

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

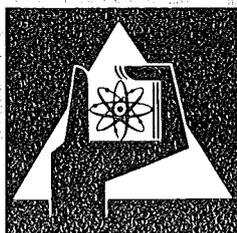
Juni 1974

KFK 1969 UF

Institut für Radiochemie  
Institut für Heiße Chemie  
Abteilung Dekontaminationsbetriebe

## Wasser- und abwasserchemische Untersuchungen 1972/73

M. Blangetti, D. Donnert, S.H. Eberle, E. Gilbert,  
H. Güsten, E. Hellmund, C. Hoesle, A. Jacobs, H. Kment,  
W. Kölle, Chr. Krückeberg, W. Leger, K. Scheffler, K.H. Schweer,  
L. Stieglitz, H. Stöber, M. Wichmann, H. Wiczorek



**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

Institut für Radiochemie  
Institut für Heiße Chemie  
Abteilung Dekontaminationsbetriebe

WASSER- UND ABWASSERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN 1972/73

mit Beiträgen von

M. Blangetti, IRCH	W. Kölle, IRCH
D. Donnert, IRCH	Chr. Krückeberg, IRCH
S.H. Eberle, IRCH	W. Leger, IHCH
E. Gilbert, IRCH	K. Scheffler, ADB
H. Güsten, IRCH	K.H. Schweer, IRCH
E. Hellmund, IRCH	L. Stieglitz, IHCH
C. Hoesle, IRCH	H. Stöber, IRCH
A. Jacobs, IRCH	M. Wichmann, ADB
H. Kment, ADB	H. Wiczorek, IRCH



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung.....	II
Vorwort.....	III
H. Sontheimer, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Bereich Wasserchemie	
Speicherung einiger im Rheinwasser als Schadstoffe identifizierter organischer Verbindungen im Fettgewebe von Ratten.....	1
A. Jacobs, M. Blangetti, E. Hellmund, W. Kölle, Institut für Radiochemie	
Untersuchungen zur Mineralölbelastung der Bodensee-Sedimente.....	8
W. Kölle, Institut für Radiochemie	
Quer- und Längsprofile der organischen Verschmutzung des Rheins zwischen Mannheim und Wiesbaden.....	17
H. Wieczorek, W. Kölle, Institut für Radiochemie	
Eignungsprüfung von Wasserwerks-Aktivkohle anhand ihrer Adsorptions- eigenschaften für organische Chlorverbindungen.....	30
W. Kölle, Institut für Radiochemie	
Ein neues Verfahren zur simultanen Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure im Wasser mittels Differential-Pulspolarographie.....	44
S.H. Eberle, C. Hoesle, Chr. Krückeberg, Institut für Radiochemie	
Untersuchungen über organische Säuren im Rhein und einigen seiner Zuflüsse.	58
H. Stöber, S.H. Eberle, Institut für Radiochemie	
Über die Molekulargewichtsverteilung von Ligninsulfonsäure und Humin- säure aus Oberflächengewässern.....	82
K.H. Schweer, D. Donnert, Institut für Radiochemie	
Charakterisierung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure durch Pyrolyse- Gaschromatographie - Massenspektrometrie.....	85
L. Stieglitz, W. Leger, Institut für Heiße Chemie	
Extraktive Regeneration von Aktivkohle aus Industrieabwasser- Reinigungsanlagen.....	96
K. Scheffler, H. Kment, M. Wichmann, Abteilung Dekontaminationsbetriebe	
Die strahlenchemische Oxidation von biologisch resistenten Chlorphenolen in Industrieabwasser.....	104
E. Gilbert, H. Güsten, Institut für Radiochemie	
Untersuchungen über die Adsorption von Ligninsulfonsäure an Aluminiumoxid.	110
D. Donnert, S.H. Eberle, Institut für Radiochemie	

ZUSAMMENFASSUNG

Dieses Heft enthält die Arbeitsberichte der 1972/73 ausgeführten wasserchemischen Untersuchungen. Die Beiträge stammen aus folgenden Themenkreisen: Akkumulation von Schadstoffen im Rattenfettgewebe als Maß ihrer hygienischen Bedenklichkeit, Mineralöle in Bodenseesedimenten, organische Chlorverbindungen auf Wasserwerksfilterkohlen, Profile der organischen Verschmutzung des Rheins, organische Säuren im Rhein und Rheinzufüssen, analytische Charakterisierung von Ligninsulfonsäure und deren Bestimmung im Rhein, adsorptive Entfernung von Ligninsulfonsäure aus Wasser, extractive Regeneration organisch beladener Aktivkohle, Strahlenbehandlung von Industrieabwasser.

## INVESTIGATIONS ON WATER AND WASTE WATER CHEMISTRY 1972/73

SUMMARY

This print contains reports on investigations in the field of water pollution chemistry done during 1972 and 1973. The topics are: accumulation of water pollutants in the adipose tissue as criterion of their hygienic importance, mineral oils in the lake Constance, organic chlorinated compounds on activated carbon filters of water works, profiles of the organic pollution of the rhine, organic acids in the rhine and his tributary rivers, analytic characterisation of ligninsulfonic acid from water, extractive regeneration of organic loaded activated carbon, radiation treatment of industrial waste waters.

VORWORT

H. Sontheimer, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe,  
Bereich Wasserchemie

Der mit diesem Heft vorgelegte Bericht über die wasser- und abwasserchemischen Untersuchungen, die in den Jahren 1972 und 1973 im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt worden sind, enthält eine Fülle von neuartigen und wichtigen Resultaten und Erkenntnissen. Dabei haben die, wiederum in enger Zusammenarbeit mit dem Bereich Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität durchgeführten Arbeiten, trotz der auf den ersten Blick großen Vielfalt der Themen eine gleichartige allgemeine Zielsetzung. Ausgangspunkt sind die in den letzten 10 Jahren erheblich größer gewordenen Probleme bei der Sicherstellung der Trinkwasserversorgung an stark verunreinigten Gewässern wie dem Rhein. Hier haben die Arbeiten zur Identifizierung und zur hygienischen Bedeutung der Schadstoffe sowie die Beiträge zur Gewässeruntersuchung in Verbindung mit den Arbeiten zur Verbesserung der Trinkwasseraufbereitungsverfahren und den laufenden Kontrollmessungen am Engler-Bunte-Institut bereits zu konkreten und für die Sicherstellung der Trinkwasserversorgung wirksamen Folgerungen bei zahlreichen von der Gewässerverschmutzung besonders betroffenen Wasserwerken geführt. Diese wichtigen Arbeiten werden in gemeinsamen, mit den Wasserversorgungsunternehmen abgestimmten Kontroll- und Untersuchungsprogrammen weitergeführt.

Die Untersuchungen zu den Problemen der Trinkwasserversorgung haben auch gezeigt, daß die Hauptanteile der gelösten organischen Verbindungen in unseren Gewässern, nämlich die organischen Säuren, trotz ihrer geringeren hygienischen Bedeutung doch merkliche Auswirkungen auf die Wasseraufbereitung haben, und daß sie darüber hinaus die Vorgänge in den Gewässern entscheidend mitbestimmen. Deshalb sind die Bemühungen zur analytischen Erfassung und Charakterisierung dieser Substanzen erheblich intensiviert worden. Dabei konnten neuartige Untersuchungsmethoden sowohl entwickelt und auch bereits angewendet werden. Die erhaltenen Resultate gestatten die Folgerung, daß es gelingen wird, auf diese Weise zu wichtigen Erkenntnissen über die Selbstreinigungsvorgänge in unseren Gewässern und die Verbesserung der Aufbereitungsverfahren zu kommen.

Wasserreinhaltung beginnt mit der Abwasserreinigung. Dabei verlangt die Zurückdrängung der im Rahmen der vorliegenden Arbeiten im besonderen Maß

untersuchten chemischen Gewässerverunreinigung die vermehrte Anwendung neuer Technologien, insbesondere auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Abwasserreinigung. Die Arbeiten zur chemischen Regeneration von Aktivkohle, zur strahlenchemischen Oxidation und zum Einsatz neuerartiger Adsorbentien sind ein Beitrag der abwasserchemischen Gruppe im Kernforschungszentrum zur Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem für die Zukunft des Gewässerschutzes besonders wichtigen Gebiet. Gerade hier ergänzen sich auch die Arbeiten der beiden Karlsruher wasserchemischen Forschungsstellen, deren Zusammenarbeit nun auch vertraglich geregelt worden ist, recht gut, wobei am Engler-Bunte-Institut insbesondere verfahrenstechnische Untersuchungen und praxisnahe Arbeiten gemacht werden.

Die Bedeutung der Forschung auf dem Gebiet der Chemie und Technologie des Wassers zeigte sich gerade in den vergangenen Jahren mit stetig zunehmender Deutlichkeit, wobei insbesondere mit dem Abwasserabgabengesetz auch von der Seite des Gesetzgebers verstärkte Anstrengungen zur Bewältigung der Probleme unternommen werden. Das Gelingen derartiger Bemühungen setzt, gerade in unserem Lande mit seiner starken Industrialisierung und seiner großen Bevölkerungsdichte, Kenntnisse über die naturwissenschaftlichen Grundlagen und die wichtigen und zu beachtenden Zusammenhänge voraus. Dieser Bericht und die darin zusammengefaßten Arbeiten liefern dazu einen, wie ich meine, wesentlichen Beitrag.

SPEICHERUNG EINIGER IM RHEINWASSER ALS SCHADSTOFFE IDENTIFIZIERTER  
ORGANISCHER VERBINDUNGEN IM FETTGEWEBE VON RATTEN

A. Jacobs, M. Blangetti, E. Hellmund, W. Kölle, IRCh

Die hygienische Bedeutung organischer Wasserinhaltsstoffe muß als ein zentrales Kriterium bei der Trinkwassergewinnung sowie bei allen legislativen und technologischen Maßnahmen zum Gewässerschutz betrachtet werden. Gemessen an dieser Forderung sind unsere derzeitigen Kenntnisse über organische Wasserschadstoffe äußerst lückenhaft, und dies um so mehr, als die Zahl der in Oberflächengewässern identifizierten organischen Substanzen rapide ansteigt.

Die Wichtigkeit hygienischer bzw. toxikologischer Untersuchungen zeigt die Tatsache, daß die Reinigungsleistung von Trinkwasseraufbereitungsmaßnahmen auch heute noch nach sehr allgemeinen bzw. pauschalen Wasserqualitäts-Kriterien beurteilt wird, wie z.B. Geruch, Geschmack, UV-Extinktion sowie Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff und Chlor.

Bei den durchzuführenden toxikologischen Untersuchungen müssen folgende Gesichtspunkte unbedingt berücksichtigt werden:

1. Akute Giftwirkungen, wie sie von einigen Schadstoffen z.B. als letale Dosis für 50 % der Tiere bekannt sind, lassen sich nicht oder nur mit großen Vorbehalten als Basis einer Trinkwasserbeurteilung verwenden. Um eine schleichende Inkorporation von Schadstoffen über das Trinkwasser beurteilen zu können, müssen chronische Schadwirkungen untersucht werden.
2. Die Untersuchungsmethode sollte es ermöglichen, zunächst in einer angemessenen Zeit sehr viele Schadstoffe und deren Gemische zu erfassen.
3. Die Rangfolge, in der Schadstoffe getestet werden sollen, hat sich an den Erfordernissen der Praxis zu orientieren, z.B. an der Häufigkeit ihres Vorkommens in zur Trinkwassergewinnung genutzten Oberflächengewässern.

Die Speicherung organischer Schadstoffe im Fettgewebe von Tieren zählt zu den wichtigsten chronischen Giftwirkungen überhaupt. Die besondere

Bedeutung dieses Verhaltens liegt darin, daß gespeicherte Substanzen beim Abbau des Fettdepots kurzfristig in weit höherer Dosis wirksam werden können als bei ihrer Aufnahme. Besondere Aufmerksamkeit der Toxikologen fanden bisher die organischen Chlorverbindungen (1), von denen bestimmte charakteristische Gruppen, insbesondere die chlorhaltigen Pestizide und die polychlorierten Biphenyle, schon recht gut untersucht sind (2). Große Unsicherheit besteht jedoch noch bei zahlreichen, als Hauptkomponenten im Rhein vorkommenden Chlorverbindungen (3).

Wie bei den chlorierten Pestiziden handelt es sich dabei um persistente Substanzen von zum Teil sehr geringer Wasserlöslichkeit und hoher Fettlöslichkeit. Diese Eigenschaften lassen nach Inkorporierung eine Speicherung im Fettgewebe wahrscheinlich erscheinen.

Wir haben es uns zunächst zur Aufgabe gestellt, die persistenten chlorierten Rheinwasserschadstoffe auf ihre Akkumulationseigenschaften zu untersuchen und eine Wertung ihres Vorkommens im Trinkwasser vorzunehmen.

Da die toxischen Substanzen sowohl im Rhein wie auch im Trinkwasser in Gemischen vorliegen, untersuchten wir sie auch im Gemisch, um synergistische Effekte, die möglicherweise bei der Speicherung auftreten können, mitzuerfassen. Die Komponentenzahl ist durch die gaschromatographische Nachweisbarkeit der Komponenten nebeneinander begrenzt, da sowohl die Basisverunreinigungen aus dem zur Rattenfütterung verwendeten Futter als möglicherweise auch Metaboliten der dosierten Schadstoffe die analytische Bestimmung beeinträchtigen.

### Versuchsdurchführung

Acht Wochen alten männlichen Albinoratten wurden die Chlorkohlenwasserstoffe in Pflanzenöl gelöst mit dem Futter verabreicht. Das Gemisch enthielt sieben Verbindungen, sowohl hochchlorierte Aliphaten wie auch chlorierte Aromaten mit steigendem Chlorierungsgrad (Modellgemisch I). Die Strukturformeln dieser Substanzen sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Es wurden zwei Versuchsgruppen (Gruppe I, Gruppe II) mit je dreimal sieben Versuchstieren gebildet. Je sieben Tiere der Gruppe I erhielten über einen Zeitraum von vier, acht und zwölf Wochen 0,4 mg Komponente

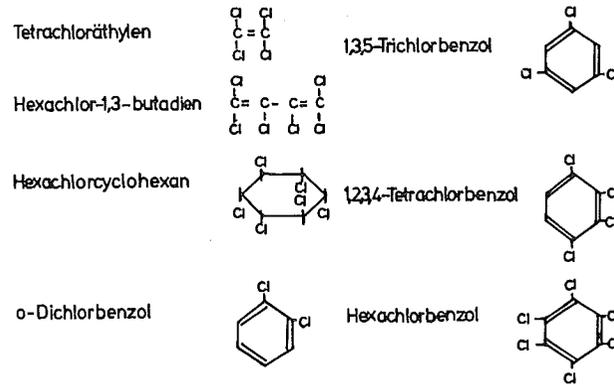


ABBILDUNG 1 Modellgemisch I mit Chlorkohlenwasserstoffen, die auf ihre Akkumulationseigenschaften im Rattenfett untersucht wurden.

pro Tier und Tag. Gruppe II erhielt in gleicher Anordnung die doppelte Applikationsmenge. Eine Kontrollgruppe erhielt Öl und Futter ohne hinzugefügte Chlorkohlenwasserstoffe.

Die Tiere wurden jeweils eine Woche nach Ende der Applikationszeit getötet, wobei wir Blut, bestimmte Teile des Bauchfetts und das Nierenfett entnahmen. Je sechs Tiere gelangten zur Auswertung. Blut und Fettgewebe von Bauch und Nieren wurden jeweils getrennt und mit einem Zusatz von Natriumsulfat als Trockenmittel in der Soxhletapparatur 16 Stunden mit Benzol extrahiert. Der Nachweis der Substanzen erfolgte gaschromatographisch mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD).

Mit dieser Versuchsanordnung hofften wir, folgende Fragen zu klären:

- Welche Substanzen werden aus dem Gemisch heraus gespeichert ?
- Wie hoch ist der Speicherungsgrad ?
- Bildet sich bei den verabreichten Mengen ein Sättigungsgrad der maximalen Speicherung ?
- Besteht ein Zusammenhang zwischen Struktur bzw. Chlorierungsgrad und Speicherung ?

### V Versuchsergebnis und Diskussion

Alle dosierten Substanzen konnten im Rattenfett nachgewiesen werden. Bei der quantitativen Auswertung mit Hilfe von Eichkurven ergab sich ein recht unterschiedlicher Speicherungsgrad der Substanzen. Bei Tetrachloräthylen war wegen seiner Flüchtigkeit eine quantitative Auswertung nicht möglich, so daß wir uns, was die quantitative Auswertung betrifft, auf die übrigen sechs Substanzen beschränken.

Den ersten Eindruck der unterschiedlichen Speicherung der im Modellgemisch enthaltenen chlorierten Komponenten vermittelt Abbildung 2.

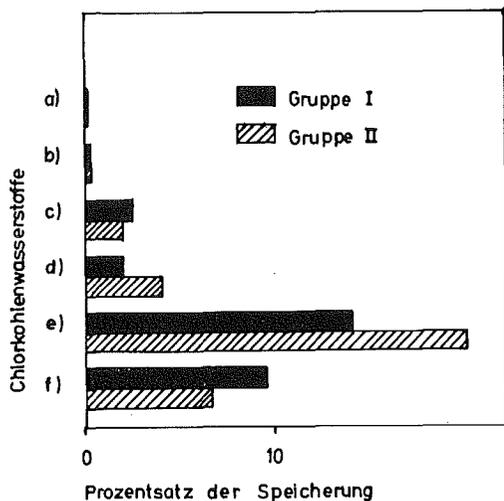


ABBILDUNG 2

Speicherung von Chlorkohlenwasserstoffen im Rattenfett, ausgedrückt in Prozent, nach Verabreichung von Modellgemisch I; (Applikationszeit: 12 Wochen):

- a) Hexachlor-1,3-butadien
- b) Hexachlorcyclohexan ( $\gamma$ -Isomer)
- c) o-Dichlorbenzol
- d) 1,3,5-Trichlorbenzol
- e) 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol
- f) Hexachlorbenzol

Gruppe I: Applikationsmenge 0,4 mg Komponente pro Tier und Tag

Gruppe II: Applikationsmenge 0,6 mg Komponente pro Tier und Tag

Sie ist hier für die im Bauch- und Nierenfett insgesamt gefundenen Schadstoffe als Prozentsatz der insgesamt verabreichten Menge der jeweiligen Komponente angegeben. Die Abbildung zeigt außerdem, daß bei einer Steigerung relativ hoher Applikationsmengen noch eine Zunahme der gespeicherten Substanz erfolgt. Dies bedeutet, daß sich noch kein Niveau einer maximalen Resorption bzw. Speicherung eingestellt hat.

Hexachlorcyclohexan ( $\gamma$ -Isomer) wird kaum, Hexachlorbenzol zu einem beachtlichen Prozentsatz gespeichert. Dieses Akkumulationsverhalten der beiden Substanzen im Gemisch stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren für die Speicherung dieser Substanzen als Einzelstoffe überein. 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol wird in dem von uns untersuchten Rattenfett außerordentlich stark gespeichert. Diese Eigenschaft muß zunächst der strukturellen Besonderheit dieses Isomers zugeschrieben werden. Bei der Untersuchung des 1,2,4,5-Isomers betrug die Speicherung etwa nur die Hälfte derjenigen von Hexachlorbenzol, die beide als Einzelsubstanzen untersucht wurden.

Die Ergebnisse eines Langzeitversuches über drei Monate zeigen die Abbildungen 3 und 4. Alle Komponenten des Gemisches wurden über den Versuchszeitraum weiterspeichert. Die Abbildungen zeigen die Tendenz der Speicherung pro Ratte als Durchschnittswert von je sechs Tieren.

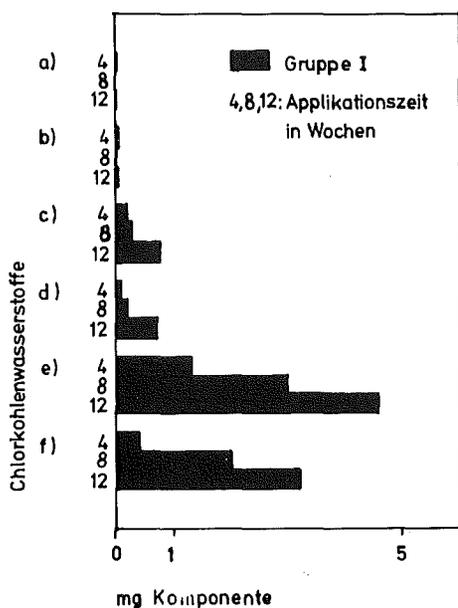


ABBILDUNG 3

Speicherung von Chlorkohlenwasserstoffen im Rattenfett, ausgedrückt in mg, nach Verabreichung von Modellgemisch I.

- a) Hexachlor-1,3-butadien
- b) Hexachlorcyclohexan (γ-Isomer)
- c) o-Dichlorbenzol
- d) 1,3,5-Trichlorbenzol
- e) 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol
- f) Hexachlorbenzol

Gruppe I: 0,4 mg Komponente pro Tier und Tag

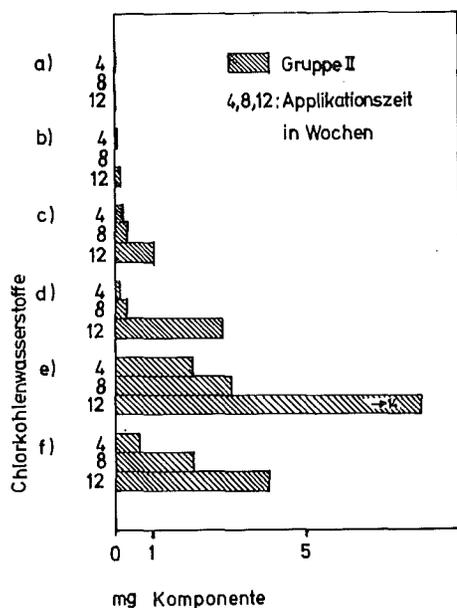


ABBILDUNG 4

Speicherung von Chlorkohlenwasserstoffen im Rattenfett, ausgedrückt in mg, nach Verabreichung von Modellgemisch I:

- a) Hexachlor-1,3-butadien
- b) Hexachlorcyclohexan (γ-Isomer)
- c) o-Dichlorbenzol
- d) 1,3,5-Trichlorbenzol
- e) 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol
- f) Hexachlorbenzol

Gruppe II: Applikationsmenge 0,8 mg Komponente pro Tier und Tag

Die Tendenz der steigenden Speicherung mit der Zeit zeigt sich in entsprechender Weise auch bei der getrennten Auswertung von Bauchfett und Nierenfett. Daß es sich um eine echte Speicherung handelt, zeigt die Untersuchung des Rattenblutes, bei dem die Chlorkohlenwasserstoff-Werte auf Null abgesunken waren. Lediglich bei Hexachlorbenzol konnten wir noch einen niedrigen Wert im Blut feststellen. Als gespeichert kann

man nach unserem Ermessen einen Stoff bzw. eine Stoffmenge bezeichnen, die eine Woche nach Ende der Applikationsfrist noch im Fettgewebe verbleibt. Selbstverständlich ist die Speicherfähigkeit einer Substanz direkt abhängig von ihrem Diffusionsvermögen in das Blut, das sie zu den Entgiftungen bzw. Ausscheidungsorganen transportiert, wie auch von ihrer Persistenz gegenüber einer Metabolisierung im Organismus. Ein entsprechender Langzeitversuch zum Verbleib der Komponenten von Modellgemisch I im Fettgewebe wird zur Zeit noch ausgewertet.

Unsere Versuche zeigen trotz hoher Applikationsmengen auch im Langzeitversuch eine Zunahme des Chlorkohlenwasserstoffgehaltes im Fettgewebe unserer Versuchstiere. Auch hier zeigt sich kein Sättigungseffekt der maximalen Speicherung. Wir halten es daher für möglich, daß Spurenmengen dieser Stoffe über sehr lange Zeiten, möglicherweise über Jahre oder Jahrzehnte, auch beachtliche Konzentrationen im Fett angereichert werden können, wobei gerade auch das Trinkwasser als sehr regelmäßig eingenommenes Lebensmittel als Dauerlieferant von toxischen Stoffen angesehen werden müßte.

Nebenbei interessieren uns synergistische Effekte, die bei Vielkomponentengemischen die Speicherung beeinflussen könnten. Wir vergleichen das Speicherverhalten der Einzelsubstanzen mit dem der jeweiligen Komponenten des Gemisches. Ein entsprechender Versuch dazu wird zur Zeit ausgewertet.

Eine Bewertung der bis jetzt an diesem Modellgemisch beobachteten Speicherungstendenzen kann wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Niedrig siedende Komponenten, wie die hier beschriebenen Chloraliphaten werden nur in geringem Umfange gespeichert. Dennoch ist im Langzeitversuch eine Zunahme der gespeicherten Substanz festzustellen.
2. Niederchlorierte Aromaten werden wesentlich stärker als die untersuchten Chloraliphaten gespeichert.
3. Wie zu erwarten, zeigen die hochchlorierten Aromaten die stärkste Speicherung. In vorliegenden Versuchen ist eine steigende Speicherneigung mit steigendem Chlorierungsgrad bei der Substanzgruppe der Chlorbenzole festzustellen.

Diese Versuchsergebnisse finden über die Zusammenarbeit mit dem Engler-Bunte-Institut, Abteilung Wasserchemie der Universität Karlsruhe, un-

mittelbaren Zugang zur Wasserwerkspraxis. Insbesondere ist geplant, aufbauend auf diesen Untersuchungen hygienisch relevante "Leitsubstanzen" zu definieren und anhand dieser Verbindungen die Wirksamkeit der Aufbereitungsmaßnahmen zu kontrollieren.

### Literatur

- (1) James C. Karapally, Jadu G. Saha, and Young W. Lee,  
Metabolism of Lindane-<sup>14</sup>C in the Rabbit: Ethersoluble  
Urinary Metabolites  
J.Agr. Food Chem. Vol. 21, No. 5, 1973, 811-818
  
- (2) E. Schulte und L. Acker  
Identifizierung und Metabolisierbarkeit von poly-  
chlorierten Biphenylen  
Die Naturwissenschaften 61, 2 (1974) 79
  
- (3) W. Kölle, K.-H. Schweer, H. Güsten und L. Stieglitz  
Identifizierung schwer abbaubarer Schadstoffe im Rhein  
und Rheinuferfiltrat  
Jahrbuch Vom Wasser 39, (1972)

## UNTERSUCHUNGEN DER MINERALÖLBELASTUNG DER BODENSEE-SEDIMENTE

W. Kölle, IRCH

### Allgemeines

Mineralöle, die in den Wasserkörper des Bodensees gelangen, werden zu einem relativ hohen Anteil an Schwebstoffe gebunden und gelangen mit diesen ins Sediment. Naturgemäß kann es sich hierbei im wesentlichen nur um die weitgehend wasserunlöslichen, schwerflüchtigen und biologisch persistenten Komponenten der Mineralöle handeln. Dieses Verhalten von Ölverunreinigungen ist aus zahlreichen Untersuchungen bekannt und wurde auch beispielsweise im Rahmen der langfristigen Sicherstellung der Trinkwassergewinnung aus dem Bodensee eingehend diskutiert (1,2). Andere Untersuchungen zeigten, daß diese Sorptionsprozesse recht einfachen Gesetzmäßigkeiten folgen und daß die Kohlenwasserstoffbelastung des Bodensees eine gewisse Temperaturabhängigkeit aufweist, die wohl auf biologische Abbauprozesse zurückzuführen ist (3).

Die analytische Untersuchung von Wasser- bzw. Sedimentproben führt primär jedoch nur zu Aussagen über deren Gehalt an Kohlenwasserstoffen, wobei die Fragen offen bleibt, ob diese einer Mineralölverunreinigung entstammen oder biogener Natur sind. Bekanntlich produzieren Pflanzen und Tiere in größerem Umfang Kohlenwasserstoffe (Paraffine, Olefine, Terpene). Von dieser biogenen Stoffklasse dürften die algenbürtigen Paraffine und Olefine für den Kohlenwasserstoffhaushalt von Seen am wichtigsten sein. In zahlreichen Untersuchungen sind solche biogenen Kohlenwasserstoffe in Plankton und in Sedimenten nachgewiesen worden (4-8). In den Sedimenten fanden sich daneben je nach Verschmutzungsgrad auch größere Mengen petrochemischer Kohlenwasserstoffe.

Eine analytische Unterscheidung von biogenen und petrochemischen Kohlenwasserstoffen ist schwierig. Häufig zeigen biogene Paraffine im Gaschromatogramm ein deutliches Überwiegen von wenigen unverzweigten Komponenten mit ungeradzahlgiger Kohlenstoffkette ("odd carbon predominance"), wobei für Seen das Auftreten des algenbürtigen C<sub>17</sub>-Alkans

besonders charakteristisch erscheint (7,9). Demgegenüber weisen Paraffine petrochemischen Ursprungs eine stetige Verteilung der Komponenten über die Kettenlänge auf und enthalten außerdem oft auch erhebliche Mengen stark verzweigter Verbindungen, die im Gaschromatogramm bei Verwendung gepackter Säulen nicht in Einzelverbindungen aufgetrennt werden können.

Eine sichere quantitative Unterscheidung zwischen petrochemischen und biogenen Kohlenwasserstoffen läßt sich auf der Basis solcher gaschromatographischen Befunde jedoch nicht treffen, da, wie Clark und Blumer zeigten, die Zusammensetzung von Algenparaffinen insbesondere bei größerer Kettenlänge (über C<sub>17</sub>) sehr uncharakteristisch ist (4).

Demgegenüber ermöglicht die <sup>14</sup>C-Messung an Kohlenwasserstoffen recht eindeutige Aussagen über ihre Herkunft. Lebende Organismen und deren Stoffwechselprodukte sind durch die in ihrem Biotop herrschende spezifische <sup>14</sup>C-Aktivität gekennzeichnet und petrochemische Produkte durch die <sup>14</sup>C-Aktivität null. Die einzige Unsicherheit in der Auswertung derartiger <sup>14</sup>C-Messungen kann in Einzelfällen darin liegen, daß Material aus verschiedenen Biotopen mit unterschiedlichen spezifischen Aktivitäten als Gemisch erfaßt wird. So führt beispielsweise der Einfluß von fossilem Kohlendioxid aus aufgelöstem Kalk dazu, daß rein biogenes Material aus dem Bodensee eine um durchschnittlich 37 % niedrigere spezifische Aktivität besitzt als Landorganismen und deren Stoffwechselprodukte (10,11, 12). Insbesondere im Mündungsgebiet abwasserbelasteter Zuflüsse kann vom Land her biogenes Material in den See eingeschleppt werden. Die dadurch entstehende Fehlerbreite bei der Berechnung des fossilen Anteils einer Probe läßt sich recht genau angeben.

### Problemstellung

In jüngster Zeit erschienene Publikationen machen deutlich, daß sedimentiertem Mineralöl eine große ökologische Bedeutung zukommt (13,14). Der Grund dafür liegt in der Toxizität von Mineralöl für zahlreiche Wasserorganismen und in der außerordentlich hohen Persistenz bestimmter Mineralölkompontenten.

Die von sedimentiertem Mineralöl ausgehende Gefahr für die Trinkwassergewinnung aus dem Bodensee wurde schon frühzeitig erkannt. Hierbei wurde

besonders die Frage diskutiert, ob größere Mengen sedimentierten Öls unter bestimmten Bedingungen zu langfristig anhaltenden Sekundärverunreinigungen führen können (1,2). Diese Überlegungen wurden aktualisiert durch ausgedehnte Untersuchungen des Staatlichen Instituts für Seenforschung und Seenbewirtschaftung in Langenargen, bei denen die insgesamt am Bodenseegrund lagernde Kohlenwasserstoffmenge auf etwa 500 t geschätzt werden konnte (15).

Zu der Frage, ob derartige an Feststoffe gebundene Kohlenwasserstoffe tatsächlich auf eine Mineralölverschmutzung schließen lassen, sind schon vor einiger Zeit  $^{14}\text{C}$ -Messungen durchgeführt worden (11,16). Dabei konnte festgestellt werden, daß Kohlenwasserstoffe, die aus Filterschlämmen und Flockungsschlämmen von Bodensee und Rhein extrahiert worden waren, nur kleine Mengen biogener Anteile aufweisen, die zwischen null und maximal 27 % lagen. Gaschromatographische Untersuchungen solcher Kohlenwasserstoffe, die zwar an Schwebstoffe gebunden, aber noch nicht sedimentiert waren, zeigten, daß im Bodensee eine jahreszeitliche Abhängigkeit des biogenen Kohlenwasserstoffanteils existiert. Eine genaue quantitative Auswertung war hier jedoch aus den eingangs erwähnten Gründen nicht möglich, aber es war aus den Gaschromatogrammen eindeutig ersichtlich, daß die Proben überwiegend aus stark verzweigten Paraffinen bestanden (17).

Trotzdem sind in jüngster Zeit Zweifel daran aufgetaucht, ob die am Grund des Bodensees abgelagerten Kohlenwasserstoffe wirklich petrochemischer Herkunft sind (18,19). Die Argumentation basierte bei diesen Arbeiten auf analytischen Schlußfolgerungen, deren Gültigkeit für den Bodensee jedoch nicht nachgewiesen worden ist.

Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden mit Hilfe der  $^{14}\text{C}$ -Messung Sedimentproben vom Bodensee untersucht, die das Staatliche Institut für Seeforschung und Seenbewirtschaftung an vier charakteristischen Stellen des Bodensees für diesen Zweck entnommen hatte. Die Entnahmedaten der Schlämme sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Aufarbeitung der Schlammproben

Die lufttrockenen Schlämme wurden im Soxhletgerät jeweils etwa sechs Stunden lang intensiv mit Benzol extrahiert. Die Extraktlösungen wurden durch Filtration über aktives Aluminiumoxid vorgereinigt und getrocknet

TABELLE 1 Bodensee-Sedimentproben

Nr.	Entnahmedatum/Entnahmestelle	Wassertiefe m	Trocken- substanz g	Trocken- substanz % v. Naß- substanz
1	23.10.1973 Vor Langenargen- Mühlbachmündung	100	2 180	43,01
2	7.11.1973 Bregenzer Bucht vor "Holzbadeanstalt"	45	3 650	35,47
3	12.11.1973 Seemitte zwischen Langenargen - Arbon	196	2 290	30,25
4	19.11.1973 Seemitte zwischen Friedrichshafen - Güttingen	250	2 660	23,38

und anschließend an einer 50 cm langen Raschigring-Kolonne auf etwa 50 ml eingeeengt. Beim weiteren Einengen der Konzentrate auf der Heizplatte kristallisierte elementarer Schwefel aus, der nach Abkühlen der Lösung abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Die in den Konzentraten immer noch enthaltenen geringen Mengen Schwefel wurden durch Filtration über je eine mit 5 ml gesättigter Natriumsulfid-Lösung beaufschlagte Aluminiumoxid-Säule entfernt. Die schwefelfreien Filtrate dieses Reinigungsschrittes wurden eingeeengt, mit n-Hexan aufgenommen und mit n-Hexan und Benzol über Aluminiumoxidsäulen chromatographiert. Dabei bestand das Ziel in der Gewinnung einer farblosen Kohlenwasserstoff-Hauptfraktion, d.h. die Vorlage wurde ausgewechselt, bevor mit Benzol die leicht gelb gefärbte und im UV-Licht stark fluoreszierende Aromatenfraktion eluiert wurde. Obwohl diese Substanzgruppe fast ausschließlich ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen besteht, konnte sie für die  $^{14}\text{C}$ -Messungen nicht mitverwendet werden, da die Flüssigkeitsszintillationsmeßtechnik im Bereich extrem niedriger Aktivitäten völlig farblose Proben voraussetzt. Der für die  $^{14}\text{C}$ -Messung nicht eingesetzte Aromatenanteil betrug bei allen Proben größenordnungsmäßig 10 %.

Die farblosen Kohlenwasserstoff-Fractionen wurden quantitativ in  $^{14}\text{C}$ -Meßgläschen aus Glas (20 ml) überspült, bis zur Lösungsmittelfreiheit erwärmt und nach dem Abkühlen gewogen. Den Proben wurden kleine gewogene Mengen zur gaschromatographischen Weiteruntersuchung entnommen und dann die Szintillatorlösung zugefügt. Die  $^{14}\text{C}$ -Messung jeder Probe erstreckte sich über 2 x 24 Stunden. Weitere meßtechnische Details sind den zitierten Arbeiten zu entnehmen.

### Meßergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Sie enthält die Konzentrationen der farblosen Kohlenwasserstoffe und des Schwefels im lufttrockenen Schlamm. Bei der Berechnung des Schwefelgehaltes wurde jedoch nur der bei der Aufarbeitung der Extraktlösung auskristallisierte Anteil berücksichtigt; die tatsächlichen Schwefelgehalte müssen geringfügig höher gewesen sein. Ferner sind die spezifischen  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten der farblosen Kohlenwasserstoff-Fractionen in radioaktiven Zerfällen pro Minute und g Kohlenstoff (dpm/gC) angegeben. Bei der Berechnung des biogenen Kohlenwasserstoffanteils wurde vorausgesetzt, daß keine biogenen Anteile von außen in den See eingeschwenmt wurden. Als  $^{14}\text{C}$ -Bezugswert für 100 % biogen und bodenseeintern gebildete Kohlenwasserstoffe gilt damit eine spezifische Aktivität von 15 dpm/gC. Für 100 % biogene eingeschleppte Kohlenwasserstoffe würde ein Bezugswert von etwa 24 dpm/gC gelten. Bei Zugrundelegen dieses Bezugswertes bei Probe 1, bei der eine landseitige Beeinflussung am ehesten denkbar erscheint, würde sich der Anteil biogener Kohlenwasserstoffe von 36 % auf etwa 23 % erniedrigen. Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen also den maximal möglichen Gehalten an biogenen Kohlenwasserstoffen ohne Berücksichtigung landseitiger Einflüsse.

Die Meßergebnisse zeigen eindeutig, daß die biogenen Kohlenwasserstoffe in Seemitte und damit für den überwiegenden Teil des Sees mit einem Anteil von 13 bzw. 14 % nur einen sehr geringen Beitrag zur Kohlenwasserstoffbelastung der Bodensee-Sedimente leisten. Dies steht im Einklang mit früheren Messungen an Filterschlämmen. Das Ansteigen der Konzentrationen biogener Kohlenwasserstoffe zum Seeufer hin kann verschiedene Ursachen haben: es können, wie bereits diskutiert, biogene Kohlenwasserstoffe eingeschleppt worden sein; ferner kann eine höhere Biomasseproduktion in den Uferbereichen zu diesem Anstieg geführt haben, und nicht

TABELLE 2 Ergebnisse der Untersuchung von Bodensee-Sedimenten

Probe Nr.	Schwefel krist. ppm	KW farblos ppm	Spez. Akt. der KW dpm/gC	Anteil biog. KW %	petrochem. KW ppm	biogene KW ppm
1	390	343	5,4	36	220	123
2	485	271	4,3	29	193	78
3	3380	192	2,0	13	166	26
4	2140	246	2,1	14	212	34

zuletzt können die Proben verschiedene Stadien des biologischen Abbaus repräsentieren.

Recht gut lassen sich die Befunde durch die Unterschiede im Abbauverhalten der Kohlenwasserstoffe deuten:

Wenn man von der in zahlreichen Untersuchungen bewiesenen Tatsache ausgeht, daß biogene Paraffine als unverzweigte Verbindungen wesentlich besser biologisch abbaubar sind als die stark isomerisierten Komponenten der Mineralöle, dann muß sich das Verhältnis zwischen biogenen und petrochemischen Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem Abbau zugunsten der letztgenannten verschieben. Man wird annehmen können, daß der Abbau in den Sedimenten in Seemitte am weitesten fortgeschritten ist, da dieses Material am weitesten verfrachtet wurde und sich somit am längsten im aeroben Bereich des Sees aufgehalten hat. Außerdem weisen diese Sedimentproben die höchsten Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff und an elementarem Schwefel auf, wobei der Kohlenstoff als Voraussetzung und der Schwefel als Folge hoher mikrobieller Aktivität angesehen werden muß. Wie Abbildung 1 zeigt, ist der Gehalt der untersuchten Schlämme an biogenen Kohlenwasserstoffen tatsächlich auch recht eindeutig mit ihrem Schwefelgehalt korreliert.

Der "petrochemische Kohlenstoff" ist im Gegensatz zum biogenen Kohlenstoff (in ppm bezogen auf das lufttrockene Sediment), wie die Messungen zeigen, ziemlich gleichmäßig über den Bodensee verteilt. Das ist insofern bedenklich, als diese großflächige Belastung auch große Mengen von Aromaten umfaßt, deren ökologische Bedeutung sicher größer ist als die der Paraffine.

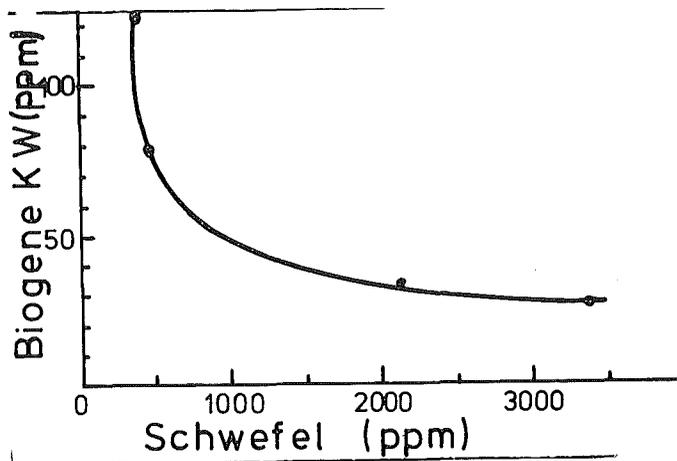


ABBILDUNG 1 Zusammenhang des Gehaltes an biogenem Kohlenstoff und elementarem Schwefel in Bodensee-Sedimenten.

Literatur

- (1) Sontheimer, H., Kölle, W., Spindler, P.  
Rohöl und Trinkwasser - Untersuchungen zum Pipelineproblem am Bodensee  
Veröffentlichungen Wasserchemie Karlsruhe, Heft 2 (1967)
- (2) Sontheimer, H., Kölle, W., Spindler, P.  
Rohöl und Trinkwasser - Untersuchungen zum Pipelineproblem am Bodensee  
Das Gas- und Wasserfach (GWF) 108, 29-37 (1967)
- (3) Holluta, J., Kölle, W.  
Untersuchungen über den Mineralölgehalt im Wasser des Bodensees  
Das Gas- und Wasserfach (GWF) 108, 370-373 (1967)
- (4) Clark, R.C., Blumer, M.  
Distribution of n-Paraffines in Marine Organisms and Sediment  
Limnology and Oceanography 12, 79-87 (1967)
- (5) Blumer, M., Snyder, W.D.  
Isoprenoid Hydrocarbons in Recent Sediments: Presence of Pristane and Probable Absence of Phytane  
Science 150, 1588-1589 (1965)

- (6) Blumer, M., Sass, J.  
Indigenous and Petroleum-derived Hydrocarbons in a  
Polluted Sediment  
Marine Pollution Bull. 3, 92-94 (1972)
- (7) Giger, W., Reinhard, M., Schaffner, C., Stumm, W.  
Petroleum-derived and Indigenous Hydrocarbons in  
Recent Sediments of Lake Zug, Switzerland  
Environmental Science and Technol., im Druck
- (8) Krejci-Graf, K.  
Diagnostik der Herkunft des Erdöls  
Erdöl und Kohle 12, 706-712 (1959)
- (9) Kölle, W., Ruf, H., Stieglitz, L.  
Die Belastung des Rheins mit organischen Schadstoffen  
Naturwissenschaften 59, 299-305 (1972)
- (10) Kölle, W.  
Die Benzolsynthese als Präparationsschritt in der Flüssig-  
keits-Szintillationsspektrometrie  
Glas- und Instrumententechnik (GIT) 16, 1411-1419 (1972)
- (11) Kölle, W.  
Untersuchungen zur organischen Belastung des Rheins und  
deren Herkunft  
Vom Wasser 36, 34-53 (1969)
- (12) Kölle, W.  
Radiocarbon Measurement of Organic Pollutants of the Rhine  
Nuclear Techniques in Environmental Pollution, International  
Atomic Energy Agency, Wien 1971, S. 497
- (13) Blumer, M.  
Verunreinigung der Gewässer durch Öl - Zum Problem der  
persistenten Chemikalien in der Umwelt -  
Separatum Nr. 398 der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung,  
Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), CH-8600 Düb-  
endorf-Zürich, Schweiz
- (14) Blumer, M., Sass, J.  
Oil Pollution: Persistence and Degradation of Spilled Fuel Oil  
Science 176, 1120-1122 (1972)

- (15) Unger, U.  
Untersuchungen über die Verunreinigung des Bodensees durch Mineralöl  
Das Gas- und Wasserfach (GWF) 112, 256-261 (1971)
- (16) Holluta, J., Kölle, W., Sontheimer, H.  
Probleme bei der Untersuchung von Mineralölverunreinigungen  
Vom Wasser 36, 216-245 (1969)
- (17) Kölle, W.  
Ergebnisse von Sonderuntersuchungen an organischen Substanzen  
Bericht über die Jahrestagung der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR), Zürich 1970, S. 81-91
- (18) Hellmann, H., Holeczek, M.  
Die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser- und Bodenproben als analytisches und gewässerkundliches Problem  
Tenside Detergents 10, 7-10 (1973)
- (19) Hellmann, H.  
Auftreten und Herkunft von Paraffinen in Gewässern sowie Rückschlüsse für die Beurteilung von Mineralölkontaminationen  
Bericht 1972 der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, über das Forschungsvorhaben Wasser Nr. 23/67 für das Bundesministerium des Innern.

QUER- UND LÄNGSPROFILE DER ORGANISCHEN VERSCHMUTZUNG DES RHEINS  
ZWISCHEN MANNHEIM UND WIESBADEN

H. Wieczorek, W. Kölle, IRCh

1. Einleitung

Die Rheinfließstrecke Mannheim - Wiesbaden ist für Untersuchungen über den natürlichen Abbau von organischer Verunreinigung in Fließgewässern besonders geeignet, weil der Fluß im Mannheimer Raum mit kommunalen und industriellen Abwässern verschiedener Herkunft stark belastet wird, und im weiteren Lauf bis zur Main-Mündung keine wesentliche Einleitung von Schadstoffen mehr erfolgt. Über eine Fließstrecke von ca. 80 km, das entspricht - je nach Wasserführung - einer Fließdauer von 15 - 23 h, können somit die natürlichen Abbauprozesse ungestört ablaufen.

In den nächsten Jahren werden sich die Fluß-Verhältnisse in zweifacher Hinsicht ändern. Einmal baut die BASF eine größere Kläranlage, sodaß ein merklicher Teil der Belastung mit biologisch schwer abbaubaren Schadstoffen im Raum Mannheim entfallen wird, und zum anderen wird durch die Inbetriebnahme des Kernkraftwerkes Biblis in der Mitte der Strecke eine erhebliche Wärmeinspeisung erfolgen. Es bietet sich somit die Möglichkeit, die Effekte von zwei für die Selbstreinigung wesentlichen Parameter "in situ" zu studieren.

Als Grundlage für ein Untersuchungsprogramm wurde 1972-1973 eine Serie von Messungen pauschaler Verschmutzungsgrößen in dem angegebenen Flußbereich ausgeführt, über deren Ergebnis im Folgenden berichtet wird.

2. Experimentelles

- Beschreibung der untersuchten Strecke

Der in den Mannheimer Raum einfließende Wasserkörper wird von km 427 bis 432 links- und rechtsseitig durch kommunale und industrielle Abwässer, besonders der chemischen- und Zellstoffindustrie, sowie durch den Neckar, der rechtsseitig bei km 428 mündet, stark verschmutzt. Auf diesem Abschnitt erstreckt sich das Fahrwasser für die Schifffahrt auf die ganze Flußbreite. Es kann daher angenommen werden, daß mit Ausnahme der nahen Uferbereiche, die Wasserfließgeschwindigkeit im ganzen Flußquerprofil annähernd gleich ist, und die Abwasserfahnen parallel zu den Ufern verlaufen. Ab km 432.6 bis nach Wiesbaden wechselt häufig das Fahrwasser seine Breite und Lage zu den Ufern. Es wird zwischen km 452 und 461.5 von Buhnen eingengt und ab km 484 streckenweise von Inseln geteilt. Diese unterschiedliche Fluß-

bettbeschaffenheit, deren Ergebnis auch die verschiedenen Fließgeschwindigkeiten sind (1), sollten eine Längs- und Quervermischung der Einläufe begünstigen. Bei km 496.6 mündet rechtsseitig der Main.

#### - Probenahme

Es wurden sechzehn Probenahmestellen in Abständen von 5 km ausgewählt (Abb. 1). Dabei wurde darauf geachtet, daß alle Abwassereinläufe unmittelbar nach der Einfließstrecke erfaßt wurden und daß die Entnahmestellen in geraden Fließstrecken mit Ufern ohne Sandbänke waren. Während der Probenahmeaktionen wurde das Prinzip der Messung in der "fließenden Welle" befolgt, d.h. der Zeitunterschied zwischen Probenahmen an den aufeinanderfolgenden Entnahmestellen war durch die maximale Oberflächengeschwindigkeit des Wassers festgelegt. Es wurden jeweils 13 Proben in äquidistanten Abständen über das Flußquerprofil für TOC-Messungen sowie 3 bzw. 5 Proben für umfangreichere Analysen aus den Bereichen der Ufer- und der Flußmitte 30 cm unterhalb der Wasseroberfläche entnommen. Die Proben wurden in Polyäthylen- und Aluminiumflaschen abgefüllt und sofort eingefroren.

#### - Untersuchungszeitraum und hydrologische Bedingungen

Das Messprogramm lief vom 15.5.72 bis zum 25.7.73 und umfaßte 12 Probenahmeaktionen in etwa monatlichen Abständen. Nicht bei jeder Probenahmeaktion konnten alle Entnahmestellen angefahren werden (siehe Tabelle 1). Die Gesamtzahl der erhaltenen Meßdaten entspricht etwa sechs vollen Probenahmeaktionen. Die Probenahmen wurden bei verschiedenen Wasserführungen durchgeführt und schlossen Niedrigwasser ( $Q = 628 \text{ m}^3/\text{s}$  bei Worms) und Hochwasser ( $Q = 2480 \text{ m}^3/\text{s}$  bei Worms) ein (Tabelle 1).

#### - Analytik

Als Maß für die organische Schadstoffbelastung wurde die Konzentration an gelöstem, organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC), der chemische Sauerstoffbedarf nach der Dichromatmethode (CSB) und der Gehalt an organisch gebundenem Chlor aus dem Isooctanextrakt gemessen. Als abgeleiteter Charakterisierungsparameter wurde der Quotient CSB/TOC berechnet. Er stellt ein Maß für die Oxidierbarkeit der gelösten organischen Stoffe dar (2).

#### - Auswertung

Die Meßdaten wurden in folgender Weise gemittelt:

TOC: Zunächst wurde von jeder Position im Flußquerprofil das zeitliche Mittel gebildet. Die Positionen wurden dann drei Flußbereichen zugeordnet; rechts vier, Mitte fünf, links vier und das Mittel über jedem Bereich gebildet (jeweils arithmetische Mittel).

CSB, Organ. Chlor: Zeitliche Mittelung wie oben, Querbereichsmittelung im Prinzip ebenfalls wie oben, jedoch lagen nur Daten von drei bzw. fünf Querprofilpositionen vor.

Ein Beispiel eines Querprofils und der Bereichsmittelung ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die TOC-Einzelwerte des Meßprogramms sind im Anhang tabellarisch zusammengefaßt.

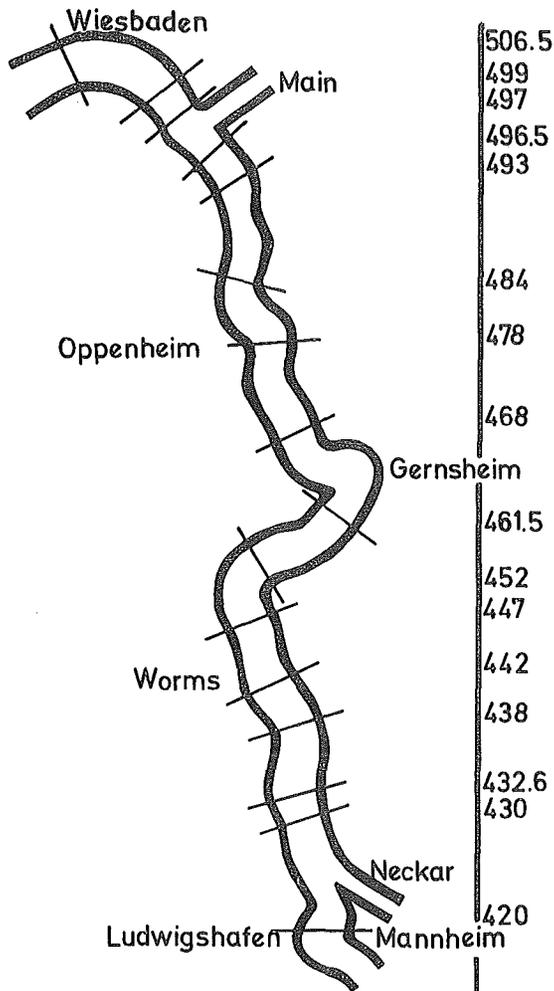


ABBILDUNG 1

Die untersuchte Rheinfließstrecke Mannheim - Wiesbaden.

Die Rheinkilometrierung bezeichnet die Lage der einzelnen Entnahmestellen.

Probenahmen und Abflusssmengen						
Datum der Probenahme	Abflußmenge Q cbm/s Pegel Worms	Bereich der Probenahmen Rhein-km				
		420	440	460	480	500
15.5.1972	1080	—————				
26.6.1972	1260	—————				
15.8.1972	1030	—————				
28.9.1972	628	—————				
16.11.1972	1780	—————				
15.12.1972	1360	—————				
18.1.1973	640	—————				
27.2.1973	855	—————				
15.3.1973	771	—————				
19.6.1973	1180	—————				
28.6.1973	2480	—————				
25.7.1973	1790	—————				

TABELLE 1

Abflusssmengen und erfaßte Streckenabschnitte während der einzelnen Probenahmeaktionen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

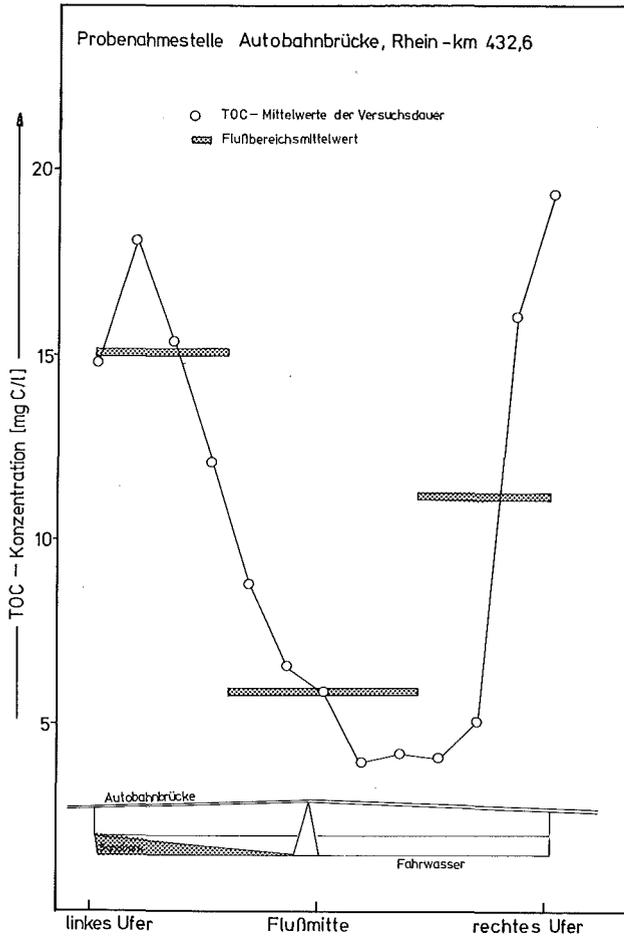
#### - Gehalt an organischen Stoffen

In der Abbildung 3 sind die Mittelwerte der TOC- und CSB-Konzentrationen gegen die Fließstrecke aufgetragen. Vor dem Eintritt in den Raum Mannheim sind die Konzentrationen in den drei Flußbereichen nahezu gleich, der Mittelwert beträgt bei km 420: TOC = 3.6 mg/l und CSB = 11.5 mg O<sub>2</sub>/l. Von km 427 an wird der Fluß im linken Uferbereich von Abwässern der chemischen Industrie stark beladen, und die TOC- und CSB-Werte steigen bei km 430, linker Uferbereich auf 15 mg C/l bzw. 200 mg O<sub>2</sub>/l. Der Zufluß des Neckars macht sich in den Konzentrationen nicht bemerkbar, da seine Abflußmenge nur etwa 5 % derjenigen des Rheins beträgt (Abb. 2). Im rechten Uferbereich erhöhen sich bei km 432.6 die TOC- und CSB-Werte durch die Einleitung von Zellstoffabwässern auf 11.2 mg C/l bzw. auf 54 mg O<sub>2</sub>/l. Der Wasserabfluß erfolgt hier im wesentlichen im rechten Uferbereich (Abb. 2), wodurch die Quervermischung stark vermehrt ist. Das ist daran zu erkennen, daß schon ca. 1 km nach der Einleitungsstelle TOC und CSB auch in der Flußmitte angestiegen sind (Abb. 3). Bis km 538 sind die Verschmutzungskonzentrationen stark zurückgegangen. Die Messungen zeigen, daß von diesem Punkt an bis km 442 der TOC und der CSB um ca. 15 % wieder ansteigen, obwohl auf diesem Abschnitt kein Abwasser zufließt. Vermutlich erfolgt in diesem Flußabschnitt eine Auflösung partikulärer Stoffe, so daß sie nur durch die Messungen erfaßt werden.

Ab km 442 sind die Konzentrationen im rechten Uferbereich und in der Flußmitte etwa gleich hoch. Bis km 485 nehmen sie stetig ab.

Im linken Uferbereich beobachtet man bis km 468 eine deutliche Schmutzfahne mit relativ hohen TOC- und CSB-Werten, die vermutlich von den Chemieabwässern aus dem Ludwigshafener Raum herrührt. Auch der spezifische Sauerstoffbedarf liegt um 50 % höher als in den beiden anderen Flußbereichen.

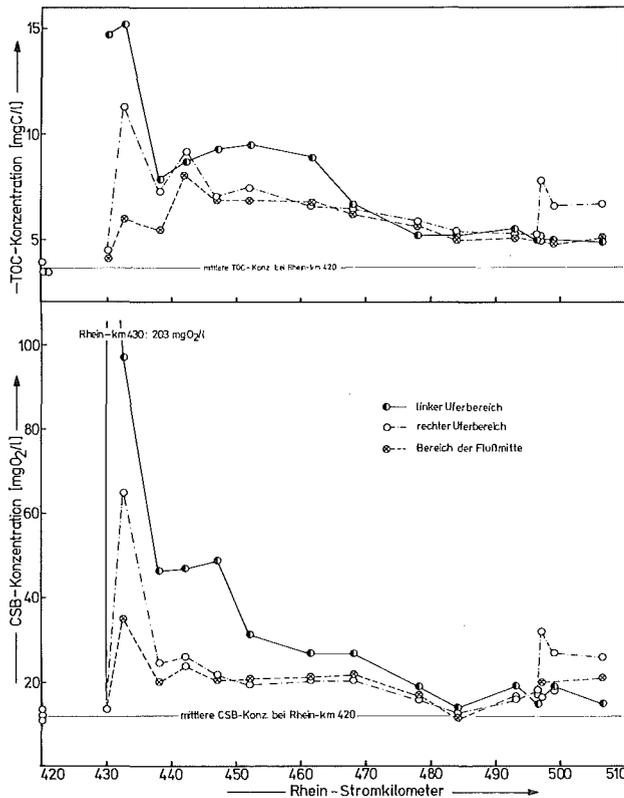
Bis zum km 484 ist die Quervermischung und die bei Mannheim hinzugekommene organische Verschmutzung weitgehend abgebaut. Allerdings sinkt der TOC nicht ganz auf das Niveau von km 420. Der CSB dagegen erreicht wieder den Anfangswert und dadurch ist der spezifische Sauerstoffbedarf bei km 484 kleiner als bei km 420.



**ABBILDUNG 2**

TOC-Gehalte im Flußquerprofil bis Rhein-km 432.6

(Ein Beispiel für die Auswertung der Meßdaten)



**ABBILDUNG 3**

Änderung der TOC- und CSB-Gehalte mit der Rheinfließstrecke.

Bei der Mainmündung (km 497) nimmt im rechten Uferbereich die Konzentration der Schmutzstoffe um 40 % zu. In einer Einzelprobe des Mainwassers, 200 m vor der Mündung des Mains in den Rhein, wurden 10 mg C/l bzw. 30 mg O<sub>2</sub>/l gemessen.

Anders als TOC und CSB zeigt der Gehalt an organisch gebundenem Chlor nur im linken Uferbereich einen deutlichen Anstieg im Raum Mannheim - Ludwigs- hafen und eine Wiederabnahme. Bei km 430, linker Uferbereich, ist der Gehalt an organisch gebundenem Chlor um das Fünffache auf 230 µg Cl/l gestiegen. Demgegenüber bleibt er in dem Bereich der Flußmitte und des rechten Ufers ungefähr konstant bei 50 µg Cl/l (Tabelle 2). Es ist anzunehmen, daß auch mit den Zelluloseabwässern organische Chlorverbindungen aus der Zellulosebleicherei in den Rhein bei km 431,8, rechtes Ufer, gelangen (Chlorlignine). Die Verbindungen sind jedoch vermutlich so polar, daß sie durch die Isooctanextraktion nicht erfaßt werden.

TABELLE 2 Gehalte an organisch gebundenem Chlor im Rhein  
(Mittelwerte über die Versuchsdauer)

Gehalt an org. gebundenem Chlor (aus dem Isooctanextrakt) im Rheinwasser (µg/l) (arithmetische Mittelwerte von 12 Rheinbefahrungen)			
Rhein-km	linker Flußbereich	Bereich Flußmitte	rechter Flußbereich
420	42	42	52
430	230	40	45
432,6	140	70	65
438	73	43	69
442	75	58	43
447	80	48	51
452	65	49	40
461,5	72	32	42
468	59	52	38
478	43	38	35
484	45	59	44
493	56	38	47
496,5	58	37	43
497	47	54	57
499	43	50	67
506,5	49	58	70

Bei km 470 sinkt im linken Uferbereich der Gehalt an organisch gebundenem Chlor auf den Wert in den anderen Flußbereichen.

Bedingt durch den Eintrag des Mainwassers erhöht sich bei etwa km 497, rechter Uferbereich, der Gehalt an organisch gebundenem Chlor um 40 % auf 67 µg Cl/l. Einer Einzeluntersuchung zufolge hat der Main unmittelbar vor der Mündung in den Rhein einen Gehalt von 100 µg Cl/l. Auch anhand der Konzentrationen an organisch gebundenem Chlor kann die Einlauffahne des Mains im rechten Uferbereich bis km 506,5 gut beobachtet werden.

#### - Die Frachten an gelösten organischen Stoffen

Für die Frachtenberechnung wurden die Abflußmengen an der Pegelstelle Worms zugrundegelegt. Der Mittelwert beträgt 1240 cbm/s und entspricht einem "Mittelwasser" des Rheins. Bei den Entnahmestellen südlich der Neckarmündung und nördlich der Mainmündung wurde um die entsprechenden Abflußbeiträge korrigiert. Da die Verteilung der Abflußmenge im Flußquerprofil unterschiedlich ist (1), wurden folgende Annahmen gemacht:

- a) an Stellen, wo sich Sandbänke befinden, wurde unter Berücksichtigung ihrer Breite im Flußbett die Abflußmenge auf die Hälfte dessen reduziert, was fließen würde, wenn sich dort keine Sandbänke befinden würden;
- b) bei km 432,6 befindet sich nach Angabe der Schifffahrts- und Industriekarte (3) die Fahrrinne rechts von der Stütze der Autobahnbrücke. Links von ihr steigt die Flußsohle stetig auf Null am linken Ufer an. Es wurde angenommen, daß durch den rechten Flußbereich 65 % der Abflußmenge hindurchfließen. Aufgrund dieser Annahme sind die berechneten Frachten der drei Flußbereiche voneinander je nach der Lage der Fahrrinne im Flußquerprofil verschieden (Tabelle 3). So zum Beispiel ist der Anteil der TOC-Fracht bei km 432,6 im linken Uferbereich um 25 % kleiner als wenn ohne diese Annahme verfahren worden wäre.

Die berechneten Frachten sind in Abbildung 4 und 5 dargestellt. Die CSB-Fracht nimmt von 73,5 kg O<sub>2</sub>/s bei km 430-432,6 um 75 % auf 17,5 kg O<sub>2</sub>/s bei 496,5 ab. Dagegen vermindert sich die TOC-Fracht auf dem gleichen Abschnitt nur um 35 % von 10,2 auf 6,2 kg C/s. Die Fracht des organisch gebundenen Chlors aus dem Isooctanextrakt einer ungefilterten Probe vermindert sich von 110 auf 54 g Cl/s, also um ca. 50 %.

TABELLE 3

TOC- und CSB-Frachten

(Mittelwerte über die Untersuchungsdauer)

Rhein-km	CSB-Fracht in kgO <sub>2</sub> /sec				TOC-Fracht in kg C/sec			
	linker Uferbereich	Flußmitte	rechter Uferbereich	gesamt	linker Uferbereich	Flußmitte	rechter Uferbereich	gesamt
420	4,5	7,1	2,2	13,8	1,4	2,3	0,6	4,3
430 <sup>x)</sup>	73,0	6,5	5,0	84,5	5,3	2,1	1,6	9,0
432,6	23,0	16,1	23,5	62,6	3,8	2,4	5,1	11,4
438	14,8	10,9	7,7	33,4	2,8	3,1	2,5	9,3
442	17,6	14,5	6,6	38,7	3,3	4,8	2,3	10,4
447	15,5	11,5	7,0	34,0	2,9	3,9	2,5	9,3
452	10,0	15,0	3,4	28,4	2,6	5,2	1,5	9,2
461,5	7,3	13,0	6,4	26,7	2,3	4,1	2,4	8,8
468	8,5	13,5	5,5	27,5	2,3	3,8	1,7	7,8
478	6,0	9,2	5,0	20,0	1,7	3,1	2,0	6,8
484	2,5	7,1	5,4	15,0	0,9	3,1	2,3	6,3
493	7,3	8,4	4,5	20,2	2,1	2,8	1,5	6,3
496,5	4,1	8,4	5,5	18,0	1,5	2,7	1,9	6,2
497 <sup>x)</sup>	6,0	9,9	10,7	26,6	2,0	2,9	3,1	8,0
499	6,8	9,4	9,0	25,2	2,0	2,8	2,6	7,4
506,5	5,6	10,8	9,1	25,5	2,0	2,9	2,7	7,6

<sup>x)</sup> bereinigt um die Abflussmengen des Neckars und des Mains

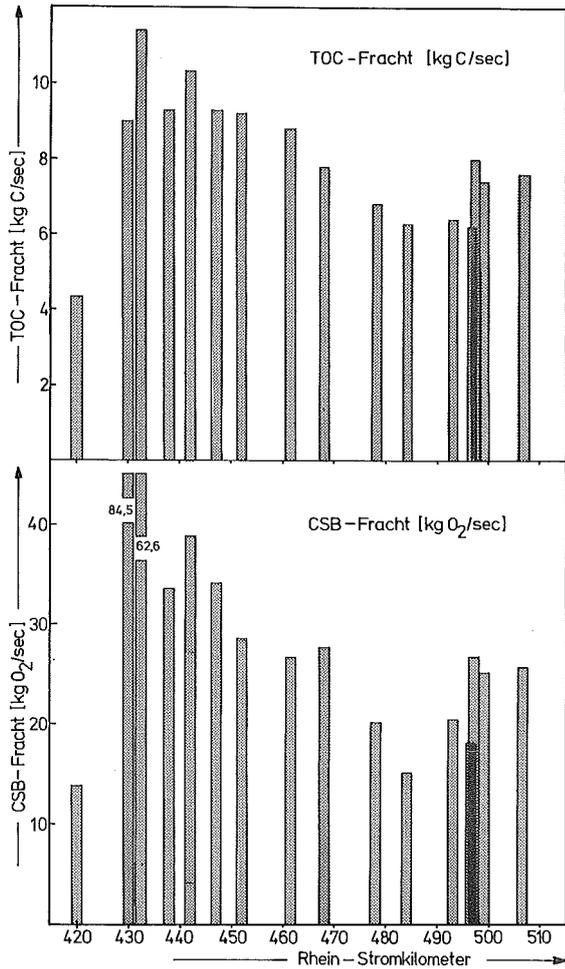


ABBILDUNG 4

Änderung der TOC- und der CSB-Fracht mit der Rheinfließstrecke

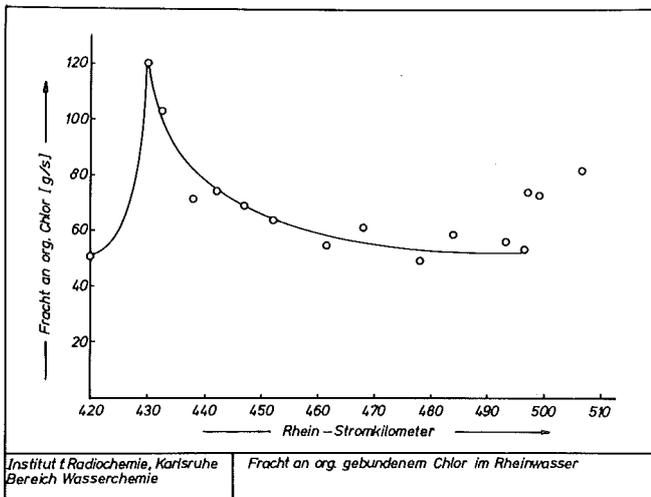


ABBILDUNG 5

Änderung der Fracht an organisch gebundenem Chlor aus dem Iso-octanextrakt.

- Gesetzmäßigkeiten des Abbaus organischer Substanz

Die bisherige Beschreibung der Selbstreinigungsgeschehen in einem Fließgewässer erfolgte meist unter Benutzung des Ansatzes von Streeter und Phelps, in dem angenommen wird, daß der biologische Sauerstoffbedarf (BSB) nach einer Reaktion erster Ordnung abnimmt:

$$\frac{d(\text{BSB})}{dt} = -k(\text{BSB})$$

Diese einfache Gleichung vermag bei Vorliegen bestimmter Gegebenheiten die Abbaugeschehnisse im Fluß richtig wiederzugeben. So z.B. dann, wenn die Sauerstoffkonzentration als konstant angesehen werden darf und die Bakterien-Population durch Wasserinhaltsstoffe nicht beeinträchtigt wird. Das trifft zumeist für geringfügig verschmutzte Flüsse zu.

In Flüssen wie der Rhein, wo stellenweise ein erheblicher Schmutzeintrag verschiedener Herkunft erfolgt, kann sich das Modell von Streeter-Phelps als zu ungenau erweisen. Durch Erweiterung der Zahl der Charakterisierungsparameter, wie sie Stehfest (4) vorgenommen und in einem System von einfachen Differentialgleichungen entsprechend gewichtet hat, werden die Selbstreinigungsvorgänge weit genauer beschrieben. Auch lassen sich damit in Grenzen Extrapolationen auf andere als die gegenwärtigen Flußverhältnisse vornehmen.

Das von Stehfest vorgestellte Modell benutzt folgende Charakterisierungsparameter: den CSB der leicht- und schwer abbaubaren Substanzen, die Bakterien- und die Protozoenmassendichte sowie die Sauerstoffkonzentration.

Trägt man die in Abbildung 4 dargestellten Werte der TOC-Frachten gegen die Rheinfließstrecke im halblogarithmischen Maßstab auf, so läßt sich durch die Punkte eine Gerade legen (Abb. 6). Das bedeutet, daß die Abnahme der gelösten organischen Substanz sich durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben läßt. Die Tatsache besagt, daß die Bakterien- und Protozoenmassendichte sowie die Sauerstoffkonzentration auf dem untersuchten Flußabschnitt des Rheins die Selbstreinigungsvorgänge im großen und ganzen nicht limitieren, d.h. der Abbauvorgang der gelösten organischen Substanz kann hinreichend genau durch das Streeter-Phelps-Modell wiedergegeben werden.

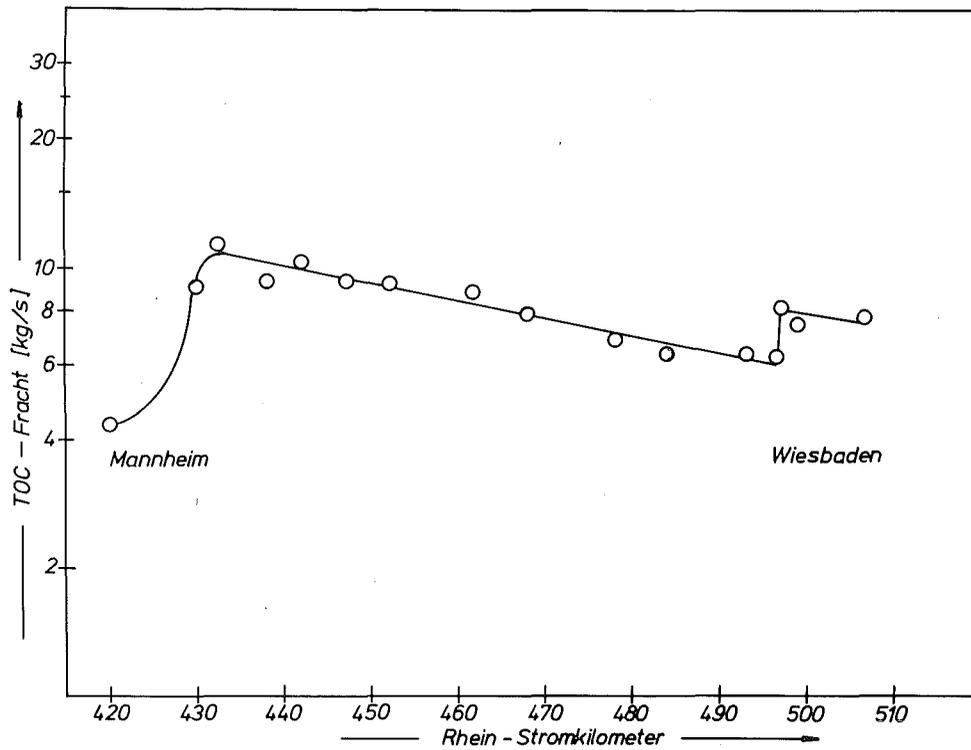


ABBILDUNG 6 Änderung der TOC-Fracht mit der Rheinfließstrecke

Literatur

- (1) Nach Angaben der Wasser- und Schifffahrtsdirektion Mainz
- (2) 28. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke e.V., 1971, Karlsruhe 1972
- (3) Der Rhein, Schifffahrts- und Industriekarte, Teil II und Teil III, Binnenschifffahrtsverlag, Duisburg-Ruhrort
- (4) H. Stehfest  
KFK-Bericht 1654 UF, Aug. 1973

TOC-EINZELMESSWERTE ALLER IM ZEITRAUM VOM 15.5.72 BIS ZUM 25.7.73 DURCHGEFÜHRTEN PROBENAHMEAKTIONEN (Dimension der TOC-Gehalte: mg/l)

Die Schöpfstellen wurden äquidistant über die Flußbreite verteilt, wie folgendes Zuordnungsschema zeigt:

Positionsnummer: 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1  
 Position im Fluß: linkes Ufer Flußmitte rechtes Ufer

Rhein-km 420							Rhein-km 430							Rhein-km 432.6						
Pos.-Nr.	26.6.72	15.8.72	16.11.72	15.12.72	27.2.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	15.8.72	28.9.73	16.11.72	15.12.72	27.2.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	15.12.72	27.2.73	28.6.73	25.7.73
1		2.7	2.5	3.6	4.8	3.4	3.2	1	4.7	4.6	4.7	3.5	5.8	6.1	4.4	1	10.0	21.2	15.4	31.0
2			4.2	3.8	5.8	3.2	3.2	2			4.7	4.3	6.8	4.3	5.0	2	8.9	18.4	29.5	7.6
3			3.6	3.3	4.3	3.7	2.9	3			4.4	4.2	5.0	4.4	4.2	3	5.0	5.3	3.9	6.2
4			3.3	3.3	7.9	3.4	3.7	4			4.1	3.8	4.8	3.7	3.5	4	4.8	4.7	3.7	3.3
5			3.0	3.3	5.0	3.5	4.3	5			2.7	3.3	4.6	4.0	4.1	5	4.7	4.6	4.1	3.4
6			3.0	3.1	5.4	5.5	4.1	6			2.6	3.0	4.1	4.2	3.2	6	4.5	4.6	3.9	3.0
7	3.9	3.0	3.4	4.9	4.9	4.4	2.8	7	3.9	4.3	2.6	3.7	5.8	4.4	3.5	7	4.0	13.0	3.8	3.0
8			3.2	3.9	6.7	3.6	3.3	8			9.4	3.0	4.3	3.4	3.9	8	3.2	16.0	4.1	3.3
9			3.0	3.3	4.1	3.4	3.4	9			9.4	2.9	4.8	4.0	3.8	9	4.5	22.5	4.8	3.3
10			3.1	3.3	4.8	3.5	3.0	10			8.6	3.0	4.6	3.5	3.5	10	6.7	29.5	6.9	5.3
11			3.3	3.3	4.8	3.3	3.5	11			7.8	3.7	5.1	3.9	3.1	11	11.8	31.5	7.9	-
12			2.9	2.8	5.0	3.6	3.3	12			11.8	6.9	21.5	4.5	5.3	12	13.7	40.8	11.3	6.4
13		2.5	2.5	2.6	5.2	3.0	3.0	13	63.1	46.8	45.7	20.2	42.3	12.8	45.0	13	14.5	27.0	12.5	5.2

Rhein-km 438					Rhein-km 442							Rhein-km 447							
Pos.-Nr.	5.7.72	15.12.72	27.2.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	15.8.72	28.9.72	15.12.72	18.1.73	27.2.73	15.3.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	18.1.73	15.3.73	28.6.73	25.7.73
1		5.1	12.2	5.4	5.0	1	5.2	7.2	4.8	17.3	11.0	8.9	4.9	4.9	1	8.1	8.5	4.6	5.2
2		7.0	13.4	8.4	6.4	2			5.5	19.8	11.0	9.8	5.5	4.6	2	9.4	8.6	6.0	5.6
3		5.8	12.8	5.8	7.4	3			5.3	20.8	11.3	10.3	6.0	5.2	3	8.8	8.3	6.0	5.0
4		5.0	11.1	5.8	5.9	4			5.5	20.0	10.5	9.9	5.1	5.4	4	9.1	8.3	4.6	5.2
5		5.7	9.5	4.4	5.8	5			6.3	19.5	8.4	10.1	5.0	4.1	5	9.1	8.1	4.3	5.2
6		4.3	8.5	5.0	4.2	6			4.8	21.0	10.8	9.6	4.3	4.3	6	10.1	8.0	5.1	4.4
7	5.4	4.2	8.6	3.1	3.9	7	4.0	5.9	3.7	-	10.0	7.1	3.7	4.3	7	8.8	7.3	3.1	4.1
8		4.3	6.3	3.6	4.1	8			4.8	15.4	7.8	9.3	3.6	4.6	8	8.6	9.8	4.0	4.1
9		5.0	6.1	4.0	7.1	9			4.7	13.2	8.0	8.9	3.9	4.5	9	11.4	11.6	3.9	5.1
10		5.1	8.5	4.4	4.6	10			6.0	10.6	9.6	9.2	4.0	4.4	10	12.4	9.2	4.1	5.4
11		8.5	11.3	5.3	4.6	11			6.7	10.2	10.5	8.6	4.6	3.0	11	15.7	10.3	4.3	6.0
12		8.1	17.0	6.6	6.6	12			6.3	17.0	9.4	10.6	6.7	5.0	12	18.8	11.0	5.2	5.4
13		8.1	10.5	7.0	7.8	13	11.3	12.2	6.3	11.4	16.0	13.9	7.1	5.3	13	15.8	13.0	6.8	3.3

Rhein-km 452						Rhein-km 461.5						Rhein-km 468								
Pos.-Nr.	15.8.72	28.9.72	18.1.73	15.3.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	28.9.72	18.1.73	15.3.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	15.8.72	28.9.72	18.1.73	15.3.73	19.6.73	28.6.73	25.7.73
1	3.0	6.9	9.7	8.0	5.5	3.9	1	6.7	8.8	7.7	5.3	4.7	1	4.7	6.9	8.3	7.7	5.4	3.9	5.0
2			8.2	9.3	5.2	-	2		8.7	7.8	4.3	5.6	2			8.1	6.8	6.0	4.1	7.8
3			11.6	9.2	5.1	-	3		8.7	7.8	4.6	7.0	3			9.0	9.0	6.3	4.3	7.1
4			9.6	9.5	4.6	5.5	4		8.4	7.4	4.5	4.9	4			8.5	9.0	7.0	4.1	3.8
5			9.4	10.0	4.2	5.6	5		8.9	8.1	4.4	-	5			7.7	7.4	5.0	4.3	3.8
6			7.8	8.9	4.3	3.6	6		8.8	8.0	3.5	4.1	6			7.8	8.2	6.3	4.2	7.7
7	2.7	5.9	10.0	6.9	4.7	3.8	7	6.7	9.7	6.8	5.1	6.3	7	4.0	6.8	9.1	6.5	6.6	3.6	4.3
8			12.0	9.7	4.2	3.9	8		10.5	8.8	4.5	4.3	8			8.1	6.7	7.1	5.1	4.0
9			12.4	10.0	3.7	3.5	9		7.2	9.6	4.7	3.5	9			8.3	6.9	6.7	4.1	4.7
10			14.8	9.4	4.7	4.7	10		12.0	12.6	4.4	5.4	10			8.3	9.5	6.7	2.7	4.3
11			15.4	8.4	4.3	6.4	11		15.4	11.0	4.3	-	11			7.5	7.1	7.3	4.6	4.4
12			13.0	14.2	4.9	5.3	12		13.9	11.4	3.9	3.8	12			9.4	10.4	5.2	4.6	4.2
13	7.1	9.3	18.0	12.5	5.3	7.0	13	7.4	15.2	8.0	4.9	6.5	13		7.0	13.4	7.9	5.2	5.7	3.9

TOC-EINZELWERTE ALLER IM ZEITRAUM VOM 15.5.72 BIS ZUM 25.7.73 DURCHFÜHRTEN PROBEHAHMEAKTIONEN (Dimension der TOC-Gehalte: mg/l)

(Fortsetzung von Seite 42)

Die Schöpfstellen wurden äquidistant über die Flußbreite verteilt, wie folgendes Zuordnungsschema zeigt:

Positionsnummer:	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Position im Fluß:	linkes Ufer			Flußmitte				rechtes Ufer					

Rhein-km 478						Rhein-km 484				Rhein-km 493				Rhein-km 496.5			
Pos.-Nr.	15.8.72	28.9.72	19.6.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	19.6.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	19.6.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	19.6.73	28.6.73	25.7.73
1	5.8	6.4	7.2	4.6	6.4	1	5.4	4.4	4.1	1	6.5	4.2	5.2	1	6.6	5.0	5.1
2			7.2	4.1	6.4	2	7.2	4.5	4.1	2	6.8	4.1	4.1	2	6.0	5.0	4.4
3			7.7	4.7	5.2	3	6.5	4.3	6.8	3	7.2	4.7	4.5	3	6.4	3.5	4.6
4			6.2	4.7	5.7	4	7.5	4.5	4.5	4	7.2	4.6	4.4	4	6.2	4.7	5.0
5			6.4	4.5	6.1	5	4.0	3.9	4.4	5	6.7	4.3	4.1	5	5.6	4.5	4.4
6			6.1	4.5	4.4	6	7.2	5.0	3.5	6	7.0	3.9	4.3	6	6.6	4.5	4.4
7	3.7	6.5	6.5	5.0	6.0	7	5.0	4.9	5.2	7	5.0	4.0	5.3	7	6.4	4.8	5.0
8			7.0	4.9	6.2	8	7.0	4.9	4.4	8	7.0	4.2	4.4	8	6.2	5.2	4.1
9			5.8	5.4	6.1	9	6.8	5.0	4.2	9	6.8	4.4	4.3	9	5.6	4.4	4.4
10			6.6	4.3	4.4	10	6.3	4.5	4.5	10	6.7	4.2	5.3	10	5.3	4.1	5.5
11			6.6	3.8	4.4	11	5.8	4.7	5.7	11	7.0	3.6	4.7	11	5.2	4.1	4.1
12			7.1	4.3	4.2	12	6.7	4.2	4.9	12	7.4	5.1	5.2	12	5.1	5.1	4.5
13	3.2	7.0	7.0	5.3	4.2	13	5.2	4.2	4.7	13	5.3	5.1	5.2	13	6.1	5.1	4.9

Rhein-km 497				Rhein-km 499				Rhein-km 506.5			
Pos.-Nr.	19.6.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	19.6.73	28.6.73	25.7.73	Pos.-Nr.	19.6.73	28.6.73	25.7.73
1	11.0	9.2	10.5	1	9.6	6.3	7.5	1	10.7	3.8	7.5
2	11.1	9.2	5.1	2	8.7	6.3	4.7	2	9.5	3.8	6.6
3	9.5	5.1	4.0	3	7.4	6.4	5.3	3	8.6	6.4	5.4
4	8.8	4.6	4.4	4	7.1	5.2	4.2	4	8.2	4.6	4.4
5	10.0	4.5	4.0	5	5.8	4.9	4.5	5	7.4	4.3	4.7
6	5.9	5.3	4.5	6	5.9	4.8	4.8	6	6.8	4.1	4.3
7	4.9	4.6	4.8	7	6.2	4.5	4.8	7	6.7	4.0	4.7
8	4.9	3.9	4.7	8	5.1	4.1	4.7	8	5.7	3.8	3.9
9	5.6	4.5	4.3	9	4.6	3.9	3.9	9	6.4	3.1	4.3
10	5.2	3.8	4.2	10	6.4	4.3	4.7	10	5.2	4.2	5.1
11	6.5	3.4	4.1	11	5.2	3.9	4.4	11	6.7	3.5	3.4
12	6.6	4.4	5.7	12	5.9	4.6	4.7	12	6.5	4.1	4.5
13	6.6	4.4	4.2	13	6.1	4.7	4.9	13	6.6	4.0	3.9

## EIGNUNGSPRÜFUNG VON WASSERWERKS-AKTIVKOHLE ANHAND IHRER ADSORPTIONS- EIGENSCHAFTEN FÜR ORGANISCHE CHLORVERBINDUNGEN

W. Kölle, IRCh

### Allgemeines

Die zunehmende Verschmutzung des Rheins führt zu wachsenden Schwierigkeiten bei der Trinkwassergewinnung in den Niederrheinwasserwerken. Besonders große Probleme treten naturgemäß bei niedriger Wasserführung auf, da dann die Konzentration insbesondere der persistenten organischen Schmutzstoffe besonders groß ist. Diesem Problem kann kurzfristig nur durch eine Verbesserung der Wasseraufbereitungstechnologie begegnet werden. Besonders vorteilhaft erscheint der Einsatz von Aktivkohlen, die den bisher verwendeten Typen überlegen sind, da man so ohne zusätzliche Investitionen eine Verbesserung der Reinigungsleistung eines Wasserwerks erhält. Die Suche nach derartigen Aktivkohlequalitäten ist daher ein Schwerpunkt zahlreicher Untersuchungen an verschiedenen Wasserwerken.

Die traditionellen Charakterisierungsmethoden für Aktivkohlen, wie sie auch bei der Herstellung verwendet werden, erlauben keine eindeutigen Schlüsse auf das Verhalten der Kohlen im praktischen Einsatz (1). Diese Frage muß daher in halbtechnischen Untersuchungen geklärt werden. Voraussetzung dafür sind aber genauere Vorstellungen von den Anforderungen, die an die Qualität des Trinkwassers und damit an die Reinigungsleistung von Aktivkohlen zu stellen sind. Während man sich früher vorwiegend an den subjektiven Kriterien Geruch und Geschmack des Filtrats orientierte, werden heute zunehmend objektiv meßbare Kriterien verwendet, z.B. die Restkonzentration des organischen Kohlenstoffs im Filtrat oder der Gehalt der Aktivkohle selbst an extrahierbaren Substanzen.

In jüngster Zeit hat die pauschale Bestimmung organischer Chlorverbindungen als "organisches Chlor" auf beladener Aktivkohle Bedeutung erlangt (2), nachdem die Rolle organischer Chlorverbindungen als

persistente Schadstoffe erkannt worden war (3). Allen pauschalen Kriterien ist jedoch gemeinsam, daß sie nur sehr indirekte Aussagen über die hygienische und ästhetische Beschaffenheit des Trinkwassers zulassen. Detaillierte Untersuchungen einzelner Schadstoffe sind daher eine besonders wichtige Voraussetzung für weitreichende Entscheidungen, wie sie die verfahrenstechnische Festlegung auf einen bestimmten Aktivkohletyp darstellt.

### Versuchsanlage

Gemeinsam mit dem Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, haben die Stadtwerke Düsseldorf im Wasserwerk Flehe eine halbtechnische Versuchsfilteranlage gebaut und betrieben, in der vier Aktivkohletypen auf ihre Eignung zur Reinigung von Düsseldorfer Uferfiltrat getestet werden sollten. Diese vier Kohlen waren zuvor aus einer Reihe verschiedener handelsüblicher Kohlen anhand von Vorversuchen ausgewählt worden. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Versuchsbedingungen bei den Filterversuchen in Düsseldorf-Flehe

Rohwasser	:	ozontes, vorfiltriertes Rheinuferfiltrat
Aktivkohletypen	:	F300, LSS, Norit, BKC
Aktivkohle-Schichthöhe	:	je 1 m
Innendurchmesser der Filter	:	14 cm
Aktivkohle-Füllmenge	:	je 15,3 l
Anströmgeschwindigkeit	:	15 m/h
Wasserdurchsatz	:	0,23 m <sup>3</sup> /h
Gesamtdurchsatz	:	F300 : 1435 m <sup>3</sup> LSS : 1384 m <sup>3</sup> Norit: 1317 m <sup>3</sup> BKC : 1420 m <sup>3</sup>
Betriebsdauer	:	Juli 1972 - Jan. 1973

Die Kohlen F 300 und LSS befanden sich in je drei, die Kohlen Norit und BKC in je zwei hintereinandergeschalteten Filtersäulen, so daß die gesamte wirksame Schichthöhe je drei bzw. zwei Meter betrug.

Das mit dem Filterbetrieb verbundene analytische Untersuchungsprogramm war sehr umfangreich und wurde zwischen den Stadtwerken Düsseldorf, dem Engler-Bunte-Institut und dem Institut für Radiochemie aufgeteilt. Die im folgenden beschriebenen Analysen wurden im IRCh an Kohleproben durchgeführt, die nach Beendigung der Filterlaufzeit den einzelnen Filtersäulen oben und der letzten Filtersäule jeder Filtereinheit außerdem auch unten entnommen worden waren. Auf diese Weise konnte die Funktion der Kohlebeladung von der Filterbett-Tiefe hinreichend genau ermittelt werden. Die Untersuchungen wurden auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Hauptkomponenten der organischen Chlorverbindungen beschränkt.

#### Qualitative Analyse der adsorbierten Chlorverbindungen

Die Identifizierung der chlorhaltigen Schadstoffe wurde von Herrn Dr. Stieglitz, Institut für Heiße Chemie, mit Hilfe der kombinierten Gaschromatographie - Massenspektrometrie vorgenommen. Die schwerflüchtigen Komponenten wurden im Dioxanextrakt einer Kohleprobe aus der oberen Schicht einer Filtereinheit bestimmt, während die leichtflüchtigen Substanzen aus der erhitzten Kohle im Vakuum desorbiert und in einer Kühlfalle aufgefangen wurden, um sie in möglichst konzentrierter Form zu erhalten. Als Hauptkomponenten wurden die in Tab. 2 aufgeführten Substanzen festgestellt. Für die weiteren Untersuchungen mit der kombinierten Gaschromatographie - Mikrocoulometrie wurden entsprechende Testsubstanzen besorgt.

#### Quantitative Analyse der adsorbierten Chlorverbindungen

Trocknung der Aktivkohleproben: Die Kohleproben wurden naß, in tiefgefrorenem Zustand transportiert und gelagert. Die Kohlen sollten in trockenem Zustand extrahiert werden, da eine Extraktion im nassen Zustand mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (z.B. Dioxan, Aceton usw.) problematisch ist. Jedoch lassen sich bei den flüchtigen Chlorverbindungen Verluste beim Trocknen nur schwer vermeiden. Um sie so niedrig wie möglich zu halten, wurden die Kohleproben im Exsikkator über Calciumchlorid bei ca. 100 Torr getrocknet, was mehrere Wochen beanspruchte.

Tabella 3: Verteilung chlorhaltiger Einzelsubstanzen auf Modellfiltern.  
Angaben in mg organischem Chlor pro kg Aktivkohle

Kohletyp	Position im Filter	1)	1)	1)	1)	1)	2)	1)	2)	3)	3)	4)	4)
		Chloroform	1,2-Dichlor- äthan	1,2-Dichlor- propan	Trichlor- äthylen	Tetrachlor- äthylen	Bis-(2-chlor- isopropyl-)äther	o-Dichlorbenzol	Hexachlor- butadien	Hexachlorcyclo- hexan (Summe)	Tris-(2-chlor- äthyl-)phosphat	polare Substanz I	polare Substanz II
LSS	1	23	42	200	130	150	540	41	390	32	52	77	47
	2	17	38	160	100	69	400	0	63	8	41	70	34
	3	16	25	190	0	6	140	0	13	1	16	38	20
	4	11	17	67	0	0	93	1	4	0,5	9	37	14
F300	1	4	9	29	30	37	350	20	115	18	42	74	33
	2	2	8	19	19	25	15	1	39	4	8	50	20
	3	5	15	4	4	20	44	0	5	0,5	8	28	7
	4	3	4	14	32	39	170	0	28	3	19	33	12
Norit	1	4	9	34	45	55	230	17	130	30	89	-	-
	2	8	18	28	15	18	110	1	36	5	11	-	-
	3	9	20	40	42	23	100	1	25	0	6	-	-
BKC	1	0	1	0	13	71	170	30	110	18	27	-	-
	2	2	4	7	26	100	360	13	100	6	68	-	-
	3	8	16	38	20	4	135	0	21	3	26	-	-

- 1) = nur im Hexanauszug des Dioxandestillats  
 2) = im Hexanauszug und im Rückstand des Dioxanextrakts  
 3) = nur im Rückstand  
 4) = dünnschichtchromatographisch

Extraktion der Kohle: Es wurde die Soxhletextraktion gewählt, da nur sie die Gewähr für eine vollständige Extraktion der schwerer flüchtigen Verbindungen bietet. Die Wiedergewinnung leichtflüchtiger Verbindungen ist dabei jedoch nicht vollständig, da Substanzen, deren Siedepunkte mit dem des verwendeten Lösungsmittels (Dioxan, K.P. 101,3°C) vergleichbar sind, mit dem Lösungsmittel mehr oder weniger vollständig im Kreislauf geführt werden. Die in den oberen Teil des Soxhlets destillierenden Komponenten unterliegen hier dem für dieses System geltenden Adsorptionsgleichgewicht zwischen Aktivkohle und Lösungsmittel. Ein Teil der flüchtigen Substanzen entzieht sich der Analyse, indem er teils auf der Aktivkohle adsorbiert und teils in dem Lösungsmittelrest gelöst ist, der nach dem Abhebern des Soxhlets in dessen oberen Teil verbleibt. Diese Substanzverluste werden also diktiert von den Siedepunkten der Substanz und des Lösungsmittels (bzw. den Siedeeigenschaften des Gemisches), dem Adsorptionsverhalten und den Lösungsmittelvolumina. Eine Korrektur dieses Fehlers ist kaum praktikabel. Trotzdem wurden auch die leichtflüchtigen Substanzen in den Extrakten quantitativ gemessen, um wenigstens Tendenzen im Verhalten der verschiedenen Aktivkohlen gegenüber leichtflüchtigen Substanzen erkennen zu können.

Weiterverarbeitung des Dioxanextrakts: Den Dioxanextrakten der Aktivkohlen wurden Mengen von je 60 ml entnommen, durch Destillation über eine kurze Kolonne eingengt und der Rückstand im Meßkolben auf 5 ml gebracht. Die Destillate wurden mit dest. Wasser 1:1 verdünnt und mit je 7 ml n-Hexan ausgeschüttelt. Diese Hexanauszüge enthielten die leichtflüchtigen und einen Teil der schwerer flüchtigen Substanzen (4). Auf gaschromatographischem Wege wurden die Dioxanextrakt-Rückstände und die Hexanauszüge der Dioxan-Destillate weiter aufgetrennt und die chlorhaltigen Einzelkomponenten durch Auswaage der Peakflächen quantitativ bestimmt. Als Detektor diente ein für Chlor spezifisches Mikro-coulometer der Fa. Dohrmann, Mountain View, Californien. Tabelle 3 enthält die Analysenbedingungen. Zur Eichung dienten p-Dichlorbenzol-lösungen bekannten Gehaltes.

Abbildung 1 zeigt zwei Gaschromatogramme der leichtflüchtigen Komponenten mit dem Mikro-coulometer als Detektor. Die Proben entstammen einer oberen Aktivkohleschicht (F1 oben) und einer tieferen Schicht (F2 unten). Man erkennt, daß mit zunehmender Filtertiefe die Chloraromaten ganz und die anderen schwerflüchtigen Substanzen teilweise verschwinden.

Tabelle 3 Versuchsbedingungen bei der Gaschromatographie - Mikro-coulometrie

Leichtflüchtige Substanzen

Säule: 25 m Makrogolaysäule, Squalan

Einspritzmenge: 1-2  $\mu$ l

Temperaturprogramm: 10 min bei 50°, dann 10°/min bis 140° oder isotherm bei 50° und bei 120° mit getrennter Auswertung der leichter und schwerer flüchtigen Komponenten

Schwerflüchtige Substanzen

Säule: 2 m Stahlsäule, SE 30

Einspritzmenge: 1-5  $\mu$ l

Temperaturprogramm: 10 min bei 50°, dann 2°/min bis 250°

Mikrocoulometer:

Sauerstoff (feucht): 140 ml/min

Pyrolysetemperatur: 1000°C

Bias: 250 mV

Gain: "Hi", 99 %

Schreiber; 1, 3 oder 10 mV; 1 cm/min

In Ergänzung zu diesen gaschromatographischen Bestimmungen wurden von den Extraktückständen der Kohlen LSS und F300 auch Dünnschichtchromatogramme hergestellt, um auch über die im Dioxanextrakt enthaltenen nicht gaschromatographierbaren Chlorverbindungen eine Aussage zu erhalten. Hierzu wurden je 0,5 ml der Extraktückstände auf je eine Dünnschichtplatte (Kieselgel, 0,25 mm, F254) aufgegeben und mit dem Fön getrocknet. Entwickelt wurde zuerst mit Dioxan und anschließend quer dazu mit Benzol. Wegen der hohen Flächenbelastung der Platte ergab sich eine Art "Verdrängungschromatographie" zu Beginn der Plattenentwicklung. Die gesamte Substanz, die nach der Dioxanentwicklung mit Benzol nicht mehr weiterwanderte, wurde als Substanz I bezeichnet. Mit Substanz II wurde die bei der Benzolentwicklung mit niedrigstem  $R_f$ -Wert wandernde Substanz gekennzeichnet.



Ergebnisse

Zunächst sei auf eine interessante Feststellung beim visuellen Vergleich der Extrakte hingewiesen. Sie zeigen mit zunehmender Filterbett-Tiefe bei der Kohle LSS eine dunklere Farbe, während sie sich bei der Kohle F300 in gleicher Richtung aufhellen. Die beiden übrigen Kohlearten zeigen keine so deutlichen Unterschiede. Abbildung 2 gibt einen Eindruck von der Farbintensität der Extrakte, von denen gleiche Volumina auf einer Dünnschichtplatte aufgetropft und eingetrocknet wurden. Das antiparallele Verhalten der beiden Kohlen LSS und F300 läßt auf recht unterschiedliche Adsorptionseigenschaften schließen; bei der hydrophoben Kohle LSS scheinen die hydrophilen gefärbten Verunreinigungen von den unpolaren Stoffen in tiefere Filterschichten verdrängt zu werden, während bei der wesentlich hydrophileren Kohle F300 die Verdrängungserscheinungen offenbar umgekehrt verlaufen. Dies drückt sich auch in den eigentlichen Versuchsergebnissen aus, die in Tab. 3 zusammengestellt sind.

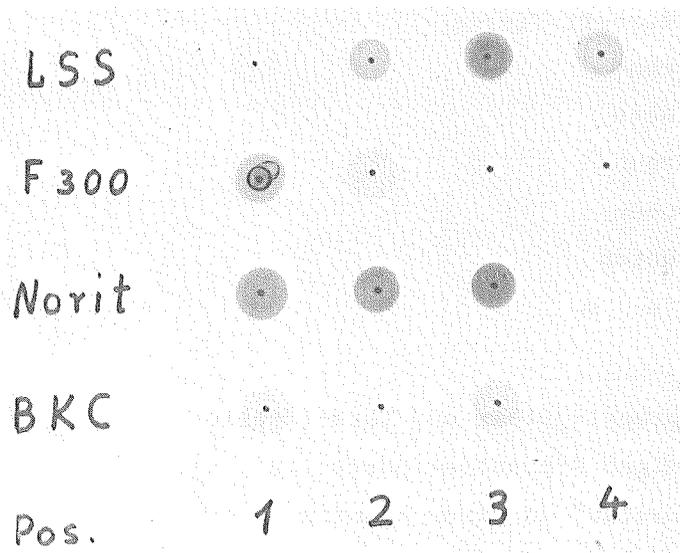


ABBILDUNG 2

Farbintensität der auf eine Dünnschichtchromatographie-Platte aufgebrachten Dioxan-extrakte der Filterkohlen

Abbildung 3 zeigt die Verteilung von fünf chlorhaltigen Substanzen auf der mit der Kohle LSS beschickten Filterstrecke; die strichliert eingezeichneten Kurven sind der um eine Zehnerpotenz erniedrigten Ordinatenkala zuzuordnen. Die hier aufgeführten Substanzen lassen sich in drei Gruppen einteilen: der aromatische Chlorkohlenwasserstoff ( $\sigma$ -Dichlorbenzol) wird bereits von der obersten Filterschicht restlos zurückgehalten; die aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe (Hexachlorbutadien und die Hexachlorcyclohexane) werden deutlich schlechter adsorbiert, aber immer noch so gut, daß die untersten Filterschichten von diesen Substanzen frei sind; die sauerstoffhaltigen organischen

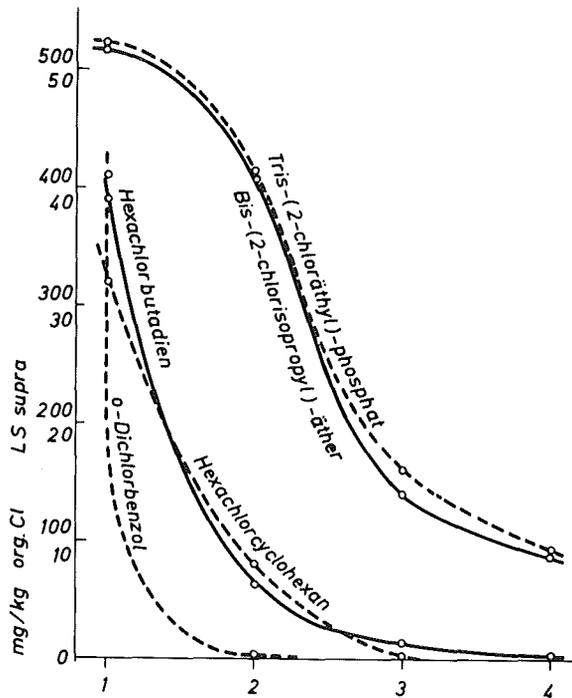


Abbildung 3: Beladung der Aktivkohle LSS mit fünf Chlorverbindungen in verschiedenen Filterbett-Tiefen

Probenahmepositionen:

Nr. 1 : Filter 1 oben

Nr. 2 : Filter 2 oben

Nr. 3 : Filter 3 oben

Nr. 4 : Filter 3 unten

Filterbett-Höhe: je 1 m

Chlorverbindungen (Bis-(2-chlorisopropyl)-äther und Tris-(2-chlor-äthyl)-phosphat zeigen einen S-förmigen Konzentrationsverlauf, wie er für die Ausbildung einer "Arbeitszone" in einem Raumfilter typisch ist. Für die letztgenannten Substanzen war das Filter nicht bis zum Ende der Filterlaufzeit voll wirksam, d.h. sie konnten nach Maßgabe des Adsorptionsgleichgewichts in der untersten Kohleschicht das Filter verlassen.

Da das Hauptziel dieser Untersuchungen darin besteht, wirksame Kohle-typen für die Praxis zu finden, wird auf den folgenden Abbildungen das Verhalten von jeweils einer typischen Substanz auf den verschiedenen Kohlesorten dargestellt. Abbildung 4 beweist - ungeachtet der analytischen Grenzen bei der Bestimmung der flüchtigen Substanzen - die Überlegenheit der Kohle LSS bei der Adsorption relativ leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe. Schwerer flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe

werden, wie Abb. 5 deutlich macht, von allen Kohlen recht gut adsorbiert, während die sauerstoffhaltigen Chlorverbindungen (Abb. 6) bei allen Kohlen mit Ausnahme der LSS starken Verdrängungserscheinungen unterliegen. Eine gewisse Überlegenheit der Kohle LSS besteht auch bei den in Abb. 7 aufgenommenen nichtflüchtigen Substanzen, jedoch liegen hier nur Vergleichsdaten für die Kohle F300 vor.

Diese Ergebnisse dürfen nicht auf extrem polare Chlorverbindungen übertragen werden, da diese bei der Dioxanextraktion nicht miterfaßt werden.

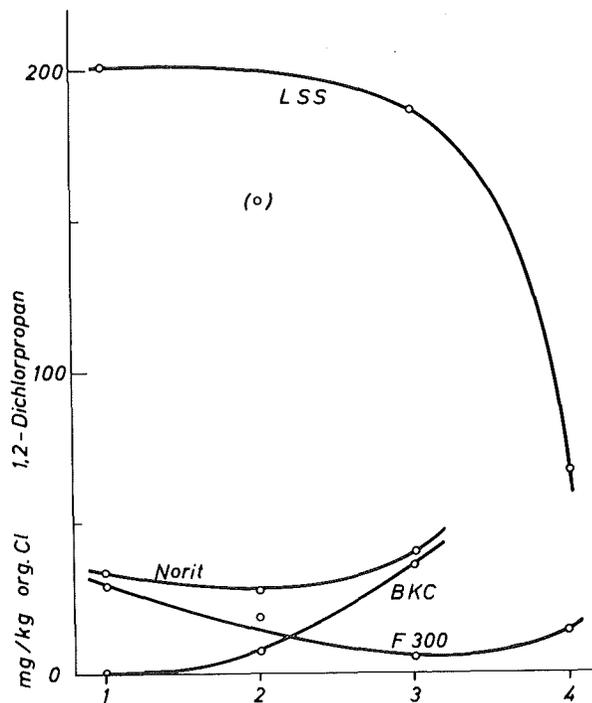


Abbildung 4: Beladung von vier verschiedenen Aktivkohlen mit 1,2-Dichlorpropan in verschiedenen Filterbett-Tiefen. Probenahme-positionen siehe Abb. 3

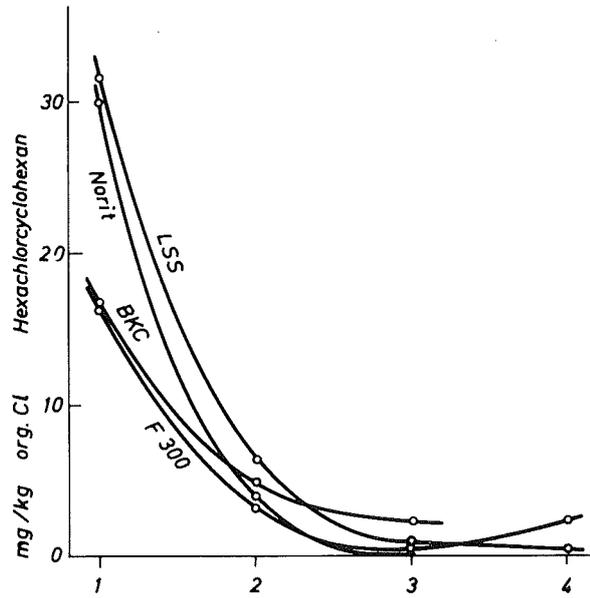


Abbildung 5: Beladung von vier verschiedenen Aktivkohlen mit Hexachlorcyclohexan in verschiedenen Filterbett-Tiefen. Probenahme-positionen siehe Abb. 3

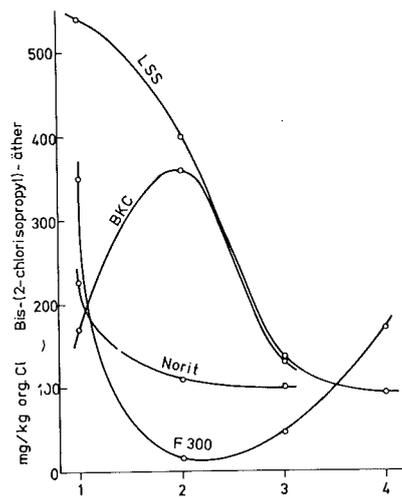


Abbildung 6: Beladung von vier verschiedenen Aktivkohlen mit Bis-(2-chlorisopropyl)-äther in verschiedenen Filterbett-Tiefen. Probenahme-positionen siehe Abb. 3

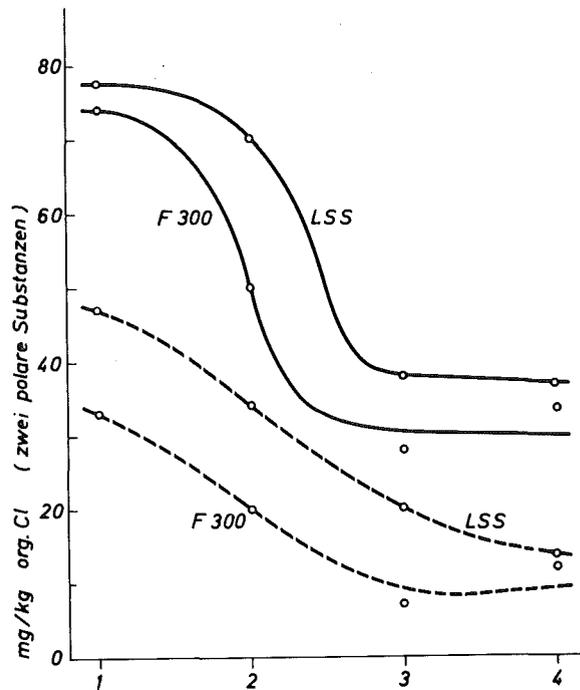


Abbildung 7: Beladung der Aktivkohlen LSS und F300 mit den polaren Substanzen I (ausgezogene Kurven) und II (unterbrochene Kurven), Probenahmepositionen siehe Abb. 3

### Diskussion

Die Ergebnisse zeigen eine recht eindeutige Überlegenheit der Aktivkohle LSS bei der Adsorption der untersuchten organischen Chlorverbindungen. Zum gleichen Schluß kommt man auch bei der pauschalen Messung des adsorbierten organischen Chlors, die am Engler-Bunte-Institut durchgeführt worden ist. Allerdings ist das organisch gebundene Chlor bereits in die untersten Kohleschichten vorgedrungen und hat dort Kohlebeladungen von etwa 50 % der Werte erreicht, die in den oberen Schichten gemessen wurden. Man muß daraus schließen, daß die Filter beträchtliche Mengen organisch gebundenen Chlors an das Filtrat abgegeben haben. Dabei muß es sich in erster Linie um flüchtige und polare Chlorverbindungen handeln. Die als hygienisch bedenklich erkannten Chlorverbindungen, insbesondere die Chlorkohlenwasserstoffe, werden von der Kohle LSS sehr gut und von den anderen Kohletypen z.T. ebenfalls befriedigend zurückgehalten.

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß die Kohle F300 anhand zahlreicher anderer Kriterien der Kohle LSS überlegen ist. Das gilt vor allem in bezug auf die Beladungen mit UV-absorbierenden

Substanzen, organisch gebundenem Kohlenstoff sowie Dioxan- und DMF-extrahierbaren Substanzen. (Messungen des Engler-Bunte-Institutes). Ohne Zweifel besitzen diese überwiegend stark polaren bzw. weitgehend oxidierten Stoffe ebenfalls eine gewisse hygienische oder zumindest ästhetische Bedeutung, jedoch wird das Schwergewicht sinnvollerweise auf die Entfernung der eindeutig schädlichen Chlorverbindungen gelegt. Es kann jedoch auch die Möglichkeit diskutiert werden, zwei Aktivkohlen unterschiedlicher Wirksamkeit zu kombinieren, um einen möglichst weitgehenden Reinigungseffekt zu erzielen.

Die Bedeutung vorliegender Ergebnisse liegt darin, daß Eignungsprüfungen von Wasserwerksaktivkohle erstmals unter dem Gesichtspunkt der adsorptiven Konkurrenz organischer Wasserinhaltsstoffe vorgenommen wurden. Solche Tests sind in reinen Laborversuchen heute noch nicht durchführbar. Vergleicht man nämlich Adsorptionsisothermen, wie sie sich mit reinen Testsubstanzen zwischen Wasser und einer zu untersuchenden Aktivkohle einstellen, so sagen diese nichts darüber aus, wie sich die Testsubstanzen unter den Bedingungen konkurrierender Adsorption auf den verschiedenen Aktivkohlen verhalten. Tatsächlich zeigen die geschilderten Versuche, daß sich die Konkurrenzreaktionen zwischen den im Rheinuferfiltrat vorkommenden Schmutzstoffen in der Praxis stark bemerkbar machen, d.h. die als Testsubstanzen betrachteten Chlorverbindungen können sich nur auf hydrophoben Aktivkohlesorten wie der LSS gegenüber der Konkurrenz polarer Schmutzstoffe behaupten.

Aufgabe für die Zukunft muß es sein, Schnelltests zu entwickeln, um mit geringerem Zeitaufwand zu Aussagen über die Eignung von Aktivkohlen zum praktischen Wasserwerkseinsatz zu kommen. Diese setzen eine möglichst genaue Kenntnis der polaren Komponenten der organischen Schmutzstoffe voraus. Die Wichtigkeit dementsprechender Untersuchungen leuchtet sofort ein, wenn man sich vor Augen hält, daß die Wasserwerke nicht nur Auswahlkriterien für handelsübliche Aktivkohlequalitäten benötigen, sondern in zunehmendem Maße auch gezwungen sein werden, beladene Aktivkohle selbst zu regenerieren, wobei die Regenerationsanlagen entsprechend den Ergebnissen von Schnelltests gesteuert werden müssen.

Literatur

- (1) Kölle, W., Sontheimer, H.  
Experience With Activated Carbon in West Germany  
Water Research Association; Conference:  
"Activated Carbon in Water Treatment"  
Reading, England, 3.-5. April 1973
  
- (2) Kühn, W., Sontheimer, H.  
Einige Untersuchungen zur Bestimmung von organischen  
Chlorverbindungen auf Aktivkohlen  
Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh,  
Bad Zwischenahn, 28.-30. Mai 1973
  
- (3) Kölle, W., Schweer, K.-H., Güsten, H., Stieglitz, L.  
Identifizierung schwer abbaubarer Schadstoffe im Rhein  
und Rheinuferfiltrat  
Jahrbuch Vom Wasser 39 (1972) 109
  
- (4) Nach Y.K. Park, Karlsruhe  
Persönliche Mitteilung, 1973

EIN NEUES VERFAHREN ZUR SIMULTANEN BESTIMMUNG VON LIGNIN-  
SULFONSÄURE UND HUMINSÄURE IM WASSER MITTELS DIFFERENTIAL-  
PULSPOLAROGRAPHIE

S.H. Eberle, C. Hoesle, Chr. Krückeberg, IRCh

1. Einleitung

Der gelöste organische Kohlenstoff des Rheinwassers (TOC) bei Karlsruhe liegt, wie vor kurzem in diesem Laboratorium erstmals nachgewiesen wurde (1), zu 20-40 % als schwerflüchtige "organische Säuren" vor. Als Hauptbestandteil dieser Säurefraktion wurde auf spektralphotometrischem Weg Ligninsulfonsäure nachgewiesen, daneben liegt u.a. Huminsäure vor. Es gelang jedoch nicht, die jeweiligen Anteile verlässlich zu ermitteln, da kein entsprechend verlässliches Analysenverfahren für eine Nebeneinanderbestimmung bekannt ist.

Immerhin zeigen die bisherigen Daten, daß Ligninsulfonsäure zu den mengenmäßig bedeutsamsten organischen Schmutzstoffen im Rhein gehört, vielleicht sogar die Einzelsubstanz mit dem größten Beitrag zum TOC ist. Dies gilt, wie neuere Untersuchungen zeigten, auch für den Main (s. diesen Bericht an anderer Stelle). Unter diesem Aspekt war die Unsicherheit der Konzentrationsermittlung sowie auch die nur auf dem Absorptionsspektrum beruhende Identifikation besonders unbefriedigend und eine bessere Bestimmungsmethode erforderlich.

Im Folgenden berichten wir über eine neue Simultan-Bestimmungsmethode auf Basis der Polarographie. Sie wurde an Gemischen aus reinen Präparaten beider Säuren und an aus Rheinwasser extrahierten Säurefraktionen getestet.

2. Experimentelles

Es wurde die Differential-Puls-Polarographie (DPP) angewandt. Das Signal ist dabei nicht der über den Quecksilbertropfen abfließende Strom, sondern dessen an jedem Tropfen einmal gemessene erste Ableitung nach der Spannung. Dazu wird dem angelegten, kontinuierlich steigenden Potential zu einem bestimmten Zeitpunkt seiner Entwicklung ein Rechteck-Puls von ca. 60 msec Dauer überlagert. Die binnen 40 msec nach dem Potentialanstieg eingetretene Stromerhöhung ist das differentialpuls-polarographische Signal.

Man erhält statt der üblichen polarographischen Stufen für jede Substanz einen Peak, ähnlich wie bei Absorptionsspektren. Die Höhe des Peaks ist der Substanzkonzentration proportional. Der Vorteil der DPP gegenüber der normalen Gleichspannungspolarographie (GP) liegt in der um Zehnerpotenzen höheren Empfindlichkeit und in der erheblich schärferen Trennung nach Abscheidungspotentialen. Gerade der zweite Effekt ermöglichte überhaupt erst die Aufwendung einer polarographischen Methode auf das vorliegende Problem.

Unsere Versuche wurden mit einem DP-Polarographen der Firma PAR ausgeführt, der für die Zeit der hier beschriebenen Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde. Die Geräteeinstellung war:

Tropfzeit.....: 1 sec  
Gleichspannungsanstieg...: 2 mV/sec  
Pulsamplitude.....: 50 mV  
Pulsdauer.....: 56 msec

Als Vergleichselektrode wurde eine Kalomelektrode mit gesättigtem KCl-Elektrolyten eingesetzt. Alle Potentiale sind als Differenz zum Potential dieser Elektrode angegeben.

Als Eichsubstanzen verwandten wir käufliche Ligninsulfonsäure (LS) und Hohlohsee-Huminsäure (HS), deren Gewinnung in (1) beschrieben wurde.

Analysendaten

	% C	% H	% N	% S	Äquivalentgewicht
HS	52,1	4,5	0,8	1,1	216
LS	49,4	5,3	2,6	7,3	376

Stammlösungen der beiden Säuren wurden hergestellt durch Auflösen der eingewogenen Menge mit einem Minimum an 0,1 n Natronlauge und Auffüllen im Meßkolben mit doppeltdestilliertem Wasser..

### 3. Polarographisches Verhalten von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

Beide Säuren ergeben direkt an der Quecksilber-Tropfelektrode kein Reduktionssignal. Das ist verständlich, da sie unter reduzierenden Bedingungen gebildet werden. Hayashi et al. (2) haben zwar eine polarographische Bestimmungsmethode für Ligninsulfonsäure beschrieben, dabei wird jedoch eine Reaktion mit Methylenblau durchgeführt und der Überschuß des Farbstoffs mit der Quecksilber-Tropfelektrode bestimmt. Auf die Wasseranalyse ist das nicht anwendbar, da hier mit der Anwesenheit anderer das Methylenblau desaktivierender Stoffe gerechnet werden muß.

Die Möglichkeit, doch ein direktes polarographisches Signal der Säuren hervorzurufen, ergab sich dadurch, daß beide mit salpetriger Säure leicht Nitrosoderivate bilden. Es ist bekannt, daß Nitrosoverbindungen allgemein, insbesondere jedoch Nitrosophenole, kathodisch reversibel reduziert werden (3). Sowohl bei Ligninsulfonsäure als auch bei Huminsäure sind Phenolgruppen als Strukturbausteine anzunehmen, sodaß für ihre Nitrosoderivate ein elektroanalytisches Verhalten ähnlich wie für Nitrosophenole zu vermuten war.

#### - Nitrosierung

Einige  $\text{cm}^3$  der zu untersuchenden Lösung (pH 1 bis 13) werden in einem  $25 \text{ cm}^3$ -Meßkolben mit  $1 \text{ cm}^3$   $\text{NaNO}_2$ -Lösung (100 g/l) und  $5 \text{ cm}^3$  Azetatpuffer (0,1 m  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 0,1 m  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) versetzt. Der Meßkolben wird 20 Minuten in ein Wasserbad von  $50^\circ\text{C}$  gestellt. Nach dem Abkühlen füllt man entweder direkt mit Wasser zur Marke auf (Messung "sauer", d.h. pH 4,6) oder nach Zugabe von  $1 \text{ cm}^3$  2 m Ammoniaklösung (Messung "alkalisch", d.h. pH 9). Die Zugabe von Lauge soll zum einen die Nitrosierungsreaktion abstoppen und zum andern bewirkt sie eine Verschiebung der Abscheidungspotentiale in negativer Richtung. Die Nitrosierung bewirkt bei Ligninsulfonsäure eine deutlich wahrnehmbare Gelbfärbung der Reaktionsmischung.

#### - Polarographische Messung

Als Meßgefäß diente ein Metrohm-Titrierbecher mit Öffnungen für Tropfkapillare, Platingenelektrode, Referenzelektrode und Gasauslass/Gas-einlass. Nach Einfüllen der nitrosierten Lösung ( $15\text{-}25 \text{ cm}^3$ ) wurde 10 min mit Reinstickstoff der Sauerstoff ausgeblasen und danach zum Polarographieren die Gasführung so umgestellt, daß der Stickstoff nur noch über die Flüssigkeitsoberfläche strich.

#### - Polarogramm der Nitrosoderivate

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die erhaltenen Differential-Pulspolarogramme von Lösungen mit 40 mg/l Konzentration der jeweiligen Säure. Beide Säuren ergeben bei Messung "sauer" einen deutlich hervortretenden Hauptpeak, der vermutlich von der Reduktion der in das Molekül eingeführten Nitrosogruppe herrührt. Bei Messung "alkalisch" zeigt nur noch Ligninsulfonsäure einen Peak, und zwar um 310 mV nach negativerem Potential verschoben. Huminsäure läßt kein Signal erkennen. Möglicher-

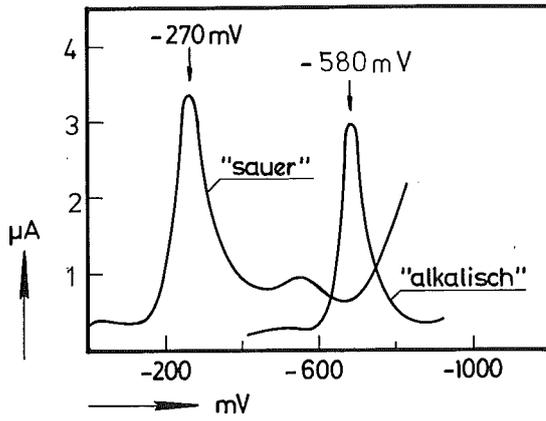


ABBILDUNG 1

DP-Polarogramm von  
nitrosierter Lignin-  
sulfonsäure

40 mg/l

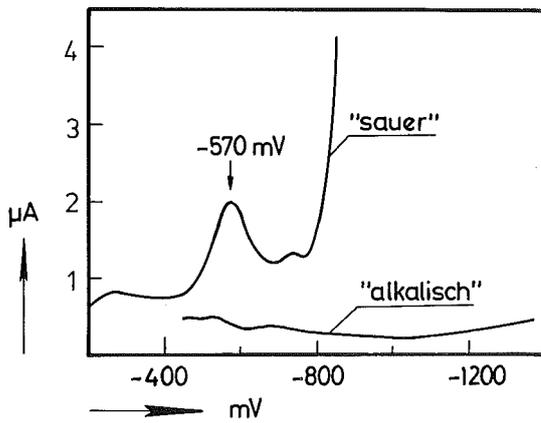


ABBILDUNG 2

DP-Polarogramm von  
nitrosierter Huminsäure

40 mg/l

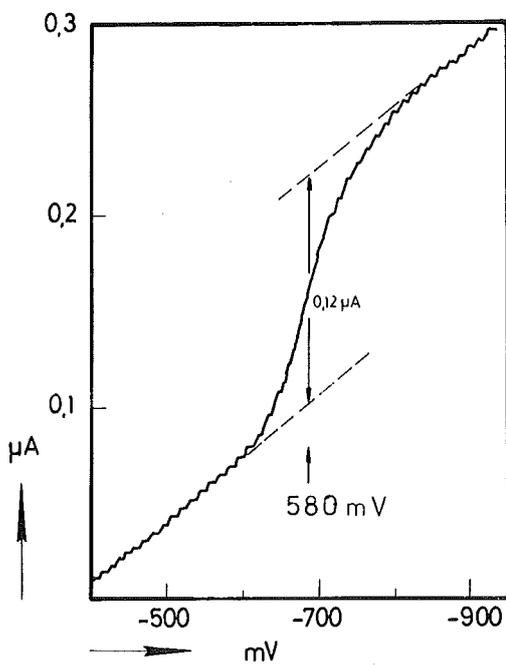


ABBILDUNG 3

Pulspolarogramm von  
nitrosierter Lignin-  
sulfonsäure

36 mg/l

weise ist die Reduktionsstufe so weit nach der negativen Seite verschoben, daß sie nicht mehr erfaßt wird (Potentiallimit 1,6 V).

Die gegen die gesättigten Kalomelelektrode gemessenen Potentiale der Hauptpeaks sind:

	"sauer"	"alkalisch"
Ligninsulfonsäure	- 270 mV	- 580 mV
Huminsäure	- 570 mV	-

Bei Messung in saurem Medium (pH 4,6) kann Ligninsulfonsäure ohne Schwierigkeit neben Huminsäure erkannt werden. Die Potentialdifferenz beträgt 300 mV, weit mehr als die Summe der Halbwertsbreiten 80 mV(LS) + 150 mV(HS) = 230 mV. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Unterscheidung ergibt sich daraus, daß in alkalischem Medium nur Ligninsulfonsäure einen Peak zeigt. Dagegen ist die Identifizierung von Huminsäure im Gemisch mit Ligninsulfonsäure nur bei günstigem Mengenverhältnis (HS:LS>2:1) einfach, da ihr Hauptpeak nahe bei einem Nebenpeak der LS (-550 mV) liegt.

Zum Vergleich der Leistungsfähigkeit der Differential-Pulspolarographie und der üblichen Gleichstrompolarographie ist in Abbildung 3 ein "normales" Pulspolarogramm von Ligninsulfonsäure dargestellt. Hinsichtlich Erkennbarkeit und Trennschärfe ist der Vorteil ohne weiteres ersichtlich. Dabei stellt die Pulspolarographie schon einen erheblichen Fortschritt gegenüber der einfachen Polarographie dar, indem sie glatte Kurven statt der breiten Oszillationsbanden liefert. Ein weiterer Vorteil der DPP ist die größere Signalintensität und damit höhere Empfindlichkeit. Der Vergleich von Abbildung 1 und Abbildung 3 ergibt, daß bei (etwa) gleicher Konzentration das DPP-Signal 3,0 µA und das GP-Signal nur 0,12 µA groß ist.

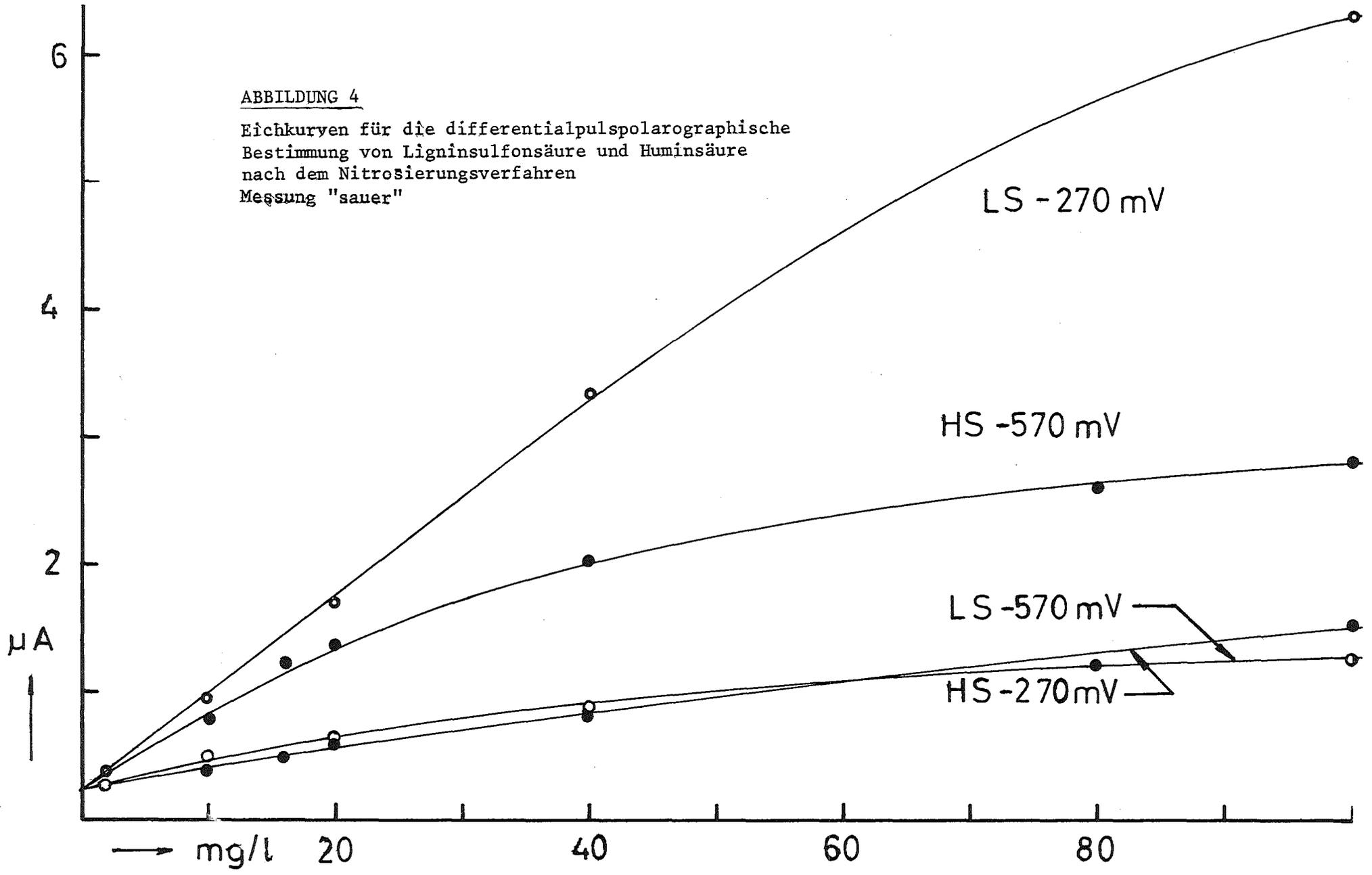
#### - Eichkurven

Abbildung 4 zeigt die im Konzentrationsbereich 2 - 100 mg/l erhaltenen Eichkurven. Bis zu ca. 40 mg/l erscheinen sie linear, darüber flachen sie allmählich ab. Vermutlich macht sich darin die Oberflächenaktivität der Säuren bemerkbar. Die Eichkurven für "saures" Medium schneiden die Ordinate bei  $I=0,25 \mu\text{A}$ . Das ist ein durch die Reagenzien verursachtes Nullsignal.

Wenn nur eine der beiden Säuren vorliegt, kann man die Konzentration ohne weiteres aus der Eichkurve ablesen. Allerdings ist diese im

ABBILDUNG 4

Eichkurven für die differentialpuls-polarographische  
Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure  
nach dem Nitrosierungsverfahren  
Messung "sauer"



linearen Bereich leichter festzulegen, so daß man vorteilhaft den Ansatz entsprechend verdünnt.

- Rechnerische und graphisch-iterative Auswertung bei der polarographischen Simultanbestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

Jede der beiden Säuren macht beim Hauptpeak der anderen einen Signaluntergrund; dazu kommt noch der des Puffers. Deshalb ist zur Konzentrationsberechnung eine entsprechende Korrektur erforderlich. Unter der Voraussetzung, daß sich die differentialpulpolarographischen Stromstärken additiv aus den drei Beiträgen zusammensetzen gilt:

$$I_{270} = a_1 + b_1 \cdot [\text{LS}] + c_1 \cdot [\text{HS}]$$

$$I_{570} = a_2 + b_2 \cdot [\text{LS}] + c_2 \cdot [\text{HS}]$$

Durch Auflösen der beiden Gleichungen nach  $[\text{LS}]$  bzw.  $[\text{HS}]$  erhält man die Formeln für die Konzentrationsberechnung:

$$[\text{LS}] \text{ (mg/l)} = \frac{c_1 \cdot I_{570} - c_2 \cdot I_{270} + c_2 \cdot a_1 - c_1 \cdot a_2}{b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1}$$

$$[\text{HS}] \text{ (mg/l)} = \frac{b_1 \cdot I_{570} - b_2 \cdot I_{270} + b_2 \cdot a_1 - b_1 \cdot a_2}{b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1}$$

Mit der Messanordnung des Leihgerätes (Sept. 1973) wurden für den linearen Teil der Eichkurven (d.h. von 0-40 mg/l) folgende Zahlenwerte der Konstanten gemessen:

$$\begin{array}{lll} a_1; 0,25 \text{ (}\mu\text{A)} & b_1; 0,081 \text{ }\mu\text{A}/(\text{mg/l)} & c_1; 0,0014 \text{ }\mu\text{A}/(\text{mg/l)} \\ a_2; 0,50 \text{ " } & b_2; 0,016 \text{ " } & c_2; 0,039 \text{ " } \end{array}$$

Den ganzen Bereich der gemessenen Eichkurve kann man durch eine graphisch-iterative Korrektur nach folgendem Schema ausnutzen:

- 1.) Ablesen der LS-Konzentration  $C_{\text{LS}(0)}$  für  $I_{270}$  an die LS-Eichkurve für -270 mV
- 2.) Ablesen Signales  $I_{\text{LS}(570)}$  an der Stelle  $C_{\text{LS}(n)}$  der LS-Eichkurve für -570 mV ("n" ist der Laufindex der Iterationen) und Berechnen der Signalkorrektur nach

$$\Delta_{\text{LS}} = I_{\text{LS}(570)} - I_0 \cdot C_{\text{LS}(n)}$$

- 3.) Berechnen des korrigierten 570 mV-Signals  $I_{HS(n)}$  nach der Gleichung

$$I_{HS(n)}(570) = I(570) - \Delta_{LS}$$

- 4.) Ablesen der korrigierten HS-Konzentrationen  $C_{HS(n)}$  für  $I_{HS(n)}(570)$  an der HS-Eichkurve für -570 mV
- 5.) Ablesen des Signals  $I_{HS(270)}$  an der Stelle  $C_{HS(n)}$  der HS-Eichkurve für -270 mV und Berechnen der Signal-korrektur nach

$$\Delta_{HS} = I_{HS(270)} - I_0$$

$C_{HS(n)}$

- 6.) Berechnen des korrigierten Signals  $I_{LS(n)}$  nach der Gleichung

$$I_{LS(n+1)} = I(270) - \Delta_{HS}$$

- 7.) Ablesen der korrigierten LS-Konzentration  $C_{LS(n)}$  für  $I_{LS(n)}$  an der LS-Eichkurve für -270 mV.
- 8.) Start einer neuen Iteration mit Schritt 2 bis die korrigierten Konzentrationen zweier aufeinanderfolgender Iterationen sich nicht mehr signifikant unterscheiden. Die letzten Werte von  $\Delta_{LS}$  und  $\Delta_{HS}$  sind gleich den in Formel 1 und 2 definierten Signalbeiträgen  $I_{LS(570)}$  und  $I_{HS(270)}$ .

- Theoretisches Beispiel der graphisch-iterativen Korrektur

Es wurden theoretische Summensignale  $I_{270}$  und  $I_{570}$  aus den Ablesungen der Eichkurven bei 40 mg/l gebildet und diese nach dem graphisch-iterativen Verfahren ausgewertet.

Die Signalbeiträge für die Messung in saurem Medium liest man an Abbildung 4 wie folgt ab:

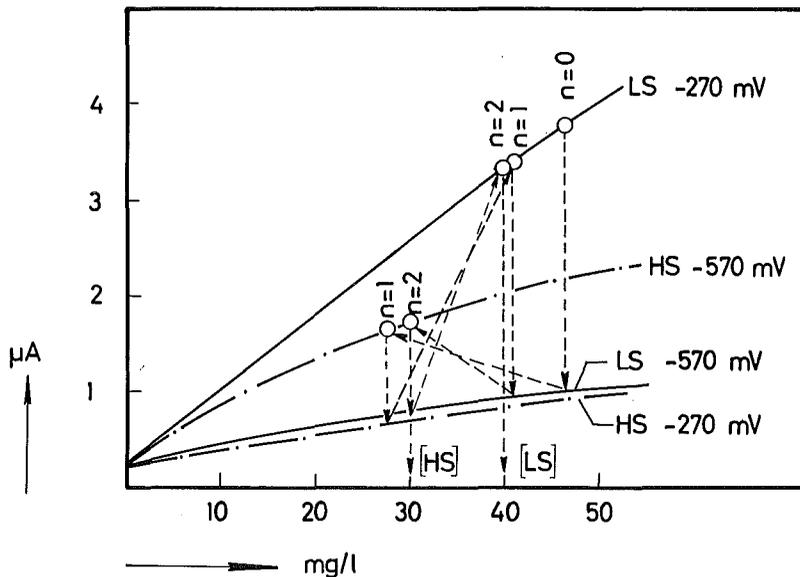
		-270 mV	-570 mV
HS	30 mg/l + Untergrund ( $\mu A$ )	0,70	1,73
LS	40 mg/l + Untergrund ( $\mu A$ )	3,30	0,92
	Untergrund ( $\mu A$ )	0,25	0,25
	I ( $\mu A$ )	3,75	2,40

Abbildung 5 zeigt als gestrichelte Linien die Iterationsschritte, ausgehend von  $I_{270} = 3,75 \mu A$ . Die sukzessiv erhaltenen Zahlenwerte sind:

n	$\Delta_{LS}$ ( $\mu A$ )	$I_{HS}$ ( $\mu A$ )	$\Delta_{HS}$ ( $\mu A$ )	$I_{LS}$ ( $\mu A$ )	LS (mg/l)	HS (mg/l)
0	-	2,40	-	3,75	46,5	60,0
1	0,75	1,65	0,50	3,35	40,5	28,0
2	0,47	1,73	0,55	3,30	40,0	30,0

Ohne Korrektur ergeben sich viel zu hohe Konzentrationen, insbesondere bei Huminsäure. Schon nach zwei Iterationen erhält man jedoch mit der durch die Eichkurvenzeichnung gegebenen Genauigkeit die richtigen Konzentrationen.

Das graphische Iterationsverfahren gestaltet die Auswertung schnell und einfach.



**ABBILDUNG 5** Beispiel einer graphisch-iterativen Auswertung von differentialpolarographischen Meßdaten einer Simultanbestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

4. Ergebnisbeispiele der DP-Polarographischen Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

- künstliche Gemische von LS und HS

Aus den zur Aufnahme der Eichkurven benutzten Stammlösungen wurden zwei Gemische hergestellt und von denselben die Konzentrationen an LS und HS DP-polarographisch bestimmt. Abbildung 6 demonstriert, daß die Anwesenheit beider Säuren unverkennbar durch ihre charakteristischen Peaks angezeigt wird.

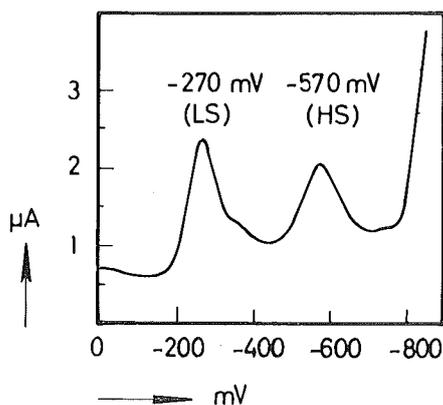


ABBILDUNG 6

DP-Polarogramm "sauer" einer nitrosierten Lösung mit 20 mg LS/l und 40 mg HS/l

Die abgelesenen Stromsignalhöhen und die daraus ermittelten Konzentrationen sind:

		LS	HS	LS	HS
eingesetzt	mg/l	20	20	20	40
Meßwert	µA	2,10	1,60	2,40	2,20
korrigierter Wert	µA	1,83	1,25	1,85	1,95
gefunden	mg/l	20,5	18,5	21	36
Abweichung	%	+2	-7	+5	-10

Der Versuch ergibt eine für die Wasseranalyse noch ausreichende Übereinstimmung zwischen Einwaage und Analysenergebnis. Sicherlich läßt sich die Übereinstimmung durch eine mit mehr Punkten genauer festgelegte Eichung noch verbessern, auch ist die angewandte Arbeitsweise möglicherweise noch nicht optimal.

Mit einer Unsicherheit von einigen Prozent wird man jedoch rechnen müssen, da eine Meßwertstreuung von ca. 2 % für die normale Polarographie typisch ist und es keinen Hinweis gibt, daß die DP-Polarographie genauer sei.

- Untersuchung von aus Rheinwasser in Substanz isolierten organischen Säuren

Im Herbst 1972 waren aus Rheinwasser (Probenahme bei Leopoldshafen km 372) durch das neu entwickelte Verfahren der Extraktion mit einem tertiären Amin (ALAMIN) die schwer flüchtigen organischen Säuren in Substanz isoliert worden (1). Proben davon wurden in sehr verdünnter Natronlauge ( $\approx 1/1000$  m) gelöst und nach der zuvor beschriebenen Methode polarographisch untersucht. Die wesentlichen Daten der Substanzen und die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Abbildung 7 zeigt eine der erhaltenen polarographischen Kurven. Es treten die für LS und HS charakteristischen Peaks auf. Damit ist die Gegenwart beider erstmals einwandfrei nachgewiesen. Ihre Summe macht gewichtsmäßig zwischen 65 und 90 % der isolierten Substanz "Organische Säuren" aus, der Anteil am gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) des Wassers berechnet sich zu 25 bis 30 %.

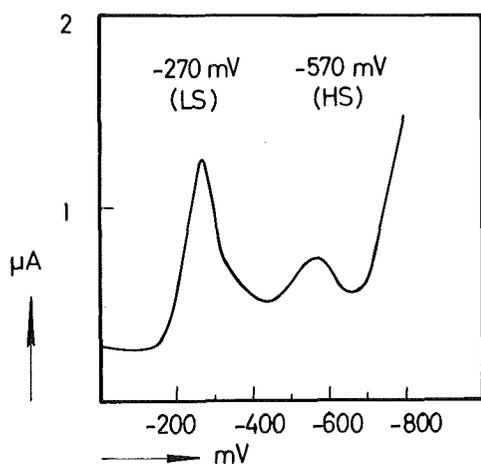


ABBILDUNG 7

Differentialpuls polarogramm von  
aus Rheinwasser in Substanz iso-  
lierten "Organischen Säuren"  
(Probe vom 23.10.72)

Spektralphotometrische Untersuchungen hatten zum Teil andere und unerklärliche Resultate ergeben. So war für die Proben vom 30.10.72 und 6.11.72 die berechnete Summe LS + HS größer als die Einwaage, das spektralphotometrische Ergebnis also offensichtlich zahlenmäßig falsch. Man muß vermuten, daß andere Verbindungen als LS und HS anwesend sind, welche sich im Absorptionsspektrum störend bemerkbar machen, nicht jedoch bei der polarographischen Bestimmung.

- Untersuchung von Rückextrakten der Aminextraktion von Rheinwasser

Die Isolierung der "Organischen Säuren" mittels der Aminextraktion ergibt über die Elementaranalyse ein eindeutiges Ergebnis in Bezug auf den Anteil der damit definierten Substanzgruppe am TOC des untersuchten Wassers. Durch die neue polarographische Bestimmung erhält man auch die Konzentration an LS und HS. Jedoch ist das Isolierungsverfahren so langwierig, daß es für Routineanalysen nicht infrage kommt. Es war daher versucht worden, direkt den Natronlauge-Rückextrakt des Amin/Chloroformextraktes spektralphotometrisch zu untersuchen. Die Resultate sind aber wenig befriedigend, da auch noch andere Stoffe erfaßt werden, wie schon die Form der Spektren zeigte.

**TABELLE 1** Differentialpulpolarographische Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure im Rhein bei Leopoldshafen (km 372)

"Organische Säuren" aus Rheinwasser durch ALAMIN-Extraktion abgetrennt und danach in Substanz isoliert				
Probenahme		23.10.72	30.10.72	6.11.72
Substanzkonzentration im Rheinwasser	mg/l	5,67	4,71	5,03
TOC-Anteil der "Org.Säuren"	%	32	30	38
Substanzeinwaage der Meßlösung	mg/l	20	20	32
I <sub>(-270 mV)</sub>	µA	1,28	1,12	1,48
I <sub>(-570 mV)</sub>	µA	0,74	0,65	0,76
polarographisch ermittelte Konzentration im Rheinwasser				
Ligninsulfonsäure	mg/l	3,8	2,7	2,6
Huminsäure	mg/l	1,3	0,9	0,6
Summe	mg/l	5,1	3,6	3,2
Wässriger Rückextrakt eines ALAMIN-Extraktes von 2 l Rheinwasser				
Probenahme		31.8.73	4.9.73	6.9.73
Volumenverhältnis Meßlösung: Rheinwasserprobe		1,25:2	1,25:2	1,25:2
I <sub>(-270 mV)</sub>	µA	0,82	0,85	0,76
I <sub>(-570 mV)</sub>	µA	0,45	0,44	0,42
polarographisch ermittelte Konzentration im Rheinwasser				
Ligninsulfonsäure	mg/l	5,1	5,5	4,7
Huminsäure	mg/l	0,6	0,3	0,2
Summe	mg/l	5,8	5,8	4,9

Es wurde geprüft, ob die polarographische Messung der Rückextrakte ein besseres Resultat ergibt. Je 2 l Rheinwasser (Probenahme Leopoldshafen) wurden nach dem in (1) beschriebenen Verfahren mit 100 cm<sup>3</sup> 10 Vol-%-igem ALAMIN in Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit 100 cm<sup>3</sup> 0,1 m Natronlauge rückextrahiert. Je zwei cm<sup>3</sup> dieses Rückextraktes wurden nitrosiert und polarographisch gemessen. Die Meßdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Abbildung 8 zeigt an einem Beispiel, daß in saurem Medium drei polarographische Peaks auftreten: -130 mV, -270 mV, -570 mV. Das beweist die Gegenwart von Ligninsulfonsäure und Huminsäure, die sich also auf diese Weise schnell (Analysenzeit  $\approx$  3 h) im Wasser bestimmen lassen. Neben LS und HS liegt jedoch noch mindestens eine weiteren polarographisch aktive Komponente in den Rückextrakten vor. Es ist noch nicht bekannt, um welche Verbindung es sich dabei handelt. Ihre Indikation im Polarogramm eröffnet jedoch die Möglichkeit neben LS und HS auch noch mindestens eine weitere Wasserverunreinigung bestimmen zu können.

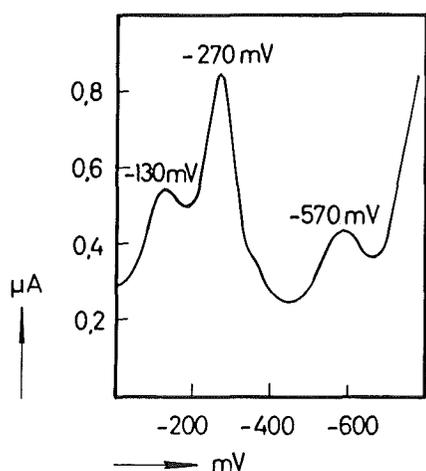


ABBILDUNG 8

Differentialpuls polarogramm von nitrosiertem Rückextrakt einer ALAMIN-Extraktion von Rheinwasser vom 4.9.73.

##### 5. Grenzen der Differentialpuls polarographischen Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure in Wasser

Die Methode ermöglicht erstmals eine eindeutige Identifizierung beider Säuren, auch wenn sie nebeneinander vorliegen. Für die quantitative Bestimmung gilt praktisch das gleiche, mit der Einschränkung, daß die Eichsubstanzen ein Problem sind. Sowohl LS als HS können, abhängig von der Herkunft, verschiedene Zusammensetzung haben. Zweifellos die richtige Eichsubstanz wäre eine aus dem zu analysierenden Wasser in reiner Form

abgetrennte LS bzw. HS. Eine praktikable Näherung ist es wohl, als Eichsubstanz ein Material gleichen Molekulargewichtes zu verwenden.

Als untere Grenzkonzentration für die DP-polarographische Bestimmung kann man 5 mg/l ansetzen, wobei diese sich aus der Bedingung ergibt, daß das Meßsignal mindestens gleich dem doppelten Nulleffekt ( $I = 0,25 \mu A$ ) sein sollte. Noch bequem handhabbar sind 10 cm<sup>3</sup> Meßlösung, sodaß man für die Bestimmung mit ca. 50 µg LS bzw. HS auskommt.

Eindeutigkeit der DP-polarographischen Signale kann im Prinzip nur gegeben sein, wenn keine unbekannt, polarographischaktiven Stoffe anwesend sind. Soweit die bisherige Erfahrung gilt, ist dies bei Rheinwasserproben der Fall, wenn die "organischen Säuren" durch Extraktion mit tertiären Aminen abgetrennt und in Substanz isoliert werden. Dabei werden durch den Trocknungsprozeß flüchtige Stoffe abgetrennt, darunter auch Phenole, die die Bestimmung stören würden. Um das Problem vollständig zu beseitigen, wird vorgeschlagen, die zu analysierende Lösung vor der Nitrosierung zu dialysieren. Dabei werden alle niedermolekularen Verbindungen abgetrennt. Hochmolekulare störende Verbindungen sind kaum vorstellbar. Die Durchlässigkeitsgrenze der Dialysiermembran sollte bei Molekulargewicht 2000 - 3000 liegen.

#### Literatur

- (1) S.H. Eberle, K.P. Schweer  
Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure im Wasser  
durch Flüssig-Flüssigextraktion  
Vom Wasser 41 (1973) im Druck
- (2) A. Hayashi, H. Yamayo, Y. Kojima  
Polarographic Determination of Lignosulfonic Acid in  
Sulfite Spent Liquor  
Bull.Chem.Soc.Ja. 35, 2059 (1962)
- (3) C.L. Perrin  
Mechanisms of Organic Polarography  
Progr.Phys.Org.Chem. 3, 205 (1965)

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER ORGANISCHE SÄUREN IM RHEIN UND EINIGEN SEINER ZUFLÜSSE

H. Stöber, S.H. Eberle, IRCh

### 1. Einleitung

Über das Vorkommen organischer Säuren in Oberflächengewässern hat man zur Zeit nur sehr lückenhafte Kenntnisse. Im Rhein nachgewiesen wurden Waschmittelsulfonsäuren (1), einige flüchtige Fettsäuren (2), Ligninsulfonsäure und Huminsäure (3). Dazu kommen noch aromatische Säuren, die auf der Filterkohle eines Rheinwasserwerkes gefunden wurden (4). Für andere Flüsse ist die Situation meist noch schlechter. Eine neuere Zusammenstellung (5) nennt nur 19 definierte Säuren, die bisher überhaupt in Oberflächengewässern nachgewiesen wurden, darunter 5 homologe aliphatische Monokarbonsäuren und 7 homologe aliphatische Dikarbonsäuren. Angaben zur Konzentration einzelner Säuren fehlten bis vor kurzem fast ganz. In letzter Zeit hat Koppe (5) den Anteil der durch einen Anionenaustauscher absorbierbaren organischen Stoffe im Rhein bei Düsseldorf und in der Ruhr bei Essen zu 70-80 % des gesamten gelösten organischen Kohlenstoffs ermittelt und wir haben unter Benutzung eines neuen extraktiven Abtrennverfahrens (3) im Rhein bei Karlsruhe für Ligninsulfonsäure und Huminsäure einen Anteil von zusammen 20-40 % des TOC gefunden. Die organischen Säuren scheinen daher schon mengenmäßig von großer Bedeutung in der Wasserverschmutzung zu sein. Eine umfassende qualitative und quantitative Analyse ist erforderlich.

Unter Anwendung des erwähnten Extraktionsverfahrens wurde eine erste Untersuchung des Rheins, seiner Zuflüsse und der Ems auf organische Säuren durchgeführt. Sie lieferte Zahlenwerte für ihre Konzentration und Zusammensetzung sowie für ihren Beitrag zur UV-Extinktion des Wassers.

### 2. Untersuchungsmethoden

#### - Extraktion der organischen Säuren

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, zuerst die mit reinem Chloroform extrahierbaren Stoffe zu entfernen, dann die Säuren mit einem als flüssiger Anionenaustauscher wirkenden tertiären Amin (in  $\text{CHCl}_3$  gelöst) zu extrahieren und sie aus dem Extrakt mit Natronlauge wieder in wässrige Lösung zu bringen. Als tertiäres Amin wurde in dieser Arbeit ALAMIN verwandt, ein technisches  $\text{C}_8$ -Triamin, das von der General Mills Corp. Kankakee Ill. U.S.A. vertrieben wird. Das Amin extrahiert die freien Säuren, nicht aber deren Salze. Die Arbeitsbedingungen wurden ursprünglich darauf abgestimmt, Ligninsulfonsäure und Huminsäure möglichst selektiv abzutrennen (6). Das gelingt bei pH 4,0 - 4,2 in der wässrigen Phase (3). Man extrahiert dabei nur die mittelstarken und schwachen Säuren (pK 3,5). Starke

anorganische Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, bleiben im Wasser und stören die Isolierung der organischen Säuren nicht. Man muß allerdings in Kauf nehmen, daß auch starke organische Säuren nicht oder nicht quantitativ erfaßt werden.

Es wurden zwei Arbeitsweisen angewandt, je nachdem ob die Säuren nur in Lösung gemessen oder in Substanz isoliert werden sollten. Zum ersten Zweck wurden Wasserproben von 2 l Volumen auf pH 4,2 eingestellt und mit zweimal je 100 ccm jedes Extraktanten(reines  $\text{CHCl}_3$ , 10 Vol.-% ALAMIN in  $\text{CHCl}_3$ ) 30 min mechanisch gerührt. Die Aminphase wurde vor der Verwendung 15 min mit 2/5 ihres Volumens 0,1 m HCl äquilibriert. Zum Rückextrahieren der vereinigten Aminphase wurden 110 ccm 0,2 m NaOH eingesetzt.

Zur Isolierung der freien Säuren in Substanz wurde ein größeres Wasservolumen (40 - 150 l) und ein Mehrstufendurchlaufextraktor (Abbildung 1) verwendet. Das auf pH 4 eingestellte Wasser durchläuft zuerst zwei  $\text{CHCl}_3$ -Stufen und dann zwei ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ -Stufen. In jeder werden 250 ccm des Extraktanten eingesetzt. Die jeweils zweite organische Phase zeigt durch ihre Färbung an, ob die extrahierbaren Stoffe die vordere Stufe "durchbrechen", sodaß die organische Phase erneuert werden muß. Aus den Aminphasen wurden die Säuren mit 0,5 m Natronlauge zurückextrahiert, auf einer Kationenaustauschersäule (Harz DOWEX 50-X12 bzw. 50-X16) von  $\text{Na}^+$ -Ionen und Aminresten befreit und durch Eindampfen im Vakuum bei  $40^\circ\text{C}$ . isoliert.

#### - Äquivalentgewichte

Eingewogene Mengen der isolierten Substanzen wurden in ca. 10 ccm Wasser gelöst, aus einer Mikrobürette mit 0,1 m NaOH titriert und der pH mit einem Potentiographen aufgezeichnet. Zur Berechnung der Äquivalentgewichte wurde der bei  $\text{pH} \approx 8$  liegende Wendepunkt als Äquivalenzpunkt angesehen.

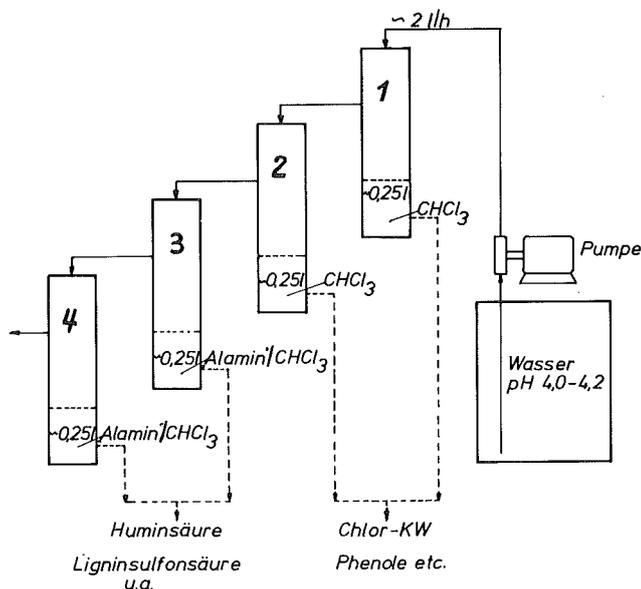


ABBILDUNG 1 Schema der Apparatur zur Extraktion organischer Säuren aus Wasser

### - Polarographische Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

Die Methode ist an anderer Stelle dieses Jahresberichtes im Detail beschrieben (7). Sie besteht darin, eine Lösung der Substanz oder den Rückextrakt selbst bei pH 4,6 mit  $\text{NaNO}_2$  reagieren zu lassen und anschließend die gebildeten Nitroverbindungen durch Differentialpulpolarographie quantitativ zu bestimmen. In einem Medium von pH 4,6 ("sauer") zeigt sich Ligninsulfonsäure durch ein Maximum bei -280 mV (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen) an und Huminsäure durch ein Maximum bei -580 mV. In einem Medium von pH 10 ("basisch") liegt das Maximum der Ligninsulfonsäure bei -590 mV, Huminsäure gibt kein Signal. Die Höhe der Maxima (Strommaxima) ist der Konzentration proportional.

Zur Aufnahme von Eichkurven wurden käufliche Ligninsulfonsäure und eine selbst aus Moorsee-Wasser (Hohlohsee, N.-Schwarzwald) isolierte Huminsäure (Elementaranalyse s. Lit. 3) verwendet. Für die angewandten Messbedingungen lassen sich die Eichkurven bis zu einer Konzentration von ca. 40 mg/l als Gerade ansehen. Bei der Konzentrationsberechnung ist für jede Säure der durch die andere verursachte Untergrund zu berücksichtigen. Das führt zu dem folgenden System von zwei Gleichungen für die Messung in saurem Medium:

$$I_{280} = 0,26 + 0,0949 \cdot (\text{LS}) + 0,0153 \cdot (\text{HS})$$

$$I_{580} = 0,50 + 0,01 \cdot (\text{LS}) + 0,0783 \cdot (\text{HS})$$

Die Konzentrationen (mg/l) werden aus den Messwerten  $I_{280}$  und  $I_{580}$  durch Lösen des Gleichungssystems erhalten. Für die Messung "basisch", bei der Huminsäure nur einen Untergrund liefert, gilt:

$$I_{590} = 0,30 + 0,126 \cdot (\text{LS}) + 0,0145 \cdot (\text{HS})$$

Für die Berechnung setzt man die aus der Messung "sauer" erhaltenen HS-Konzentrationen ein. Die beiden LS-Konzentrationswerte werden gemittelt.

### - Dialyse

Ein Dialysierschlauch (Volumen ca. 40-50 ml, Ausschlußgrenze Molekulargewicht ca. 3000) wurde mit einer Lösung der zu untersuchenden Substanz gefüllt (ca. 50 mg/l) und in ein mit bidestilliertem Wasser gefülltes Gefäß mit 500 ml Inhalt gehängt. Nach 24 Stunden Kontakt, wobei die Außenflüssigkeit magnetisch gerührt wurde, wurde der Schlauch gewechselt und die Innenlösung nochmals 24 Stunden dialysiert. Durch Vergleich der Absorptionsspektren der Lösung vor und nach der Dialyse wurde der Anteil der Substanz ermittelt, der nach 48 Stunden den Schlauch noch nicht passiert hatte ("Retentat").

### - Spektralphotometrische Untersuchungen

Es wurde mit Quarzküvetten in einem "Cary 14 recording spectrophotometer" gemessen. Um Fehldeutungen aufgrund einer pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

auszuschalten, wurde der pH wie folgt eingestellt: feste Substanzen: Lösen in Phosphatpuffer pH 6,85, Rückextraktlösungen: Einstellen auf pH 7 mit HCl, unbehandeltes Wasser; keine Konditionierung.

Zur Berechnung der Konzentrationen aus den Extinktionen dienten die Formeln:

$$\text{Huminsäure:} \quad g_{\text{HS}}/L = \frac{E_{400} \cdot \epsilon_{280, \text{LS}} - E_{280} \cdot \epsilon_{400, \text{LS}}}{\epsilon_{400, \text{HS}} \cdot \epsilon_{280, \text{LS}} - \epsilon_{280, \text{HS}} \cdot \epsilon_{400, \text{LS}}}$$

$$\text{Ligninsulfonsäure:} \quad g_{\text{LS}}/L = \frac{E_{280} \cdot \epsilon_{400, \text{HS}} - E_{400} \cdot \epsilon_{280, \text{HS}}}{\epsilon_{280, \text{LS}} \cdot \epsilon_{400, \text{HS}} - \epsilon_{400, \text{LS}} \cdot \epsilon_{280, \text{HS}}}$$

unter Einsetzen der folgenden Extinktionsmodulen: Huminsäure 280 nm  $\epsilon = 23,1$ , 400 nm  $\epsilon = 5,53$ ; Ligninsulfonsäure 280 nm  $\epsilon = 9,7$ , 400 nm  $\epsilon = 0,38$ ; bezogen auf Gramm Substanz, Dimension  $l/g \cdot \text{cm}$ .

#### - Nomenklatur

SFOS: in Substanz isolierte schwerflüchtige organische Säuren

AEOS: organische Säuren im ALAMIN-Rückextrakt, aminextrahierbare organische Säuren

Huminsäure: acide Huminstoffe (Fulven-, Hymatomellan-, Braunhuminsäure usw.)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen wurden in drei Aktionen ausgeführt: Organische Säuren im Rhein auf der Strecke Schaffhausen - Düsseldorf, Organische Säuren in Rheinzufüssen und Ems, Ligninsulfonsäure auf der Rheinstrecke Karlsruhe- Wiesbaden.

Jede Wasserprobenahme erfolgte innerhalb weniger als 1 Stunde und - mit Ausnahme der 3. Aktion - an einer Stelle des Flußquerschnitts, jedoch für die verschiedenen Gewässer an verschiedenen Tagen. Die Resultate der Untersuchungen stellen daher Momentaufnahmen dar und erfassen nicht die wahrscheinlichen jahreszeitlichen Schwankungen. Gewisse Tendenzen in dieser Hinsicht lassen sich jedoch durch Vergleich mit früheren Messungen aufzeigen.

#### 3.1 Organische Säuren im Rhein auf der Strecke Schaffhausen - Düsseldorf

##### - Wasserprobenahme, Extraktion und Substanzisolierung

Es wurden Wasserproben zwischen 40 und 200 l von den Probenahmestellen Schaffhausen, Karlsruhe, Wiesbaden und Düsseldorf untersucht. Die Daten der Probenahmen und Substanzausbeuten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei allen Extraktionen färbte sich die organische Phase deutlich, und zwar die  $\text{CHCl}_3$ -Phase schwachgelb bis mittelgelb, die ALAMIN- $\text{CHCl}_3$ -Phase tiefbraun. Letztere blieb auch nach der Rückextraktion mit Natronlauge gelb. Aus dem Wasser werden also mit ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  Stoffe extrahiert, die mit Natronlauge nicht mehr rückextrahierbar sind (auch nicht mit 1 m NaOH!). Um was es sich dabei handelt, ist noch nicht identifiziert worden.

Zur Abtrennung der Kationen durch Ionenaustausch wurde das Harz DOWEX 50-X12, 100-200 mesh verwendet. Die isolierten ALAMIN-Rückextrakte bildeten nach dem Trocknen im Vakuum glasartige, mittel- bis dunkelbraune Überzüge im Kolben, die nach dem Herauskratzen, Pulverisieren und Trocknen im Feinvakuum zum Teil hygroskopisch waren.

- Elementaranalysen

Die Elementaranalysen der SFOS-Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Größere Unterschiede in der Elementzusammensetzung treten nicht auf, diese ist offenbar längs des Rheins ziemlich gleich. Aus dem Schwefelgehalt ist auf das Vorliegen von Sulfonsäuren zu schließen (anorganisches Sulfat ist nicht anwesend). Der Kohlenstoffgehalt von 38 bis 46 % ist mit dem Vorliegen von Ligninsulfonsäure vereinbar. Waschmittelsulfonsäuren haben C-Gehalte um 68 %, können also nicht in großem Anteil in den SFOS vorhanden sein. Auffällig sind die Chlorgehalte. Sie könnten von chlorierten Säuren aus dem Wasser stammen, aber auch von partiellen Hydrolyseprodukten des Chloroforms.

- Ausbeute an SFOS

Die erhaltenen Ausbeuten an schwerflüchtigen organischen Säuren, ausgedrückt als aschefreie Substanz, sind:

Schaffhausen	:	0,58 mg SFOS/l
Karlsruhe	:	2,25 "
Wiesbaden	:	3,05 "
Düsseldorf	:	4,22 "
Uferfiltrat Düsseldorf	:	0,10 "

Auftragen der SFOS-Ausbeute und der TOC-Konzentration über die Fließstrecke (Abbildung 2) zeigt, daß beide proportional zur Rheinfließstrecke zunehmen. In Düsseldorf ist die Wasserverschmutzung, gemessen in diesen Parametern, siebenmal so groß wie in Schaffhausen. Das Uferfiltratwasser enthält nur 1/40 der SFOS wie das Rheinwasser in derselben Gegend, Bei der Bodenpassage werden demzufolge die SFOS zu mehr als 95 % zurückgehalten.

Wie schon erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit jeweils nur zu einem Zeitpunkt Wasserproben entnommen. Eine vorläufige Information über die zeitliche Variation der SFOS-Gehalte vermitteln die folgenden Ausbeutedaten aus Karlsruhe-Leopoldshafen aus einer früheren Versuchserie :

Datum	extrahierte SFOS	Wasserführung	Quelle
7.7.72	2,53 mg/l	1550 m <sup>3</sup> /sec	(3)
23.10.72	5,67 "	490 "	(3)
30.10.72	4,71 "	760 "	(3)
6.11.72	5,03 "	550 "	(3)
4.4.73	2,25 "	1220 "	d. Arbeit

Man stellt fest, daß die SFOS-Gehalte in erster Näherung umso höher sind, je niedriger die Wasserführung am Probenahmetag war.

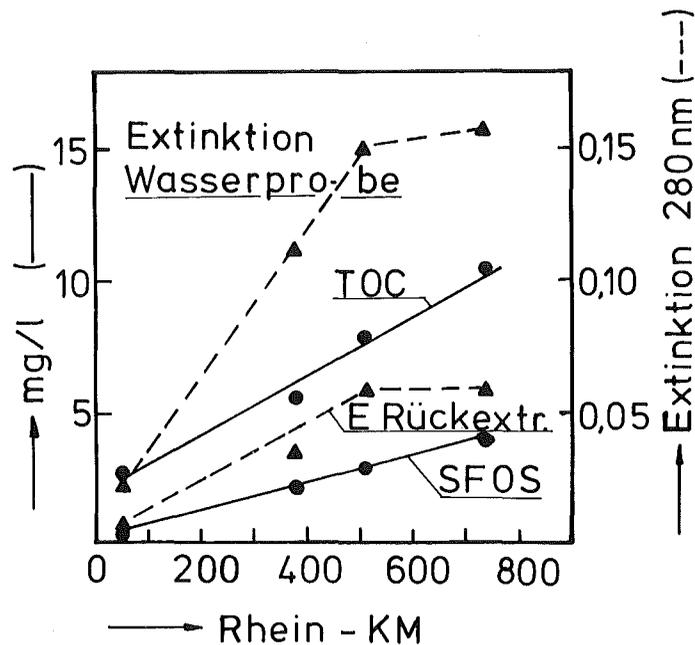
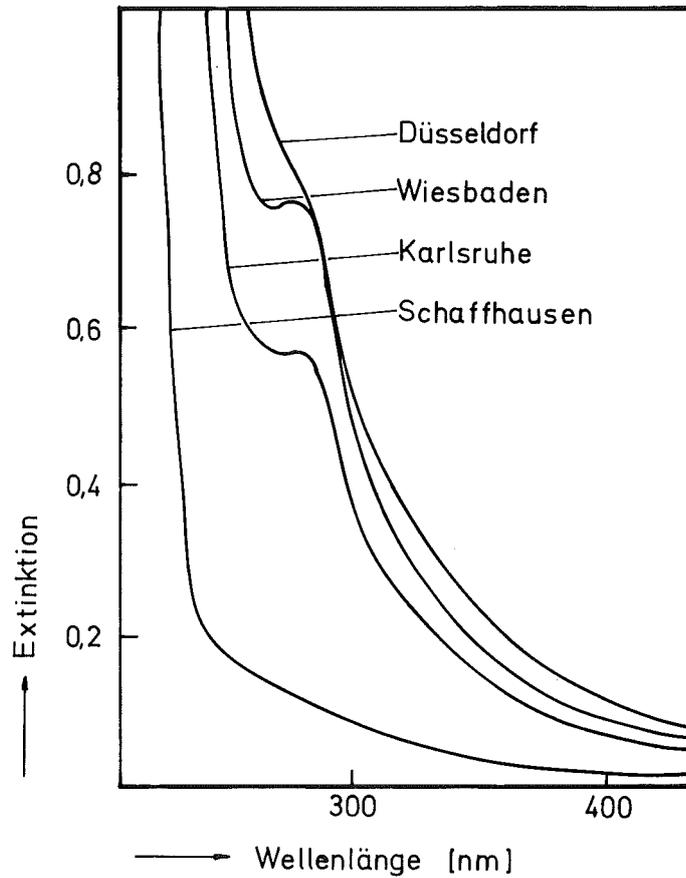


ABBILDUNG 2 Rheinlängsprofil verschiedener Verschmutzungsgrößen (SFOS: schwerflüchtige organische Säuren)

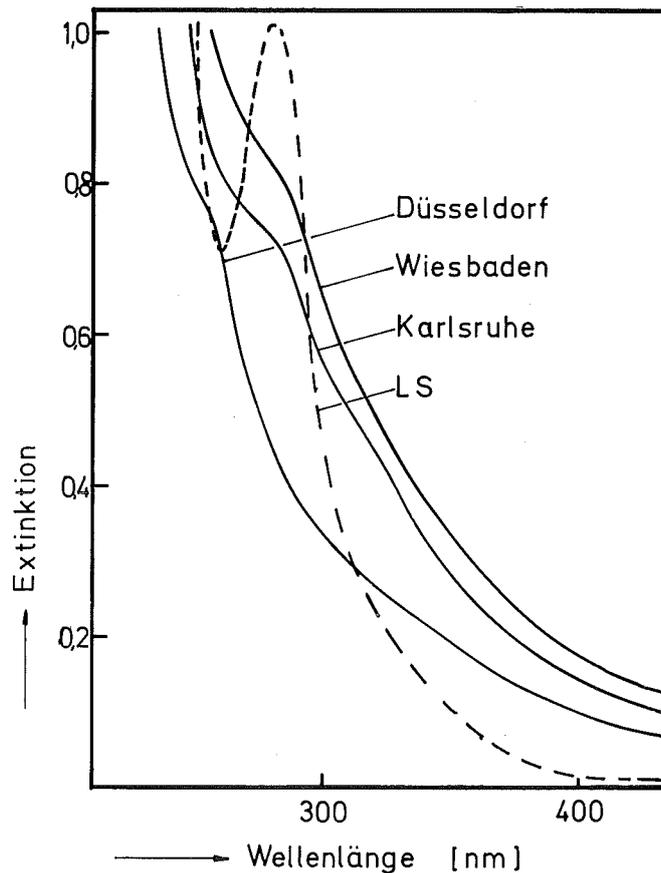
- Zusammensetzung der SFOS-Substanzen

Das Absorptionsspektrum des Schaffhausener Wassers (Abbildung 3) zeigt einen kontinuierlichen Anstieg der Extinktion mit abnehmender Wellenlänge, wie es für gelöste Huminstoffe typisch ist. Bei den drei weiter rheinabwärts gezogenen Proben tritt bei der Wellenlänge 280 nm ein Maximum oder eine Schulter auf, die auf Ligninstoffe, besonders Ligninsulfonsäure, hinweist. Gleichartige Absorptionsspektren wurden bei den Lösungen der SFOS in Phosphatpuffer gefunden (Abbildung 4). Allerdings ist damit die Gegenwart dieser Säuren nicht eindeutig bewiesen. Das oft für eine Identifikation von Ligninsulfonsäure als ausreichend angesehene Maximum bei 280 nm tritt auch bei vielen anderen aromatischen Verbindungen, z.B. Phenolen, auf. (Die Extinktion bei 280 nm - oder einer anderen Wellenlänge in diesem Bereich - eignet sich jedoch gerade deswegen bei Flußwässern als Relativmaß für die Gesamtverschmutzung durch aromatische Verbindungen).

Um die Anwesenheit hochmolekularer Säuren nachzuweisen, wurden wässrige Lösungen der Substanzen dialysiert. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus der UV-Absorption der Retentate (280 nm) ergeben sich die Prozentanteile mit Molekulargewicht größer  $\approx 3000$  zu:



**ABBILDUNG 3** UV-Spektren der Rheinwasserproben (Schichtdicke 5 cm)



**ABBILDUNG 4** UV-Spektren der aus Rheinwasser extrahierten organischen Säuren und von Ligninsulfonsäure (Schichtdicke 1 cm; Konzentration siehe Tab. 3).

	Schaffhausen	Karlsruhe	Wiesbaden	Düsseldorf	Uferfiltrat D.
% UV-Absorption im Retentat; bezogen auf die Ausgangslösung	72 %	56 %	76 %	57 %	22 %

Die Ergebnisse beweisen die Anwesenheit hochmolekularer Verbindungen. Zusammen mit den Befunden, daß die Absorptionsspektren der SFOS die für die Gegenwart von Ligninsulfonsäure typische Schulter bei 280 nm aufweisen (Abbildung 4) und daß die Substanzen organisch gebundenen Schwefel enthalten, ist das der Beweis für das Vorliegen dieser Säure. Eine andere Verbindung mit diesen Eigenschaften kommt als Wasserschadstoff dieser Konzentration nicht infrage.

Die Ergebnisse der Dialyse zeigen, daß mehr hochmolekulare Substanz vorliegt als dem aus den Absorptionsspektren der SFOS berechneten Gehalt an Ligninsulfonsäure entspricht. Aufgrund des Verlaufes der Extinktion - kontinuierlicher Anstieg der Absorption mit abnehmender Wellenlänge bereits im langwelligen UV-Bereich - muß es sich hierbei um Huminsäure handeln.

Wenn auch diese Identifikation wahrscheinlich richtig ist, so ist doch ein direkterer Nachweis wünschenswert. Dafür gab es bisher kein auf die Aminextrakte anwendbares Verfahren. Nach Abschluß der "Rheinaktion" haben wir aus dieser Erkenntnis heraus das an anderer Stelle beschriebene polarographische Nachweisverfahren entwickelt. Es ließ sich, da die SFOS-Substanzen verbraucht waren, nicht mehr bei dieser Rheinaktion einsetzen. Um die Identifikation abzusichern, wurde eine zweite Rheinaktion durchgeführt, über die in Abschnitt 3.3 berichtet wird, und welche das Vorliegen beider Säuren bestätigte.

Die Prozentanteile von Ligninsulfonsäure und Huminsäure in den SFOS wurden aus der UV-Absorption der in Phosphatpuffer gelösten Substanzen berechnet. Dem in (4) beschriebenen Verfahren folgend, errechnet man aus den Extinktionswerten bei 280 nm und 400 nm (Tabelle 3) folgende Prozentzahlen:

	Schaffhausen	Karlsruhe	Wiesbaden	Düsseldorf	Uferfiltrat D.
% LS in SFOS	36	29	28	16	66
% HS in SFOS	20	39	42	33	20
Σ %	56	68	70	49	86

Die beiden Säuren machen nach dieser Rechnung bei allen Rheinwasserproben zusammen 50 bis 70 % der schwerflüchtigen organischen Säuren aus. Da demnach also noch andere Verbindungen anwesend sind, die auch zur UV-Absorption beitragen, dürfen diese Zahlenwerte nicht als genau angesehen werden. Es ist aber auch nicht anzunehmen, daß sie ganz falsch sind.

Als eine Komponente des nicht identifizierten Anteils der SFOS kann man Waschmittelsulfonsäuren vermuten, da der LS-Anteil den ermittelten Schwefelgehalt nicht allein verursachen kann, wie folgende Rechnung an zwei Beispielen zeigt:

	Karlsruhe	Düsseldorf
LS in SFOS	29, %	16 %
Schwefel in LS	7,3 %	7,3 %
Schwefel aus LS in SFOS	2,1 %	1,1 %
Schwefel in SFOS gefunden	6,0 %	5,8 %

Bei SFOS-Düsseldorf weist auch das UV-Spektrum auf Waschmittelsulfonsäuren hin, da die "Schulter" hier bei ca. 270 nm liegt, also in Richtung des Absorptionsmaximums von Alkylbenzolsulfonsäure (261 nm) verschoben ist.

Ein auffälliger Befund ist, daß bei der untersuchten Düsseldorfer Uferfiltratwasserprobe LS und HS einen Anteil von 86 % an der SFOS-Substanz haben, diese aber nur zu 22 % nicht dialysierbar ist. Die vorliegenden Säuren sind also relativ niedermolekular. Ihre Konzentration im Uferfiltrat beträgt ungefähr 10 % von der im Rheinwasser in Düsseldorf. In der gleichen Größenordnung liegt auch bei unserer Eich-Ligninsulfonsäure der niedermolekulare (dialysierbare) Anteil. Dieser geht bei der Bodenpassage offenbar durch, wogegen die hochmolekularen Species stärker zurückgehalten werden,

- UV-Absorption der SFOS und der Wasserproben

Die UV-Absorptionsmessungen, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind, zeigen einen Anstieg der Extinktion sowohl bei den Wasserproben selbst als auch bei den Rückextrakten von Schaffhausen bis Wiesbaden. Die Düsseldorfer Probe aber wies praktisch die gleichen Werte auf, wie die Wiesbadener Probe (Abbildung 2).

Die Verschiedenheit von SFOS-Längsprofil und UV-Längsprofil beruht auf Unterschieden der Färbungsintensität der Wasserinhaltsstoffe. Der auf 1 g Kohlenstoff/1 bezogene Extinktionsmodul hat folgende Werte:

	Schaffhausen	Karlsruhe	Wiesbaden	Düsseldorf
Wasser: $\epsilon_{280}$ (1/gC)	8,1	19,6	19,2	15,0
SFOS: $\epsilon_{280}$ (1/gC)	18,3	25,1	26,4	23,9

Die Extinktionsmoduln der SFOS sind stets erheblich größer als die der zugehörigen organischen Gesamtsubstanzen des Wassers. Das ist verständlich, da im Wasser auch Stoffe anwesend sind, die Licht von 280 nm Wellenlänge nicht oder nur wenig absorbieren. Die Unterschiede für die SFOS von Karlsruhe, Wiesbaden und Düsseldorf betragen nur etwa 5 % (Mittelwert 25,1 1/gC). Wenn das für die ganze Rhein-

strecke zwischen diesen Orten gilt, was noch zu prüfen ist, wäre in der Messung der Extinktion des ALAMIN-Extraktes eine Schnellmethode zur ungefähren Ermittlung des Gehaltes an organischen Säuren gegeben.

- Anteil der organischen Säuren an der Gesamtverschmutzung

Die Berechnung des Anteils der organischen Säuren an der Gesamtverschmutzung der Wasserproben wurde für den gelösten organischen Kohlenstoff (TOC) sowie für die UV-Extinktion bei 280 nm ausgeführt. Es ergaben sich folgende Anteile:

	Schaffhausen	Karlsruhe	Wiesbaden	Düsseldorf
<u>TOC-Beitrag</u>				
isolierte Substanz "SFOS"	9,3 %	18,2 %	18,2 %	16,8 %
<u>UV-Extinktionsanteile</u>				
ALAMIN-Rückextrakt "AEOS"	40 %	32 %	39,5 %	36,8 %
isolierte Substanz "SFOS"	21,2 %	23,4 %	25,1 %	25,6 %

SFOS : schwerflüchtige organische Säuren  
AEOS : Amin-extrahierbare organische Säuren

In den Wasserproben von Karlsruhe, Wiesbaden und Düsseldorf machen die SFOS 17 bis 18 % des TOC aus. Zumindest innerhalb dieser Untersuchung, d.h. bei einem Probenahmezeitraum von 14 Tagen, war also ihr TOC-Beitrag auf der ganzen, 364 km langen Rheinstrecke gleich.

Der Beitrag der SFOS zur UV-Absorption des Wassers ist ebenfalls für Karlsruhe, Wiesbaden und Düsseldorf etwa gleich. Er ist jedoch mit 23-26 % merklich höher als der Anteil am TOC. Wie schon erwähnt, liegt das daran, daß der Extinktionsmodul der SFOS höher ist als der der organischen Gesamtsubstanz. Bei der Schaffhausener Wasserprobe ist der UV-Beitrag der SFOS mit 21 % mehr als doppelt so hoch wie der TOC-Beitrag. Der Grund ist der besonders niedrige Extinktionsmodul der organischen Gesamtsubstanz.

Eine wichtige Konsequenz aus diesen Befunden ist, daß man den UV-Absorptionsbeitrag der organischen Wasserverschmutzung offensichtlich nicht dem TOC-Beitrag gleichsetzen darf. Dies wäre nur bei gleichem Extinktionsmodul zulässig. Die beiden Anteile können aber, wie aus den Feststellungen über die Extinktionsmoduln folgt, einander proportional sein.

Der UV-Absorptionsanteil des ALAMIN-Rückextraktes, d.h. der AEOS, liegt bei 30 - 40 % und damit wesentlich höher als der der SFOS. Ein Teil der in den SFOS nicht erfassten Substanz bleibt, unter den verwendeten Versuchsbedingungen am Kationenaustauscher, wie aus dem Auftreten einer nicht eluierbaren braunen Beladung im oberen Teil der Säule geschlossen werden muß. Weiterhin kann die Differenz der UV-Absorptionsanteile mit dem Vorliegen flüchtiger Säuren erklärt werden. Die nicht erfassten Substanzanteile tragen immerhin 10 - 20 % zur UV-Absorption des Wassers bei.

### 3.2 Organische Säuren in Rheinzufüssen und der Ems

#### - Wasserprobenahme, Extraktion und Substanzisolierung

An jedem Gewässer wurde eine Probenahme an einer Schöpfstelle ausgeführt<sup>+</sup>. Die Probenahmedaten und Substanzausbeuten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Der Verlauf der Extraktion war ähnlich wie bei den Rheinwasserproben. Die Amin-extrakte "Konstanz", "Neckar", "Ruhr", "Lippe" und "Ems" waren gelb, der Extrakt "Main" braun wie die Rheinwasserextrakte.

Zur Kationenabtrennung wurde hier erstmals ein hochvernetztes Harz (DOWEX 50-X16) eingesetzt, das sich bei der Huminsäureisolierung bewährt hatte. Die isolierten SFOS-Produkte (SFOS-I) hatten einen hohen Aschegehalt, da infolge unzureichender Kationenaustauschkapazität das Natrium nicht quantitativ entfernt worden war. Wiederholen der Ionenaustauschoperation ergab dann etwas bessere Resultate (SFOS-II). Für die dazwischen ausgeführten Analysen war Substanz verbraucht worden, so daß die Auswaage an SFOS-II kleiner ist als dem Gehalt der Wasserproben entspricht.

#### - Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der beiden SFOS-Präparationen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Auch nach der zweiten Kationenaustauschreinigung mit dem DOWEX 50-X16-Harz liegt der Glührückstand zum Teil noch hoch (bis zu 23 %). Für "aschefreie Substanz" berechnet man folgende Kohlenstoff- und Schwefelgehalte:

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
% C	34,6	37,0	48,5	36,2	43,3	46,0
% S	8,7	8,4	8,5	7,9	5,9	4,9

Zwischen den FSOS der Rheinzufüsse bestehen ins Gewicht fallende Unterschiede der Elementzusammensetzung, besonders des C-Gehaltes. Eine Ähnlichkeit in dieser Hinsicht, wie sie bei den Rheinwasser-FSOS vorhanden ist, läßt sich nicht feststellen.

Sowohl bei diesen SFOS-Substanzen als auch bei den aus dem Rhein extrahierten fällt der Gehalt an Schwefel auf. Es scheint, daß organisch gebundener Schwefel eine weit verbreitete und mengenmäßig bedeutsame Wasserverschmutzung ist, die mehr Beachtung als bisher erfahren sollte.

Zur Prüfung der Frage, inwieweit die elementaranalytisch erhaltenen C-Gehalte mit den TOC-Messungen der Wasserproben kompatibel sind, wurden die FSOS-Substanzen nach beiden Methoden analysiert. Die aus wässrigen Lösungen bekannter Konzentrationen der Substanzen mittels des UNOR-TOC-Bestimmungsgerätes ermittelten C-Gehalte (Tabelle 4) stimmen überraschend gut mit dem Ergebnis der

<sup>+</sup> Für die Beschaffung der Wasserproben aus Ruhr, Lippe und Ems danken wir Herrn Dr. G. Resch, VEW Dortmund.

Mikroelementaranalyse überein. Befürchtungen, daß die TOC-Methode durch unvollständige Verbrennung zu niedere Werte ergeben könnte, haben sich somit nicht bestätigt.

- Ausbeute an SFOS

Infolge der nicht quantitativen Aufarbeitung mußte die Ausbeute der SFOS wie folgt aus den Analysen- und Ausbeutedaten berechnet werden:

- a) Ausbeute und C-Gehalt von SFOS-I liefern die den SFOS entsprechende C-Konzentration der Wasserproben
- b) Mit dem C-Gehalt der SFOS-II-Substanzen rechnet man in SFOS um.

Auf diesem Weg ergeben sich folgende Ausbeuten aschefreier SFOS:

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
SFOS mg/l	0,95	0,78	9,22	1,36	0,81	0,88
mg C/l	0,329	0,289	4,47	0,492	0,350	0,405

Mit Ausnahme der Mainwasserprobe liegen die SFOS-Ausbeuten wesentlich niedriger als bei den Rheinwasserproben. Dagegen ergab die Mainwasserprobe mehr SFOS als bisher jemals im Rhein gemessen wurde. Auch beim TOC ist der Wert für die Mainwasserprobe deutlich höher, als für die übrigen Proben (Tabelle 4). Die niedrige Konzentration im Neckar ist insofern bemerkenswert, als dieser Fluß als besonders stark organisch verschmutzt gilt. In Bezug auf die organischen Säuren ist dies bei der untersuchten Wasserprobe nicht der Fall.

- Zusammensetzung der SFOS-Substanzen

Bei den Absorptionsspektren der Wässer (Abbildung 5) lassen sich zwei Typen unterscheiden: Extinktionsmaximum bei 280 nm im Fall der Mainwasserprobe und kontinuierlicher Anstieg der Extinktion nach niedriger Wellenlänge bei den Wasserproben von Bodensee, Neckar, Ruhr, Lippe und Ems. Das gleiche Bild boten die Rückextrakte und die in Phosphatpuffer gelösten SFOS.

Für eine erste Charakterisierung der vorliegenden Verbindungen wurde der nicht dialysierbare Anteil ermittelt (Ausschlußgrenze Molekulargewicht ca. 3000), und zwar sowohl über UV-Messungen als auch über TOC-Messungen von Ausgangslösung und Retentat (Tabelle 5). Zwischen beiden besteht eine befriedigende Übereinstimmung, mit Ausnahme der Ruhr-SFOS, wo der Unterschied 20% beträgt : TOC 40% Retentat, UV 61% Retentat. Die Mittelwerte sind

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
% nicht dialysierbar	59	47	67	50	53	52

Damit ist die Anwesenheit hochmolekularer Substanzen bewiesen.

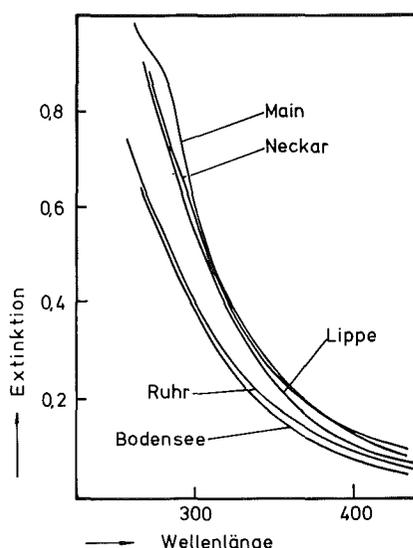


ABBILDUNG 5 UV-Absorptionsspektren von Wasserproben aus Rheinzufüssen

Als spezifischer Nachweis der vermuteten hochmolekularen Säuren wurde die neue Methode der Differentialpuls polarographie der Nitrosierungsprodukte verwendet (7). Das Vorliegen von Ligninsulfonsäure und Huminsäure zeigt sich dabei durch charakteristische polarographische Maxima bei  $-280\text{ mV}$  und  $-580\text{ mV}$  (gegen die gesätt. Kalomel-Elektrode gemessen) an.

Für zwei der SFOS-Substanzen sind die erhaltenen DP-Polarogramme in Abbildung 6 dargestellt. Bei der Main-SFOS tritt das Maximum für Ligninsulfonsäure und das für Huminsäure auf, beide liegen vor. Im Polarogramm der Bodensee-SFOS erkennt man nur Huminsäure einwandfrei, eine schwache Andeutung eines Maximums bei  $-280\text{ mV}$  könnte Ligninsulfonsäure bedeuten, ist aber keinesfalls beweiskräftig. Gleichartige Polarogramme gaben auch die SFOS der anderen untersuchten Rheinzuflüsse. In allen Rheinzufüssen ist also Huminsäure festgestellt, Ligninsulfonsäure dagegen nur im Main.

Aus den polarographischen Daten (Tabelle 6) ergeben sich folgende Huminsäuregehalte in den SFOS:

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
HS in SFOS	56 %	38 %	73 %	83 %	64 %	96 %

Die Main-SFOS enthält 27 % Ligninsulfonsäure. Das entspricht einer Konzentration in der Wasserprobe von  $2,5\text{ mg/l}$  gleich 8 % des TOC. Die Konzentration der Ligninsulfonsäure im Main ist etwa so groß wie im Rhein (Vgl. 3.3), ihr Beitrag

zum TOC ist jedoch nur halb so groß. Für die im Vergleich zum Rhein doppelt so hohe Belastung des Mains mit organischem Kohlenstoff ist also nicht ein entsprechend höherer Ligninsulfonsäuregehalt verantwortlich.

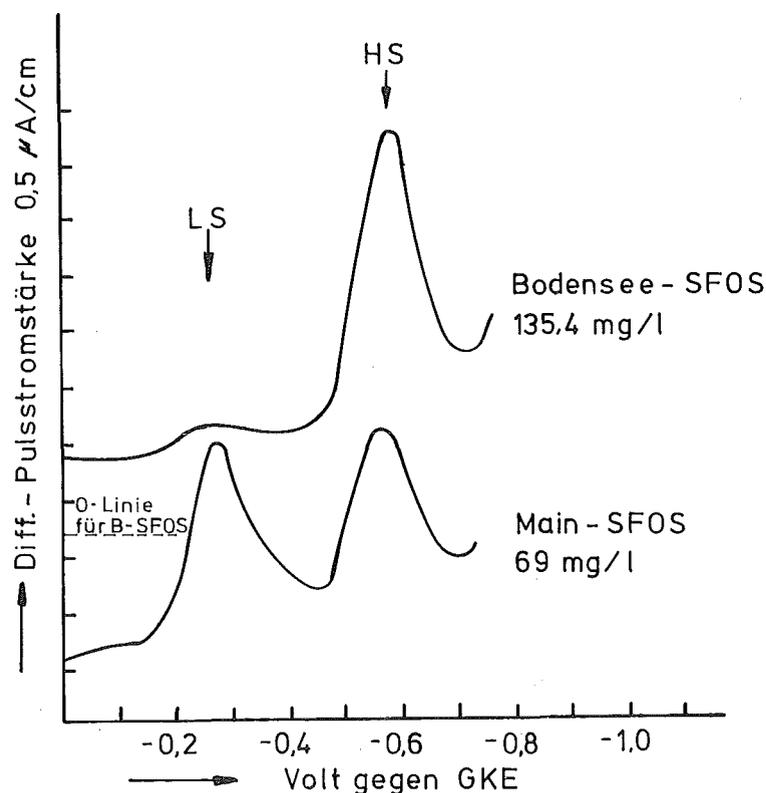


ABBILDUNG 6 Nachweis von Ligninsulfonsäure und Huminsäure in den schwerflüchtigen organischen Säuren aus Rheinzufüssen durch Differentialpuls polarographie

- UV-Absorption der SFOS und der Wasserproben

Die Ergebnisse der UV-Messungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Für die 280 nm-Extinktion der Wasserproben gilt im wesentlichen das gleiche wie für die SFOS-Gehalte, das Mainwasser liegt über und die anderen Zufluß-Wässer liegen unter den untersuchten Rheinwasserproben.

Die Berechnung der auf 1 g C/l bezogenen Extinktionsmoduln ergab:

		Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
Wasser	$\epsilon_{280}$ (1/gC)	3,05	4,42	15,4	7,33	7,93	17,6
SFOS-II	$\epsilon_{280}$ (1/gC)	21,9	20,0	29,3	21,0	20,9	22,1

Vergleicht man die Ergebnisse der UV-Messungen untereinander, so stellt man fest, daß sich die Wässer bzw. die SFOS in Gruppen von gleichem Extinktionsmodul unterteilen lassen.

A) Wasserproben

- A<sub>1</sub>)  $\epsilon_{280} < 5$  : Bodensee, Neckar
- A<sub>2</sub>)  $\epsilon_{280} 5-10$ : Hochrhein (Schaffhausen), Ruhr, Lippe
- A<sub>3</sub>)  $\epsilon_{280} > 10$ : Main, Rhein von Karlsruhe bis Düsseldorf, Ems

B) SFOS-Substanzen

- B<sub>1</sub>)  $\epsilon_{280} < 22$ : Bodensee, Neckar, Ruhr, Lippe, Ems, Hochrhein
- B<sub>2</sub>)  $\epsilon_{280} > 23$ : Main, Rhein von Karlsruhe bis Düsseldorf

Diese Unterteilung ist unserer Meinung nach wie folgt zu interpretieren: Der Extinktionsmodul wird von den vorliegenden Verbindungen bestimmt, und zwar im Fall der Wellenlänge 280 nm hauptsächlich von den organischen Verbindungen. Den festgestellten Extinktionsmodulgruppen entsprechen Gruppen dominanter organischer Schadstoffe. Der Extinktionsmodul ist eine Möglichkeit zur Klassifizierung des Verschmutzungstyps von Wässern.

Es ist dies eine Hypothese, die noch an weiteren Fällen geprüft und die durch Identifizierung der dominanten Verbindungen oder Verbindungsgruppen präzisiert werden muß. Bei den B-Gruppen bietet sich eine Zuordnung schon aus unseren bisherigen Messungen an: alle B<sub>2</sub>-SFOS enthalten Ligninsulfonsäure als Hauptbestandteil und alle B<sub>1</sub>-SFOS nicht. Der B<sub>2</sub>-Typ kennzeichnet also Wässer, die durch Ligninstoffe kontaminiert sind.

- Anteil der organischen Säuren an der Gesamtverschmutzung

Bei der Rheinzufuß-Aktion wurden auch die Chloroform-Extrakte mit Natronlauge rückextrahiert (CHCl<sub>3</sub>-RE), und die erhaltenen wässrigen Phasen nach Einstellen auf pH 7 im Spektralphotometer gemessen. Für die Beiträge zu TOC und UV-Absorption bei 280 nm der Wasserproben wurden folgende Werte gefunden:

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
<u>TOC-Beitrag "SFOS"</u>	9,1 %	6,1 %	28,7 %	10,8 %	5,8 %	8,6 %
<u>UV-Beitrag "AEOS"</u>	+) )	31 %	63 %	29 %	39 %	37 %
CHCl <sub>3</sub> -RE	0	13 %	37 %	24 %	11 %	8 %
"SFOS"	43 %	22 %	37 %	24 %	11 %	8 %

+) Messwert 10 %, wahrscheinlich Messfehler

Bei der Mainwasserprobe ist der TOC-Beitrag der SFOS von der gleichen Größe wie bei den Rheinwasserproben, bei den Wasserproben aller anderen Zuflüsse liegt er nur zwischen 5 und 10 %. Der UV-Beitrag der ALAMIN-Extrakte (der AEOS) ist, wie schon bei den Rheinwasserproben festgestellt wurde, beträchtlich größer als der UV-Beitrag der SFOS. Zusammen mit den Chloroform-Rückextrakten machen die AEOS ca. 50 % der gesamten UV-Absorption des Wassers aus. Beim Main sind es sogar nahe an 100 %. Auch in den Wasserproben der Rheinzuflüsse sind damit flüchtige organische Säuren anzunehmen.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Wasserinhaltsstoff-Gruppe "Organische Säuren" die Hälfte und mehr der organischen Gesamtverschmutzung, nicht nur im Falle des Rheins, sondern auch seiner Zuflüsse, ausmacht.

### 3.3 Ligninsulfonsäure auf der Strecke Karlsruhe - Wiesbaden

#### - Wasserprobenahme, Extraktion und Messung

An vier Stellen des Rheins zwischen Karlsruhe und Mainz wurden 1 l-Wasserproben an 13 äquidistanten Positionen zwischen den jeweiligen Ufern gezogen (Tabelle 8). Die Proben 1 bis 4, 5 bis 9 bzw. 10 bis 13 wurden zu den Mischproben "Rechts", "Mitte" bzw. "Links" vereinigt und je 2 Liter davon mit ALAMIN/Chloroform extrahiert, wie es im experimentellen Teil beschrieben ist.

Je 10 ccm der alkalischen Rückextrakte wurden zur Nitrosierung eingesetzt und nach Auffüllen auf 25 ccm polarographiert.

#### - Identifikation von Ligninsulfonsäure und Huminsäure

In Abbildung 7 sind die Differentialpulspolarogramme des Extraktes "Mainz Mitte" sowie von Ligninsulfonsäure und Huminsäure übereinander gezeichnet. Die auftretenden Maxima beweisen, daß der Extrakt beide Säuren enthält. Eine zweite Identifikation für Ligninsulfonsäure resultiert aus der Messung in basischem Medium, durch die bei Extrakt und dem Eichpräparat gleicherweise aufgetretene Verschiebung des Maximums nach -590 mV (Huminsäure gibt unter dieser Bedingung kein Signal). Andere unter den Messbedingungen polarographisch aktive Verbindungen sind nicht festzustellen.

Alle Rheinwasserextrakte wiesen gleichartige Polarogramme auf, in allen ist sowohl Ligninsulfonsäure als auch Huminsäure nachgewiesen.

#### - Konzentration und Fracht

Aus den polarographischen Signalhöhen wurden die Konzentrationen an HS und LS berechnet (Tabelle 8). In Leopoldshafen ist rechts die LS-Konzentration erheblich höher als in der Mitte und links. Einige km vor der Probenahmestelle

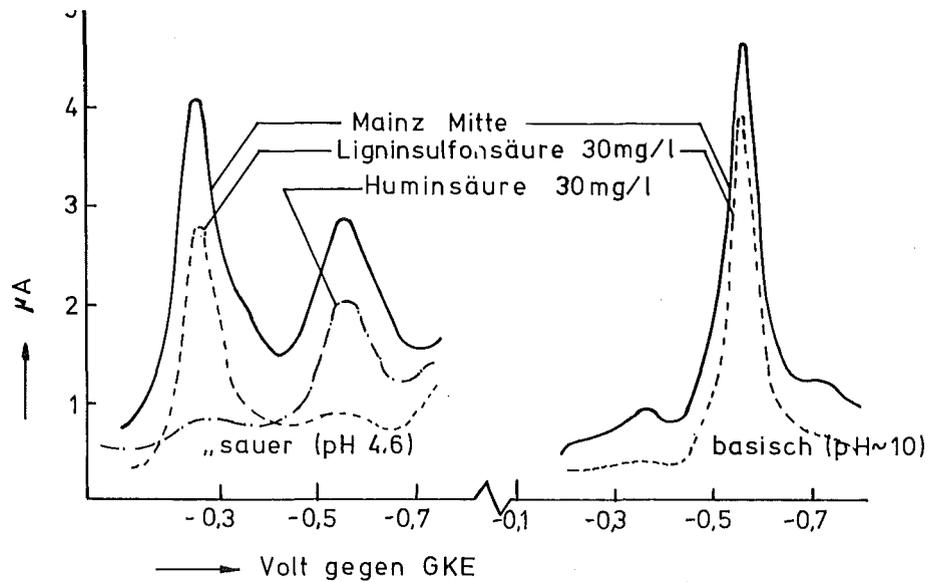


ABBILDUNG 7 Nachweis von Ligninsulfonsäure und Huminsäure in Rheinwasser-Aminextrakt

laufen rechts die Abwässer einer Zellstofffabrik in den Rhein und diesen LS-Eintrag erfaßt man noch vor der Quervermischung. An den anderen Probenahmestellen ist keine ausgeprägte Quer-Asymmetrie festzustellen.

Zur Berechnung der mittleren Konzentration und der Frachten wurden die drei am Querprofil gemessenen Werte wie folgt gemittelt: links und rechts mit Gewicht 0,25, Mitte mit Gewicht 0,5. Man erhält so folgende Zahlen:

	Leopoldshafen km 372 22.1.74	Gernsheim km 462 24.1.74	Oppenheim km 481 24.1.74	Mainz km 499 5.2.74
mg LS/l	2,1	2,8	2,7	4,7
% des TOC	25	20	21	-
Fracht kg/sec <sup>+) </sup>	3,0	4,2	4,0	4,6

<sup>+)</sup>  angenommener C-Gehalt der LS 50 %

Wie die Ergebnisse zeigen, trägt die Ligninsulfonsäure über den Flußquerschnitt gemittelt 20 bis 25 % zum TOC bei. Die Fracht-Daten lassen deutlich den Zuwachs durch den Eintrag der Zellstofffabrik Waldhof in Mannheim und durch den Zufluß des Main erkennen. Der Abfall des Beitrages der Ligninsulfonsäure zum TOC des Wassers zwischen Leopoldshafen und Gernsheim bedeutet, daß in Mannheim überwiegend andere Schadstoffe als Ligninsulfonsäure zufließen. Aus den

Frachtdaten berechnet man, daß Ligninsulfonsäure 14 % des TOC-Unterschieds zwischen Leopoldshafen und Gernsheim ausmacht. In dieser Größe oder etwas darunter muß ihr Anteil an dem ganzen, bei Mannheim einfließenden gelösten organischen Kohlenstoff liegen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, daß Ligninsulfonsäure mit 20 bis 25 % des gesamten TOC von den heute bekannten organischen Wasserinhaltsstoffen des Rheins der mengenmäßig bedeutsamste ist. Sie ist ganz dem refraktären Kohlenstoff zuzuordnen. Ihr Beitrag zu diesem ist größer als die genannten Prozentzahlen, da ja ein Teil des TOC von nicht-refraktären Verbindungen herrührt.

Für Huminsäure ergeben sich aus den polarographischen Messungen folgende über den Querschnitt gemittelte Konzentrationen:

	Leopoldshafen	Gernsheim	Oppenheim	Mainz
mg HS/l	1,0	2,7	2,6	3,5

Bei der Diskussion dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß noch nicht geprüft werden konnte, inwieweit die verwendete Eich-Huminsäure für Rhein-Huminsäure repräsentativ ist. (Bei LS hat sich das durch Vergleich von Präparaten verschiedener Herkunft als gegeben erwiesen). Daher darf man die angegebenen Konzentrationen nur als vorläufige Werte ansehen, die den wahren Konzentrationen an Huminsäure proportional sind. Auf die Angabe einer Fracht muß unter diesen Umständen verzichtet werden.

Ungeachtet dieser Einschränkungen lassen sich drei Sachverhalte feststellen:

- 1) Huminsäure liegt im Rhein in ähnlicher Konzentration wie Ligninsulfonsäure vor.
- 2) Huminsäure und Ligninsulfonsäure machen im Rhein jeweils mehr als 1/10 der Fracht an gelöstem organischen Kohlenstoff aus.
- 3) Das Verhältnis Ligninsulfonsäure : Huminsäure nimmt längs des Rheins ab (s. dazu auch die Daten 3.1).

4. Tabellen

TABELLE 1 Extraktion von Rheinwasser nach dem Amin-Verfahren

Bezeichnung		RWS	RWK	RWW	RWD	UFD
Entnahmestelle		Schaffhausen	Karlsruhe	Wiesbaden	Düsseldorf	Düsseldorf Uferfiltrat
Rhein-KM		44	372	506	736	736
Entnahmedatum		6.3.73	4.4.73	16.3.73	13.3.73	30.11.73
Probenvolumen (l)		99	109	43	44	200
TOC (mgC/l)		2,9	5,8	7,9	10,5	-
isolierter ALAMIN-Extrakt (mg)		61,6	249,0	133,3	193,3	20,6
Elementaranalyse	% C	40,5	46,2	45,9	38,6	
ALAMIN-Extrakt	% H	4,8	5,6	5,9	4,4	
	% N	0,6	1,8	1,0	1,1	
	% S	3,9	6,0	6,5	5,8	
	% Cl	4,4	0,3	6,7	10,1	
Glührückstand %		7,1	1,0	1,6	3,9	
Äquivalentgewicht des ALAMIN-Extraktes (g/Mol)		175	244	291	213	

TABELLE 2 Daten der Dialyseversuche mit SFOS aus Rheinwässern

		RWS	RWK	RWW	RWD	UFD	
Einwaage	mg/l	47,5	48,6	48,2	50,8	187,2	
<u>1. Dialyse</u>							
Volumen-Lösung angewandt		ccm	42	60	50	50	-
Volumen V <sub>2</sub> Retentat 1		ccm	41,5	61,5	60	58	21
E <sub>280</sub>	vor	1 cm	0,394	0,606	0,655	0,478	2,20
E <sub>400</sub>	vor	"	0,048	0,090	0,105	0,070	0,29
E <sub>280</sub>	nach	"	0,322	0,548	0,576	0,460	-
E <sub>400</sub>	nach	"	0,048	0,104	0,106	0,0963	-

TABELLE 2 Fortsetzung

<u>2. Dialyse</u>			RWS	RWK	RWW	RWD	UFD
Volumen V <sub>12</sub>	Retentat 1 angewandt	ccm	37	50	56	55	21
Volumen V <sub>2</sub>	Retentat 2	ccm	45	54,5	61	61	21
E <sub>280</sub>	nach		0,237	0,302	0,458	0,256	0,46
E <sub>400</sub>	nach		0,0355	0,045	0,082	0,034	0,113

TABELLE 3 Spektralphotometrische Messungen an Rheinwasser und Amin-  
Extrakten aus Rheinwasser (berechnet auf Schichtdicke 1 cm)

Probe			RWS	RWK	RWW	RWD	UFD
Originalwasser	280 nm		0,0234	0,114	0,152	0,158	-
	400 nm		0,0034	0,0134	0,0178	0,0218	-
ALAMIN-Rückextrakt (pH 7)	Volumen ccm		325	417	215	217	620
	280 nm		3,13	9,50	12,0	11,8	0,73
	400 nm		0,360	1,025	1,585	1,465	0,116
ALAMIN-Rückextrakt, umgerechnet auf das Volumen der Wasserprobe							
	280 nm		0,0103	0,0363	0,0600	0,0582	0,0036
	400 nm		0,0012	0,0039	0,0079	0,0072	0,0006
Isolierte Substanz (Phosphatpuffer)	mg/l		66,8	62,0	66,8	60,8	32,7
	280 nm		0,534	0,728	0,822	0,561	0,362
	400 nm		0,083	0,139	0,160	0,116	0,045

TABELLE 4 Extraktion von Wasserproben aus Rheinzufüssen und Ems nach dem Amin-Verfahren

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
Probenahmestelle	Konstanz	Mannheim	Mündung	Hattingen	Stockum	Lingen
Datum	26.9.73	29.8.73	7.9.73	12.9.73	12.9.73	19.7.73
Probenvolumen (l)	148	136	154	102	99	105
TOC (mgC/l)	3,60	4,75	15,60	4,50	6,05	4,70
Ausbeute-Amin-Extrakt						
SFOS-I (mg)	1630	382,2	34,80	161,7	98,7	120,8
SFOS-II (mg)	116,7	90,1	1046	109,2	66,0	85,1
Elementaranalyse						
SFOS-I % C	2,99	10,3	19,8	31,1	35,2	35,3
Glührückst. %	80	75	27,1	20,0	17,0	19,8
SFOS-II % C	26,6	34,5	45,2	35,5	38,6	37,5
% H	3,4	3,9	4,81	4,81	4,2	3,8
% N	0,75	1,5	0,9	1,51	1,1	1,0
% S	6,7	7,8	7,9	7,7	5,3	4,0
% Cl	3,8	5,5	11,0	6,9	4,5	4,1
Glührückst. %	23	6,6	6,8	2,1	10,9	18,3
% C mit TOC-Apparatur	28,4	35,9	43,6	38,8	41,5	37,6

TABELLE 5 Daten der Dialyseversuche mit den SFOS-II-Substanzen (Extinktionen in 1 cm-Küvetten)

	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
<u>1. TOC-Messung</u>						
Einwaage SFOS-II mg/l	41,3	37,6	44,7	70,6	52,3	51,8
TOC vor der Dialyse mg C/l	11,7	13,5	19,4	27,4	21,7	19,4
TOC des 2. Retentates mg/l	7,65	6,95	12,8	10,7	11,8	9,7

TABELLE 5 Fortsetzung

<u>2. UV-Messung</u>							
Einwaage SFOS-II mg/l	0,4	114,8	105,8	71,6	95,8	107,4	
Vor der Dialyse							
280 nm	0,511	0,739	1,294	0,477	0,709	0,852	
400 nm	0,061	0,092	0,133	0,070	0,081	0,109	
2. Retentat							
280 nm	0,267	0,315	0,889	0,292	0,373	0,466	
400 nm	0,053	0,054	0,130	0,060	0,059	0,79	
<u>3. %-Anteil des 2. Retentates</u>							
aus TOC-Messung	65,1	51,5	66,1	39,2	54,4	49,9	
aus UV-Messung	52,3	42,6	68,7	61,2	52,6	54,7	

TABELLE 6 Untersuchung der SFOS aus Rheinzufüssen mittels Differentialpuls-polarographie nach Nitrosierung

Herkunft	SFOS-Konzentration (aschefreie Substanz)	Messung "sauer"		Messung "basisch"
		-280 mV	-580 mV	-590 mV
Bodensee	41,6 mg/l	0,57 A	2,32 µA	0,47 µA
Neckar	17,0 "	0,47 "	1,02 "	0,39 "
Main	27,4 "	1,25 "	1,85 "	1,45 "
Ruhr	37,6 "	0,72 "	2,95 "	0,60 "
Lippe	36,2 "	0,50 "	2,30 "	0,45 "
Ems	28,8 "	1,02 "	2,68 "	0,47 "

TABELLE 7 Spektralphotometrische Messungen an Rheinzufuß-Wasserproben und daraus gewonnenen Amin-Rückextrakten

Probe		Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
Originalwasser	280 nm	0,011	0,021	0,241	0,0330	0,048	0,083
	400 nm	0,001	-	0,028	0,003	0,005	0,008
ALAMIN-Rückextrakt, umgerechnet auf das Volumen der Wasserprobe							
	280 nm	0,0011	0,0064	0,151	0,0096	0,0190	0,0308
	400 nm	-	-	0,013	0,0009	0,0015	0,0027

TABELLE 7 Fortsetzung

CHCl <sub>3</sub> -Rückextrakt umgerechnet auf das Volumen der Wasserprobe	Bodensee	Neckar	Main	Ruhr	Lippe	Ems
280 nm	-	0,0027	0,0194	0,0033	-	0,0019
SFOS-II-Substanz in Phosphatpuffer						
mg/l	94,4	114,9	105,7	71,7	95,5	107,4
280 nm	0,551	0,792	1,398	0,536	0,773	0,892
400 nm	0,074	0,141	0,150	0,095	0,106	0,131

TABELLE 8 Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure im Rhein durch  
Differentialpulspolarographie der ALAMIN-Rückextrakte

Entnahmestelle		Leopoldshafen	Gernsheim	Oppenheim	Mainz
KM		372	462	481	499
Datum		22.1.74	24.1.74	24.1.74	5.2.74
Wasserführung	(m <sup>3</sup> /sec)	1450	1490	1490	976
<u>Probe "rechts"</u>	TOC mg/l	5,1	5,9	5,5	-
R/A <sup>+</sup>		150/10	115/10	115/10	110/10
I <sub>280</sub> sauer	( A)	2,08	2,60	2,53	4,10
I <sub>580</sub> sauer	"	1,10	2,55	1,85	2,85
I <sub>590</sub> basisch	"	2,46	3,15	3,07	4,68
Ligninsulfonsäure	(mg/l)	3,26	2,93	3,00	4,68
Huminsäure	"	1,04	3,39	2,10	3,44
<u>Probe "Mitte"</u>	TOC mg/l	3,9	6,8	6,3	-
R/A <sup>+</sup>		115/10	115/10	115/10	110/10
sauer -280 mV	( A)	1,50	2,35	2,08	3,95
" -580 "	"	0,92	2,20	2,02	2,85
basisch -590 "	"	1,85	3,07	2,80	5,22
Ligninsulfonsäure	(mg/l)	1,75	2,78	2,46	4,88
Huminsäure	"	0,55	2,77	2,47	3,51

<sup>+</sup>R/A = ccm Rückextrakt aus 2 l Wasser/ccm angewandt für Polarographie-  
ansatz von 25 ccm Messvolumen.

TABELLE 8 Fortsetzung Leopoldshafen Gernsheim Oppenheim Mainz

Probe "links"	TOC mg/l	3,7	7,8	7,04	-
R/A <sup>+</sup>		115/10	115/10	115/10	110/10
sauer -280 mV ( A)		1,80	2,03	2,20	3,32
" -580 "		1,64	1,20	0,88	0,90
basisch -590 "		1,92	2,70	2,77	4,37
Ligninsulfonsäure (mg/l)		1,84	2,58	2,83	4,42
Huminsäure "		1,85	1,87	3,22	-

### 5. Literatur

- (1) W. Bucksteeg, N. Wolters  
Detergentiengehalt von Fließgewässern in Abhängigkeit von der Wasserführung  
Water Research 1, 325-333 (1967)
- (2) A.P. Meijers  
G.W.F 111, 61-66 (1970)
- (3) S.H. Eberle, K.H. Schweer  
Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure im Wasser durch Flüssig-flüssigextraktion  
Vom Wasser 41, 27-44 (1973)
- (4) J. Holluta, J. Talsky  
Die chromatographische Bestimmung von organischen Substanzen in natürlichen Wässern  
Vom Wasser 22, 212-242 (1955)
- (5) P. Koppe  
Untersuchungen über schwer abbaubare Säuren im Abwasser, Flußwasser und Uferfiltrat  
Informationsblatt der Föderation Europäischer Gewässerschutz No 19, 22-26 (Dezember 1972)
- (6) S.H. Eberle  
Extraktion von Huminsäure aus Wasser mit Trioktylamin  
KFK-1731 UF (1973) Kernforschungszentrum Karlsruhe
- (7) S.H. Eberle, C. Hoesle, Chr. Krückeberg  
Ein neues Verfahren zur Simultanen Bestimmung von Ligninsulfonsäure und Huminsäure in Wasser mittels Differentialpulspolarographie  
KFK

## ÜBER DIE MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNG VON LIGNINSULFONSÄUREN UND HUMINSÄUREN AUS OBERFLÄCHENWÄSSERN

K.H. Schweer, D. Donnert, IRCh

Nach der Isolierung von sauren Rheinsubstanzen und Hohlohseehuminsäure nach dem Alaminverfahren (1) war es von Interesse, deren Molekulargewichtsverteilung kennenzulernen.

Die Bestimmung einer solchen Verteilung läßt sich einfach und schnell mit Hilfe der Gelchromatographie (2) durchführen. Für unsere Untersuchungen kamen besonders zwei Gele in Betracht, nämlich Acrylex, ein Polyacrylamid, oder Sephadex, ein vernetztes Polydextran. Wir entschieden uns für Acrylex, da es stabil ist gegenüber Bakterien, sodaß man kein Konservierungsmittel benötigt, und da die Staffelung der Molekulargewichtsbereiche uns günstiger erschien als bei Sephadex.

Vorversuche mit Huminsäure zeigten, daß neben dem Ausschlußpeak im Fraktionierbereich nur ein langgezogener Peak, also keine weitere Auftrennung erhalten wird. Die Vermutung, daß die Säulen nicht richtig gepackt waren, erwies sich als nicht zutreffend, da bekannte Substanzen von definiertem Molekulargewicht einwandfrei aufgetrennt wurden. Man muß daher schließen, daß die Molekulargewichtsdifferenzen der einzelnen Komponenten nur klein sind bzw. ein kontinuierliches Molekulargewichtsspektrum vorliegt. Eine Trennung in zwei Peaks erfolgt bei Acrylex im Fraktionierbereich nur dann, wenn die Molekulargewichtsdifferenz mindestens 10 % des Wertes des Ausschlußmolekulargewichtes beträgt. Wenn man nun für einen Ligninsulfonsäurebaustein ein Molekulargewicht von ca. 250-350 zugrunde legt - die gleiche Größe dürfte etwa auch für die Huminsäure gelten - wird verständlich, daß eine Substanztrennung im Fraktionierbereich wahrscheinlich erst unterhalb einer Ausschlußgrenze von 2000 einwandfrei möglich sein wird. Aufgrund dieser Überlegungen führten wir die Untersuchungen im Sinne einer Ausschlußchromatographie durch, wobei das Ausschlußvolumen jeweils mit Dextranblau ermittelt wurde.

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurden von der sauren, aus dem Rhein gewonnenen Substanz - einer braunen Masse - je 10 mg in Borat-Puffer pH 8,5 gelöst und in diesem Lösungsmittel an den Gelen P-2, P-4, P-6, P-10, P-30 und P-60 chromatographiert, während von der Hohlohseesubstanz - ebenfalls eine braune Masse - jeweils in Tris-Puffer pH 8,5 eingesetzt wurden. Wir wählten den pH-Wert 8,5, weil Vorversuche ergeben hatten, daß bei diesem pH-Wert die besten Trennergebnisse erhalten wurden. Beide Puffer ergaben bei gleichem pH das gleiche Ergebnis bezüglich des ausgeschlossenen Anteils der Substanz. Wir wechselten daher bei Huminsäure auf den Tris-Puffer (Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan), da sich dieser bei den für später vorgesehenen Trennungen im präparativen Maßstab einfacher als der Borat-Puffer von der Substanz abtrennen läßt.

Die erhaltenen Fraktionen wurden im UV-Spektrometer ausgemessen und aus den Extinktionen die Anteile errechnet, die jeweils über der Ausschlußgrenze lagen. Die von uns erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

Gel	Ausschlußgrenze	% - Anteile über der jeweiligen Grenze	
		Rheinsubstanz Probe: 6.11.72	Hohlohsee-Huminsäure Probe: Okt. 72
P-2	2000	47	93
P-4	4000	45	82
P-6	6000	-	76
P-10	10.000	15	57
P-30	30.000	15	28
P-60	60.000	13,5	1,6

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß nur 47 % der sauren Rheinsubstanz ein Molekulargewicht besitzt, daß größer als 2000 ist und daß 32 % in den Molekulargewichtsbereich von 2000 bis 10.000 fällt. Aus den UV-Spektren der Fraktionen dieses Bereiches geht hervor, daß diese überwiegend ( 80 %) aus Ligninsulfonsäure bestehen. Unterhalb des Molekulargewichtes von 2000 ist, wie die UV-Spektren zeigen, der Ligninsulfonsäureanteil kleiner und die UV-Spektren sind denen sehr ähnlich, die man bei Huminsäurevorstufen findet. Erstaunlich war, daß auch in der Ausschluß-

fraktion von P-60 (MG > 60.000) nach Auskunft des UV-Spektrums noch Ligninsulfonsäure vorhanden ist.

Die aus dem Hohlohsee isolierte "Huminsäure" besitzt fast ausschließlich ein Molekulargewicht von > 2000. Davon kann man ca. 35 % den sogenannten Fulvosäuren und ihren Vorstufen (Mol.-gew. 2000 bis 10.000) zuordnen, während der Rest von ca. 60 % Huminsäure ist. Auffallend ist der im Vergleich zu den Rheinsubstanzen geringe Anteil mit einem Molekulargewicht > 60.000.

#### Literatur

- (1) S.H. Eberle, KFK-1731 UF (1973)
- (2) P. Flodin, G.Chromatographie 5, 103 (1961)  
A.M. Posner, Nature 198, 1161 (1963)  
N.C. Mehta, P. Dubach, H. Deuel, Z.Pflanzenern. Düng. u.  
Bodenk. 102, 128 (1963)

CHARAKTERISIERUNG VON LIGNINSULFONSÄURE UND HUMINSÄURE DURCH  
PYROLYSE-GASCHROMATOGRAPHIE-MASSENSPEKTROMETRIE (Py-GC-MS)

L. Stieglitz, W. Leger, IHCh

Eine wichtige Ausweitung des Anwendungsbereiches der Gaschromatographie auf sehr schwer oder nicht flüchtige organische Substanzen wurde durch die Einführung der Pyrolyse-Gaschromatographie erreicht. Hier wird durch Wärmeeinwirkung ein Makromolekül in relativ niedermolekulare Verbindungen abgebaut, die dann durch übliche gaschromatographische Analyse aufgetrennt werden können. Die so entstehenden Gaschromatogramme, hier besser Pyrogramme, sind in ihrem Aussehen charakteristisch für die Ausgangssubstanz, die damit wie durch Fingerabdruck "finger print" identifiziert werden kann. Voraussetzung hierfür ist allerdings das Vorhandensein von Vergleichspyrogrammen, die unter identischen Bedingungen aufgenommen sind. Auf diese Weise werden z.B. Polymere identifiziert (1-3), ja sogar Bakterien und Krebszellen (4).

Durch Kombination der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie ist eine direkte Identifizierung der Pyrolyseprodukte und damit der einzelnen Bausteine des Makromoleküls möglich. Wir wollten nun diese Analysetechniken auf schwer flüchtige Wasserinhaltsstoffe anwenden, und

- 
- (1) W.B. Swann, J.P. Dux, Anal.Chem. 33, 654 (1961)
  - (2) K. Ethre, P.E. Varadi, Anal.Chem. 35, 69 (1963)
  - (3) W.G. Fischer, G-I-T-Fachz.Lab. 11, Heft 6, 8, 11 (1967)
  - (4) J. Wolfe, J. Levy, J.O. Walker, Industrial Research,  
Jan. 1971

die Möglichkeit der Identifizierung von Ligninsulfonsäure, ihrer Salze und von Huminsäure untersuchen.

### Experimentelles

Substanzen: Für die Messungen wurden handelsübliche Präparate (Fa. Roth, Karlsruhe) von Ligninsulfonsäure, deren Natrium- und Calciumsalz und Huminsäure in technischer Reinheit verwendet. Daneben stand Huminsäure zur Verfügung, die aus Moorwasser durch Extraktion und Ionenaustausch gewonnen und gereinigt war [5].

Versuchsordnung: Die wesentlichen Bausteine der Apparatur sind Pyrolysator, Gaschromatograph und Massenspektrometer

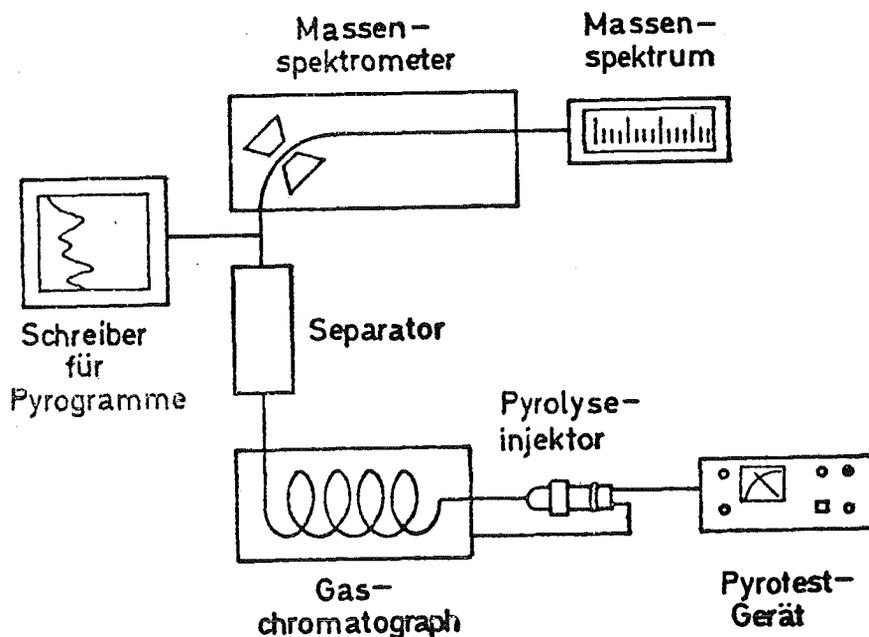


Abb. 1

Als Pyrolysator wurde das "Pyrotest"-Gerät von Fischer-Labortechnik verwendet. Die Substanz wurde in die Platin-

[5] S.H. Eberle, K.H. Schweer, Vortrag Jahrestagung 28.-30.5.197  
Fachgruppe Wasserchemie, Bad Zwischenahn.

spirale des Pyrolyseinjektors eingebracht und der Injektor mit dem Gaschromatographen verbunden. Die Probe konnte nun reproduzierbar für eine bestimmte Zeit auf eine vorgewählte Temperatur schnell aufgeheizt und damit pyrolysiert werden. Die Pyrolyseprodukte wurden durch einen Heliumstrom in die Trennsäule des Gaschromatographen gespült. In einer Reihe von Vorversuchen wurde eine Pyrolysezeit von 30 sec. bei 1000°C als optimal gefunden.

Als Gaschromatograph wurde ein Doppelsäulen-Gerät Aerograph Modell 1740 der Fa. Varian verwendet. Die Trennsäulen waren 2 m Glassäulen (1/4" Außendurchmesser, 3 mm innerer Durchmesser), gepackt mit 3 % OV-1 auf Chromosorb oder für leicht flüchtige Produkte mit 4 % Squalan auf Chromosorb W. Als Trägergas wurde Helium (40 ml/min) verwendet.

Temperatur der OV-1 Säule: 50°C (10 min), dann programmiert mit 4°/min auf 160° bzw. 250°C.

Temperatur der Squalan-Säule: 30°C (10 min), programmiert mit 4°/min auf 80°C.

Die Trennsäulen konnten wahlweise mit einem Flammenionisationsdetektor oder über einen Heliumseparator mit einem Massenspektrometer CH-5 (Varian) verbunden werden. Die Massenspektren wurden mit einem Galvanometerschreiber (Fa. Siemens) registriert. Die Pyrogramme wurden entweder als Gaschromatogramme (FID) oder als Totalionenstrom-Chromatogramme aufgezeichnet.

#### Ergebnisse und Diskussion

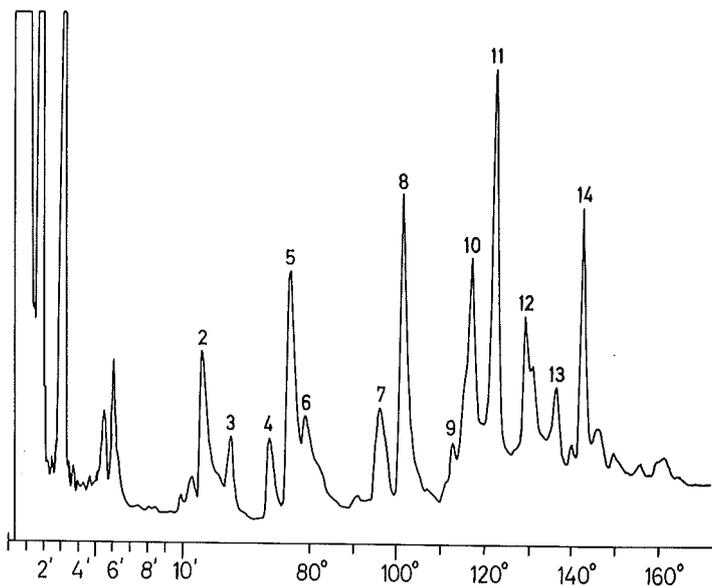
Die Pyrogramme der oben erwähnten Substanzen wurden aufgenommen und die intensivsten Peaks anhand ihrer Massenspektren identifiziert.

Ligninsulfonsäure und ihre Salze: Die Pyrogaschromatogramme (PGC) von Ligninsulfonsäure, ihrem Natriumsalz sowie ihrem Calciumsalz über OV-1 und Squalantrennsäulen sind auf den folgenden Seiten jeweils gegenübergestellt. Die Peaks der Pyrogramme wurden numeriert; in Tabelle 1 und 2 sind unter den entsprechenden Nummern die identifizierten Verbindungen angegeben. Ein Vergleich von PGC 1, 2 und 3 zeigt, daß die Pyrolyseprodukte von Ligninsulfonsäure sowie ihrer Salze eine charakteristische Zusammensetzung haben. Die Peaks in den ersten 8 Minuten sind sehr intensiv, über OV-1 Säulen nicht zu trennen und daher zunächst auch nicht zu identifizieren. (Diese Stoffe werden über die Squalansäule analysiert, Tabelle 2). Anhand der folgenden Peaks ist jedoch eine eindeutige Zurechnung möglich.

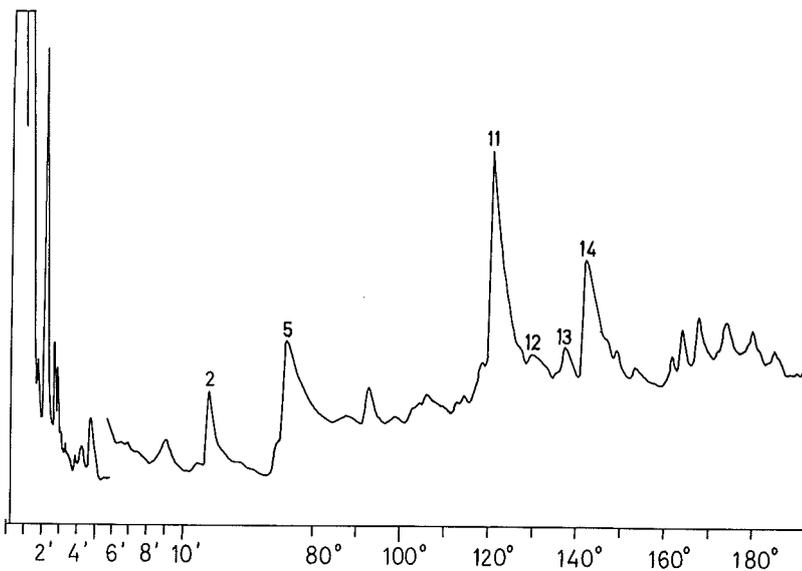
Die Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 1, Tabelle 1) erkennt man an der Kombination der Mengenverhältnisse von Phenol (2), Inden (3), O-Cresol (4), Guajakol (5) und von m-Methoxyacetophenon (11), Eugenol (12), (13), Isoeugenol (14), sowie an der Menge des entstehenden Veratrols (8). Der größte Peak ist m-Methoxyacetophenon (11).

Das Natriumsalz der Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 2, Tabelle 1) ist gekennzeichnet durch die Kombination von m-Methoxyacetophenon (11), Eugenol (12), (13), Isoeugenol (14) und am gleichzeitigen Entstehen sehr geringer Mengen von 2.4-Dimethylphenol (7), Veratrol (8), Inden (3) und O-Cresol (4). Der größte Peak ist wiederum m-Methoxyacetophenon (11).

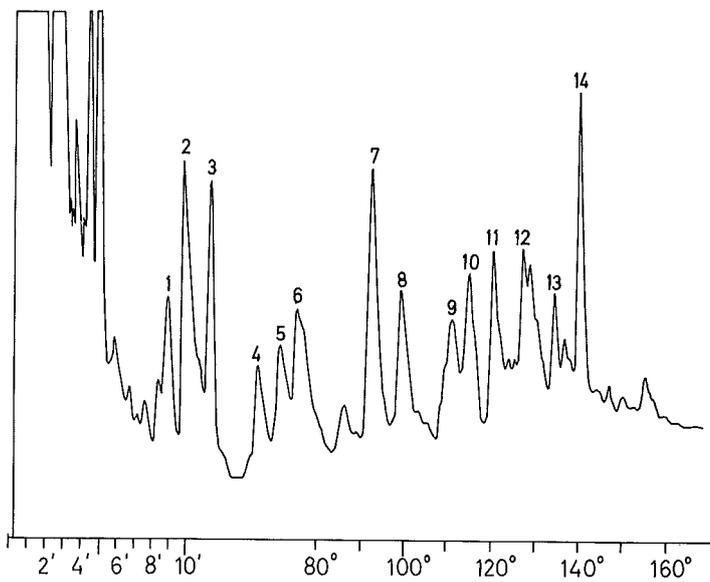
Für das Calciumsalz der Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 3, Tabelle 1) ist charakteristisch, daß mehr 2.4-Dimethylphenol (7) als Veratrol entsteht, während bei der Ligninsulfonsäure die Verhältnisse umgekehrt sind und beim Natriumsalz diese beiden Verbindungen nicht eindeutig nachweisbar auftreten. Ferner ist die relativ geringere Menge von m-Methoxyacetophenon (11) von Bedeutung. Der größte Peak ist Isoeugenol (14).



PGC Nr. 1  
Ligninsulfonsäure  
über OV-1

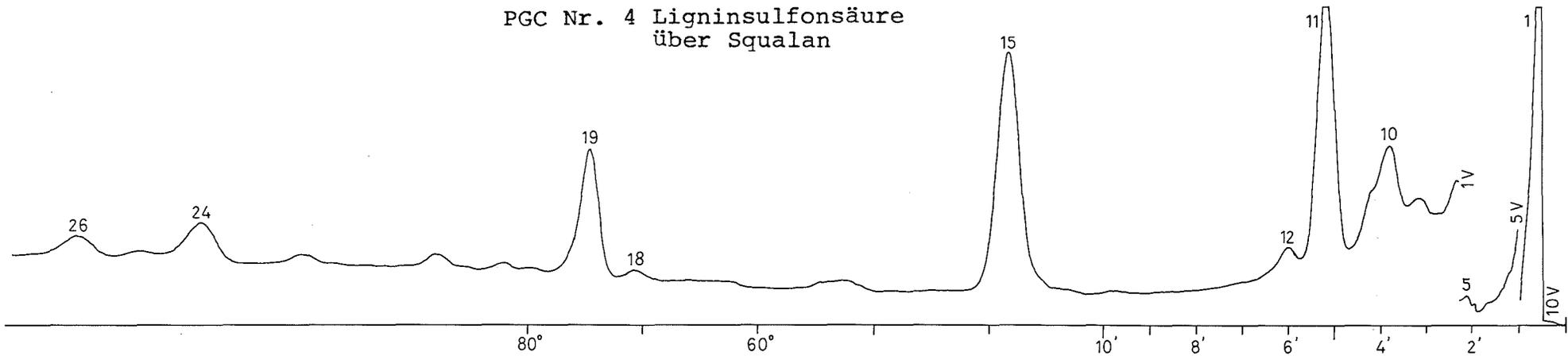


PGC Nr. 2  
Na-Salz der Lignin-  
sulfonsäure über OV-1

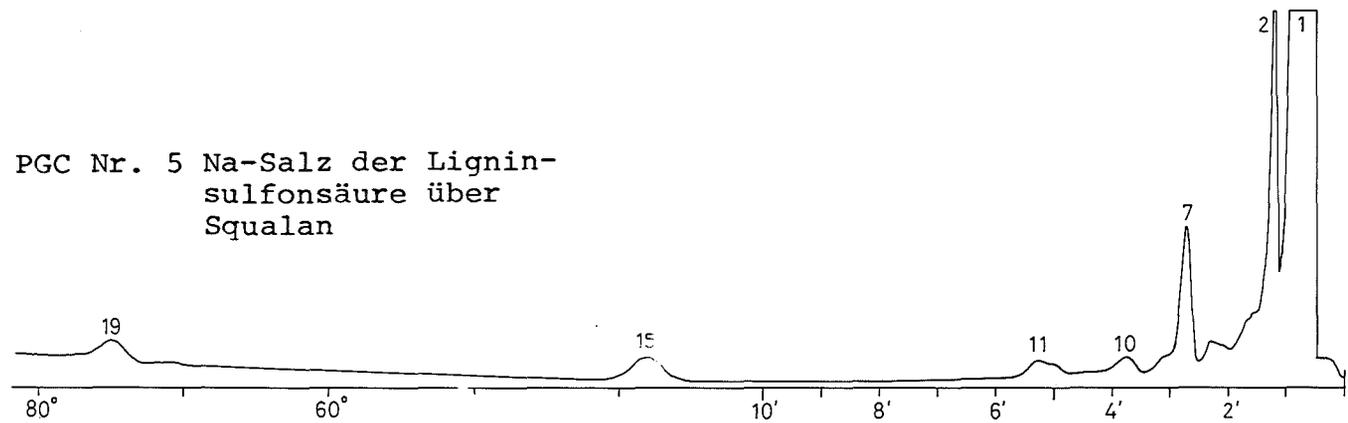


PGC Nr. 3  
Ca-Salz der Lignin-  
sulfonsäure über OV-1

PGC Nr. 4 Ligninsulfonsäure  
über Squalan



PGC Nr. 5 Na-Salz der Lignin-  
sulfonsäure über  
Squalan



PGC Nr. 6 Ca-Salz der Lignin-  
sulfonsäure über  
Squalan

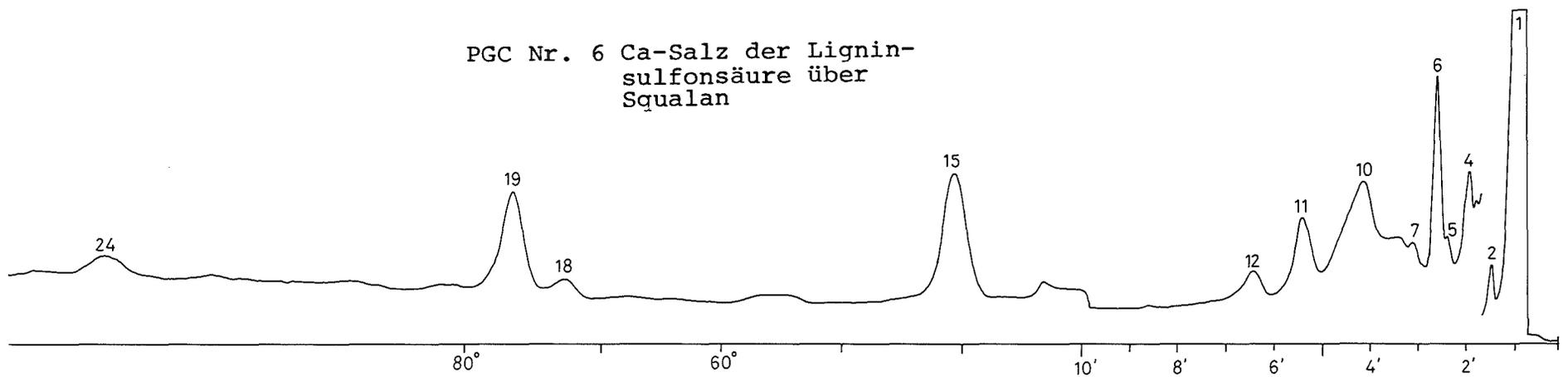
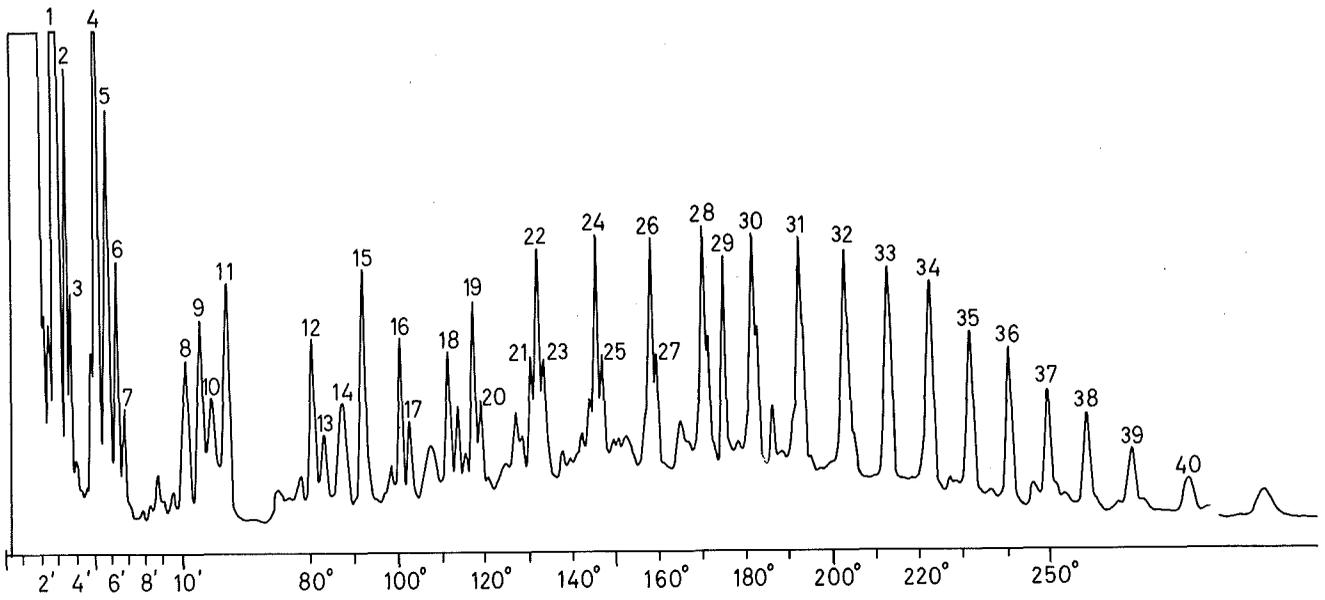


Tabelle 1: Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 1), Na-Salz der Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 2), Ca-Salz der Ligninsulfonsäure (PGC-Nr. 3) über OV-1

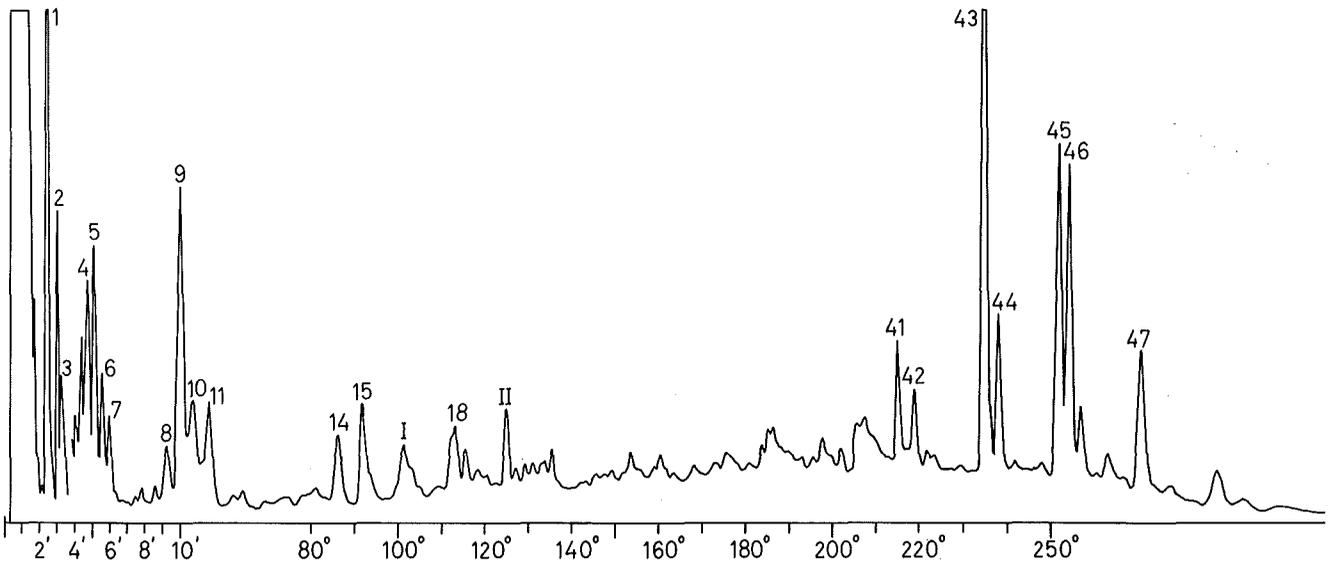
Peak Nr.	Verbindung
1	5-Methyl-2-furfural
2	Phenol
3	Iren
4	o-Kresol
5	Guajakol
6	p-Kresol
7	2,4-Dimethylphenol
8	Veratrol
11	m-Methoxyacetophenon
12	Eugenol
14	Isoeugenol

Tabelle 2: Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 4), Na-Salz der Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 5), Ca-Salz der Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 6) über Squalan

Peak Nr.	Verbindung
1	Kohlendioxid
	Schwefeldioxid, beim Na- u. Ca-Salz ist kaum SO <sub>2</sub> vorhanden
2	Dimethyldisulfid
4	Aceton
5	Furan
6	Acetol
7	Dimethylsulfid
10	Cyclopentadien
11	Schwefelkohlenstoff
12	Methylfuran
15	Benzol, Thiophen
18	Furfural
19	Toluol
24	Phenol
26	Styrol



PGC Nr. 7 Humussäure techn.  
über OV-1



PGC Nr. 8 Humussäure aus Moor-  
wasser über OV-1

Tabelle 3: Humussäure techn. (PGC Nr. 7) und Humussäure aus Moorwasser durch Aminextraktion isoliert (PGC Nr. 8) über OV-1

<u>Peak Nr.</u>	<u>Verbindung</u>
1	Toluol
2	1-Octen
3	Octan
4	Xylol
5	Styrol
6	1-Nonen
7	Nonan
8	Trimethylbenzol
9	1-Decen
10	Decan
11	Inden
12	1-Undecen
13	Undecan
14	3-Methylinden
15	Naphthalin
16	1-Dodecen
17	Dodecan
18	Methylnaphthalin
19	1-Tridecen
20	Tridecan
21	Dimethylnaphthalin
22	1-Tetradecen
23	Tetradecan
24	1-Pentadecen
25	Pentadecan
26	1-Hexadecen
27	Hexadecan
28	Heptadecen Heptadecan
29	Tert. Butylcyclohexan
30 - 40	homologe Reihe von 1-Octadecen bzw. Octadecan bis 1-Octacosen bzw. Octacosan
41 - 47	Bruchstücke tertiärer Amine aus dem Aufar- beitungsprozeß

Ähnlich charakteristisch sind die leichter flüchtigen Pyrolyseprodukte, die über die Squalansäule aufgetrennt werden (PGC 4, 5, 6, Tabelle 2). Auch sie können nach Art des "finger print" zur Identifizierung herangezogen werden.

Die Ligninsulfonsäure (PGC Nr. 4) bildet bei der Pyrolyse  $\text{SO}_2$  (1) und große Mengen  $\text{CS}_2$  (11), während kaum die Substanz (2), Aceton (4) und Acetol (6) gebildet werden.

Beim Natriumsalz (PGC Nr. 5) dagegen zeigt sich viel Dimethylsulfid (7) und Substanz (2), während kaum Aceton (4), Furan (5), Acetol (6) auftreten.

Das Calciumsalz (PGC Nr. 6) ist an der Entstehung von Aceton (4) und größeren Mengen Acetol (6) zu erkennen. Gemeinsam für das Natrium- und Calciumsalz ist, daß in dem Peak 1, der  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  zusammen enthält, weit weniger  $\text{SO}_2$  als bei Ligninsulfonsäure gebildet wird.

Huminsäure: Ähnlich wie bei der Ligninsulfonsäure und ihren Salzen wurden die Pyrolyseprodukte der Huminsäure auf OV-1 untersucht.

PGC Nr. 7 wurde aus einer technisch reinen Humussäure (Fa. Roth) erhalten. Die Hauptpyrolyseprodukte (vgl. Tabelle 3) sind vorwiegend aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, letztere als  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mit  $n = 8$  bis 28.

Beachtliche Unterschiede zeigt dagegen das Pyrogramm einer Huminsäure (PGC Nr. 8), die aus Moorwasser durch Aminextraktion isoliert worden war. Die Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe ist hier nicht zu finden. Die zwischen  $210^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  auftretenden Hauptpeaks 41 bis 47 sind auf Ver-

unreinigungen des Präparats durch Alkylamine (Extraktionsmittel) zurückzuführen. Im Gegensatz zu der Ligninsulfonsäure bzw. ihren Salzen konnten bei den Huminsäuren bei verschiedenen Präparaten keine identischen Pyrogramme erhalten werden. Hier scheinen Ursprungsort und Aufarbeitung einen größeren Einfluß auf die Zusammensetzung zu haben. Auch die leicht flüchtigen Pyrolyseprodukte, die über die Squalansäule getrennt werden, bestätigen diese Ergebnisse.

Ein Vergleich des Verhaltens bei der Pyrolyse von Huminsäurenpräparaten und der Ligninsulfonsäure sowie ihrer Salze zeigt, daß jede einzelne Substanz durch das Auftreten und durch die Intensitätsverhältnisse typischer Produkte gekennzeichnet ist. Ein Erkennen dieser Substanzklassen durch Pyrolyse-Gaschromatographie scheint damit möglich zu sein. Die Frage, wie weit dieses Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden kann, wird gegenwärtig untersucht.

## EXTRAKTIVE REGENERATION VON AKTIVKOHLE AUS INDUSTRIEABWASSER- REINIGUNGSANLAGEN

K. Scheffler, H. Kment, M. Wichmann, ADB

Bei der weitergehenden Reinigung von Abwässern und zur Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwässern nimmt heute die Adsorption an Aktivkohle einen hervorragenden Platz ein. Abwässer aus der chemischen Industrie, die oft mit einem hohen Anteil biologisch schwer abbaubarer oder persistenter Schadstoffe belastet sind, werden in zunehmendem Maße über Aktivkohle gefiltert. Die heute übliche thermische Regenerierung der Kohle ist technisch aufwendig und häufig überhaupt nicht oder nur begrenzt anwendbar. Hier verspricht die extraktive Regenerierung mit Lösungsmitteln direkt im Aktivkohlefilterbett größere Wirtschaftlichkeit und Anpassungsfähigkeit.

Ein Lösungsmittel dafür muß vor allem folgenden Forderungen genügen:

1. Niedriger Preis, d.h. unter ca. DM 6,--/kg
2. Hohe chemische und thermische Stabilität, um geringe Lösungsmittelverluste zu erreichen
3. Umweltfreundlichkeit, d.h. geringe Toxizität bzw. gute biologische Abbaubarkeit, da nicht auszuschließen ist, daß Reste ins Abwasser gelangen.
4. Mischbarkeit mit Wasser
5. Gute Adsorbierbarkeit an Aktivkohle als Basis für eine Desorption von adsorbierten Schmutzstoffen durch Verdrängung
6. Breites Spektrum der darin löslichen Verbindungen, sowohl organische als auch anorganische.

Die letzten drei Punkte werden von dipolaren Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment größer als etwa 3 Debye und mit entsprechend hohen Dielektrizitätskonstanten erfüllt. Eine Auswahl nach den genannten Gesichtspunkten führt zu den Lösungsmitteln der Tabelle 1.

Die dipolaren, aprotischen Lösungsmittel DMSO und DMF wurden bereits von Maier und Sontheimer vorgeschlagen. DMSO ist wegen des hohen Preises und der geringen Stabilität wenig geeignet; das von Maier etwas näher untersuchte DMF dürfte aufgrund des niedrigen Preises

TABELLE 1 Lösungsmittel zur extraktiven Regenerierung von Aktivkohle

Lösungsmittel	Preis (DM/kg)	$\mu$ (25°C) (Debye)	$\epsilon$ (25°C)	(20°C) (g/cm <sup>3</sup> )	Sdp. (760 Torr) (°C)	MAK (ppm)	LD <sub>50</sub> (Ratte) (mg/kg)	Bemerkungen
NMP N-Methylpyrrolidon-(2)	4,20	4,09	32,0	1,028	205	--	3600	sehr stabil
DMSO Dimethylsulfoxid	5,50	3,90	46,7	1,099	189	--	--	chemisch und thermisch wenig stabil (Explosions- gefahr)
DMF Dimethylformamid	2,40	3,86	36,7	0,949	153	20	--	begrenzt stabil; Spontanzersetzung mit Chlorkohlen- wasserstoffen
TÄA Triäthanolamin	1,20	3,57	29,4	1,122	335	--	--	chemisch und thermisch begrenzt stabil
P2 Pyrrolidon-(2)	5,60	3,55	?	1,107	245	--	7200	sehr stabil
Isopropanol	0,60	1,66	19,9	0,785	83	400	--	sehr stabil

trotz einiger nachteiliger Eigenschaften wie der hohen Toxizität für speziellere Regenerierungsprobleme interessant sein. Bei drei weiteren Lösungsmitteln handelt es sich um dipolare protophile Substanzen, von denen Triäthanolamin wegen des günstigen Preises und vor allem N-Methylpyrrolidon-(2), das allgemein die besten Eigenschaften zeigt, hervorzuheben sind. Zum Vergleich ist das außerhalb dieser Reihe stehende Isopropanol als eines der billigsten und bekanntermaßen gutes Lösungsmittel genannt.

Mit dem Ziel, die Auslegungskriterien für eine halbtechnische Regenerierungsanlage zu erarbeiten, wurde verschieden beladene Aktivkohle mit den genannten Lösungsmitteln in einer Laborapparatur behandelt; dabei wurde wie folgt vorgegangen:

1. Eine Einwaage von etwa 50 g bei 130°C getrockneter Aktivkohle wird zunächst im Stickstoffstrom bei 230°C gehalten bis das Gewicht konstant bleibt. Die Temperatur von 230°C wurde gewählt, nachdem in umfangreichen Vorversuchen festgestellt worden war, daß alle untersuchten Lösungsmittel im Anschluß an die Kohleextraktion bei eben dieser Temperatur wieder desorbiert werden können.
2. Zweiter Schritt ist die Lösungsmittlextraktion: Die Kohleprobe wird in einem kontinuierlichen Lösungsmittelstrom von Siedetemperatur extrahiert, dabei wird das abgehende Lösungsmittel in einer Vorlage aufgefangen. Durch Regelung der Heizleistungen können die Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Kontaktzeiten mit der Kohle in einem gewissen Bereich eingestellt werden; mit hinreichender Genauigkeit können Kontaktzeiten bis zu 30 Minuten (2 Bettvolumina pro Stunde) gewählt werden.
3. Nach der Extraktion wird das auf der Kohle festgehaltene Lösungsmittel im Stickstoffstrom bei 230°C ausgetrieben.
4. Das Lösungsmittel wird in einer Rektifiziersäule zurückgewonnen.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einiger Regenerationsversuche mit Kohle, die zur Reinigung von Industrieabwässern bzw. Trinkwasserreinigung eingesetzt war.

TABELLE 2 Vergleich extraktiver Regenerationen

<u>Beschreibung der Aktivkohle</u>		<u>desorbierbare Beladung<sup>2)</sup> (mg/gC)</u>				
Einsatzgebiet	Kohlesorte	geschätzte Beladung <sup>1)</sup> (mg/g C)	durch Inertgas bei 230°C	durch Extraktion <sup>3)</sup> Isopropanol bei 83°C	DMF bei 83°C	mit NMP bei 205°C
I Mischabwasser Bayer-Leverkusen	Filtrisorb 300	230	37,4	87,5	193	199
II Mischabwasser Troisdorf	Hydraffin LS supra	120	29,7	58,0	81,2	108
III Abwasser Zellstoffproduktion	Hydraffin LS supra	82	15,8	25,5	38,2	38,7
IV Abwasser Schweizer. Sprengstoff- fabriken Dottikon	Pittsburgh	500	135	416	232	244
V Trinkwasser Düsseldorf	Hydraffin BD	30	24,9	30,4	49,3	29,6

1) Die Beladungen wurden aus den mittleren Zu- und Ablaufkonzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff abgeschätzt.

2) desorbierte Beladung = Gewichtsverlust der Kohle durch Regenerierung/Kohlegewicht nach Regenerierung. Das Kohlegewicht vor Regenerierung entspricht dem Gewicht nach Trocknung bei 130°C.

3) Vor und nach der Lösungsmittelextraktion (NMP = N-Methylpyrrolidon-(2), DMF = N,N-Dimethylformamid) wurde die Kohle bei 230°C im Inertgasstrom "getrocknet".

Man erkennt, daß bei Mischabwässern DMF und NMP die besten Ergebnisse zeigen. Im Falle einer Abwasserkohle, die im wesentlichen einfache Nitroaromaten, vor allem Nitrophenole enthält, erweist sich das sonst wenig geeignete Isopropanol als überlegen. Bei einer Trinkwasserkohle werden bereits durch das Inertgas etwa 80 % der geschätzten Beladung entfernt. Schon aus diesen Ergebnissen wird man erkennen, daß grundsätzlich für jede Abwasserkohle zunächst Regenerationstests durchzuführen sind, ehe man sich für eine spezielle Behandlungsform entscheidet.

Die Desorptionskinetik ist im untersuchten Betriebsbereich ( $> 2$  Bettvolumina pro Stunde) bei allen Lösungsmitteln unabhängig vom Durchsatz. Das bedeutet, daß sie durch die Diffusionsvorgänge im Einzelkorn bestimmt wird. Demnach sollte die Desorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunehmen, d.h. mit steigendem Siedepunkt des Extraktionsmittels.

Abbildung 1 zeigt den Effekt des Siedepunktes auf den zeitlichen Verlauf der Desorption. Bei NMP wird der Endzustand schon nach einer Stunde erreicht, bei DMF erst nach 5 Stunden. Der Siedepunktunterschied von rund  $50^{\circ}\text{C}$  wirkt sich also recht erheblich auf die Kinetik aus. Die Extraktausbeute wird dagegen nur wenig beeinflusst.

Was für die Desorptionskinetik in der flüssigen Phase gilt, kann sinngemäß auf die anschließende Lösungsmitteldesorption im Inertgasstrom übertragen werden. Je nach Lösungsmittel und Eintrittstemperatur des Inertgases wird bereits bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten entsprechend Durchsätzen von 10 bis 50 Bettvolumina pro Stunde das Gleichgewicht zwischen Energie- und Stoffaustauschgeschwindigkeit einerseits und der Lösungsmitteldiffusionsgeschwindigkeit aus dem Kohlekorn heraus andererseits erreicht. Daher kann man mit Vorteil auch Sekundärwärmequellen verwenden und das Inertgas im Kreislauf führen.

Dabei wird naturgemäß nicht alles Extraktionsmittel von der Kohle entfernt, sondern nur bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes Gasphase/Feste Phase. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Rückhaltung vom DMF auf Aktivkohle. Aus einer derartigen Darstellung kann man ablesen, zu welchen Restbeladungen man als Funktion der Gas-eintrittstemperatur kommt, wenn das Lösungsmittel immer wieder durch Kühlung der abgehenden Gase - im Beispiel auf  $30^{\circ}\text{C}$  - auskondensiert wird.

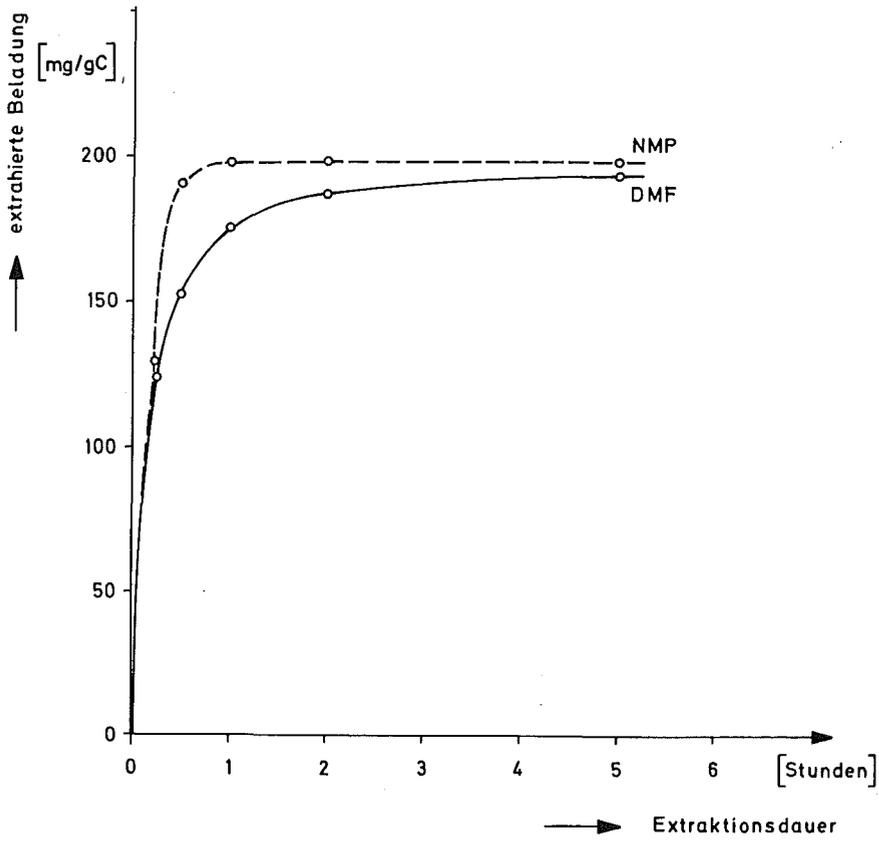


ABBILDUNG 1

Extraktion beladener  
Aktivkohle mit Lösungs-  
mitteln

Beladung: Mischabwasser Bayer  
Kohle : Filtrasorb 300

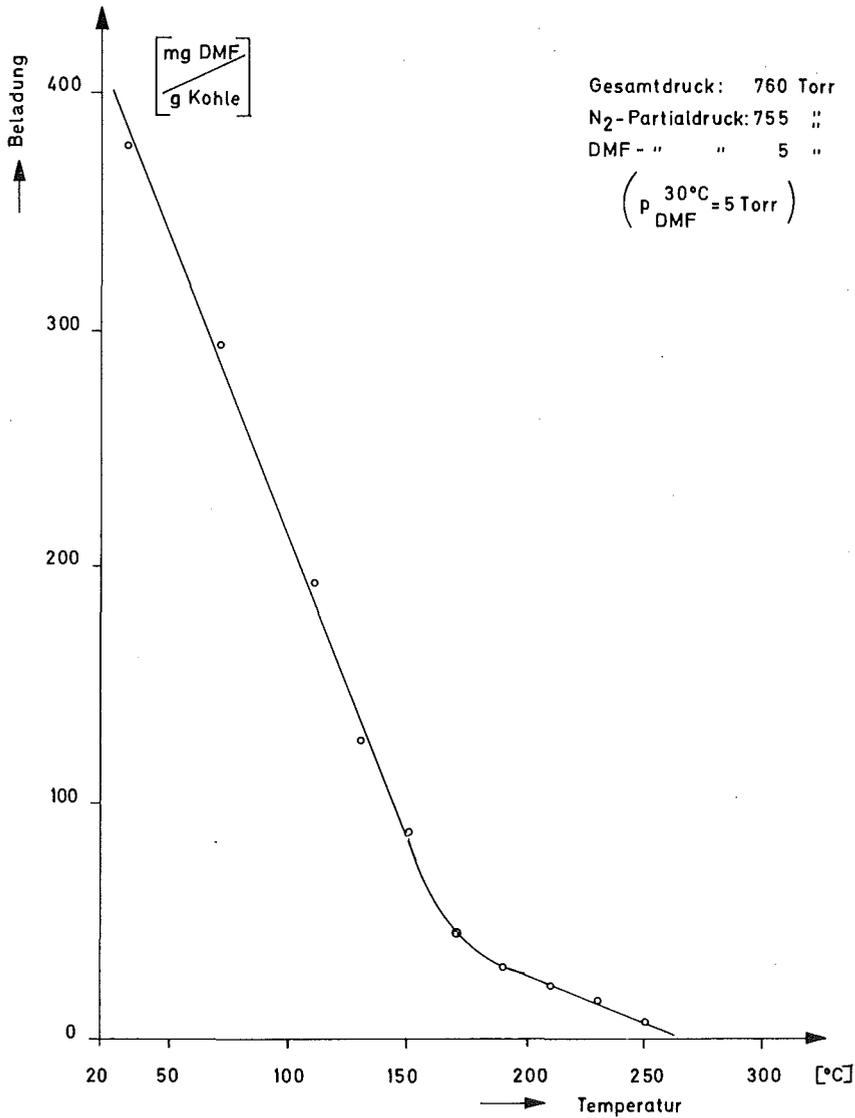


ABBILDUNG 2

Rückhaltung von DMF  
aus der Gasphase an  
Aktivkohle

Da nach unserem Laborverfahren die leicht desorbierbaren, das heißt in der Regel auch leichtflüchtigen Bestandteile des Adsorbats vor der Solventextraktion entfernt wurden, bereitete die Lösungsmittelrückgewinnung durch Rektifikation keine besonderen Schwierigkeiten. Die Tabelle 3 weist u.a. die Lösungsmittelverluste einiger Versuchsreihen aus:

TABELLE 3 Lösungsmittelrückgewinnung

Einsatzgebiet/Kohlesorte	Lösungsmittelverluste (mg/gC)		
	Isopropanol	DMF	NMP
I Mischabwasser/Filtrisorb 300 Bayer-Leverkusen	3	16	3
II Mischabwasser/Hydraffin LS supra Troisdorf	3	6	3
III Abwasser/Hydraffin LS supra Zellstoffproduktion	3	4	3
IV Abwasser/Pittsburgh Schweizer. Sprengstofffabriken	3	96	5
V Trinkwasser/Hydraffin BD Düsseldorf	4	10	4

Isopropanol und NMP konnten in allen Fällen befriedigen. Bei Dimethylformamid tritt teilweise ein erheblicher Schwund auf, der durch chemische bzw. thermische Zersetzung in leichtflüchtige Komponenten, wie Kohlenmonoxid und Dimethylamin, zu erklären ist.

Auf der Grundlage der Laboruntersuchungen wurde eine Technikumsanlage ausgelegt, in der es möglich sein wird, beladene Aktivkohle in Chargen von 12 l extraktiv zu regenerieren und parallel dazu, die eingesetzten Lösungsmittel durch Rektifikation zurückzugewinnen. Das Schema des Extraktionsteils ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Anlage soll bis Ende 1973 fertiggestellt sein. Hier können beispielsweise das Zeit-

standverhalten von Aktivkohle bei mehrmaliger Beladung - eine entsprechende Anlage ist bereits im Betrieb - und extraktiver Regenerierung, sowie die Lösungsmittelrückgewinnung durch Rektifikation unter praxisnahen Bedingungen getestet werden.

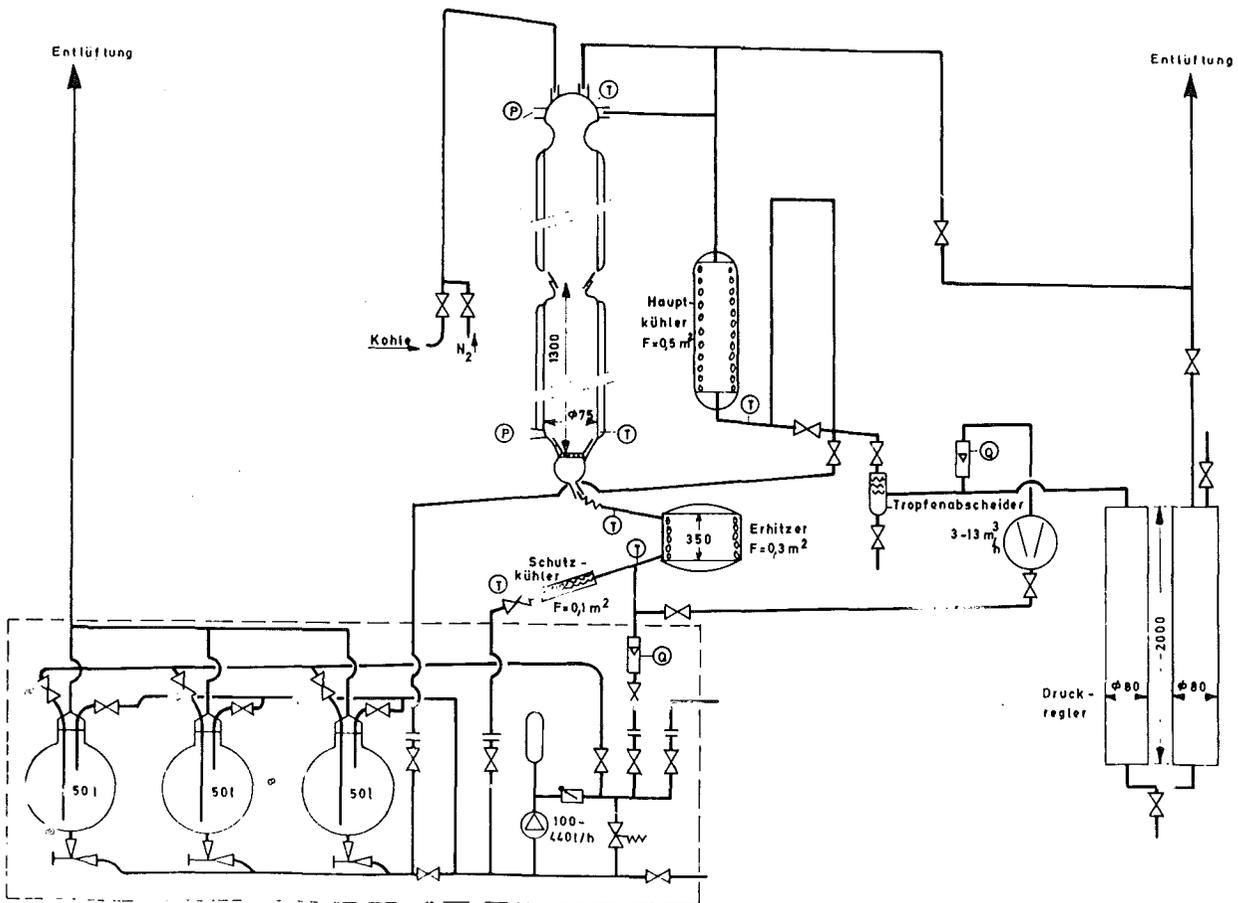


ABBILDUNG 3 Schaltschema der Kohleextraktionsanlage

# DIE STRAHLENCHEMISCHE OXIDATION VON BIOLOGISCH RESISTENTEN CHLORPHENOLEN IN INDUSTRIEABWASSER

E. Gilbert und H. Güsten, IRCh

## 1. Einleitung

Durch den steigenden Einsatz von Kernkraftwerken in naher Zukunft wird sich der Anfall radioaktiver Abfallstoffe aus den Wiederaufbereitungsprozessen der abgebrannten Kernbrennstoffe stark erhöhen. Der durch Ver-  
glasungsverfahren in keramische Blöcke aufgearbeitete radioaktive Abfall (1) mit dem langlebigen <sup>137</sup>Caesium stellt eine billige Strahlenquelle dar, deren Verwendung in der Abwassertechnologie zur strahlenchemischen Oxidation von organischen Schadstoffen eine aussichtsreiche physikalisch-chemische Vorbehandlung ermöglicht. Im Hinblick auf eine Verwertung dieser Strahlenquellen haben wir in einer vorangegangenen Arbeit (2) über den strahlenchemischen Abbau biologisch resistenter organischer Chlorphenole zu Oxalsäure in wässriger Lösung berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden die gewonnenen Erfahrungen auf ein Industrieabwasser mit chlorierten Phenolen angewendet.

## 2. Experimentelles

Die strahlenchemische Oxidation wurde durch Bestrahlung von luftbe-  
gasten wässrigen Lösungen einer Co-60- $\gamma$ -Quelle (Gammacell 220, Atomic Energy of Canada Ltd.) erreicht. Die Dosisleistung betrug  $1,84 \cdot 10^5$  r/h (Fricke-Dosimeter).

Der Verlauf des unter oxidativen Bedingungen erfolgten strahlenchemischen Abbaus der chlorierten Phenole wurde mit Hilfe folgender Analysenverfahren verfolgt:

- a) Gaschromatographie: Abnahme der Chlorphenole
- b) Kolorimetrie: Nachweis der phenolischen Funktionen
- c) Ionenspezifische Elektrode: Chlorid Nachweis
- d) Gravimetrie: Oxalsäure

Nähere Einzelheiten wurden früher beschrieben (2).

### Ergebnisse

Die  $\gamma$ -Bestrahlung einer Mischung von fünf chlorierten Phenolen (4-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol und Pentachlorphenol) in wässriger Lösung unter oxidativen Bedingungen führt zu einer vollständigen Dechlorierung, wobei das organisch gebundene Chlor in Chlorid überführt wird (Abb. 1).

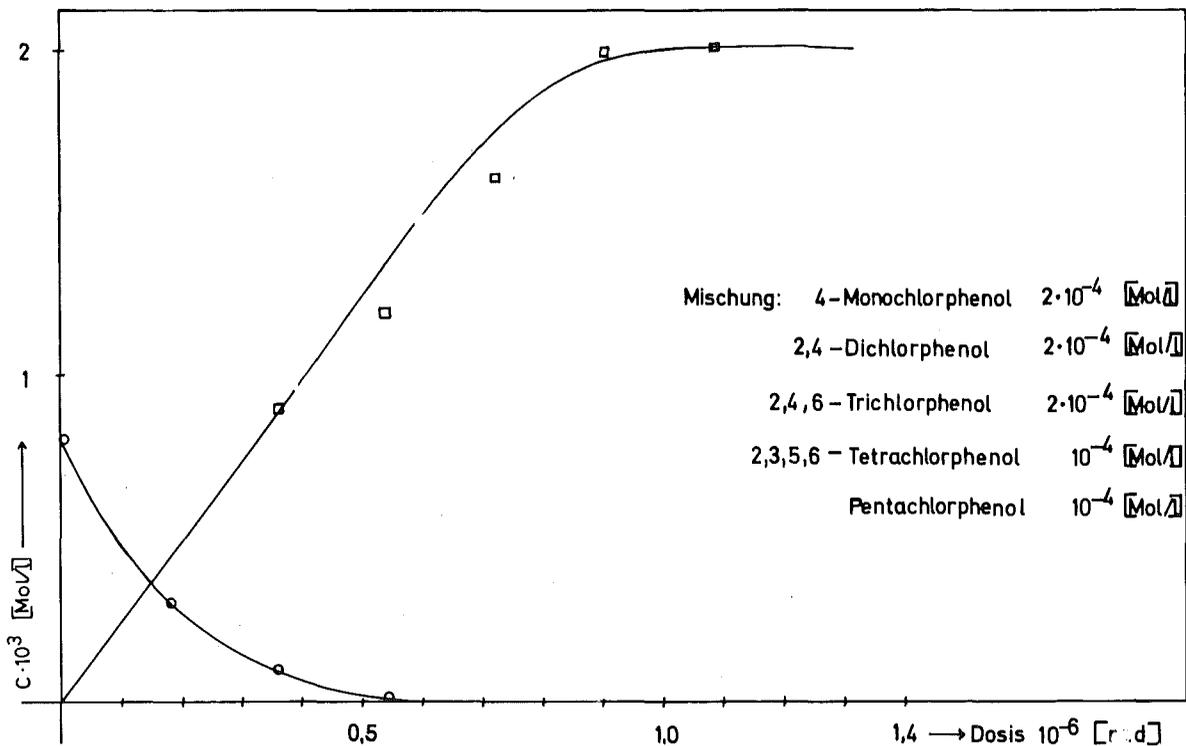


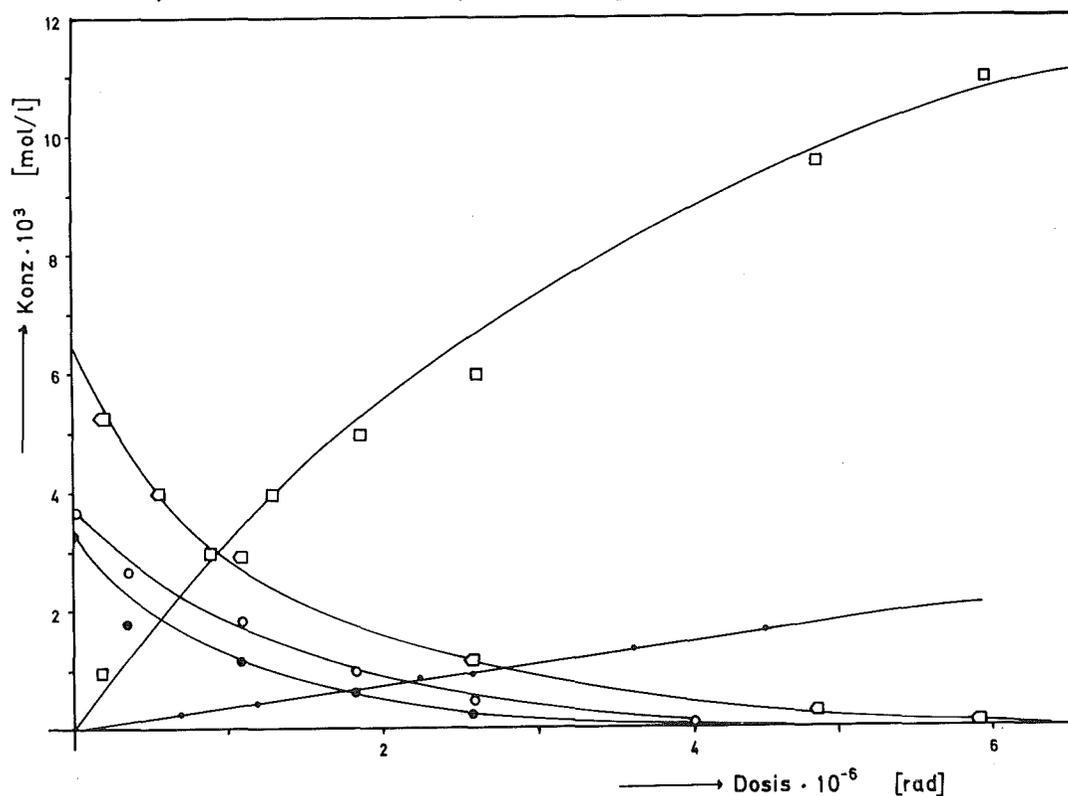
ABBILDUNG 1  $\gamma$ -Radiolyse einer Mischung von fünf chlorierten Phenolen in Wasser bei Begasung mit Luft  
□ = Chloridbildung, ○ = Gesamtphenolabnahme

Nach einer absorbierten Dosis von  $1,3 \cdot 10^6$  rad ist vollständige Dechlorierung erreicht. Mit der steigenden Dosis nehmen auch die phenolischen Funktionen ab. Während der TOC-Wert (Total Organic Carbon) und der CSB-Wert (Chemischer Sauerstoffbedarf) nach der Bestrahlung um 35 bzw. 75 % abnehmen, steigt der BSB<sub>5</sub>-Wert (Biologischer Sauerstoffbedarf) um 100 % an (Tab. 1).

**TABELLE 1** Wasserchemische Analysendaten vor und nach der oxidativen  $\gamma$ -Bestrahlung einer Mischung chlorierter Phenole  
( $c = 0,8 \cdot 10^{-3}$  Mol/l)

	TOC (mg/Cl)	CSB (mg O <sub>2</sub> /l)	BSB <sub>5</sub>
Ausgangslösung	58	200	17
absorbierte Dosis: $1,3 \cdot 10^6$ rad	38	50	36

2,4-Dichlorphenol und 4-Chlor-o-kresol, die 90 % der gelösten organischen Substanz in einem Industrieabwasser ausmachen, wurden ebenfalls unter oxidativen Bedingungen strahlenchemisch abgebaut (Abb. 2). Die Konzentration nach der Verdünnung mit Wasser 1:7 betrug  $3,7 \cdot 10^{-3}$  Mol/l für 4-Chlor-o-kresol und  $3,3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l für 2,4-Dichlorphenol.



**ABBILDUNG 2** Strahlenchemischer Abbau eines Industrieabwassers bei Begasung mit Luft  
 □ = Chloridbildung, ◻ = Gesamtphenolabnahme,  
 ○ = 4-Chlor-o-kresol-Abnahme, ● = 2,4-Dichlorphenol-Abnahme  
 ◦ = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung

Nach einer absorbierten Dosis von  $6 \cdot 10^6$  rad ist vollständige Dechlorierung erreicht und die phenolischen Funktionen sind nicht mehr nachweisbar.

Der pH-Wert der Lösung fällt von 7 auf 2. In Tabelle 2 sind die G-Werte<sup>\*)</sup> für die Abnahme der Chlorphenole sowie die Bildung des Chlorids und des  $H_2O_2$  aufgeführt.

TABELLE 2 G-Werte der Produktabnahme und -bildung bei der  $\gamma$ -Radiolyse eines Industrieabwassers unter oxidativen Bedingungen

Produkt	G-Wert
4-Chlor-o-kresol	2,3 (2,4) <sup>x</sup>
2,4-Dichlorphenol	3,3 (3,2) <sup>x</sup>
Chlorid	3,9 (3,8) <sup>x</sup>
$H_2O_2$	0,85 (1,7) <sup>x</sup>

<sup>x</sup>G-Werte für die  $\gamma$ -Bestrahlung von reinen Modellsubstanzen, 4-Chlor- und 2,4-Dichlorphenol in wässriger Lösung (2).

Während der TOC-Wert sich im Verlauf der  $\gamma$ -Bestrahlung nicht ändert, sinkt der CSB-Wert von 1600 auf 700 mg  $O_2$ /l. Eine Zusammenstellung der wasserchemischen Analysendaten ist in Tabelle 3 aufgeführt.

TABELLE 3 Wasserchemische Analysendaten vor und nach der oxidativen  $\gamma$ -Bestrahlung eines Industrieabwassers mit chlorierten Phenolen

	TOC (mg C/l)	CSB (mg $O_2$ /l)	BSB <sub>5</sub>
Ausgangslösung	530	1600	355
absorbierte Dosis: $4,5 \cdot 10^6$ rad	530	700	249

<sup>\*)</sup> Der G-Wert gibt die pro 100 eV absorbiertener Strahlungsenergie gebildeten oder abgebauten Moleküle an.

## Diskussion

In einer früheren Arbeit (2) wurde an Modellsubstanzen, den großtechnisch produzierten chlorierten Phenolen, wie 4-Chlorphenol, 2,4-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor-, 2,3,5,6-Tetrachlor- und Pentachlorphenol gezeigt, daß sie in wässriger Lösung in Konzentrationen von  $10^{-3}$  Mol/l durch  $\gamma$ -Bestrahlung unter oxidativen Bedingungen vollständig dechloriert werden können. Dabei werden die chlorierten Phenole mit steigender Anzahl an Chloratomen zunehmend schneller strahlenchemisch abgebaut. Die gleichen Ergebnisse werden in der Mischung erzielt (s. Abb. 1). Während die TOC- und CSB-Werte nach der  $\gamma$ -Radiolyse stark abnahmen, steigen die BSB<sub>5</sub>-Werte um 100 % an (Tab. 1). Daraus ist zu schließen, daß die ursprünglich schwer abbaubaren chlorierten Phenole nach der strahlenchemischen Oxidation durch Belebtschlamm Bakterien leichter abgebaut werden. Derselbe Effekt wird an einem echten Industrieabwasser mit den Hauptbestandteilen 2,4-Dichlorphenol und 4-Chlor-o-kresol (Abb. 2 und Tab. 3) erzielt. Dort reduziert sich das CSB/BSB-Verhältnis von 4 vor der  $\gamma$ -Radiolyse auf 2,8 nach der strahlenchemischen Oxidation mit einer absorbierten Dosis von  $4,5 \cdot 10^6$  rad (s. Tab. 3). Das bedeutet, daß die schwer abbaubaren Substanzen im Abwasser nach der  $\gamma$ -Radiolyse in Verbindungen übergegangen sind, die mehr Sauerstoff enthalten und besser biologisch abbaubar sind. Wie bei den Bestrahlungsversuchen an verschiedenen chlorierten Phenolen als Modellsubstanzen (2) wurde als Endprodukt der strahlenchemischen Oxidation Oxalsäure nachgewiesen.

Der G-Wert für die strahlenchemische Chloridbildung (s. Tab. 2) hat mit 3,9 denselben Wert wie er in der wässrigen Lösung des 2,4-Dichlorphenols als Modellsubstanz gemessen wurde (2). Auch die G-Werte für die Abnahme des 4-Chlor-o-kresols und 2,4-Dichlorphenols sind gegenüber den Modellsubstanzen unverändert (s. Tab. 2). Dies zeigt, daß auch im industriellen Abwasser dieselben strahlenchemischen Primärprozesse mit gleicher Effektivität ablaufen. Dies ist nicht selbstverständlich, da im Industrieabwasser noch ca. 10 % unbekannte organische Verbindungen enthalten sind, die als Radikalfänger (Scavengers) der bei der Wasserradiolyse erzeugten Primärradikale fungieren können. Denn im Gegensatz zu photochemischen Primärprozessen wird die Energie der ionisierenden Strahlung nicht selektiv vom Substrat absorbiert. Bei der Einwirkung ionisierender Strahlung auf wässrige Lösungen wird primär das Wasser zersetzt. Erst bei den einsetzenden Folgereaktionen der bei der Wasserradiolyse erzeugten Primärradikale mit der gelösten Substanz erfolgt der strahlenchemische Abbau

bzw. die Oxidation (3). Daß noch andere oxidierbare Verbindungen im Industrieabwasser enthalten sein müssen, zeigt der G-Wert der  $H_2O_2$ -Bildung. Mit 0,85 liegt er in gleicher Größe wie bei der reinen Wasserradiolyse und um 100 % niedriger als bei der Radiolyse der als Modellsubstanzen eingesetzten Chlorphenole in wässriger Lösung (2) (s. Tab. 2).

Diese Versuche zeigen, daß Abwässer mit biologisch resistenter Fracht durch strahlenchemische Oxidation der biologischen Vollklärung zugänglich gemacht werden können. Diese physikalisch-chemische Vorbehandlungsmethode in der Abwassertechnologie wird durch Einsatz billiger Strahlenquellen aus dem radioaktiven Abfall eines Tages durchaus im Bereich ökonomischer Realisierung liegen.

### Literatur

- (1) H. Krause  
Die Verfestigung hochaktiver Abfälle  
Chemie Ing. Techn. 45, 658 (1973)
- (2) E. Gilbert, H. Güsten  
Der Strahlenchemische Abbau biologisch resistenter organischer  
Schadstoffe in wässriger Lösung  
Vom Wasser 41, 359 (1973)
- (3) H. Güsten  
Die chemische Wirkung ionisierender Strahlung  
Chem.-Ztg. 96, 279 (1972)

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ADSORPTION VON LIGNINSULFONSÄURE AN ALUMINIUMOXID

D. Donnert, S.H. Eberle, IRCh

## 1. Einleitung

Unpolare organische Verbindungen können mittels Aktivkohle gut adsorptiv aus Wasser entfernt werden. Das ist die Grundlage der Aufbereitung organisch belasteten Wassers für Trinkzwecke und eine viel diskutierte Möglichkeit zur weitergehenden Abwasserreinigung. Mit zunehmendem polaren Charakter der Verbindungen nimmt ihre Adsorbierbarkeit an Aktivkohle ab und in gleichem Maße deren Effektivität bei der Wasserreinigung. Das gilt besonders für die Abwässer der Sulfitzellstofffabrikation, die in den Ligninabbauprodukten und Hemizellulosen stark polare Verbindungen enthält. Bisher war speziell für die Ligninabbauprodukte auch kein anderes, technisch einsetzbares und genügend effektives Eliminationsverfahren bekannt. Gewässer, in die Zellstoffabriken ihre Abwässer einleiten, sind daher heute stark mit diesen Stoffen belastet (1).

In letzter Zeit wurde nun gefunden, daß sich Aluminiumoxid für die Reinigung dieser Abwässer einsetzen läßt (2). Vor allem die  $\text{KMnO}_4$ -aktiven Ligninabbauprodukte werden adsorptiv entfernt. Damit ist erstmals ein wirtschaftlich vertretbarer Weg zur Lösung der Umweltprobleme der Sulfitzellstofffabrikabwässer in Aussicht.

Nähere Informationen über den Wirkungsmechanismus des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und das Verhalten der verschiedenen Ligninderivate wurden bisher nicht veröffentlicht. Ziel unserer Untersuchungen war es, einen Überblick über die Adsorption der Ligninsulfonsäure ("LS"), dem mengenmäßig wichtigsten Abfallprodukt der Sulfitzellstofffabrikation, an verschiedenen Typen von Aluminiumoxid zu erhalten.

## 2. Experimentelles

Es wurden vier Aluminiumoxidtypen von Merck, nämlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "sauer",  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "neutral",  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "basisch" (alle ca. 90 Å Porendurchmesser) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Merck Typ E "basisch" ( $\sim$  60 Å Porendurchmesser) sowie ein technisches

Aluminiumoxid, wie es bei den Versuchen zur Reinigung von Sulfitablauge Verwendung findet, eingesetzt. Die Oxide wurden, um den Einfluß einer thermischen Vorbehandlung festzustellen, 12 Stunden in einem Muffelofen an Luft bei verschiedenen Temperaturen geglüht.

Zur Durchführung der Adsorptionsexperimente wurde käufliche, reine Ligninsulfonsäure (49,4 % C; 5,3 % H; 2,6 % N; 7,3 % S; Äquivalentgewicht 376) in bidestilliertem Wasser zu Konzentrationen zwischen 50 und 2000 mg im Liter gelöst, jeweils 100 ccm der Lösung mit 2 g  $Al_2O_3$  versetzt, 48 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend über ein Membranfilter filtriert.

Die Bestimmung der Ligninsulfonsäurekonzentration erfolgte anfangs durch Messen der UV-Extinktion bei 280 nm. Die Eichkurve ist linear und gehorcht der Gleichung  $E = a + bC$ . Für 1 cm-Küvetten und Angabe der Konzentration C in mg/l wurden folgende Konstanten ermittelt:

$$a = -(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$$
$$b = (9,86 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ (1/mg)}$$

Da sich aber insbesondere bei niedrigen Konzentrationen die direkte spektrophotometrische Messung oft als sehr fehlerhaft erwies - die Lösungen trübten sich meist - wurde die Ligninsulfonsäure bei dem größeren Teil der Versuche nach der Folin-Denis-Methode bestimmt. Dazu werden 10 cm<sup>3</sup> der zu messenden Lösung mit 1 cm<sup>3</sup> Reagenz versetzt und nach 5 Minuten 5 cm<sup>3</sup> 10 %ige Sodalösung zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten wird die Extinktion des Farbkomplexes bei 720 nm bestimmt (3). Auch für diese Bestimmungsmethode ist die Eichkurve eine Gerade. Die ermittelten Konstanten sind:

$$a = 0,0413 \pm 0,033$$
$$b = 0,00799 \pm 0,000036 \text{ (1/mg)}$$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### - Adsorptionsisothermen

Die erste Versuchsgruppe hatte zum Ziel, festzustellen, welche der bekannten Adsorptionsgleichungen die Adsorption der Ligninsulfonsäure an  $Al_2O_3$  am besten beschreibt. Außerdem sollte das Adsorptionsvermögen verschiedener Aluminiumoxidqualitäten miteinander verglichen werden, mit dem

Ziel einer Charakterisierung des wirkenden Adsorptionsmechanismus. Dafür wurden die bei 500°C geglühten Oxidpräparate verwendet.

Die Ergebnisse der Isothermenmessungen dieser und aller anderen Versuchsgruppen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Beim Auftragen der Gleichgewichtskonzentrationen im Oxid und im Wasser im doppeltlogarithmischen Koordinatensystem entstehen, wie Abbildung 1 zeigt, im Bereich niedriger Restkonzentrationen Gerade. Das bedeutet, daß die Adsorption in diesem Bereich durch die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann. Diese lautet

$$Y = k^* \cdot X^n$$

und nimmt beim Logarithmieren und Umstellen die Form einer Geradengleichung an:

$$\log Y = \lg k^* + n \cdot \log X$$

Es bedeuten:

Y = Gleichgewichtskonzentration am  $Al_2O_3$  (mg LS/kg  $Al_2O_3$ )

X = Gleichgewichtskonzentration im Wasser (mg LS/kg  $H_2O$ )

$k^*$  = Adsorptionskonstante

n = Adsorptionsexponent

Die Konstanten  $k^*$  und n sind charakteristisch für das jeweilige Stoffpaar.

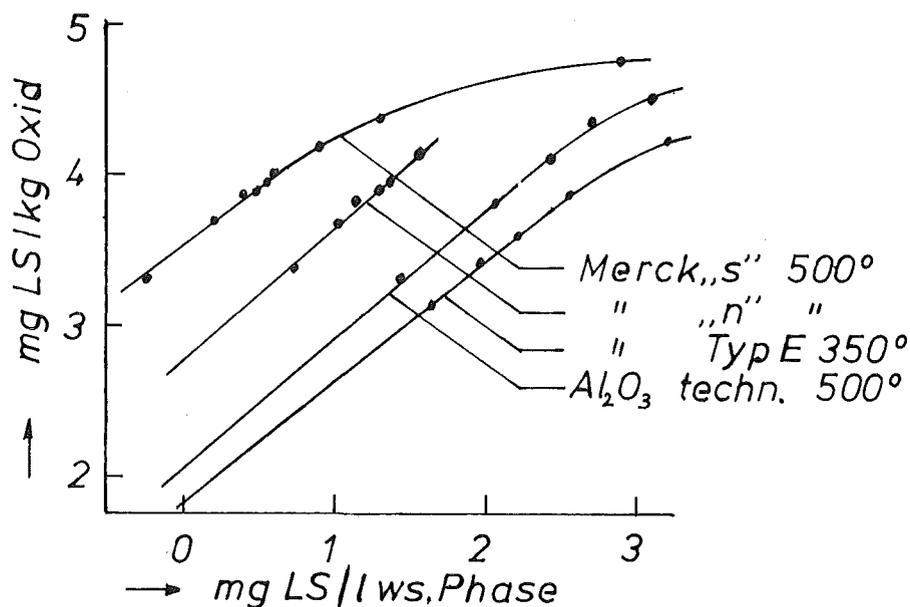


ABBILDUNG 1 Adsorptionsisothermen der Ligninsulfonsäure für verschiedene  $Al_2O_3$ -Typen.

TABELLE 1 Adsorptionskonstanten der Ligninsulfonsäure

		Glühtemp.	lgk*	n
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MERCK	"sauer"	500°C	3,55	0,75
		800°C	3,43	0,84
		900°C	2,28	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MERCK	"neutral"	500°C	2,78	0,88
		800°C	2,55	0,57
		900°C	2,28	0,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MERCK	"basisch"	500°C	2,30	0,67
		800°C	2,23	0,71
		900°C	2,20	0,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MERCK Typ E	"basisch"	(350°C)	1,80	0,83
		500°C	1,90	0,81
		600°C	2,13	0,75
		700°C	1,76	0,9
		mit HNO <sub>3</sub> vorbehandelt	500°C	2,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"technisch"	500°C	2,21	0,77
		800°C	2,09	0,60
		900°C	1,93	0,65
	mit HNO <sub>3</sub> vorbehandelt	600°C	2,42	0,64

Aus den jeweils fünf Meßwerten einer Isothermenversuchsreihe ergaben sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme die Konstanten k\* mit einem statistischen Fehler von 5-15 %. Die Reproduzierbarkeit der Meßreihen betrug etwa 10 %, bezogen auf die Adsorptionskonstante. Unter Berücksichtigung beider Fehler kann man die erreichte Genauigkeit von k\* mit etwa ± 25 % ansetzen. Signifikant verschieden sind daher lgk\*-Werte, die sich um mehr als 0,1 unterscheiden. Bei n ist der Signifikanzbereich mit ± 10 % anzusetzen.

Alle gemessenen n-Werte liegen im Bereich 0,73 ± 0,17. Wenn man die Genauigkeit berücksichtigt, ist das eine zu geringe Variation, um echte Unterschiede in den Adsorptionsexponenten der Oxide erkennen zu können. Dagegen bestehen bei den Adsorptionskonstanten systematische Unterschiede, die eine Diskussion sinnvoll machen.

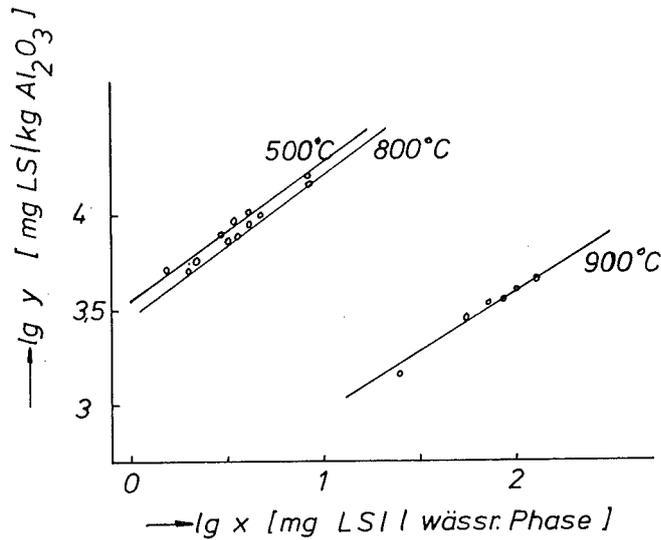
Aluminiumoxid Merck Typ E "basisch" hat für Ligninsulfonsäure das geringste Adsorptionsvermögen. Der Vergleich mit dem Adsorptionsvermögen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Merck "basisch" zeigt den Einfluß der Porengröße. Dieses Oxid mit 90 Å -Poren hat eine deutlich höhere Adsorptionskonstante als der Typ E mit 60 Å-Poren. Obwohl damit nur zwei in Bezug auf die innere Struktur gut definierte Oxide untersucht wurden, kann man annehmen, daß die festgestellte Tendenz generell gültig ist, also die Adsorptionswirkung von Aluminiumoxid für Ligninsulfonsäure mit steigendem Porendurchmesser besser wird.

Für die Identifikation des wirksamen Adsorptionsmechanismus ist der Befund entscheidend, daß die Konstante  $k^*$  entsprechend der Reihenfolge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "sauer" >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "neutral" >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "basisch" abnimmt. Alle drei Oxide haben gleiche innere Oberfläche (100-130  $\text{m}^2/\text{g}$ ) und gleiche Porendimensionen ( $\approx 90$  Å), diese Charakteristika sind also nicht Ursache der beobachteten Tendenz. Da das noch saure Gruppen enthaltende Oxid die größte Adsorptionswirkung auf Ligninsulfonsäure ausübt, kann es sich nicht um den Austausch von  $\text{OH}^-$ -Anionen gegen Ligninsulfonatanionen handeln; es liegt kein Ionenaustauscheffekt vor. Die Adsorption ist um so geringer, je höher der pH ist, und in stark alkalischer Lösung bleibt praktisch alle Substanz in der wässrigen Phase. Das bedeutet, daß nur die undissoziierte Säure festgehalten wird. Ein derartiges Verhalten steht im Einklang mit der Annahme einer Bindung an die Oxidoberfläche durch Wasserstoffbrückenbindungen.

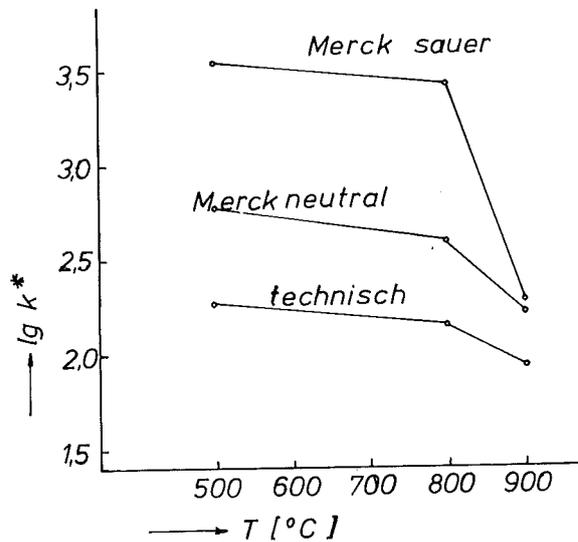
#### - Einfluß der thermischen Vorbehandlung

Abbildung 2 zeigt Adsorptionsisothermen von Aluminiumoxid Merck "sauer" nach 12-stündigem Glühen bei 500, 600 bzw. 900°C. Es gilt nach wie vor die Freundlich'sche Gleichung. Die Isothermensteigung, d.h. der Adsorptionsindex, verändert sich kaum, dagegen nimmt die Adsorptionskonstante mit zunehmender Glühtemperatur zuerst wenig und dann stark ab.

Einen Überblick über den Temperatureinfluß bei verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Typen gibt Abbildung 3 anhand der Adsorptionskonstanten. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Merck "Normaltyp" und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "technisch" nimmt  $k^*$  zwischen 500°C und 800°C ab, jedoch nur wenig. Zwischen 800°C und 900°C ist die Abnahme groß, und zwar um so größer, je höher der 500°C-Wert war. Das führt dazu, daß bei hoher Vorbehandlungstemperatur die Unterschiede zwischen den verschiedenen Oxidtypen weitgehend aufgehoben werden. Meist erklärt man das mit der Umwandlung des reaktiven  $\gamma$ -Oxids in inerte Hochtemperaturformen. Bei 1100°C wird bekanntlich das  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht.



**ABBILDUNG 2** Adsorptionsisothermen von thermisch vorbehandeltem Aluminiumoxid Merck "sauer"



**ABBILDUNG 3** Der Einfluß der Vorbehandlungstemperatur des  $Al_2O_3$  auf die Adsorptionskonstante der Ligninsulfonsäure

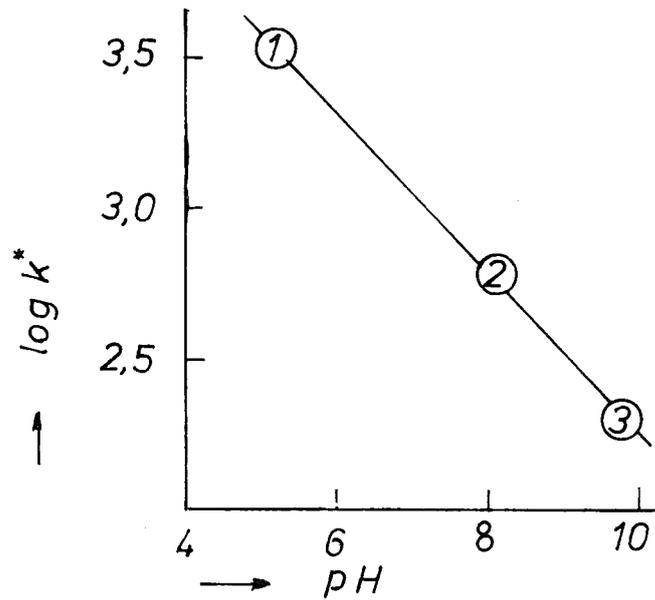
Diese Interpretation ist jedoch für ein echtes Verständnis der Vorgänge zu undifferenziert. Mehr ergibt die folgende Beschreibung, welche die beobachtete Veränderung der Adsorptionswirkung ursächlich auf die Veränderung zweier messbarer Eigenschaftsparameter des Oxids zurückführt. Durch Erhitzen des  $Al_2O_3$  nimmt der Wassergehalt ab und die Porengröße in der Regel zu. Der zweite Effekt wird gedeutet als ein Abschmelzen bzw. Absintern wegversperrender Unregelmäßigkeiten in den Poren und Spalten (4).

Es wird zwar nicht deren Durchmesser vergrößert, aber der Querschnitt freigemacht. Beide Effekte müssen Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften des Oxids haben. Große freie Porenquerschnitte bedeuten gute Zugänglichkeit des Korninnern für die großen Moleküle der Ligninsulfonsäure. Eine Verminderung des gebundenen Wassers wirkt sich negativ auf  $k^*$  aus, wenn die Fixierung des Adsorbates über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt. Bei den "normalen" Oxiden von Merck (ohne besondere Typ-Bezeichnung) beobachtet man nur den Effekt der Dehydratisierung, die Abnahme von  $k^*$  mit der Vorbehandlungstemperatur. Beim Typ E nimmt  $k^*$  zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  zu, nach der Zwei-Parametertheorie infolge Vergrößerung des freien Porenquerschnittes. Oberhalb  $600^\circ\text{C}$  überwiegt zunehmend der Effekt der Dehydratisierung und  $k^*$  fällt wieder ab. Für jedes Oxid sollte es daher eine optimale Vorbehandlungstemperatur geben, die im Bereich  $400 - 600^\circ\text{C}$  liegen wird. Diese Temperatur sollte auch bei der thermischen Regeneration eingehalten werden. Sie muß für jeden Oxidtyp besonders ermittelt werden.

- Versuche zur Qualitätsverbesserung von technischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch chemische Vorbehandlung

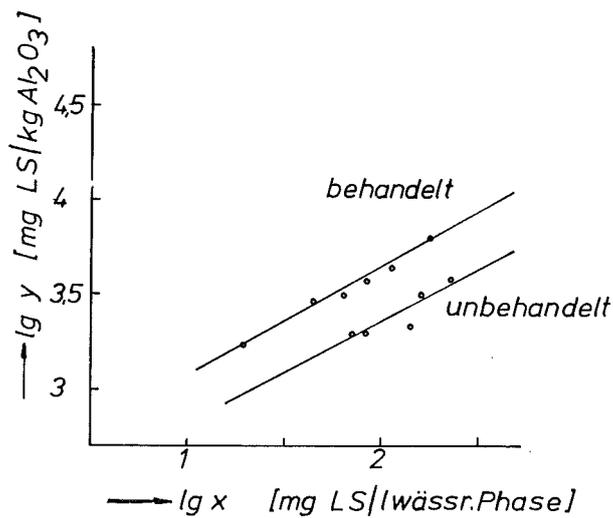
Die Bezeichnung sauer, neutral, basisch, zur Charakterisierung von Aluminiumoxidtypen, bezieht sich auf den pH-Wert einer 10 %igen Suspension des jeweiligen Oxides in Wasser. In Abbildung 4 ist der Zusammenhang zwischen dem so gemessenen pH-Wert und der Adsorptionskonstante dargestellt. Sie zeigt, daß ein ungefähr linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht. Je stärker sauer das Oxid reagiert, um so mehr Ligninsulfonsäure wird festgehalten. Aufgrund dieses Sachverhaltes kann man folgern, daß eine Vorbehandlung des basischen Oxides mit Säure vor dem Glühen die Adsorptionseigenschaften verbessern sollte, da hierbei basische Gruppen entfernt werden und saure Gruppen eingeführt werden können.

Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde das technische  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 6 %-iger  $\text{HNO}_3$  eine Stunde geschüttelt, filtriert, die überschüssige Säure ausgewaschen und anschließend bei  $600^\circ\text{C}$  geglüht. Der pH-Wert der 10 %-igen Suspension sank dadurch von 8,9 auf 6,8. Wie Abbildung 5 zeigt, verbessert diese Vorbehandlung tatsächlich die Qualität des Oxids, die Adsorptionskonstante ( $\lg k^*$ ) steigt von 2,28 auf 2,51, während der Adsorptionsexponent ("n") mit 0,64 gegen vorher 0,77 praktisch unverändert bleibt. Vermutlich kann dieser Effekt noch weiter gesteigert werden, da durch technische Umstände bedingt das behandelte Oxid bei  $600^\circ\text{C}$  statt bei  $500^\circ\text{C}$  geglüht worden war.



**ABBILDUNG 4** Der Zusammenhang zwischen der Adsorptionskonstante der Ligninsulfonsäure und dem pH der wässrigen Suspension des Aluminiumoxides.

- 1: Merck sauer 500°
- 2: Merck neutral 500°
- 3: Merck basisch 500°



**ABBILDUNG 5** Vergleich der Adsorptionsisothermen von technischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Originalzustand und technischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit Salpetersäure vorbehandelt wurde.

↳ Adsorptionskapazität der Oxide

Um einen Anhaltswert der Adsorptionskapazität für Ligninsulfonsäure zu erhalten, wurden Versuche mit einer Lösung von 2000 mg Ligninsulfonsäure je l ausgeführt. Noch höhere Anfangskonzentrationen waren nicht zu realisieren, da derartige Lösungen nicht stabil waren, sondern nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag ausfiel.

Die Meßergebnisse der Beladungsversuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Beim Eintragen der Gleichgewichtskonzentration in das lgY/lgX-Diagramm (Abbildung 1) stellt man fest, daß sie nicht auf den geraden Teil der Adsorptionsisothermen zu liegen kommen. Der Gültigkeitsbereich der Freundlich'schen Adsorptionsgleichung ist also bei einer Restkonzentration von ca. 1 g LS/l in der wässrigen Phase überschritten. Die erreichte Beladung liegt zwischen 20 und 62 g LS/kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und variiert mit dem Oxidtyp in gleicher Weise wie die Adsorptionskonstante. Allerdings ist der Variationsbereich erheblich kleiner.

TABELLE 2 Beladung des Aluminiumoxids bei Einsatz einer Lösung von 2 g Ligninsulfonsäure je Liter.

	wässr. Phase mg LS/l	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phase mg LS/kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Merck "sauer" (500°C)	760	62 000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Merck Typ E (350°C)	1580	20 600
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Merck Typ E (500°C)	1230	38 500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "technisch" (500°C)	1240	38 200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "technisch", mit HNO <sub>3</sub> vorbehandelt (600°C)	1010	49 300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "technisch", beladen und wieder regeneriert <sup>+</sup>	1040	48 000

<sup>+</sup> dieses Oxid war mehrfach bei Abwasserreinigungsversuchen in Baienfurt eingesetzt und durch Erhitzen bei ca. 600°C regeneriert worden.

Auffällig sind die Befunde bei den verschiedenen Chargen des technischen Oxides. Im Originalzustand liegt es mit einer erreichten Beladung von

38,2 g LS/kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich schlechter als die speziell für die Adsorptionschromatographie hergestellten Oxide von Merck. Ein bereits für die Reinigung von Bleichereiabwasser eingesetztes und durch Abbrennen der organischen Substanz bei 600°C wieder regeneriertes technisches Oxid ist in seinen Adsorptionseigenschaften verbessert und erreicht die gleiche Beladung mit Ligninsulfonsäure wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "technisch-säurebehandelt". Man kann das auf den Kontakt mit dem sauer reagierenden Abwasser (pH 4-5) zurückführen, der eine Säurebehandlung darstellt, oder auf die Elimination basischer Zentren im Oxid durch das bei der thermischen Regeneration entstehende SO<sub>2</sub>.

Von dem beladenen Oxid aus den Abwasserreinigungsversuchen der Papierfabrik Baienfurt haben wir den C-Gehalt zu 2,3 % ermittelt, das gibt bei Annahme eines mittleren C-Gehaltes der darauf adsorbierten Substanz (Ligninabbauprodukte) von 50 % eine Beladung von 46 g/l. Bei den unter Anwendung der "expanded bed"-Technik ausgeführten Versuchen wird also die gleiche Beladung mit Bleichereiabwasserinhaltsstoffen erreicht, wie wir sie bei unseren Versuchen im statistischen Gleichgewicht mit Ligninsulfonsäure erreicht haben. Offenbar gleichen die adsorbierten Verbindungen in Bezug auf das Adsorptionsverhalten der Ligninsulfonsäure weitgehend.

Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Typ E "basisch" mit großer innerer Oberfläche und kleiner Porengröße, das bei relativ niedriger Temperatur hergestellt wird, hat im Originalzustand sowohl hinsichtlich der Beladekapazität als auch hinsichtlich der Adsorptionskonstante für LS die schlechtesten Eigenschaften. Thermisches Vorbehandeln bei 500°C bringt es hinsichtlich der Beladekapazität in einen Zustand wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "technisch" 500°C.

#### Literatur

- (1) S.H. Eberle, K.H. Schweer  
Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure im Wasser durch Flüssig-flüssigextraktion  
Vom Wasser 41, 28-44 (1973)
- (2) Verfahren der Feldmühle A.G. in der Papierfabrik Baienfurt
- (3) W. Huhn  
Quantitative Bestimmung von Calciumligninsulfonat  
Wasserchemie 1, 95-104 (1964)
- (4) H. Halpaap, W. Reich  
Chromatographische Eigenschaften von Aluminiumoxiden unterschiedlicher Struktur  
J.Chromatogr. 33, 70-79 (1968)