1
Nitrodichlortoluol	N	1
<u>Äther und Thioäther</u>		
Di-(2-chlorisopropyl)-äther	H	1,2
Dichloranisol	H	
Trichloranisol	H	1
Tetrachloranisol	N	
Pentachloranisol	H	
Chlormethoxy-pentachlorbenzol	N	
Chlor-dimethoxybenzol	N	
Propyl-phenyläther	N	
Diphenyläther	H	1,2
Ditolyläther	H	
Diphenyl-phenyläther	N	
β -Picoly-l-propyläther	N	
2-Methylmercaptobenzthiazol	H	

Substanz	Konzentration	Literatur
<u>Aromatische Kohlenwasserstoffe</u>		
tert. Butylbenzol		1
Cumol	N	1
p-Cymol	N	
Diäthylbenzol	N	
Methylcymol	N	
tri-tert. butylbenzol	N	
Tetramethylbenzol	N	
Trimethyl-diphenylmethan	N	
Tetramethyl-diphenylmethan	N	
Diphenyläthan	N	
Biphenyl	N	
<u>Phenole und Bisphenole</u>		
Nitrokresole	N	
Nitroxylenele	N	
p-Isopropylphenol	N	
2-tert. Butyl-4-methylphenol	H	
2-tert. Butyl-4-methoxyphenol	H	
Chlornaphthol	N	
2,6-Di-tert. Butyl-4-R-phenol		
R = methyl	H	
äthyl	N	
methoxy	N	
methoxymethylen	N	
Bis-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-methan	N	
1,2-Bis-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-äthan	H	
<u>Ester</u>		
Fettsäuremethylester von C ₁₃ -C ₁₈	H	1
Phthalsäuredipropylester	H	1
Phthalsäuredibutylester	H	1
Phthalsäuredi-2-äthylhexylester	H	1
Tributylphosphat	H	
Essigsäure-chlorbenzylester	N	

Substanz	Konzentration	Literatur
<u>Sonstige Verbindungen</u>		
Nitrobenzoesäure	N	
Dichlorbenzonitril	N	
Phthalsäuredinitril	N	
Azobenzol	N	
Azoxybenzol	N	
Benzofuran	N	
Anthrachinon	N	
Chlorbenzophenon	N	
Dimethyl-p-chinon	N	
p-Methyl-N-butyl-benzamid	N	
N-(Äthylphenyl)-acetamid	N	
Diphenylsulfon	N	
Methyl-chlorphenylsulfon	N	
Di-(chlorphenyl)-sulfon	N	
Bis-(dichlorphenyl)-sulfon	N	
N-Butylsulfonamid	N	
Dimethyl-oxindol	N	

Literatur

- (1) A.P. Meyers
Dissertation T.H. Delft (Holland) (1970)
- (2) F.M. Middleton
Proc.Conf.Physiol. Aspects Water Quality,
Washington, D.C. (1960), S. 39
- (3) R. Edwards
Chem. and Ind.(1971), 1340
- (4) Chem.Engng. News 29, 5290 (1951)
- (5) Wasser, Luft und Betrieb 15, 466 (1971)
- (6) H. Römpp
Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung,
Stuttgart (1966), S. 1597
- (7) M. Bauer
Die entschädigungspflichtigen Berufskrankheiten
G. Thieme, Stuttgart (1953), S. 70
- (8) W.F. v. Oettingen
The halogenated hydrocarbons of industrial and
toxicological importance, Elsevier, Amsterdam (1964)
- (9) W. Kölle, H. Ruf, L. Stieglitz
Naturwiss. 59, 299 (1972)
- (10) L. Acker, E. Schulte
Naturwiss. 57, 497 (1970)
- (11) H.B. Elkins
The Chemistry of Industrial Toxicology
John Wiley, New York (1959)
- (12) L.T. Fairhall
Industrial Toxicology
The Williams and Wilkins Comp., Baltimore (1957)

Identifizierung von Schadstoffen im Rheinwasser

W. Kölle, IRCH und L. Stieglitz, IHCH

Bei der ersten, im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Rheinbefahrung im November 1971 wurden filtrierte Rheinwasserproben von je 10-20 l Volumen mit Äther extrahiert, säulen-chromatographisch über Aluminiumoxid mit den Elutionsmitteln Pentan, Benzol, Äther und Methanol vorgetrennt und mit der GC-MS-Kombination weiter untersucht. Die Ergebnisse wurden bereits einem größeren Kreis von Fachleuten mitgeteilt (1). Bei der Analyse zeigte es sich, daß trotz der z.T. beträchtlichen Unterschiede in den Konzentrationen der extrahierbaren Stoffe die qualitativen Befunde nur wenig von der Art der Extraktion und dem Stromkilometer abhängen. Aus diesem Grunde genügt es, die identifizierten Substanzen für alle Rheinwasserproben summarisch aufzuführen.

In den beiden unpolareren Fraktionen (Pentan- und Benzoleluat) wurden folgende Verbindungen identifiziert:

Paraffine (C_{11} - C_{26}), Olefine (C_{11} - C_{18}), Methyl-, Dimethyl- und Tetramethyl-naphthalin, Tetramethyl-diphenylmethan und Anthracen, bzw. Phenanthren.

Hierbei ist zu bemerken, daß die Olefine und die aromatischen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich im Raum Basel auftreten und daß ihr Anteil mit zunehmender Fließstrecke an Bedeutung verliert.

Die beiden polaren Fraktionen (Äther- und Methanoleluat) enthielten:

Heptanol, 2-Äthylhexanol, Cyclohexanol, Dioctylphthalat, 2-t-Butyl-4-methylphenol, 2-t-Butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-R-phenol, wobei R variiert. U.a. ist hier eine Tri-fluoräthylgruppe vertreten.

Beim Vergleich der aus Rheinwasser isolierten Substanzen mit

den auf Wasserwerks-Aktivkohle angereicherten Schadstoffen lassen sich folgende Feststellungen treffen:

Im Rheinwasser sind wesentlich weniger Einzelsubstanzen nachzuweisen als auf der Wasserwerks-Aktivkohle. Die Tatsache, daß es sich bei den Wasserproben nur um Einzelproben handelt, also im Gegensatz zu den auf der Aktivkohle angereicherten Substanzen nur um ein Momentanbild der Rheinwasserverschmutzung, kann hierfür nicht die einzige Ursache sein. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der mit der Aktivkohle erzielte Anreicherungsfaktor von über 10^5 gegenüber den Extraktgehalten der Wasserproben dafür verantwortlich ist. Hinzu kommt, daß das Rheinwasser größere Mengen von Verunreinigungen enthält, die - wie z.B. die stark isomerisierten Paraffine - im "Untergrund" des Gaschromatogramms erscheinen und dadurch eine saubere Bestimmung der übrigen Komponenten erschweren.

Wenn man von den t-butylsubstituierten Phenolen absieht, die sowohl im Wasser als auch auf der Aktivkohle beobachtet werden, besteht keine Gemeinsamkeit zwischen den für Wasser und Aktivkohle ermittelten Schadstofflisten. Neben dem unterschiedlichen Anreicherungsfaktor für die erfaßten Substanzen spielt hier vor allem auch die Tatsache eine Rolle, daß das Schadstoffgemisch im Rhein noch mehr oder weniger am Anfang, dasjenige auf der Aktivkohle dagegen ganz am Ende der biologischen Selbstreinigung- und Abbauprozesse steht. In diesem Zusammenhang ist es besonders bemerkenswert, daß auf der Aktivkohle keinerlei aliphatische Kohlenwasserstoffe gefunden werden, und auch von den aromatischen Kohlenwasserstoffen kommt nur ein einziger Vertreter, das t-Butylbenzol, als Hauptkomponente auf der Aktivkohle vor. Dies bedeutet, daß die gesamte Mineralölverschmutzung, soweit sie die Uferschichten passiert, durch die biologischen Abbauprozesse auf der Aktivkohle eliminiert wird. Ein Vergleich mit den Daten der Flußwasseruntersuchung zeigt, daß ohne diese Abbauprozesse ca. 50-100 g Mineralölkomponenten je kg Wasserwerksaktivkohle hätten gefunden werden müssen. Diese Wirksamkeit von Aktivkohlefiltern als "biologische Wasser-

aufbereitungsstufe" ist auch aus anderen Untersuchungen (2), die überwiegend auf pauschalen Analysenkriterien basieren, bekannt und findet in den vorliegenden Ergebnissen eine ausgezeichnete Bestätigung.

Literatur

- (1) W. Kölle, K.-H. Schweer, H. Güsten, L. Stieglitz
Identifizierung schwer abbaubarer Schadstoffe im
Rhein und Rheinuferfiltrat
Vortrag auf der Jahrestagung der Fachgruppe Wasser-
chemie, Mai 1972 in Marburg;
Jahrbuch Vom Wasser 39, (1972) im Druck

- (2) M. Eberhardt
Untersuchungen zur optimalen Kombination von
Adsorption, Filtration und biologischer Reinigung.
Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls
für Wasserchemie, Heft 5 (Filtration), Karlsruhe 1971

Schadstoffanreicherung in Fischen

W. Kölle, IRCH und L. Stieglitz, IHCH

Allgemeines

Mit jedem folgenden Glied in der Nahrungskette eines Biotops nimmt die Konzentration solcher Substanzen zu, die von Tierorganismen gespeichert werden können. Diese Tatsache wurde bereits durch zahlreiche Untersuchungen belegt. Detaillierte Untersuchungen dieser Art über das "Biotop Rhein" waren bislang jedoch noch nicht bekannt. Es wurden daher Bodensee- und Rheinfische auf die Speicherung anthropogener Schadstoffe hin untersucht. Da zahlreiche Fischarten ihren Standort weitgehend beibehalten, lassen sich bei solchen Untersuchungen auch Aussagen über verschiedene Abschnitte des Rheins gewinnen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind bereits im Druck (1).

Bei diesen Untersuchungen wurde das mit wasserfreiem Natriumsulfat verriebene (und damit schonend getrocknete) Fischmaterial im Soxhlet-Apparat nacheinander mit Pentan und Benzol extrahiert. Nach Abdampfen der Lösungsmittel verblieben jeweils einige g Fischtran (durchschnittlich ca. 5 %, bezogen auf das Frischgewicht der Fische) als Rückstand. Die vereinigten Pentan- und Benzolextrakte jedes Fisches wurden auf Aluminiumoxidsäulen aufgetrennt, wobei jeweils ein Pentan- und ein Benzoleluat gewonnen wurde. Die körpereigene Fettsubstanz bleibt dabei auf der Säule. Bei diesem Vorgehen werden im wesentlichen nur Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe erfaßt, und zwar mit dem Pentaneluat überwiegend die aliphatischen, mit dem Benzoleluat die aromatischen Vertreter, wobei allerdings kleinere Überschneidungen möglich sind.

Die Gaschromatogramme der aliphatischen Kohlenwasserstoffanteile sind in Abbildung 1, diejenigen der Aromaten in Abbildung 2 wiedergegeben. In allen Gaschromatogrammen erkennt man einen mehr oder weniger großen Anteil von Substanzen, der unter den Versuchsbedingungen nicht aufgetrennt werden

kann. Im Falle der Aliphaten handelt es sich wohl hauptsächlich um stark verzweigte Paraffine ("Paraffinöl"), die aufgrund der großen Zahl möglicher Verzweigungen ein "kontinuierliches" Gaschromatogramm liefern. Daneben existieren aber auch geradkettige Paraffine, die im Gaschromatogramm durch Striche und Summenformeln kenntlich gemacht sind. Die nicht auftrennbaren Aromaten dürften durch stark verzweigte aliphatische Seitenketten gekennzeichnet sein. In den hochsiedenden Anteilen der Aromaten sind aber auch definierte Alkylbenzole enthalten. Im übrigen werden diese Gaschromatogramme durch die Peaks der chlorierten Aromaten charakterisiert.

In den aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Bodenseefisches dominiert mit einem Anteil von ca. 30 % das von Algen synthetisierte n-Paraffin $C_{17}H_{36}$. Die übrigen Kohlenwasserstoffe entstammen der relativ geringen Ölverschmutzung des Bodensees. Die entsprechende aromatische Fraktion war sehr klein, was im Gaschromatogramm natürlich nicht zum Ausdruck kommt. Hier zeigt sich wieder das in die Aromatenfraktion hineinverschleppte n-Paraffin, zu dem sich das ebenfalls biogene n-Olefin $C_{17}H_{34}$ gesellt. Die aus den Rheinfischen isolierten Aliphaten stammen überwiegend aus Mineralöl. Dabei ist es interessant zu beobachten, wie entlang der Fließstrecke des Rheins die Peaks verschwinden, so daß im Düsseldorfer Fisch praktisch nur noch die schlecht abbaubaren, stark verzweigten Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Die in der Aromatenfraktion enthaltenen Chlorkohlenwasserstoffe sind noch schlechter biologisch abbaubar als die verzweigten Kohlenwasserstoffe, so daß sich die Peaks dieser Verbindungen mit zunehmender Fließstrecke immer deutlicher vom Untergrund abheben. Interessant ist die Beobachtung, daß von den chlorhaltigen Pestiziden nur das DDE (p,p'-Dichlor-diphenyl-Dichloräthylen) zu finden ist. Von den polychlorierten Biphenylen werden in den Fischen die Vertreter mit drei bis sieben Chloratomen sowie das chlorfreie Biphenyl gespeichert. Auf der Aktivkohle finden sich jedoch nur Biphenyl, sowie Chlor- und Trichlorbiphenyl als Spuren- und Dichlorbiphenyl

als Hauptkomponenten. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind wohl darauf zurückzuführen, daß die höherchlorierten Biphenyle aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit an Schwebstoffe gebunden vorliegen und so zwar von den Fischen aufgenommen, aber nicht auf die Wasserwerksaktivkohle transportiert werden können, da das Rohwasser dieses Wasserwerks zuvor eine Filtrationsstrecke durch das Rheinufer passieren muß.

Die Tabelle enthält die quantitativen Angaben. Das Chlor wurde in den einzelnen Fraktionen mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt und ist als ppm-Anteil der Fisch-Lipoide angegeben. Die Konzentration der hochsiedenden Alkylbenzole und des "Paraffinöls" ergab sich aus den Gesamtauswaagen der Schadstoffe und ihrem Flächenanteil am Gaschromatogramm. Diese Angaben sind mit einem gewissen Fehler behaftet, da die verschiedenen Substanzen nicht einzeln geeicht werden konnten; dies ist jedoch nur von untergeordneter Bedeutung. In der Konzentrationsabnahme der Schadstoffe zwischen Mannheim und Düsseldorf scheint sich wiederum die unterschiedliche Abbaubarkeit der Substanzen auszudrücken. Danach wären die Alkylbenzole am besten abbaubar, wofür auch die von den Waschmitteln bekannte gute Abbaubarkeit der sulfonierten Alkylbenzole spricht.

Die außerordentlich selektive Anreicherung der Chlorverbindungen im Fettgewebe von Organismen ist sehr bedenklich, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß auch der Mensch selbst diesen Anreicherungs Vorgängen ausgesetzt ist. Tatsächlich wurden von Acker und Schulte auch im menschlichen Fettgewebe und in Humanmilch chlorierte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, und zwar DDT, DDE, β -Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle (2). Ausgedrückt als aromatisch gebundenes Chlor ergibt sich aus diesen Angaben für das Humanfett ein Gehalt von ca. 10 ppm, der zwar deutlich niedriger liegt als bei den untersuchten Fischen, aber doch zumindest höchst unerwünscht ist. Man muß es für möglich halten, daß in diesem Zusammenhang der Genuß von Fischen und die Herkunft des vom Menschen genutzten

Wassers für die Schadstoffanreicherung verantwortlich zu machen sind.

Bei einer gemeinsamen Betrachtung der im Wasser, auf der Aktivkohle und in den Fischen aufgefundenen Schadstoffe wird deutlich, daß es sich hier um drei gänzlich verschiedene Anreicherungsprinzipien für organische Substanzen handelt, die sehr detaillierte Schlüsse auf das Verhalten anthropogener Verunreinigungen in verschiedenen Bereichen unserer Umwelt gestatten. Aus diesen Untersuchungen wird aber ebenfalls deutlich, daß die organische Analytik noch sehr viel weiter ausgebaut werden muß, um das bisher gewonnene Bild auch auf solche Schadstoffe auszudehnen, die sich zum Zeitpunkt der Berichterstattung noch der Analyse entziehen.

Literatur

- (1) W. Kölle, H. Ruf, L. Stieglitz
Die Belastung des Rheins mit organischen Schadstoffen
Naturwissenschaften 59, 299 (1972)

- (2) L. Acker, E. Schulte
Über das Vorkommen von chlorierten Biphenylen und
Hexachlorbenzol neben chlorierten Insektiziden in
Humanmilch und menschlichem Fettgewebe
Naturwissenschaften 57, (1970) 497

Schadstoffanreicherung in Fischen

Herkunft des Fisches	aliphatisch gebundenes Cl (ppm) im Fett	aromatisch gebundenes Cl (ppm) im Fett	hochsiedende Alkylbenzole (ppm) im Fett	"Paraffinöl" (ppm) im Fett
Bodensee	1	1	9	590
Rhein bei				
Karlsruhe	30	160	310	3000
Mannheim	6	300	1500	4800
Düsseldorf	5	340	720	3500

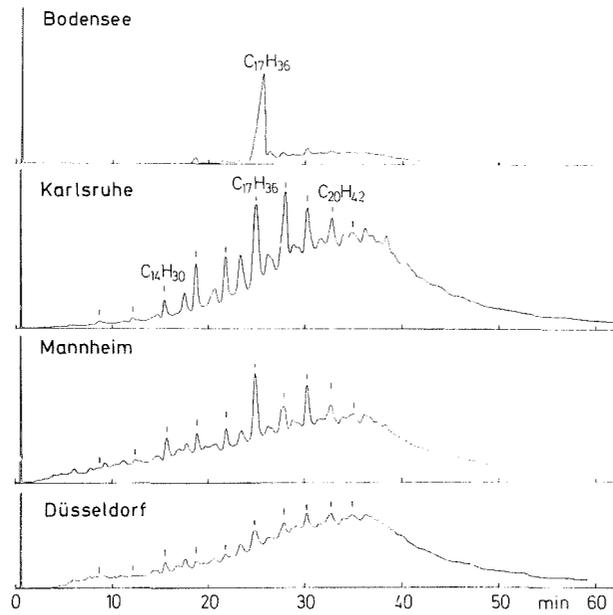


Abbildung 1: Gaschromatogramme der aliphatischen Fraktionen aus Fisch-Lipoiden. Die Markierungen geben Positionen der n-Paraffine an (2m Glassäule OV1; Temperaturprogramm 70-210°C, 4°C/min)

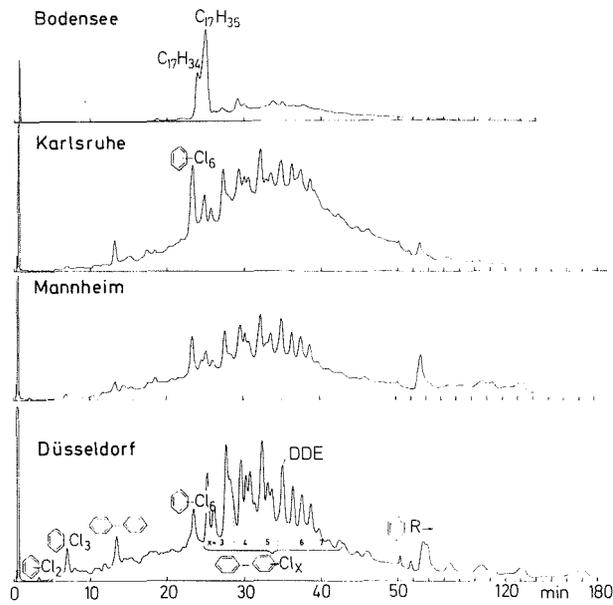


Abbildung 2: Gaschromatogramme der aromatischen Fraktionen aus Fisch-Lipoiden. Nach 50 min wurde die Papiervorschubgeschwindigkeit auf 1/5 reduziert. Meßbedingungen wie bei Abbildung 1

Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmungen von Quecksilbergehalten in einigen wasserbiologischen und potamologischen Proben

H. Ruf und H. Rohde, IRCH

Einführung:

In den zurückliegenden eineinhalb Jahren sind Berichte über auffallend hohe Quecksilbergehalte einiger Fischarten, vor allem von Thun- und Schwertfischen, in die Öffentlichkeit gedrungen. Bedenkliche Mengen dieses toxischen Elements fand man z.B. in bestimmten, auch auf dem deutschen Markt angebotenen, japanischen Thunfischkonserven. Es war daher dringend erforderlich, an entsprechenden Konservenproben verschiedener Chargen und Herkunft Quecksilberbestimmungen durchzuführen. Chemische Untersuchungsämter waren es vor allem, welche zunächst mit dieser Aufgabe betraut wurden und zur Lösung des analytischen Problems spektralphotometrische, atomabsorptionsspektrophotometrische und andere Methoden heranzogen. Im Vergleich zu solchen, mehr oder weniger konventionellen, Verfahren eignet sich die hochempfindliche, von uns vielfach angewandte Neutronenaktivierungsanalyse vorzüglich zur sicheren Bestimmung von Quecksilberspuren gerade in biologischem Material. Eine Beteiligung unseres Laboratoriums an diesen, in den Rahmen der Umweltforschung fallenden Untersuchungen lag daher nahe. Wir führten deshalb an einer Reihe uns zur Verfügung gestellter Thunfischkonserven zunächst im behördlichen Auftrag aktivierungsanalytische Quecksilberbestimmungen durch. Später untersuchten wir aus eigener Initiative auch heimatischen Gewässern entstammende Fischproben, da inzwischen auch in diesen alarmierend hohe Quecksilbergehalte festgestellt worden waren. Des weiteren unterwarfen wir einige andere Proben, wie Federn und Organteile eines Bodenseeschwans, Rheinalgen und Sand vom Flußbett des Rheins solchen Untersuchungen.

Experimentelles:

Das in Quarzampullen eingeschlossene Analysengut bestrahlten wir etwa 24 Stunden lang im FR 2 bei einem Neutronenfluß von 2×10^{13} n/cm²·sec. Der unter diesen Bestrahlungsbedingungen durch Radiolyse des biologischen Materials entstehende Druck ist vernachlässigbar. Zur radiochemischen Trennung des Quecksilbers wählten wir das von Sjöstrand (1) beschriebene Verfahren, das im wesentlichen darin besteht, daß das bestrahlte Material mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber-Träger (20 mg) in der in Abbildung 1 gezeigten Apparatur nach Bethge (2) in Lösung gebracht und das Quecksilber als Chlorid destilliert wird. Man geht dabei im einzelnen so vor, daß man die Salpetersäure dreimal überdestilliert und jeweils danach wieder in den Reaktionskolben zurückfließen läßt, wobei das etwa 200 mg betragende Aufschlußgut restlos mineralisiert wird. Zur Destillation des Quecksilbers, die seiner Isolierung von störenden Fremdaktivitäten dient, erhitzt man den mit Perchlorsäure und Glykokoll versetzten Inhalt des Aufschlußkolbens solange, bis die Siedetemperatur über 250°C angestiegen ist. Dabei bildet sich aus der Perchlorsäure unter dem reduzierenden Einfluß des Glykokolls fortwährend HCl-Gas, mit dem sich Quecksilberionen umsetzen und - wie wir durch Tracerversuche mit Hg-203 feststellen konnten - unter den genannten Bedingungen quantitativ destillieren lassen.

Aus der nunmehr in der Destillationsvorlage befindlichen Quecksilberchloridlösung scheidet man das Metall nach 10-facher Verdünnung mit Wasser elektrolytisch auf einer tarierten Goldfolie ab und bestimmt zur Ermittlung der chemischen Ausbeute sein Gewicht. Auf eine 100-prozentige Abscheidung, die etwa 20 Stunden beansprucht, haben wir zugunsten einer wesentlich rascheren Fertigstellung der zugleich als Meßpräparate dienenden, quecksilberbeladenen Goldfolien verzichtet. Bei nur 2-3 Stunden Elektrolysezeit konnten immerhin Ausbeuten von 12-25 % erzielt werden, womit sich die gemessenen Hg-Aktivitäten mit zufriedenstellender Genauigkeit auf 100 % Ausbeute korrigieren ließen.

Im Anschluß an die Ausbeutebestimmung haben wir die Gamma-Aktivität des Hg-197 ($T_{1/2} = 64 \text{ h}$) bei 77 keV am NaJ(Tl)-Kristall mit nachgeschaltetem Vielkanalanalysator gemessen. Das Gamma-Spektrum einer aus bestrahltem Fischfleisch abgetrennten Quecksilberaktivität ist in Abbildung 2 zu erkennen. In Abbildung 3 ist das kontrollhalber auf einem Ge(Li)-Detektor aufgenommene Gamma-Spektrum einer Quecksilberaktivität dargestellt, die ebenfalls aus biologischem Material nach der selben Methode abgetrennt wurde.

Zur Berechnung der gesuchten Quecksilbergehalte verglichen wir die Meßdaten mit denen von mitbestrahlten, 20-100 ng Quecksilber enthaltenden Standardproben. Abbildung 4 zeigt die bei 77 keV gemessenen Gamma-Aktivitäten der Standardproben in Abhängigkeit von den vorgelegten Quecksilber-Mengen.

Bei nicht direkt aufeinander folgenden Messungen an verschiedenen, miteinander zu vergleichenden Proben mußte die zeitliche Abnahme der betreffenden Gamma-Intensitäten berücksichtigt werden. Abbildung 5 läßt im Zusammenhang damit erkennen, daß die unter den genannten Bestrahlungsbedingungen erhaltene, isolierte Quecksilber-Aktivität bei 77 keV Gamma-Energie während etwa 10 Tagen mit einer Halbwertszeit von 65 Stunden abklingt.

Die einzige, im Verlauf der chemischen Trennung beim Quecksilber verbliebene Fremdaktivität ist das bei fast allen bestrahlten Proben vorgefundene Au-198. Infolge der bekannten Flüchtigkeit des Gold-III-chlorids und des geringen Abscheidungspotentials des Goldes läßt sich dieses bei dem verwendeten Verfahren nicht vom Quecksilber trennen. Die dadurch gegebene Störmöglichkeit überwandten wir bei stark goldhaltigen Proben dadurch, daß wir nach der Messung das Quecksilber bei 850°C verflüchtigten und in einer anschließenden zweiten Messung den Gold-Anteil im Gamma-Spektrum bestimmten. Bei nur schwach goldhaltigen Proben führten wir nur eine Messung durch und berechneten den bei der Quecksilber-Linie anzutreffenden Gold-Anteil anhand eines reinen Au-198-Spektrums aus der bei 0,41 MeV gemessenen Gold-Aktivität.

Bei den Thunfischkonserven, die teilweise Salat oder Gemüse enthielten, mußte wegen der Inhomogenität des Materials zur Erzielung einer für den jeweiligen Doseninhalt repräsentativen Bestrahlungsprobe für ausreichende Durchmischung gesorgt werden. Mit Hilfe eines normalen Haushalt-Mixgerätes ließ sich diese Homogenisierung leicht durchführen.

Aufgrund des Kochsalzgehaltes dieser Proben (Natrium: 0,3-0,5 %) entstand bei der Bestrahlung eine erhebliche, vom Na-24 herführende Gamma-Dosisleistung, welche 24 Stunden nach Bestrahlungsende noch 5-10 rem/h betrug. Deshalb mußte die Aufarbeitung dieses Analysenmaterials im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Proben hinter Bleiglas vorgenommen werden.

Ergebnisse:

Die an 28 verschiedenen, meist japanischen Thunfischkonserven festgestellten Quecksilberkonzentrationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Gehalte variieren im allgemeinen von 0,03 bis 0,8 ppm, wobei etwa 75 % der Analysenwerte unter 0,5 ppm liegen, einem Wert, der als obere Grenze der zulässigen Quecksilbergehalte in Speisefischen angesehen wird. Bei den unter diesem Grenzwert liegenden Ergebnissen fällt der in einer Probe festgestellte, außerordentlich hohe Wert von 1,8 ppm besonders auf. In Thunfischkonserven mit Salat- oder Gemüsebeilagen findet man erwartungsgemäß die niedrigsten Gehalte an Quecksilber. Diese liegen zwischen 0,03 und 0,15 ppm. Den niedrigsten Gehalt fanden wir an einer Salat enthaltenden Thunfischkonserve aus Jugoslawien.

Durch die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen angeregt, bestimmten wir auch die Quecksilbergehalte einiger Rheinfische. Herr Dr. W. Kölle, IRCh, stellte uns zu diesem Zweck Proben von 15 Weißfischen aus verschiedenen Stromabschnitten des Rheins zur Verfügung. Die darin festgestellten Quecksilbergehalte sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Aus diesem Diagramm geht zunächst hervor, daß die meisten der gefundenen Queck-

silber-Konzentrationen mehr als 0,5 ppm betragen. Es sind sogar Höchstwerte von 1,3 und 1,4 ppm zu beobachten. Die Bedeutung solcher Maxima darf jedoch wegen der zu geringen Anzahl der untersuchten Proben nicht überschätzt werden. Eine Aussage über die, den verschiedenen Stromabschnitten zuzuordnenden, allgemeingültigen Quecksilber-Konzentrationen ist daher nicht möglich. Eindeutig ist dagegen die wohl nicht mehr als unbedenklich zu bezeichnende Höhe der in Weißfischen des Rheins zu findenden Quecksilbermengen. Aus der Zusammenstellung geht nicht hervor, daß größere Weißfische prinzipiell mehr Quecksilber enthalten als ihre kleineren Artgenossen. Der in einem im Bodensee bei Konstanz geangelten Döbel gefundene Quecksilbergehalt, der ebenfalls in Abbildung 6 registriert ist, läßt für den Bodensee keine wesentlich anderen Verhältnisse vermuten.

Interessant ist der Vergleich dieser Daten mit solchen von Fischen, die im Michelsbach, einem kleinen linksrheinischen Zuflußgewässer des Rheins bei Leimersheim, geangelt worden sind. Die darin ermittelten, in Tabelle 2 gezeigten Quecksilber-Konzentrationen liegen im Verhältnis zu den Gehalten in Rheinfischen um Faktoren bis zu 10 niedriger. Auch in Fischen, die in einem Baggersee bei Bruchsal gefangen wurden, wurden relativ niedrige, als unbedenklich geltende Quecksilber-Konzentrationen gefunden. Die entsprechenden Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt. Für die beiden letztgenannten Gewässer gilt die in diesem Zusammenhang wichtige Feststellung, daß sie keine oder keine nennenswerten Industrieabwässer enthalten.

Durch die Analyse von im Handel befindlichen anderen Fischmaterialien sollten noch weitere interessante Vergleichsmöglichkeiten geschaffen werden. So bestimmten wir die Quecksilbergehalte in Rotbarschfilet, einer von Schleswig-Holstein stammenden Tiefkühlkost, in einem gewässerten Salzhering, in "Schillerlocken", in Lebertran, ferner in als Hühnerfutter käuflichen holländischen Garnelen und in ebenso als Hühnerfutter deklarierten peruanischem Fischmehl. Die in diesen Proben gefundenen Quecksilber-Konzentrationen sind in Tabelle 3

zusammengefaßt. Diese letztere Übersicht scheint bei einem entsprechenden Vergleich die Relevanz der in Rheinfischen vorhandenen Quecksilbermengen noch einmal hervorzuheben.

Die auch an einigen Proben von Algen und Sand des Rhein-flußbettes bei Stromkilometer 369 festgestellten Quecksilber-Konzentrationen sollen hier nicht unerwähnt bleiben. Die entsprechenden Analysenergebnisse sind aus Tabelle 4 er-sichtlich. Zur Vermeidung von Quecksilberverlusten durch Verflüchtigung wurden die nassen Proben vor ihrer weiteren Bearbeitung lediglich durch Pressen in Kleenex-Tüchern von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers getrennt. Die für Sandproben geltenden Werte beziehen sich nur auf das zwi-schen den Sandkörnern anzutreffende, schlammartige Material, in welchem Quecksilber durch die von uns verwendete Art des Aufschlusses der Bestimmung zugänglich gemacht wird. Von dem von den Sandkörnern selbst festgehaltenen Quecksilber wurden auf diese Weise allenfalls die an der Oberfläche be-findlichen Anteile erfaßt.

Zuletzt seien die Quecksilbergehalte erwähnt, welche wir in verschiedenen Organteilen eines Schwans vom Bodensee fest-stellten. Die untersuchten Proben, sowie die dazugehörenden Analysenergebnisse können aus Tabelle 5 entnommen werden. Nennenswerte Gehalte an Quecksilber waren lediglich in den Federn und in der Leber zu finden, welche bekanntlich dieses Element anreichern.

Zusammenfassung:

Quecksilbergehalte in Proben verschiedener Fischarten, in diversen Organteilen eines Bodenseeschwans, in Algen, so-wie in Sand vom Flußbett des Rheins wurden neutronen-aktivierungsanalytisch bestimmt. Die Aufarbeitung der im Kernreaktor FR 2 bestrahlten Proben erfolgte nach einem in der Literatur beschriebenen, naßchemischen Verfahren. Be-denklich hohe Gehalte an Quecksilber ließen sich in einigen japanischen Thunfischen sowie in Weißfischen aus dem Rhein feststellen.

Literatur

- (1) B. Sjöstrand, *Anal.Chem.* 36, 814-19 (1964)
- (2) P.O. Bethge, *Anal.Chim.Acta* 10, 317 (1954)

Frau M. Friedrich danken wir für ihre wertvolle Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

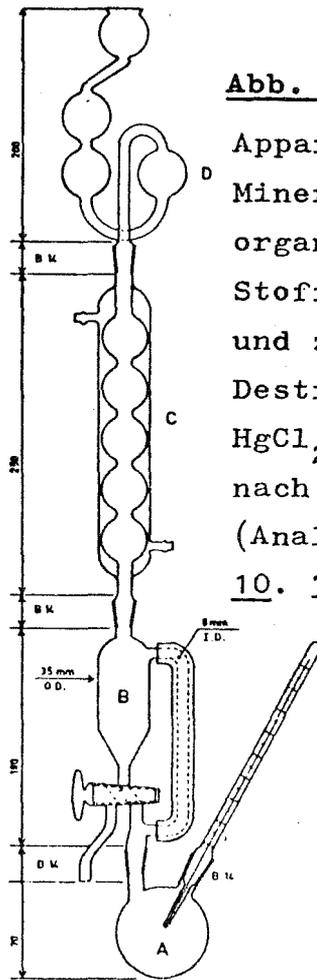
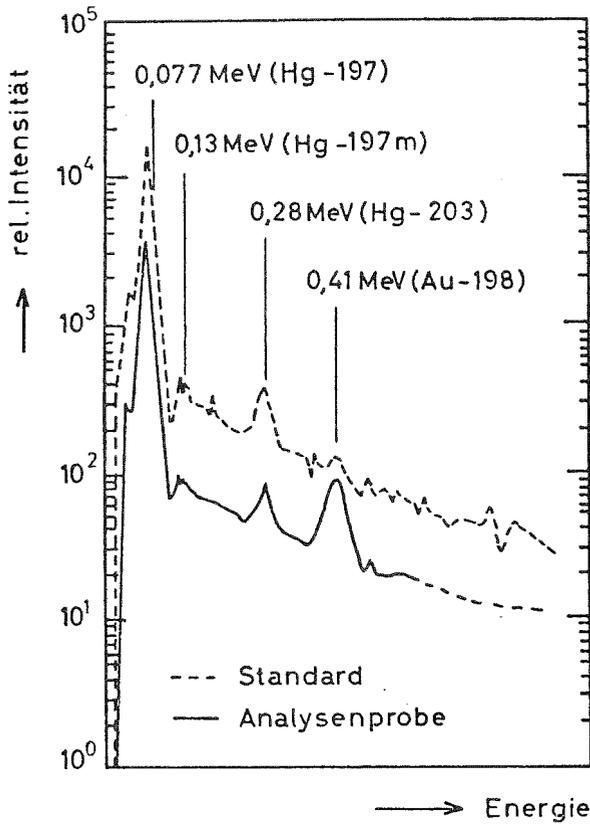


Abb. 1:

Apparatur zur
Mineralisierung
organischer
Stoffe
und zur
Destillation von
 HgCl_2
nach P.O. Bethge
(Anal.Chim.Acta,
10. 317 (1954))



Gamma-Spektren eines Hg^{2+} -Standards und einer Fischprobe (Rotbarsch) nach chemischer Trennung und elektrischer Abscheidung des Quecksilbers auf Goldfolien.

Messungen am NaJ(Tl)-Kristall ca. 50 std. nach Bestrahlungsende.

ϕ : $2 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$
Bestrahlungszeit : 24 h

Abb. 2:

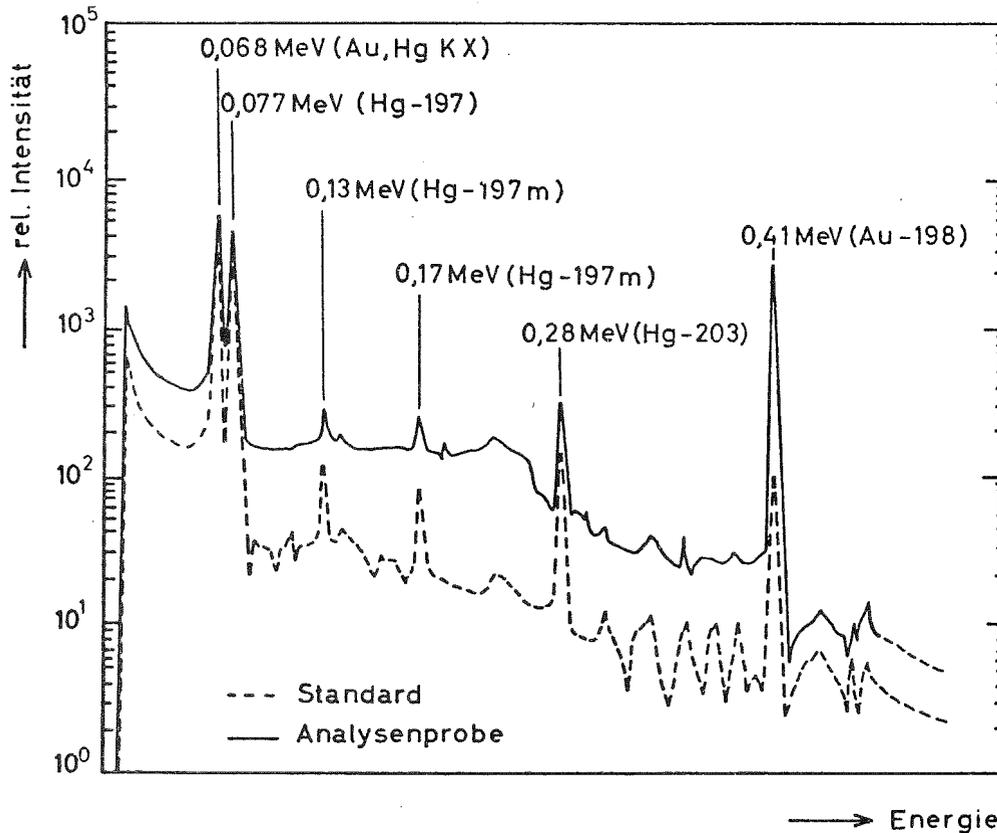


Abb. 3:

Gamma-Spektrum einer aus Fasanenfedern chemisch abgetrennten und auf Goldfolie elektrolytisch abgeschiedenen Quecksilber-Aktivität im Vergleich zum Spektrum eines Hg-Standards.

Messungen am Ge(Li)-Detektor.

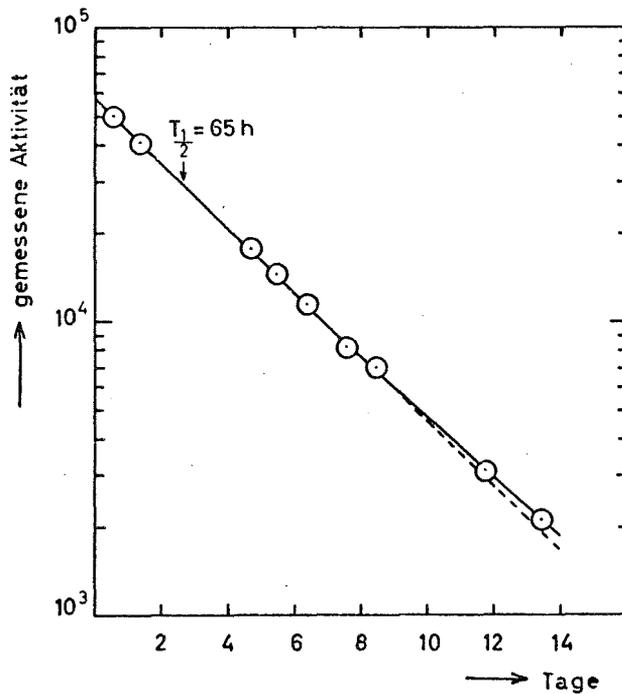
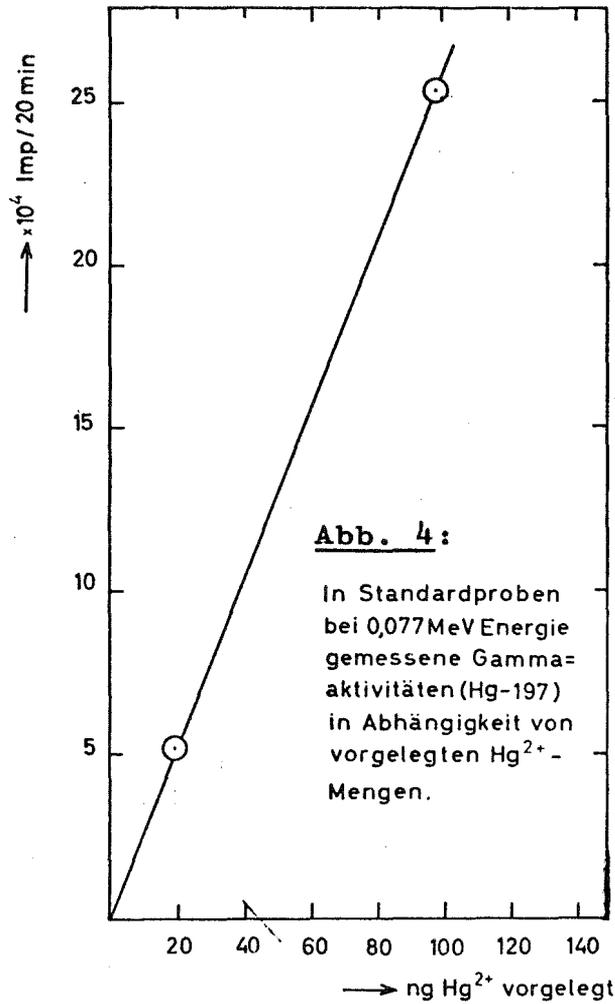
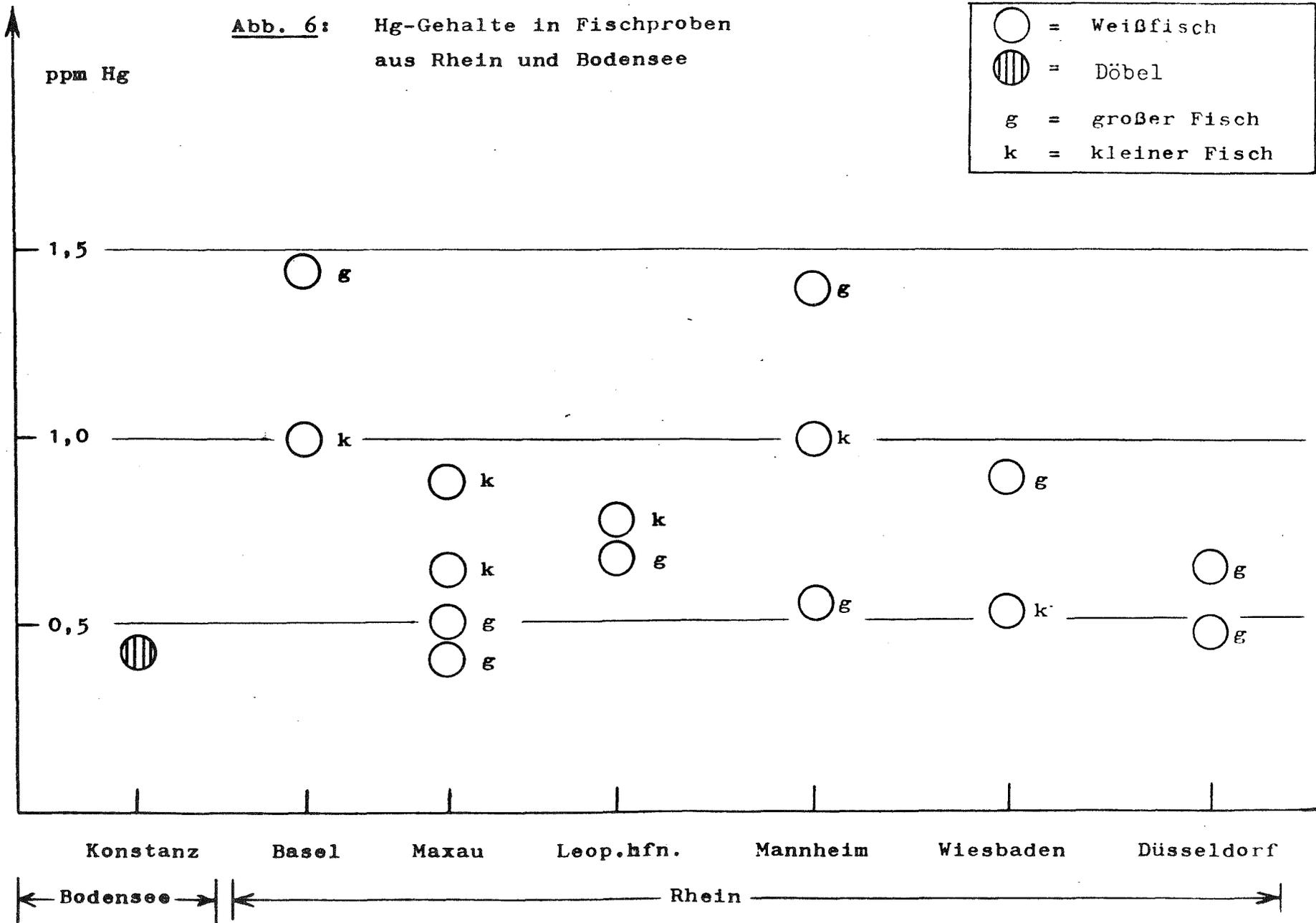


Abb. 6: Hg-Gehalte in Fischproben aus Rhein und Bodensee



Tab. 1:

In Thunfisch-Konserven gefundene Hg-Gehalte:

Art	Zahl der untersuchten Proben	Gefundene Hg-Konzentrationen in ppm
Japanischer Thunfisch	16	Werte von 0,057 bis 1,84 ppm <u>Einzelwerte:</u> 0,057 0,107 0,123 0,131 0,135 0,187 0,203 0,235 0,402 0,459 0,479 0,516 0,548 0,927 1,04 1,84
Japanischer Thunfisch mit Gemüse	2	0,114 0,112
Japanischer Thunfisch mit Salat	2	0,146 0,152
Spanischer Thunfisch	2	0,223 0,180
Spanischer Thunfisch mit Salat	1	0,065
Kubanischer Thunfisch	1	0,945
Jugoslawischer Thunfisch mit Salat	1	0,037

Tab. 2: Hg-Gehalte in Fischproben aus relativ reinen Gewässern

Fisch-Art	Gewässer u. Ort	Anzahl der Proben	Hg-Konz. ppm
Weißfische	Michelsbach b. Leimersheim	3	0,151
			0,170
			0,169
Karpfen	Baggersee b. Bruchsal	1	0,129
Weißfisch	Baggersee b. Bruchsal	1	0,070

Tab. 3: Hg-Gehalte in verschiedenartigen
Fisch-Materialien

Material	ppm Hg
Rotbarsch-Filet	0,243
Salzhering	0,036
"Schillerlocken"	0,269 ; 0,246
Lebertran	0,010
Garnelen	0,172
Fischmehl	0,087

Tab. 4: Hg-Gehalte in Algen und Schlamm
vom Rhein

Material	ppm Hg
Algen	1,33 0,46 0,45 0,44 0,36
Schlamm (Sand) vom Flußbett	0,87 1,17 0,29 0,69 0,30 0,45 0,35

Tab. 5: Hg-Gehalte in verschiedenartigen
Proben eines Bodensee-Schwans

Art der Probe	ppm Hg
Federn	0,161
Leber	0,144
Muskelgewebe	0,029
Herzmuskelgewebe	0,031
Magenwandgewebe	0,024
Mageninhalt	0,033
Fett (Darmregion)	0,013

Untersuchungen über das Sorptionsverhalten von Dimethylformamid an Aktivkohle

W. Kluger und K. Scheffler, ADB

Im Rahmen des Entwicklungsprogramms zur Verbesserung der konventionellen Abwasserbehandlung wurden 1971 unter anderem Vorversuche zur adsorptiven Reinigung von Fäkalabwässern mit Aktivkohle durchgeführt. Aufgrund der hierbei gewonnenen Erfahrungen wurde das Konzept für eine Pilot-Adsorptionsanlage erstellt. Die Bauarbeiten an der Anlage wurden kürzlich abgeschlossen, so daß mit den Adsorptionsversuchen begonnen werden konnte.

Parallel zur Aufbauphase der Adsorptionsanlage wurden Vorversuche zur Regenerierung verbrauchter Aktivkohle durchgeführt, wobei die notwendigen Grundlagen für Auslegung und Konstruktion einer entsprechenden halbtechnischen Anlage erarbeitet werden sollten. Dabei wurde das am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe (Prof. Dr. Sontheimer) entwickelte Verfahren zur Extraktion der an Aktivkohle adsorbierten Wasserinhaltsstoffe mittels DMF (Dimethylformamid) zugrunde gelegt. Mit den nachstehend beschriebenen Laborversuchen sind daher verschiedene Methoden auf ihre Tauglichkeit zur DMF-Rezyklierung zu untersuchen: Hierbei stehen zum einen die Toxizität - diese bedingt zwangsläufig eine quantitative DMF - Entfernung von der Kohle - und zum anderen wirtschaftliche Gesichtspunkte im Vordergrund.

Der Versuchsverlauf wurde in der Regel durch quantitative Analyse des desorbierten DMFs verfolgt. Zu diesem Zweck mußten aus der Literatur grundsätzlich bekannte Verfahren auf ihre Anwendbarkeit für die spezielle Fragestellung und den gewünschten Konzentrationsbereich (10^{-3} bis 10^2 g DMF/l H_2O) geprüft und gegebenenfalls standardisiert und adaptiert werden. Hierüber wird unter Punkt 5 berichtet.

Alle Versuche wurden mit der Kohle Hydrarffin LS supra 0,5-1,5 mm, Rütteldichte $0,4 \text{ g/cm}^3$ durchgeführt.

1. DMF-Desorption mit destilliertem Wasser

100 ml einer mit 33 g DMF gesättigten Aktivkohle wurden in eine Glassäule gefüllt (Füllhöhe 14 cm) und mit destilliertem Wasser von 22°C bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,28 m/h, bzw. einem Durchsatz von 2 Bettvolumina/h, gewaschen. Dem in einer Vorlage aufgefangenen und gut homogenisierten Eluat wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen, die refraktometrisch und gaschromatografisch analysiert wurden. Die daraus errechneten Restkonzentrationen an DMF auf der Kohle sind grafisch in Abbildung 1 dargestellt. Danach verbleiben selbst bei großen Waschwasservolumina noch erhebliche Mengen von DMF - etwa 20 % - auf der Kohle. Aus dem abfließenden Eluatstrom wurden in bestimmten Abständen ebenfalls Proben entnommen und analysiert; nach 80 Bettvolumina Waschwasser enthält das Eluat immer noch mehr als 20 mg DMF/1 H₂O - siehe Abbildung 2.

Das Waschen der Aktivkohle bei höheren Wassertemperaturen liefert keine wesentlich günstigeren Resultate.

2. DMF-Desorption mit Sattedampf

Die Desorption mit Sattedampf bringt keine nennenswerten Verbesserungen gegenüber der Wäsche mit Wasser. In einem Versuch wurden beispielsweise 100 ml beladene Aktivkohle mit insgesamt 10 kg Sattedampf von 1,05 ata 10 Stunden lang behandelt. Es verblieben noch 17 % des ursprünglich vorhandenen DMFs auf der Aktivkohle.

3. DMF-Desorption mit Heißdampf

Abbildung 3 zeigt ein Schema der Apparatur. Es wurden wiederum etwa 100 ml DMF-gesättigte Aktivkohle eingesetzt. Dem Auffangbehälter wurden die einzelnen Kondensatfraktionen entnommen und analysiert. Die Ergebnisse eines

Versuches mit Heißdampf von 225°C bei einem Durchsatz von 38 g/h sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Nach etwa 3 Bettvolumina Dampfkondensat enthält dieses noch etwa 0,8 g DMF/l H₂O; bezogen auf die Gesamtmenge DMF oder auf das etwa gleich große Kohlegewicht ist gleichzeitig noch etwa 1 % des DMF adsorbiert. Durch qualitativen Nachweis von Dimethylamin wurde dabei eine teilweise Hydrolyse des DMF festgestellt. Aus diesem Grunde ist eine Desorption mit Heißdampf nur bei niedrigeren Temperaturen möglich.

In einem folgenden Desorptionsversuch mit Heißdampf von 190°C traten keine Hydrolyse-Produkte mehr auf. Nach anfänglich schneller Desorption verbleiben jedoch bei stark reduzierter Desorptionsrate nach 2 bzw. 10 Bettvolumina Dampfkondensat (entsprechend 6 bis 30 kg Dampf pro kg Kohle) noch 4 bzw. 3 % DMF auf der Kohle - siehe Abbildung 4.

Wegen der hohen Energiekosten zur Dampferzeugung, der großen erforderlichen Dampfmengen und zusätzlichen Anlage- und Betriebskosten für die DMF-Rückgewinnung aus dem Kondensat wird die Heißdampf-Desorption aus wirtschaftlichen Gründen nicht weiter verfolgt.

4. Desorption mit heißen Gasen

Eine bei den ersten Versuchen eingesetzte Versuchsanordnung zeigt Abbildung 5: Über ein Molekularsieb getrockneter Stickstoff wird in einer Waschflasche mit DMF bei 26°C beladen, aufgeheizt und über Aktivkohle geleitet - der Beladevorgang wird durch Wägung verfolgt. Diese Versuchsanordnung simuliert einen im Kreislauf geführten Gasstrom, aus dem durch Kühlung auf 26°C das desorbierte DMF bis zum Gleichgewichtswert ständig auskondensiert wird.

Bei einer Temperatur von 200°C wird sehr schnell ein

Gleichgewichtswert von 28 mg DMF/g Kohle erreicht. Eine bei 280°C aufgenommene Adsorptionskurve flacht nach anfänglich steilem Anstieg zu einer linearen Funktion ab; die gleichbleibende, stetige Zunahme der Kohlebeladung ist auf teilweise thermische Zersetzung des DMF und Adsorption hochmolekularer Folgeprodukte an der Aktivkohle zurückzuführen. Die Adsorptionskurven sind in Abbildung 6 grafisch dargestellt.

In der nachstehenden Tabelle sind die wesentlichen Ergebnisse nach den Methoden 1-4 nochmals zusammengestellt, wobei kinetische Effekte vernachlässigt werden: Da bei allen Durchströmversuchen relativ kleine Strömungsgeschwindigkeiten gewählt wurden, sind unter wirtschaftlichen technischen Bedingungen eher ungünstigere Ergebnisse zu erwarten.

Verfahren	Temperatur (°C)	Gleichgewichtsbeladung ist praktisch erreicht		Bemerkungen
		(mg DMF/g Kohle) bei	(g Desorptionsmittel/g Kohle) nach Durchsatz von	
Desorption mit Wasser	26	200	100	-
Desorption mit Satt-dampf	100	170	300	-
Desorption mit Heiß-dampf (1 ata)	190	35	10	Hydrolyse von DMF
	225	8	10	
Adsorption von mit DMF bei 26°C gesättigtem Stickstoff	200	28	10	-
	280	9	10	

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß die Desorption von DMF mit heißen Gasen (Stickstoff, Rauchgas) bei Ausnutzung aller verfahrenstechnischen Möglichkeiten aussichtsreich ist. Hierzu sind weitere gezielte Versuche notwendig, wobei auch kinetische Effekte zu untersuchen sind.

5. Quantitative Analyse von DMF in Wasser

Refraktometrische Bestimmung:

Diese Methode ist geeignet, DMF bei Konzentrationen oberhalb 10 g/l zu bestimmen. Die relative Standardabweichung liegt bei $\pm 1\%$. Als wesentliche Vorteile des Verfahrens sind die kurze Meßzeit und die kleine Probemenge zu werten. Nachteil: die Bestimmung wird durch Fremdstoffe im Wasser gestört.

Interferometrische Bestimmung:

Diese Methode ist für den Konzentrationsbereich von 20 mg/l bis 10 g/l anzuwenden. Im übrigen gilt das bereits über die Refraktometrie Gesagte.

Gaschromatografie:

Dieses Verfahren ist für die Messung kleinster Mengen entwickelt worden. Die beste Trennung erfolgt bei 230°C auf einer 1,5 m-Säule mit Porapak-Q-Füllung (120-150 mesh). Aceton wird als innerer Standard verwendet. Schwierigkeiten bereitet der große Wasserüberschuß der Probe; ferner muß die Säule nach 20-30 Messungen erneuert werden, da ihre Haltbarkeit wegen der hohen Arbeitstemperatur nur begrenzt ist.

Hydrolyse und Amin-Titration:

Die Probelösung wird mit Natronlauge zum Sieden erhitzt. Mit einem Inertgasstrom wird das durch Hydrolyse freigesetzte Dimethylamin in eine Vorlage von 4 %-iger Borsäurelösung übergetrieben. In der Vorlage wird das Amin mit Salzsäure potentiometrisch titriert.

Auswaschung DMF-beladener Aktivkohle mit destilliertem Wasser

$t = 22^{\circ}\text{C}$; $0,28\text{ m/h}$

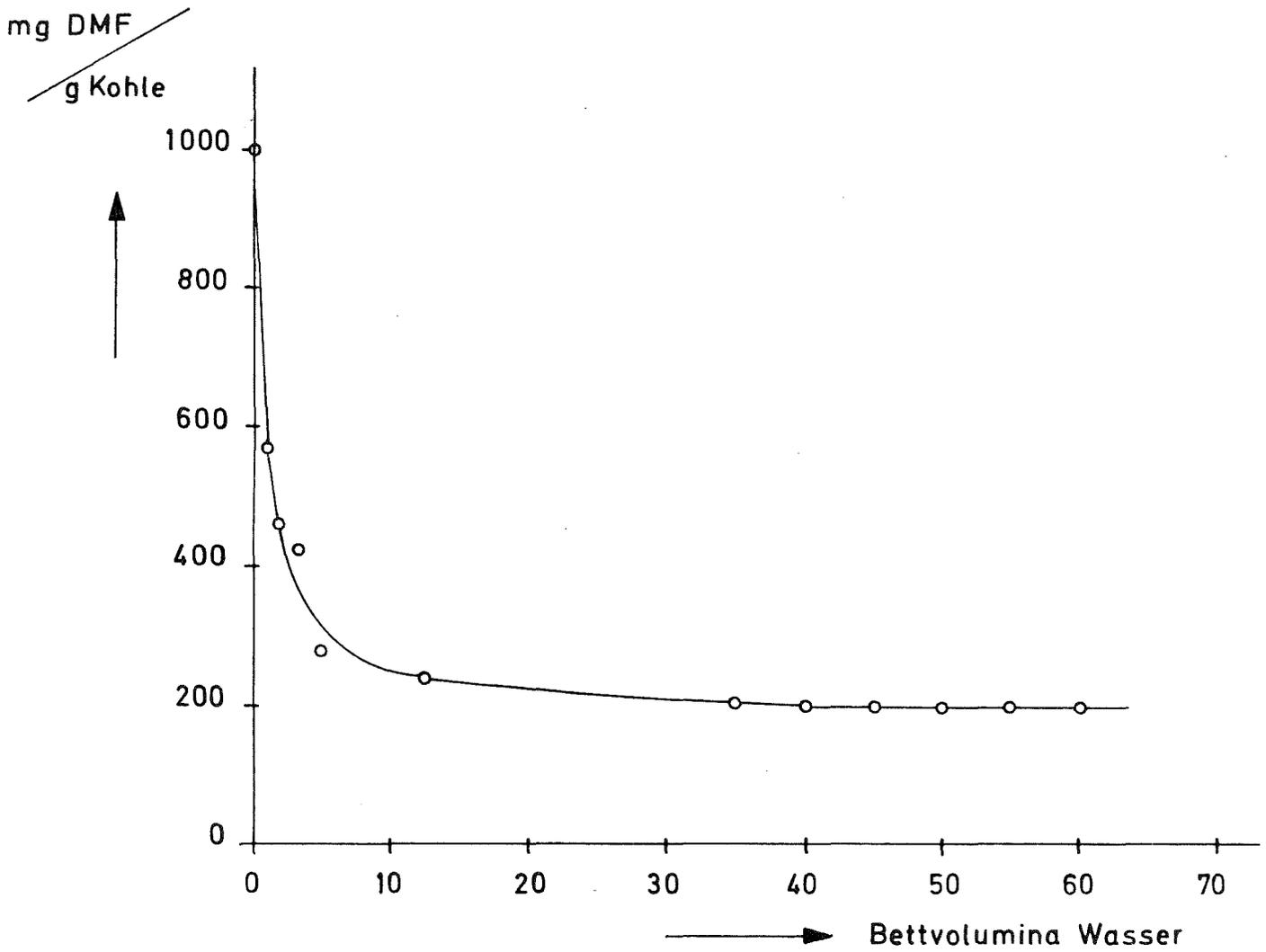


Abb.1

Auswaschung von DMF-beladener Aktivkohle mit destilliertem Wasser
 (T=22°C, 0,28m/h ≈ 2 Bettvolumina/h)

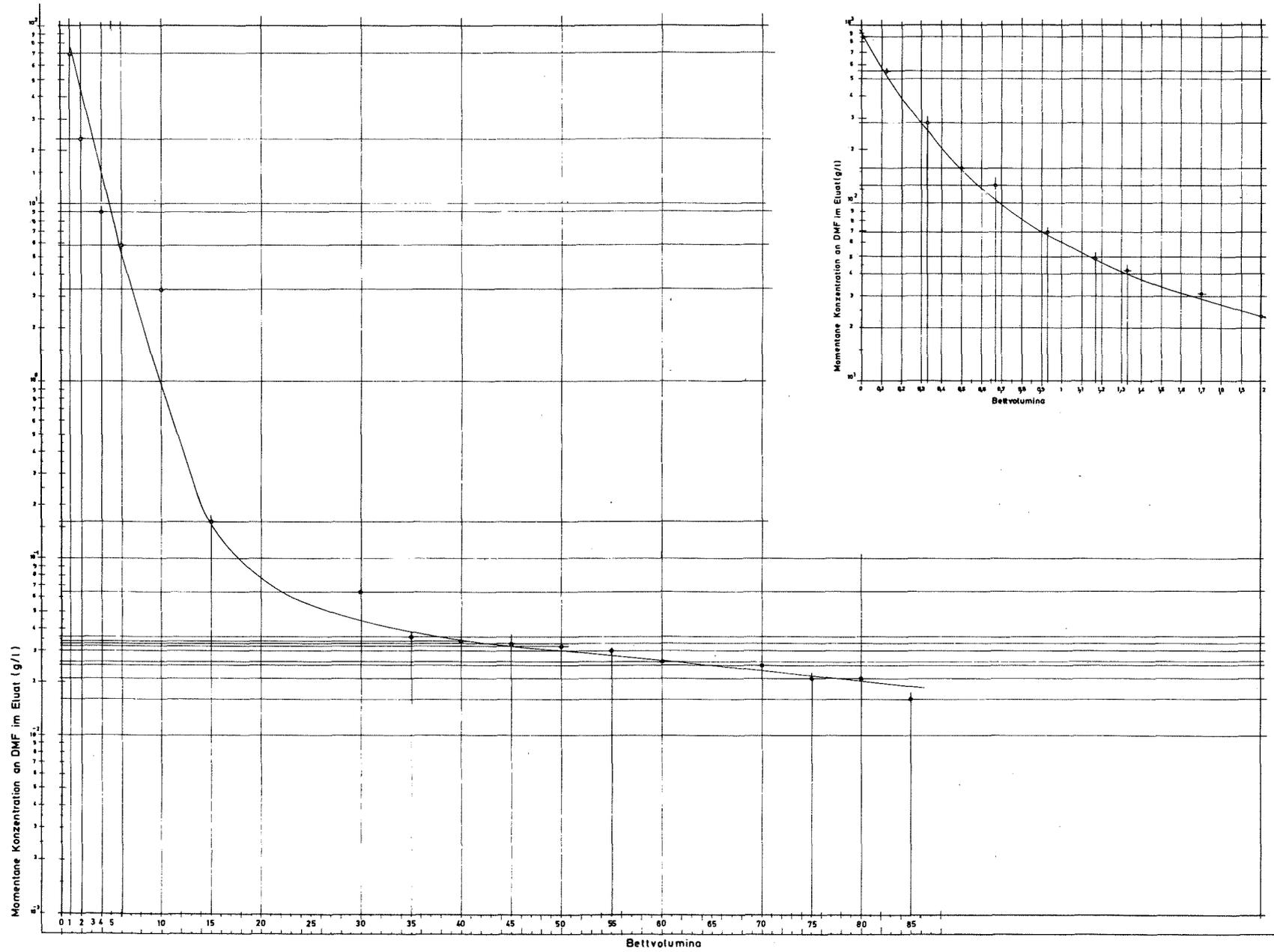


Abb. 2

Schema der Versuchsanordnung

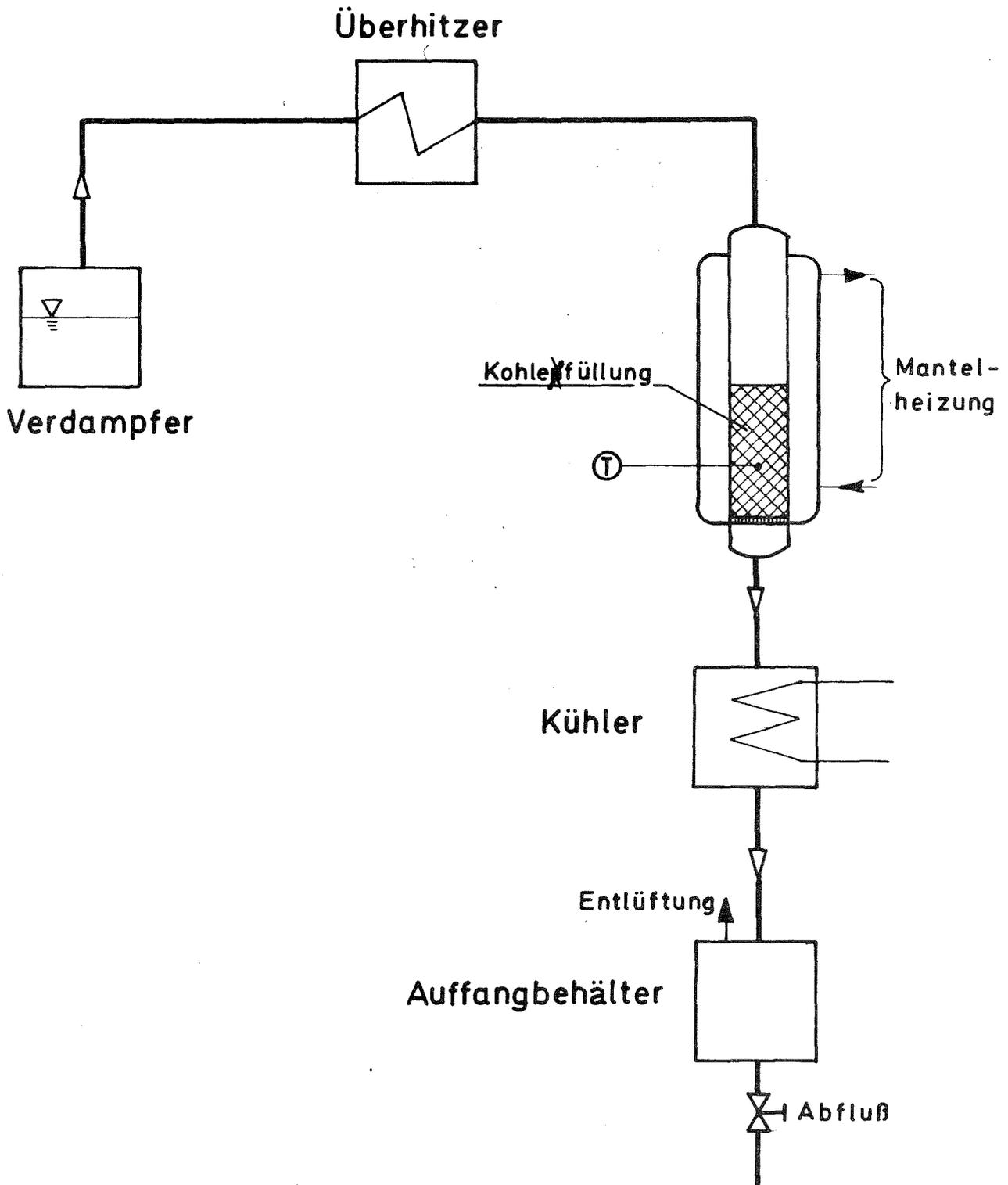


Abb. 3

DMF-Desorption von DMF-beladener Aktivkohle mit Heißdampf

A) 190°C, ~ 1ata, 0,18 m/s

B) 225°C, ~ 1ata, 0,05 m/s

1 Bettvolumen = 0,1 l Kohle
≅ 0,035 Kg Kohle

bzw. 1 Bettvolumen = 0,1 l Kondensat
= 0,1 Kg Dampf

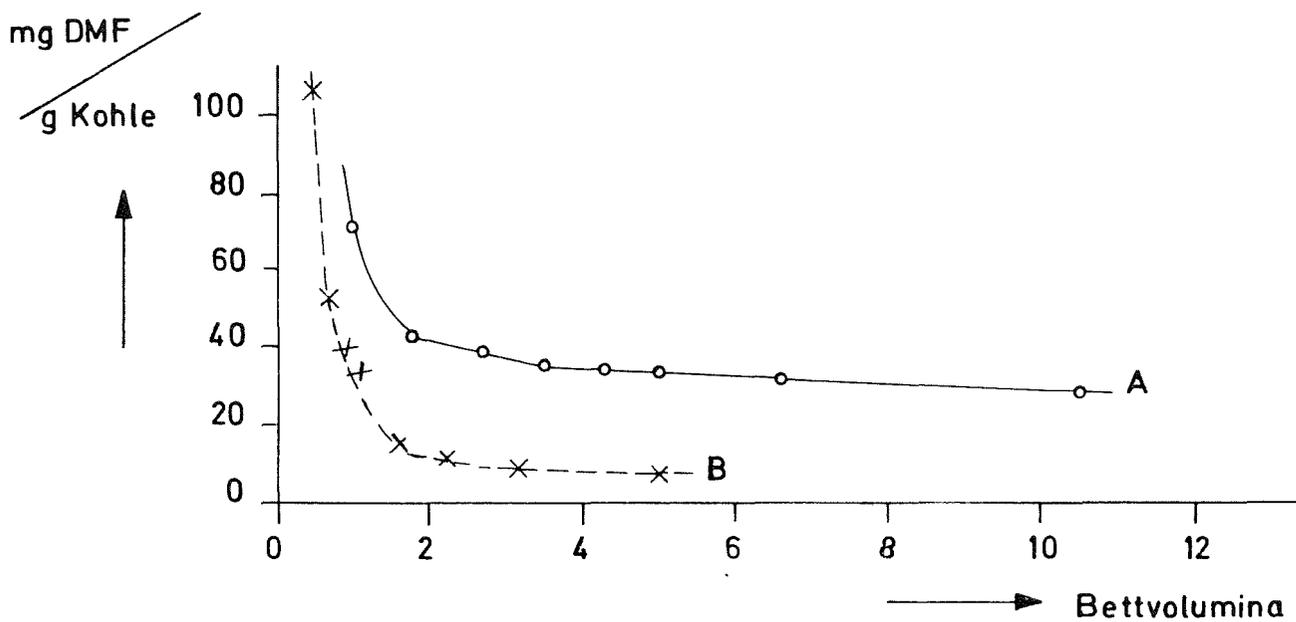
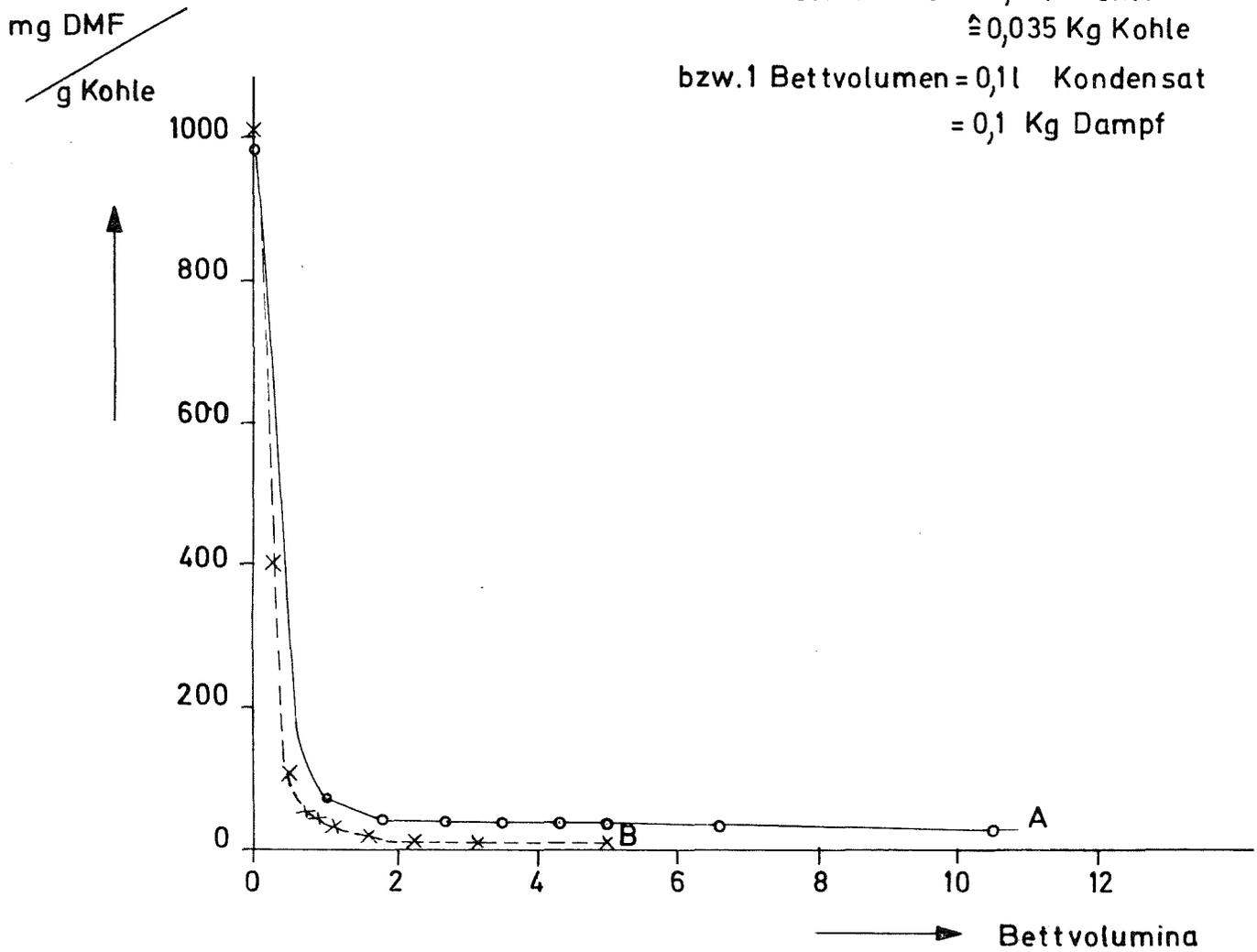


Abb.4

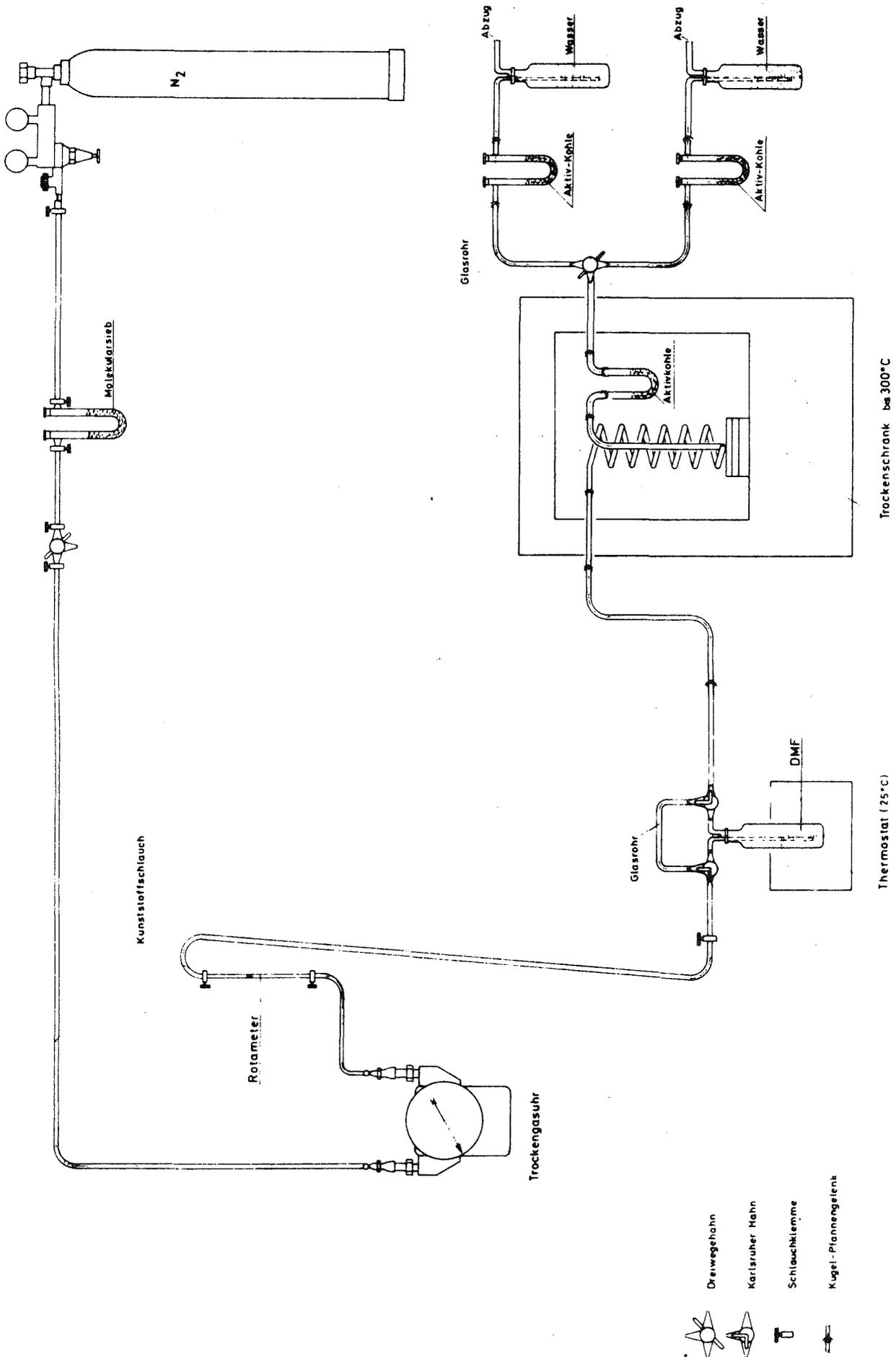


Abbildung 5: Versuchsanordnung zur Sorption von DMF aus heißen Gasen

Adsorption von DMF an Aktivkohle aus einem mit DMF bei 26°C gesättigten Stickstoffstrom

A) 200°C, 0,02 m/h

B) 280°C, 0,02 m/h

Q = 3 l/h

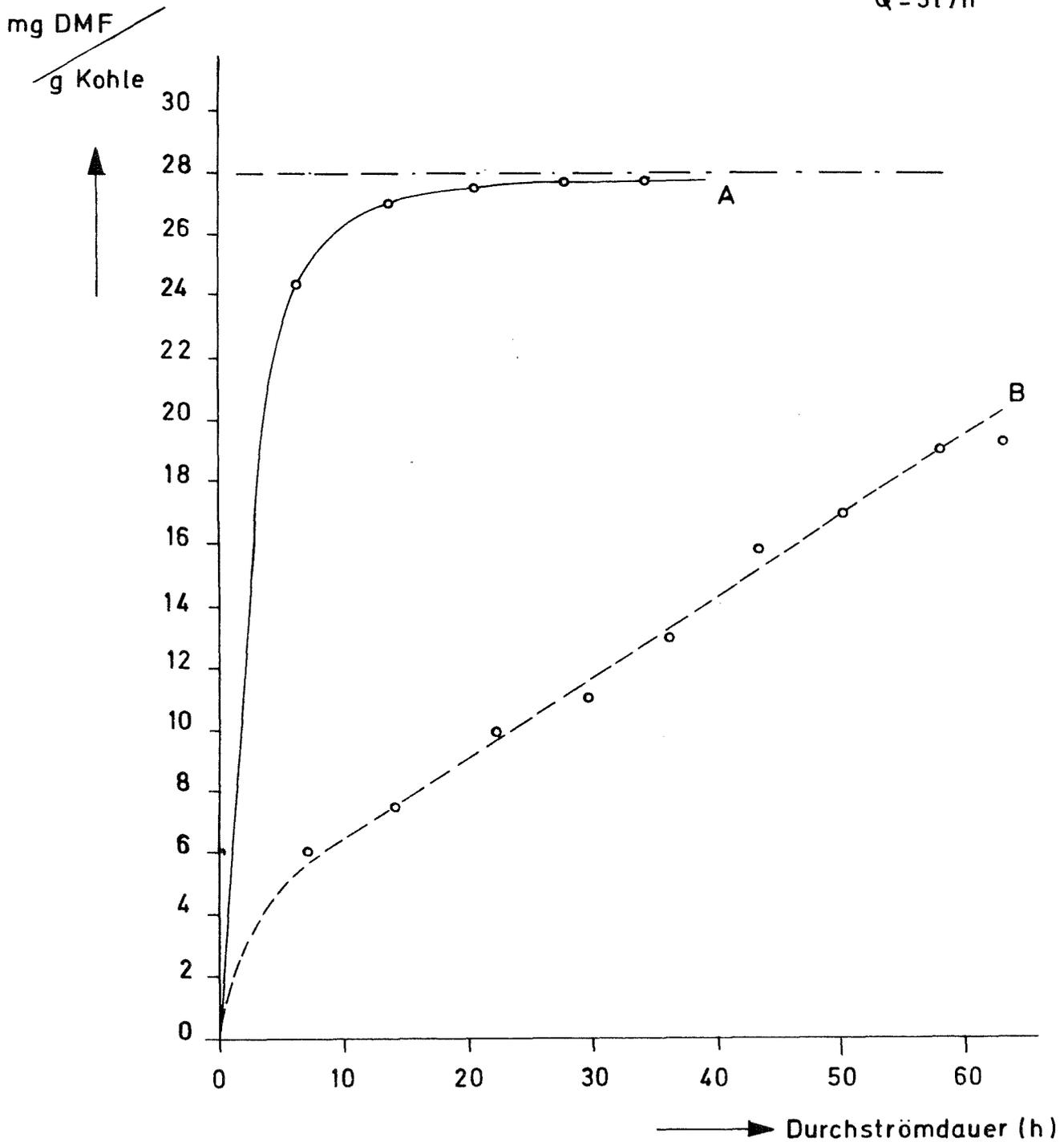


Abb. 6