

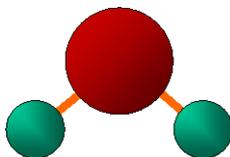
Vorlesung Wasserinhaltsstoffe

Folien komplett (gekürzt)

Dr. Hilmar Börnick

Neubau CHEM R260 (S-Flügel)

Tel.: 35616; E-mail: hilmar.boernick@tu-dresden.de



Einteilung von Wasserinhaltsstoffen

1. nach der Natur

- anorganische Stoffe
- organische Stoffe
- Lebewesen (insb. Mikroorganismen)

2. nach der Konzentration

- Hauptinhaltsstoffe (meist > 10 mg/L)
- Begleitstoffe (meist $> 0,1$ mg/L)
- Spurenstoffe ($< 0,1$ mg/L)

3. nach Dispersionsgrad

- ionendispers/moleküldispers (echte Lös.) Teilchendurchmesser $< 10^{-9}$ m
- kolloiddispers (kolloidale Lösung) Teilchendurchmesser $10^{-9} \dots 10^{-6}$ m
- grobdispers (Suspension) Teilchendurchmesser $> 10^{-6}$ m

4. nach der Herkunft

- natürliche Wasserinhaltsstoffe
- anthropogene Wasserinhaltsstoffe

Natürliche anorganische Wasserinhaltsstoffe

Ionen, gelöste Gase, Kolloide (1 nm ... 1 μ m), grobdisperse Feststoffe

Faktoren, welche die Häufigkeit des Auftretens von Ionen beeinflussen:

- Löslichkeit
- Bindungsform
- Häufigkeit des Elements in der Erdkruste

Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

NOM – natural organic matter

Stoffwechselprodukte, Abbauprodukte, Abschwemmungen von Böden
(echt gelöst, kolloidal, partikulär)

Wichtigste Stoffgruppen:

Huminstoffe (im Allgemeinen > 50 %), hydrophile Säuren
(z. B. Zuckersäuren), Kohlenhydrate, Aminosäuren, Carbonsäuren

Anthropogene Wasserinhaltsstoffe

anthropogen = durch den Menschen hervorgerufen

Anthropogene Wasserinhaltsstoffe können punktuellen und diffusen Quellen entstammen.

Punktuelle Quellen: lokal begrenzt, z. B. Abwassereinleitungen, Altlasten, Havarien

Diffuse Quellen: großräumig, z. B. Landwirtschaft (Anwendung von Düngemitteln und Pestiziden), atmosphärische Deposition

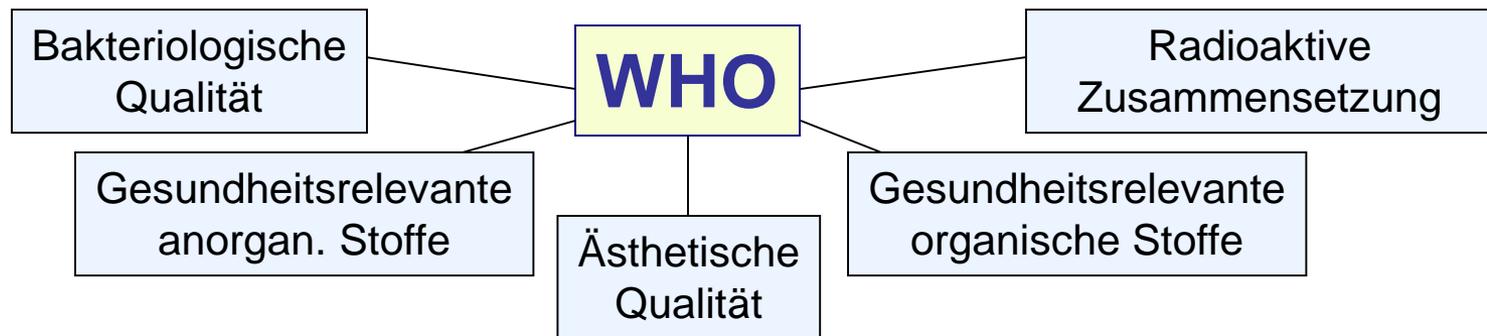
Eintragswege anthropogener Stoffe in aquatische Systeme:

- direkt bei der Produktion über das Abwasser
- beim Versagen sicherheitstechnischer Einrichtungen
- indirekter Eintrag (z.B. atmosphärische Deposition von Verbrennungsprodukten)
- Endverbrauch, z.B. Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und Düngemitteln

Anforderungen / Normen /Grenzwerte – Beispiel Trinkwasser

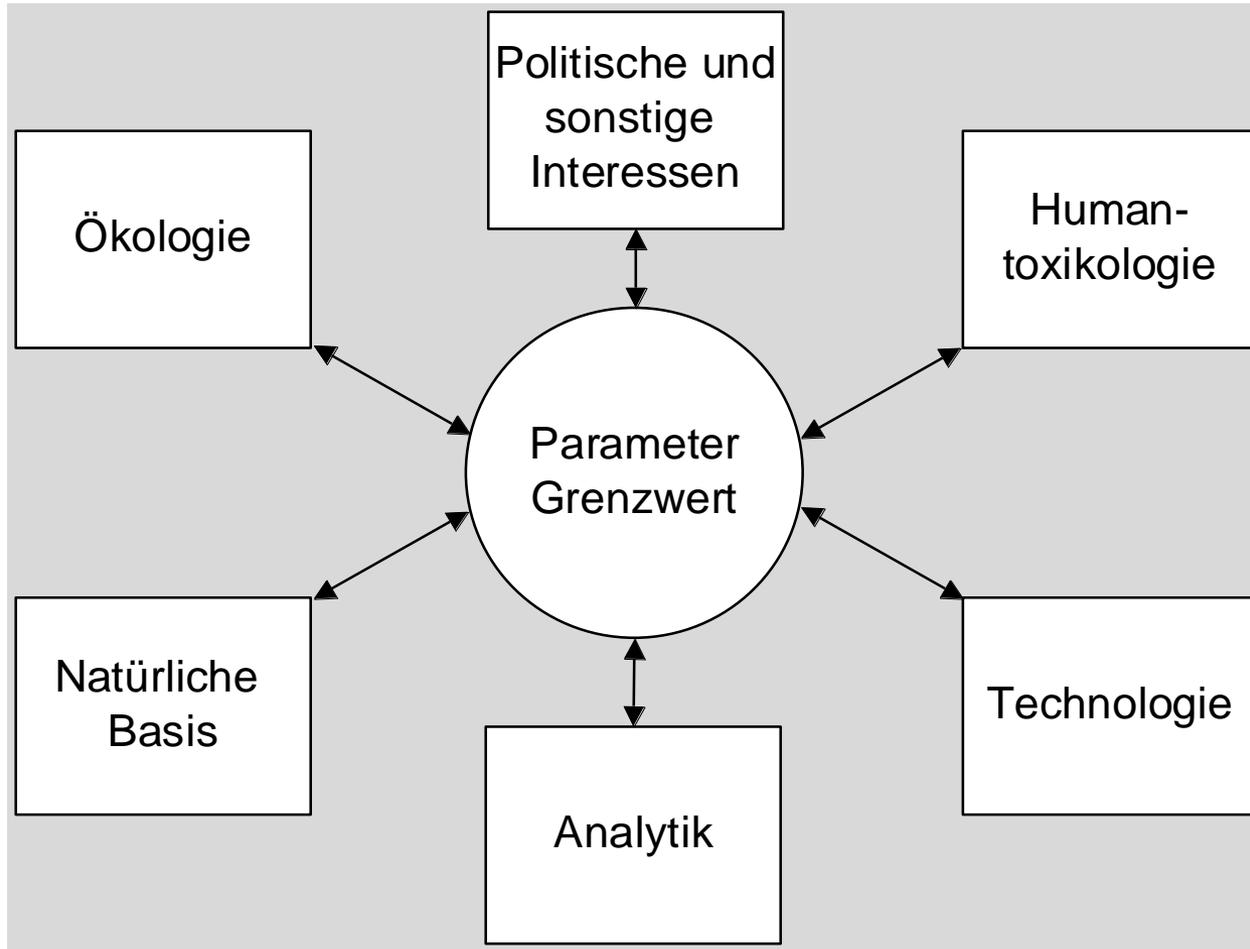
- Bedeutung Trinkwasser:**
- Schutz (Güte und Menge)
 - Vermeidung Verunreinigungen
 - Beschaffenheit
 - Güteanforderungen

- Orientierungen / Gesetze:**
- WHO-Guidelines
 - EU-Richtlinien
 - Nationales Recht (TrinkwV)



- Grenzwerte TrinkwV:**
- sensorisch
 - physikalisch/chemisch
 - chemische Stoffe

Festlegung von Grenzwerten



Organische Wasserinhaltsstoffe

Begriffe und Einteilung

- Natürliches organisches Material (NOM – natural organic matter)
- Synthetische organische Chemikalien, anthropogene organische Stoffe (SOCs – synthetic organic compounds)

...

naturfremde Stoffe = Xenobiotika

Einteilungsprinzipien für SOCs

- nach Stoffgruppen (z. B. BTEX, PAK, CKW, Phenole)
- nach Eigenschaften oder Anwendung (z. B. Komplexbildner, Tenside, Pestizide, Pharmazeutika, Geruchsstoffe)

...

Organische Bodenbestandteile

2...5 % des Bodenmaterials

Bedeutung für aquatische Systeme:

- Quelle für NOM in Gewässern (Eintrag durch Auflösung, Abspülung)
- Sorptionskapazität für Ionen und organische Substanzen im Sickerwasser

Nichthuminstoffe

Kohlenhydrate, Proteine, Aminosäuren, Fette, Wachse, niedermolekulare Säuren

→ werden leicht von Mikroorganismen abgebaut (mineralisiert), daher kurze Verweilzeiten

Huminstoffe

komplexe Struktur, saurer Charakter, dunkel gefärbt, überwiegend aromatische Strukturen, polyelektrolytartig, molare Massen bis 10^5 g/mol

NOM / Huminstoffe

- Huminstoffe werden bei chemischen und biologischen Ab- und Umbaureaktionen aus natürlichen organischen Substanzen gebildet
- keine einheitlichen, im Sinne der klassischen Chemie definierten Verbindungen
- es kann weder eine Summenformel noch eine Struktur angegeben werden
- **allgemeine Definition: Huminstoffe sind refraktäre, höhermolekulare, polydisperse und polyfunktionelle Substanzen biogenen Ursprungs**
- aquatische Huminstoffe machen ca. 50 - 80% des DOC aus, im Allgemeinen dominieren Fulvinsäuren
- Angaben zu den molaren Massen schwanken sehr stark und reichen von 500 g/mol bis 100.000 g/mol, wobei die Fulvinsäuren die niedrigeren Werte aufweisen sollen (500...2.000 g/mol)

NOM / Huminstoffe

Chemische Eigenschaften von Huminsäuren und Fulvinsäuren

- im Ackerboden **Nährstoffträger** – im Trinkwasser nicht erwünscht
(stickstoffhaltig, Chelatbildner für Schwermetalle, Huminstoffe stören Wasserbehandlung)

Huminstoffanteil in Böden:

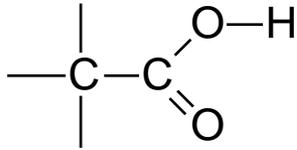
Ackerböden:	1–2 %
Schwarzerde:	2–7 %
Wiesen:	ca. 10 %
moorige Böden:	10–20 %

- **Färbung** durch chinoide Gruppierung ($=C=O$) hervorgerufen
 - gelb, gelbbrot, rötlich Fließgewässer (niedriges Molgewicht)
 - tiefgelb, schwarz Ackerboden (hohes Molgewicht)
- keine **Kristallierbarkeit**, da unterschiedliche Molgröße (amorph)

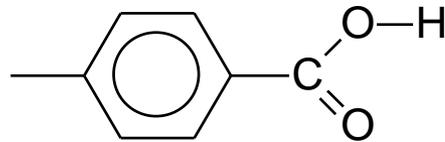
NOM / Huminstoffe

- HS - Lichtabsorption nimmt in Richtung kürzerer Wellenlängen zu (insbesondere UV-Bereich!)
- HS – große Bedeutung für den Kohlenstoffkreislauf (Aufbau ↔ Abbau, Photosynthese ↔ Mineralisation)
- Großteil **Detritus** (= „Abfall“, Zerfallsprodukte) – abgestorbenes Material/Organismen, Pflanzenteile, Stoffwechselprodukte, Produkte von Zersetzung/ Umwandlung
- HS – Tenside (**oberflächenaktive** Substanzen), unpolarer Kernbereich, polare Randgruppen (Wasserlöslichkeit!)
- somit Wechselwirkung sowohl mit unpolaren als auch mit polaren Phasen/Oberflächen/Verbindungen ...
- saure Gruppen - grob 2 pK_S-Bereiche: um 4 (Carboxylgruppen) und 10 (phenolische Hydroxylgruppen) - Pufferwirkung!

Funktionelle Gruppen von Huminstoffen

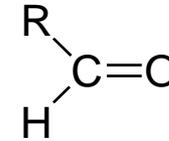


aliphatische

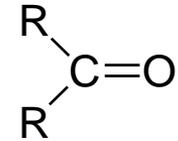


aromatische

Carboxylgruppe

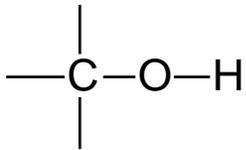


aldehydische

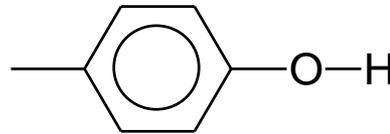


ketonische

Carbonylgruppe

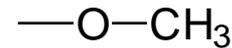


alkoholische



phenolische

Hydroxylgruppe

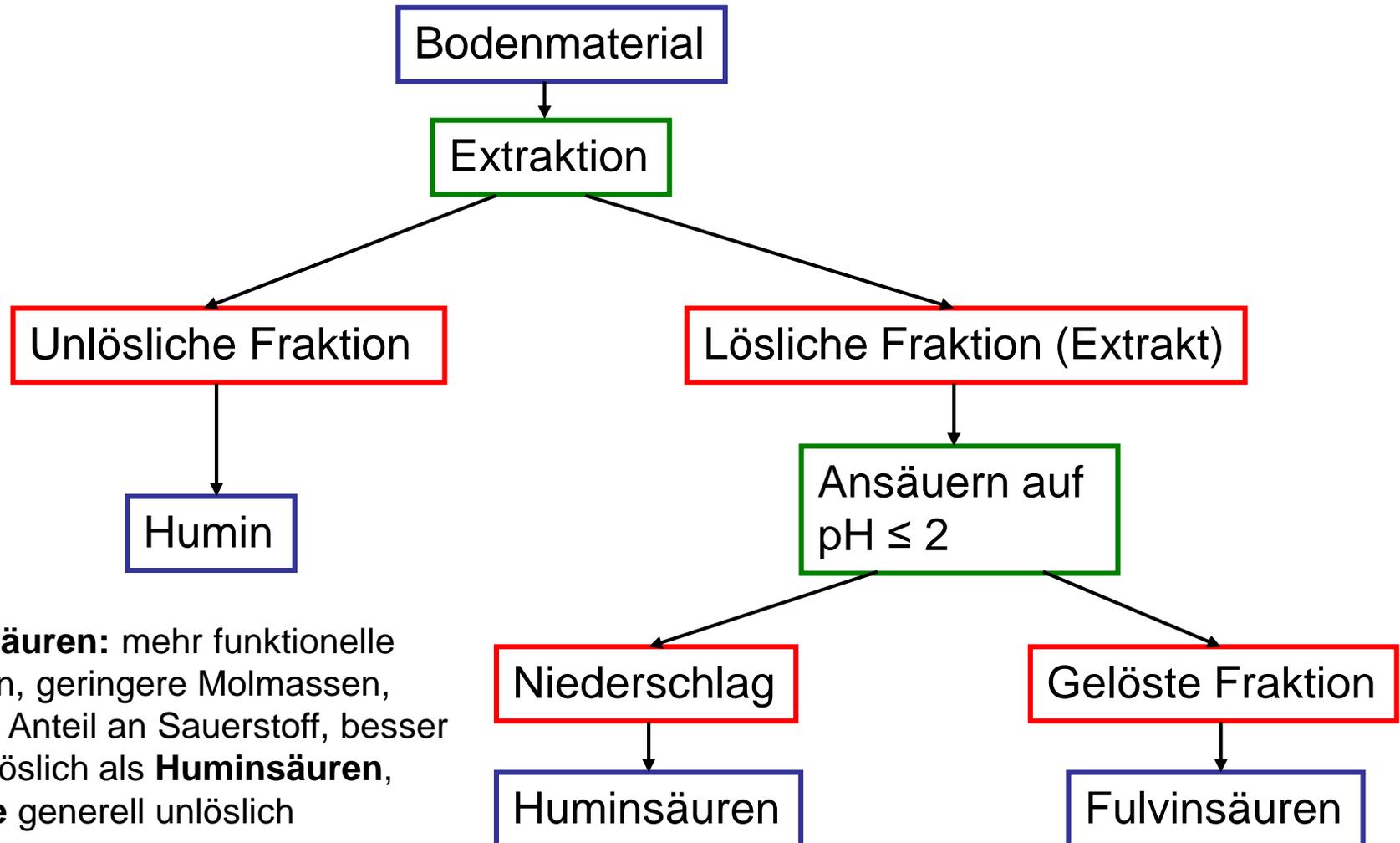


Methoxygruppe

Huminstoff-Fractionen

↪ Analytik sehr kompliziert, deshalb **Summenmethoden (DOC, SAK)**
bzw. **einfachere Ansätze:**

Operationell definierte Unterscheidung (Bodenuntersuchungen)



Fulvinsäuren: mehr funktionelle Gruppen, geringere Molmassen, höherer Anteil an Sauerstoff, besser wasserlöslich als **Huminsäuren**, **Humine** generell unlöslich

NOM und DOC

DOC - Maß für die Gesamtheit der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe (natürliche und anthropogene)

NOM (natural organic matter) - natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

In natürlichen Wässern liegt der DOC im mg/L-Bereich, die anthropogenen Spurenstoffe treten dagegen nur im ng/L- bis µg/L-Bereich auf.



Der Beitrag der Spurenstoffe zum DOC ist bei diesen Wässern vernachlässigbar.

NOM und DOC werden daher häufig synonym verwendet.

Weitere Charakterisierung des NOM? – LC/OCD, 2-D-Fluoreszenzspektroskopie

Bedeutung von Huminstoffen für aquatische Systeme und Wasseraufbereitungsprozesse

- Bindung von anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen (Komplexbildung, Sorption), dadurch Veränderung der Eigenschaften dieser Wasserinhaltsstoffe (z. B. Löslichkeit, Redoxverhalten)
 - „Transportvehikel“
 - Störung von Wasseraufbereitungsprozessen (Enteisenung, Entmanganung, Aktivkohleadsorption)
 - Bildung von Desinfektionsnebenprodukten
- Bedeutung für die Analytik

Vielzahl Organischer Stoffe – wann ist ein Stoffe relevant für Umwelt / Wasser??

Kriterien:

- Wirkung (human- / ökotoxikologische Wirkung)?
- Affinität zum Wasser? (Übergang in andere Phasen?)
- Stabilität?
- Mengen/ Eintrag? Entsorgung?

Schicksal von SOC's in aquatischen Systemen

- **Biologischer Abbau**

- **Mineralisierung** ($\rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots$)

- **(Bio-)Transformation** (kein vollständiger Abbau, Umwandlung in andere organische Verbindungen = Bildung von Metaboliten)

- **Abiotischer (chemischer) Ab- bzw. Umbau**

- z. B. **Hydrolyse, photochemische Reaktionen, abiotische Redoxprozesse**

- Anm.: Die Stabilität in der Umwelt (Widerstand gegenüber Um- und Abbauprozessen) wird mit dem Begriff **Persistenz** bezeichnet.*

- **Bioakkumulation**

- = Anreicherung in Organismen über die Nahrung (**Biomagnifikation**) oder direkt aus dem umgebenden Medium (**Biokonzentration**)

- **Geoakkumulation**

- = Anreicherung an Feststoffen (**Sorption** oder **chemische Bindung**)

Affinität organischer Stoffe zum Wasser

hydrophil = hohe Affinität zum Wasser (polare Stoffe)

hydrophob = geringe Affinität zum Wasser (unpolare Stoffe)

bzw.

lipophil = hohe Affinität zu Fetten und fettähnlichen Substanzen

Modellmaß:

n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} (auch P_{OW} oder P)

$$K_{OW} = \frac{c \text{ (in n-Octanol)}}{c \text{ (in Wasser)}}$$

Der Wertebereich von K_{OW} erstreckt sich über mehrere Zehnerpotenzen, daher Angabe meist als $\log K_{OW}$ (bzw. $\log P_{OW}$ oder $\log P$).

hydrophile Stoffe: niedrige $\log K_{OW}$ - Werte

hydrophobe Stoffe: hohe $\log K_{OW}$ - Werte

Nutzung des $\log K_{ow}$ zur Vorhersage des Transportverhaltens von SOC

$$\log K_{OC} = a * \log P_{ow} + b$$



$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}}$$

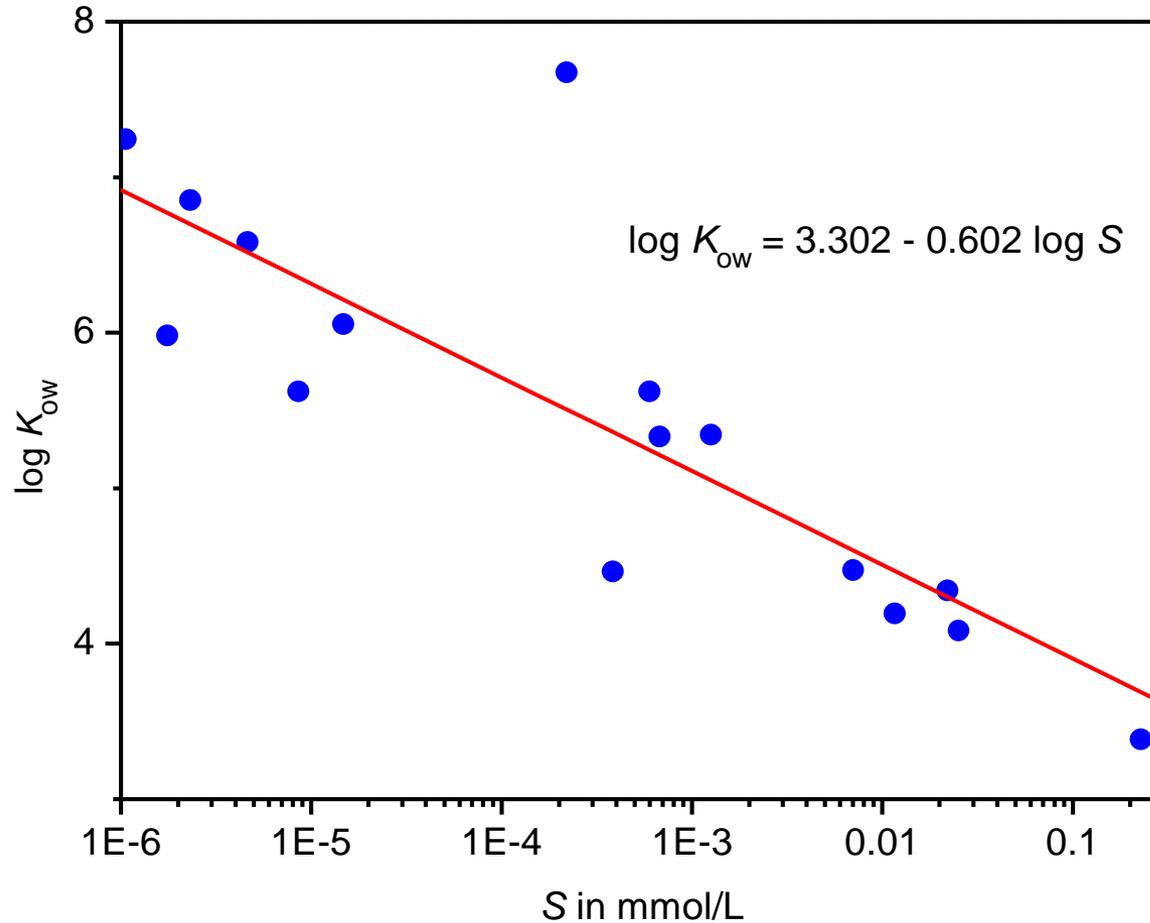


(für den Fall einer linearen Adsorptionsisotherme)

$$\frac{\rho q_0}{\varepsilon C_0} + 1 = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 = R_d = \frac{v_W}{v_C}$$

- K_{OC} : auf Organikgehalt normierter Verteilungskoeffizient
- f_{OC} : Anteil organischer Kohlenstoff (TOC)
- K_d : Verteilungskoeffizient, experimentell ermittelbar (Aufwand)
- v_W : Strömungsgeschwindigkeit des Wassers
- v_C : mittlere Transportgeschwindigkeit des sorbierten Stoffes
- ρ : Bettdichte
- ε : effektive Porosität
- R_d : Retardationsfaktor

$\log K_{ow}$ – $\log S$ – Korrelation für PAK



- weitere stoffgruppenspezifische Korrelationen zur Wasserlöslichkeit, Sorptionskoeffizienten, Biokonzentration und –magnifikation u.a.

„Water Cycle Spreading Index“

- Charakterisierungsgrößen Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität unzureichend
- polare Stoffe (mobil, geringe Sorptionsneigung) – keine Akkumulation, dennoch Umweltbelastung (Verbreitung im Wasserkreislauf)
- „Pseudo-Persistenz“ – (langsam) abbaubare Stoffe, aber stetiger Eintrag!



Eintragsmenge – bedeutsam für Stoffbewertung

-neuer Bewertungsansatz (Reemtsma et al.) – Berücksichtigung von:



- **Ablaufkonzentration** Kläranlage (=Maß für in Gewässer eingetragene Stoffmenge)
- hoch = kritisch



- **Abbaubarkeit** in der Kläranlage (=Maß für weitere Abbaubarkeit im Gewässer)
- niedrig = kritisch

$$WCSI = \frac{C_{in} \cdot C_{out}}{C_{in} - C_{out}}$$

Möglichkeiten der SOC-Entfernung bei der Abwasserbehandlung

Mechanische Abwasserreinigung

Biologische Behandlung

Aktivkohle-Adsorption

Membrantechniken

Oxidative Verfahren

Spezifische Verfahren/Kombinationen

- die vier Haupteliminationspfade Adsorption / Bioabbau / chemische Umsetzung / Verflüchtigung treten in der Regel parallel und bei verschiedenen Behandlungsverfahren auf
- kommunale Kläranlagen sind nicht für die Entfernung von SOC ausgelegt!

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

Biologische Abwasserbehandlung – Bedeutung für die SOC-Elimination

Definition Abbau – Transformation?

Bioabbau ist nicht mit Bioelimination gleichzusetzen

Begriffe/Klassifizierungen: persistent, vollständig abbaubar, potentiell abbaubar

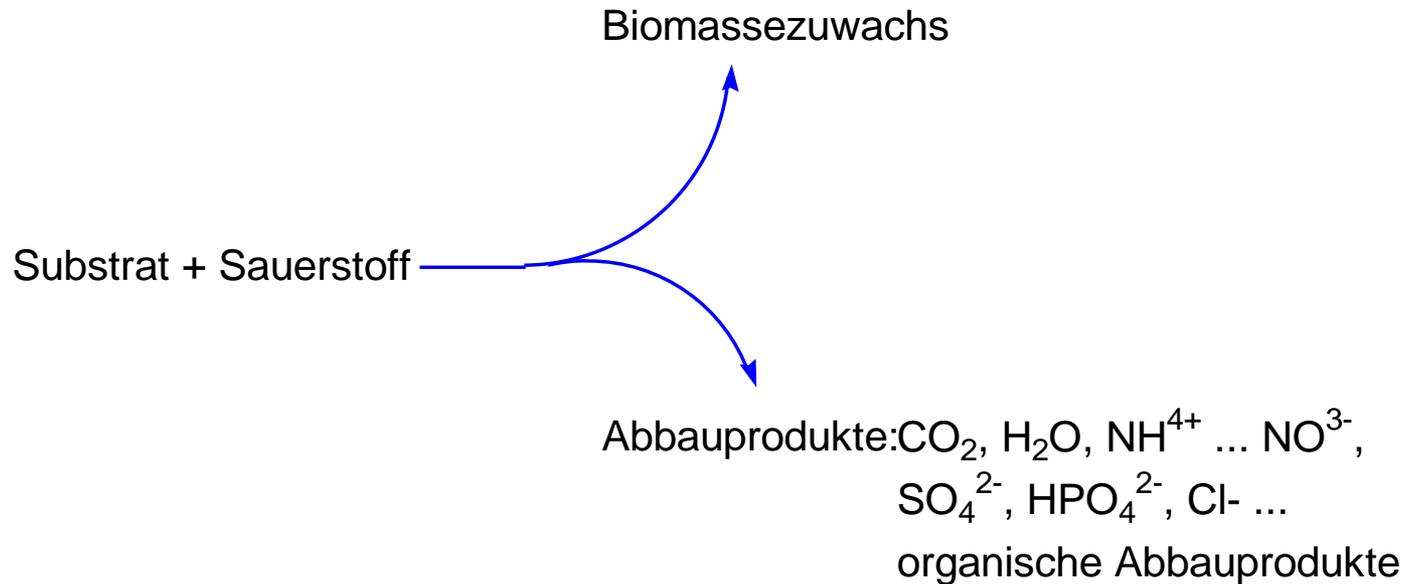
Randbedingungen, die den mikrobiologischen Abbau von SOC beeinflussen:

- Redoxmilieu (aerob, anoxisch, anaerob), Sauerstoffeintrag
- Art und Dichte Mikroorganismen (Mischpopulation, Adaptation)
- pH-Wert
- Temperatur
- Konzentration SOC (obere/untere Schwellenwerte)
- Art/Konzentration anderer Wasserinhaltsstoffe (Diauxie, Cometabolismus)
- Nährstoffe, Spurenelemente
- hydrodynamischen Bedingungen (Turbulenz, Diffusion)
- Licht
- Aufenthaltszeit

Randbedingungen beeinflussen SOC-Abbau, aber SOC können auch Funktion der Mikroorganismen beeinflussen (z. B. Tenside, Komplexbildner, Antibiotika ...)

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

Abbaubtests – Parameter zur Verfolgung des Stoffumsatz



- Konzentrationsabnahme der Testsubstanz
- Messung Sauerstoffverbrauch
- Erfassung der Entwicklung von Kohlendioxid
- Bestimmung von Metaboliten
- ggf. Verfolgung entstehender Heteroatome (anorganische Ionen von N, P, S, Cl ...)
- Bestimmung Mikroorganismenzahl bzw. –dichte
- Einsatz spezieller Techniken (z. B. Isotopenmarkierung)

Abwasserbehandlung: SOC-Entfernung

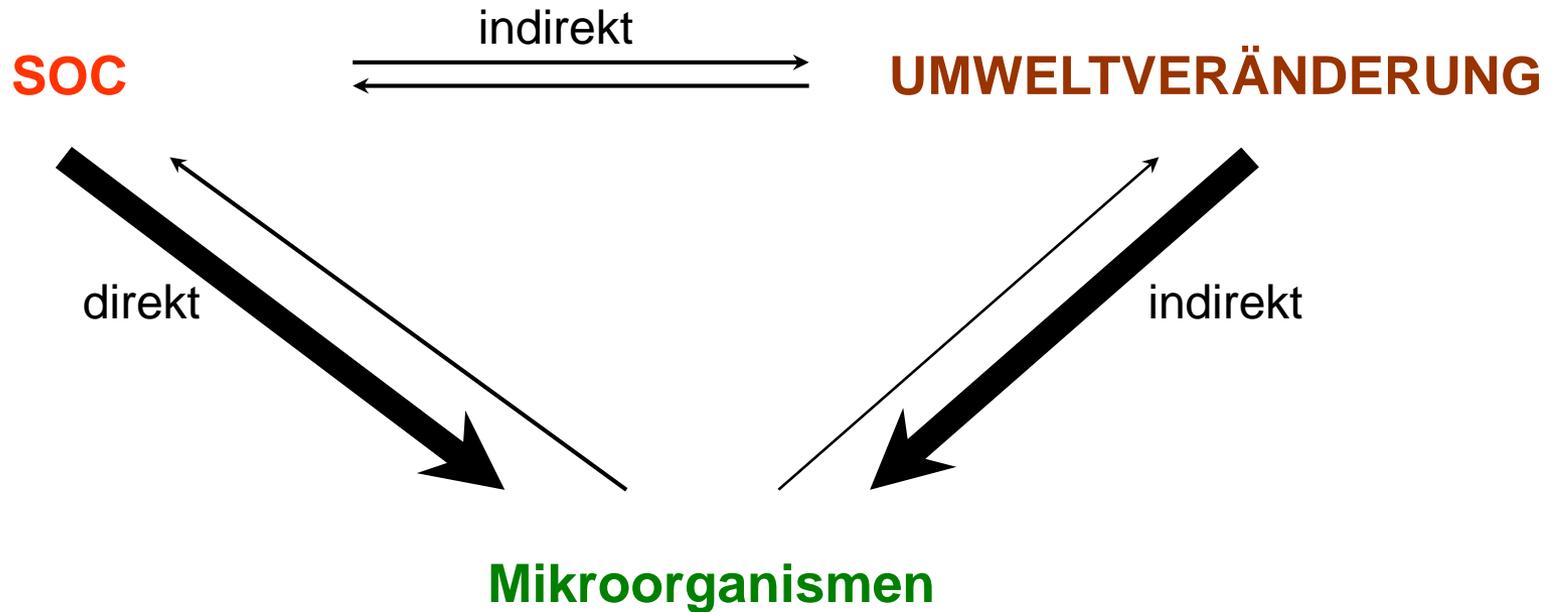
Zusammenhänge zwischen Struktur der SOC und deren Abbaubarkeit

Bedeutsame stoffliche Faktoren:

- Molekülgestalt (cyclisch, offenkettig)
- räumliche Struktur (sterische Faktoren)
- Art und Anzahl der funktionellen Gruppen
- Bindungsart
- Bindungspolarität
- potentielle Spaltbarkeit, Oxidierbarkeit oder Reduzierbarkeit
- toxische Wirkung

Literatur: P. Pitter, J. Chudoba: Biodegradability of organic substances in the aquatic environment. Boca Raton: CRC Press, 1990

Wirkung von Umweltchemikalien auf Mikroorganismen



Eutrophierung (Nährstoffcharakter)	vollständiger Abbau	partieller Abbau	Persistenz Bioakkumulation	Hemmung / Mutation	Abtötung
	Metabolisierung			Schädigung	

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

I) Vollständiger Abbau



Voraussetzungen:

- „naturnahe“ Molekularstruktur
- geeignete mikrobielle Enzymsysteme
- Biozönose mit Abbau-Spezialisten
- Bildung adaptierter Mikroorganismen
- ausreichende, aber nicht toxische Konzentration
- günstige Umweltbedingungen

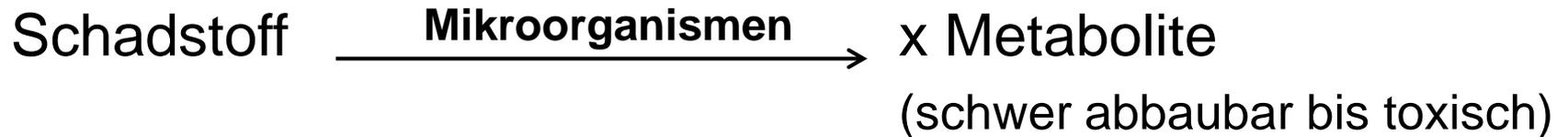
Zwei Grundprozesse des aeroben Abbaus:

Elektronentransfer von organischen Substraten auf den Sauerstoff
(Energiegewinn der Mikroorganismen)

Einbau von **Sauerstoff** in das organische Substrat als Aktivierungsprozess
für den weiteren Abbau des Substrats

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

II) Partieller Abbau

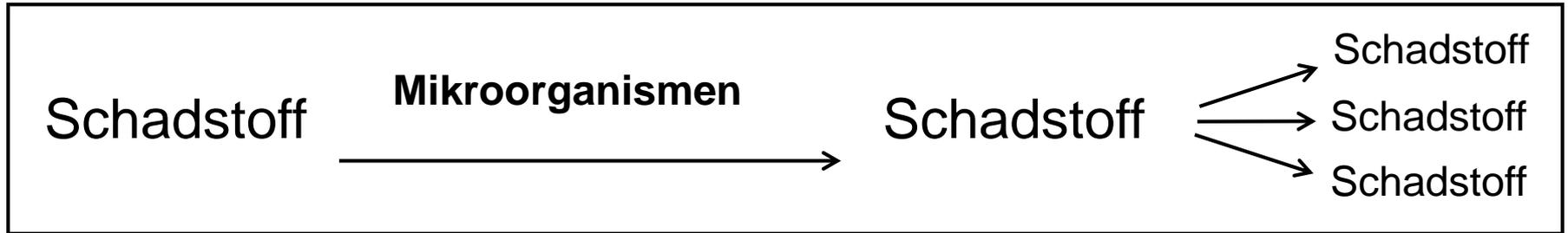


Voraussetzungen:

- ungünstige Molekularstruktur (Substituenten mit steigender Anzahl, zunehmende Seitenkettenverzweigung, steigender Polymerisationsgrad, sterische Einflüsse)
- mangelnde Anpassung der Mikroflora, Fehlen von Spezialisten
- zu niedrige Konzentration
- ungünstige Umweltbedingungen (pH-Wert, N- und P-Angebot, O₂- und Salzgehalt)

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

III) Persistenz / Bioakkumulation



Voraussetzungen:

- sehr ungünstige Molekularstruktur
- Fehlen geeigneter mikrobieller Stoffwechselwege
- Festlegung, Adsorption etc.
- Akkumulierbarkeit (z.B. Lipophilität)
- ungünstige Umweltbedingungen

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

IV) Schädigung von Mikroorganismen

a) Hemmung / Mutation



Voraussetzungen:

- Konzentration am / über Schwellenwert der Toxizität
- Zusammenwirken widriger Faktoren
(Vorschädigung, Nährstoffmangel etc.)
- Anfälligkeit der Biozönose / des Biotops

Biologischer Abbau organischer Schadstoffe

b) Abtötung



Voraussetzungen:

- toxische (letale) Konzentration für Mikroorganismen
- Zusammenwirken widriger Faktoren
- Anfälligkeit der Biozönose

- ▶ **Schadwirkung** der Schadstoffe **nicht** mehr **kompensiert**
→ Absterben der Mikroorganismen

- Absterben der gesamten Mikroflora (sehr selten)
(positiver Effekt: beruht auf dem Varietätenreichtum mikrobieller Biozönosen)

Entfernung organischer Schadstoffe bei der Aufbereitung

Trinkwasseraufbereitungsverfahren zur Entfernung organischer Spurenstoffe

1) Adsorptive Verfahren

- adsorbierter Stoff **bleibt erhalten**
- Bindung der organischen Substanz an einer **festen Phase**
- Adsorbentien: **Aktivkohle**, synthetische Adsorberpolymere, **Boden/Sediment** (Uferfiltration)

2) Oxidative Verfahren

- Stoff wird mehr oder weniger **zerstört**, Endprodukte: CO₂ und H₂O

a) **biochemische Oxidation** durch Mikroorganismen

Voraussetzung: Spurenstoff in angemessener Zeit biochemisch konvertierbar

Ort: **Uferfiltration**, biologisch wirksame **Aktivkohlefilter**, Langsamsandfilter

Entfernung organischer Schadstoffe bei der Aufbereitung

Trinkwasseraufbereitungsverfahren zur Entfernung organischer Spurenstoffe

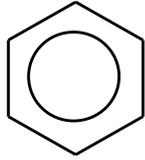
b) chemische Oxidation (vorzugweise mit Ozon; auch UV, H₂O₂ und Kombinationen davon)

- Ozon-Oxidation verläuft meist **langsam** und **unvollständig**
- Entstehung von **Metaboliten**
- Dosierung 1 – 2 mg O₃ / mg DOC
- **Zunahme der Polarität** (Bildung von –COOH-, =CO- und OH-Gruppen)
 - Sauerstoff-Gehalt und saurer Charakter der Stoffe nimmt zu
 - Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit durch O₃-Stufe
 - Aktivkohle mit biologischer Wirkung
aber Abnahme der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle

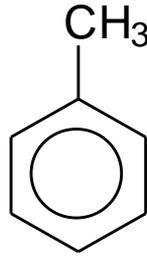
3) Stripp-Verfahren

- anwendbar, wenn der Schadstoff eine ausreichende **Flüchtigkeit** aufweist

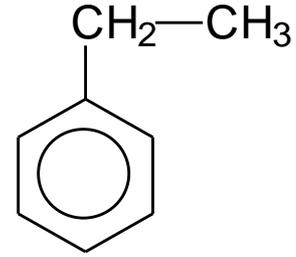
BTEX-Aromaten



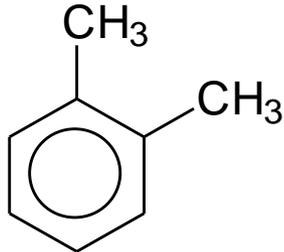
Benzol



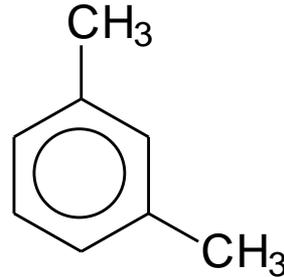
Toluol
(Methylbenzol)



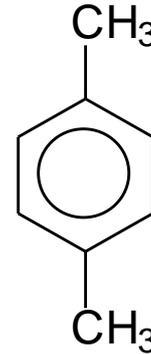
Ethylbenzol



o-Xylol
(1,2-, 1,3-, 1,4-Dimethylbenzol)



m-Xylol



p-Xylol

Kohlenwasserstoffe: Aromaten (BTEX)

- Zwischen- und Endprodukte der chemischen Industrie
- globaler Eintrag in Ozeane: $\approx 1,5 \dots 2$ Mt/a
- **Löslichkeit 160...1800 mg/L**
- **biologisch abbaubar**, Konzentrationen in Oberflächenwässern: bis unterer $\mu\text{g/L}$ -Bereich
- Benzol – cancerogen, TrinkwV: Parameterwert $1 \mu\text{g/L}$

Kohlenwasserstoffe: Aliphaten / Cycloaliphaten

- **aus Erdölförderung, -transport, -verarbeitung, -verbrauch, Bestandteil von Mineralölen und Benzin**
- globaler Eintrag in Ozeane: $\approx 6 \text{ Mt/a}$, $\approx 10 \%$ natürlichen Ursprungs, Rest: Abwasser, Aerosole, Tankerspülungen, Tankerhavarien usw.
- **Bildung von Emulsionsschichten auf der Gewässeroberfläche, Behinderung des Gasaustausches, Existenzgefährdung für Meeresvögel, Meeressäuger, Fische**
- **biologischer Abbau: Persistenz erhöht sich mit Verzweigungsgrad**

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Abk.: PAK, engl.: PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

- PAK werden nicht zielgerichtet synthetisiert; sie entstehen, wenn C- und H-haltige Ausgangsstoffe unter dehydrierenden Bedingungen auf Temperaturen $>700^{\circ}\text{C}$ erhitzt werden (Pyrolyse, unvollständige Verbrennung, Verkokung)
- Transport z. T. über Gasphase
- massives Auftreten an Altlastenstandorten (Gaswerke, Kohleveredlung)
- Verbreitung in wässrigen Systemen trotz geringer Wasserlöslichkeit durch Adsorption an Kolloidteilchen oder Solubilisierung durch grenzflächenaktive Stoffe
- **stark lipophil bzw. hydrophob, hohe Bio- und Geoakkumulation**
- **geringe mikrobielle Abbaubarkeit der höher kondensierten Ringsysteme (5 und 6 Ringe)**

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Quellen

- Gesamteintrag in **Atmosphäre** 430 Mio. t/a
- Entstehung hauptsächlich durch **unvollständige Verbrennung** (Abgas → Partikelbildung → Auswaschung)
- Emission aufgrund der **industriellen Verarbeitung** von Erdöl und Kohle
- **gegrillte, geröstete** und **geräucherte** Lebensmittel
- **Tabakrauch**

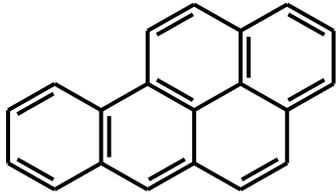
Vertreter

- 40 relevante Vertreter der PAK's
- hohe öko- und humantoxikologische Bedeutung
- **11 starke Carzinogene** bzw. **Mutagene**
- **10 schwache Carzinogene** bzw. **Mutagene**
- WHO: Auswahl von **Leit-** und **Indikatorsubstanzen**
 - Nachweishäufigkeit
 - Konzentration in Umweltmedien
 - physikalisch-chemischen Eigenschaften
 - Reaktivität

PAK

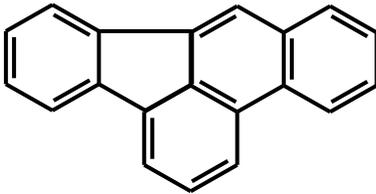
(5 PAK nach TrinkwV 2001)

Parameterwert

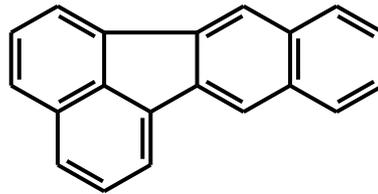


Benzo[a]pyren

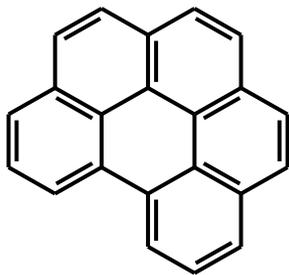
0,00001 mg/L



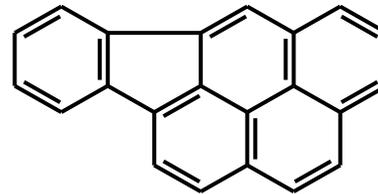
Benzo[b]fluoranthen



Benzo[k]fluoranthen



Benzo[ghi]perylene



Indeno[1,2,3-cd]pyren

Summe:

0,0001 mg/L

PAK – Abschätzung Transportverhalten

$\log K_{OC} = 1,00 \log P_{OW} - 0,21$ Benzene, PAKs Karickhoff et al. (1979)

Beispiel Anthracen ($\log P_{OW} = 4,45$)

$\log K_{OC} = 4,24$ $K_{OC} = 17378$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{z. B. für } f_{OC} = 0,001; \text{ d.h. TOC} = 1 \text{ mg/g}) \quad K_d = 17,4 \text{ ml/g}$$

$$R_d = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 \quad (\text{z. B. für } \rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}; \varepsilon = 0,35) \quad R_d = 88,5$$

$$R_d = \frac{v_W}{v_C} \quad (\text{z. B. } v_W = 0,5 \text{ m d}^{-1}) \quad v_C = 5,6 \text{ mm d}^{-1}$$

Beispiel Benzo[ghi]perylen ($\log P_{OW} = 7,23$) $v_C = 0,09 \text{ mm d}^{-1}$

Elimination bei der Trinkwasseraufbereitung

1. Flockung

Anlagerung an feine Feststoffpartikel

2. Adsorption an Aktivkohle

Eliminationsraten von 100 % nur im Labor

3. Einsatz von **Chlor** und **Chlordioxid**

Chlorierung der PAK's

4. Oxidation mit **Ozon**

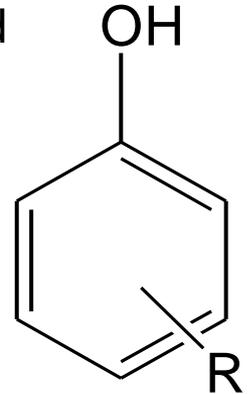
Überführung in organische Säuren

5. Uferfiltration

Eliminierungsraten: 17 – 54 %

- ▶ PAK-Grenzwerte nach DVGW-Arbeitsblatt und EG-Richtlinie für Oberflächenwasser zur Trinkwassernutzung

Phenole



- Quellen: natürlich (natürliche Ausscheidungsprodukte von Mensch und Tier) sowie anthropogen (wichtige Industriechemikalien)
- Vielfalt an Verbindungen (verschiedene Substituenten)
- Vielfalt der Struktur \Rightarrow große Variationsbreite der umweltrelevanten Eigenschaften
- **Säuren**, partielle Dissoziation unter Bildung polarer Anionen
- meist außerordentlich **geruchs- und geschmacksintensiv**
- kein Trinkwassergrenzwert (früher 0,5 $\mu\text{g/L}$), aber indirekt erfasst durch Festlegungen für Geschmack („annehmbar und ohne anormale Veränderung“) bzw. Geruch (Geruchsschwellenwert 2 bei 12°C bzw. 3 bei 25°C)

Elimination bei der Trinkwasseraufbereitung:

- relativ guter Abbau mit **Ozon**
- adsorbierbar an **Aktivkohle**
- mikrobiologisch abbaubar (Uferfiltration, Langsamsandfilter, biologisch wirksame Aktivkohle)

Chlororganische Verbindungen

Wichtige Gruppen:

- Chlorierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe
- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Chlorhaltige Pestizide
- Chlorierte Benzole und Phenole
- Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)
- Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Niedermolekulare halogenorganische Verbindungen

*Andere Bezeichnungen: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)
Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW)*

- industriell in erheblichem Umfang synthetisiert, Weltproduktion ca. 30 Mt/a
- Wichtige Vertreter:

Chlormethane	$H_{4-x}CCl_x$
Vinylchlorid (VC)	$CH_2=CHCl$
1,2-Dichlorethan	CH_2Cl-CH_2Cl
Trichlorethylen (Tri)	$CCl_2=CHCl$
Tetrachlorethylen (Perchlorethylen, Per)	$CCl_2=CCl_2$
- Verwendung als Lösungsmittel (z. B. Reinigung, Entfettung), VC – Ausgangsstoff für PVC
- Emissionen in die Atmosphäre (hohe Flüchtigkeit) und in die Hydrosphäre
- z. T. auch Entstehung bei der Trinkwasserchlorung (Trihalogenmethane)

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

- **kaum Anreicherung** dieser Substanzen in Nahrungskette
(wenig lipophil, hohe Flüchtigkeit)
- **biochemische Abbaubarkeit** von niedermolekularen flüchtigen CKW's
 - bisher allgemein als biochemisch **schwer abbaubar** betrachtet
 - mit **adaptierten Mikroorganismen** bei hoher Populationsdichte guter Abbau möglich
 - auch **Bakterienspezialisten**

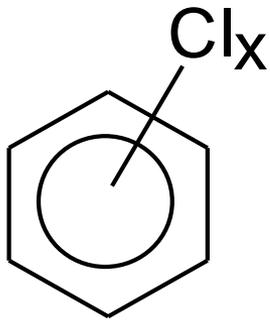
Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Elimination in der Trinkwasseraufbereitung

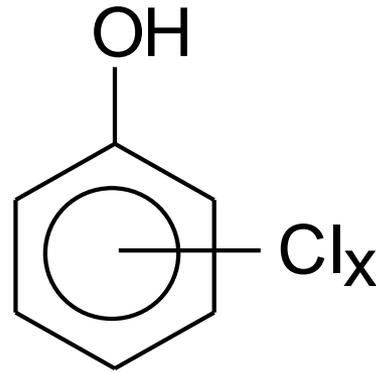
- **Adsorption**

- Aktivkohle, Adsorberpolymere
- Kohlebedarf: < 20 g Aktivkohle / m³ aufbereitetes Wasser
- Pulverkohle (vor oder nach Flockung)
- Kornkohle in Festbettfiltern
- Achtung: - Verringerung der verfügbaren Adsorptionsplätze durch Adsorption von Huminstoffen
- **Adsorption** umso **besser**, je **höher Chloranteil** im Molekül, je **ungesättigter** die Verbindungen sind
- Grenzen der Adsorption bei schlecht adsorbierbaren Stoffen (z.B. bei 1,1,1-Trichlorethan) → **Stripp-Verfahren**
- Vorteile: - hohes Maß an Sicherheit, selbst bei stark schwankenden Rohwassergehalten
- Entfernung von weiteren adsorbierbaren Substanzen

Chlorbenzole und Chlorphenole



$x = 1 \dots 6$



$x = 1 \dots 5$

Chlorbenzole und Chlorphenole

- Zwischenprodukte der chemischen Industrie
- höherchlorierte Phenole sind wirksame Bakterizide und Fungizide (früher: Einsatz von Pentachlorphenol PCP als Holzschutzmittel)
- technische Chlorphenole häufig mit PCDD oder PCDF verunreinigt
- bei Verbrennung von Chlorphenolen können ebenfalls PCDD oder PCDF entstehen
- Chlorphenole können als Metaboliten chlorhaltiger Pestizide auftreten
- **umweltrelevante Eigenschaften durch Chlorierungsgrad bestimmt**
 - **Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Reaktivität nehmen mit steigendem Chlorierungsgrad ab**
 - **Hydrophobie nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad zu, dementsprechend auch Bio- und Geoakkumulation**
 - **Toxizität gegenüber aquatischen Organismen nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad zu**
- typischer Konzentrationsbereich in Oberflächenwässern: ng/L ... µg/L

Halogenorganische Verbindungen - Chlorbenzole

- **chemische Eigenschaften**

- **zunehmende Zahl von Chloratomen**

- Erhöhung der Schmelz- und Siedepunkte
 - Abnahme der Wasserlöslichkeit
 - Abnahme der Flüchtigkeit
 - Erhöhung der Lipophilität
 - Zunahme der Bio- und Geoakkumulationstendenz
 - abnehmende Reaktivität
 - verminderte Metabolisierungstendenz



- Entstehung bei **Chlorung**

- **gesundheitliche Relevanz**

- chronische Chlorbenzol-Intoxikation → Leber- und Nierenschäden

- biochemische **Abbaubarkeit**

- allgemein **schwer abbaubar**
 - aber durch verschiedene spezielle Bakterienstämme abbaubar
 - kaum abbaubar: Hexachlorbenzol

Halogenorganische Verbindungen - Chlorbenzole

Wasseraufbereitung – Eliminierung

Uferfiltration: mäßige bis schlechte Elimination in Abhängigkeit von organischen Anteilen im Boden

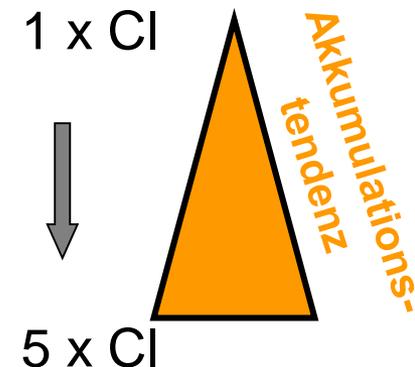
Ozonierung: kaum Eliminierungseffekte

Aktivkohleadsorption: gute Adsorption

Halogenorganische Verbindungen - Chlorphenole

Chemische Eigenschaften

- relativ hohe **Fischtoxizität**
- **niedriger Geruchsschwellenwert**
- relativ **hohe Stabilität** in Hydro-, Pedo- und Atmosphäre
- **biochemische Abbau** konkurriert mit starken fungiziden und bakteriziden Wirkungen → **lange Adaptationsperiode** (aerober und anaerober Abbau)
- Einfluss des **Chlorierungsgrades**
mit Zunahme des Chlorierungsgrades:
 - Verminderung der Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit
 - Zunahme der Lipidlöslichkeit
 - Zunahme der Persistenz
 - langsamer biochemischer Abbau → Mineralisierung
 - Erhöhung der Bio- und Geoakkumulation



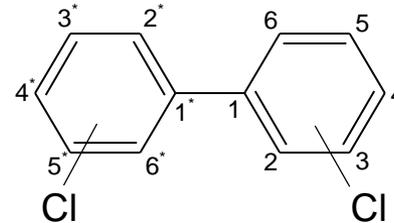
Halogenorganische Verbindungen - Chlorphenole

Elimination in der Trinkwasseraufbereitung

- **Uferfiltration:** gut bis schlecht,
je nach geologischen Verhältnissen
- **Langsamsandfiltration:** Elimination für Pentachlorphenol 40 – 50 %
- **Ozonierung:** Abbau der Chlorphenole
→ Spaltung der Ringe
→ anschließend biologischer Abbau
- **Aktivkohleabsorption:** hohe Wirksamkeit

Polyhalogenierte Biphenyle

- allgemeine Formel: $C_{12}H_{10-x}Hal_x$ mit Hal = Cl, Br
- von besonderer Bedeutung: Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- technische Nutzung von PCB: Dielektrikum (Transformatoren, Kondensatoren), Hydraulikflüssigkeit, Weichmacher, Schmiermittel
- theoretisch 209 PCB-Congenere möglich (unterschiedliche Chlorierungsgrade und Stellungsisomere)



- technische Produkte sind zumeist Gemische unterschiedlich stark chlorierter PCB
- chemisch und thermisch beständig, geringe Wasserlöslichkeit, hohe Lipophilie, $\log K_{OW}$: 4...>8
- Bioakkumulationsfaktoren 10^5 und höher
- hohe Persistenz (vor allem hochchlorierte Verbindungen)

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

- **Gefährdung** besonders durch höherchlorierte Isomere (Tetra- und Heptachlorbiphenyl-Isomere)
 - 90 % der untersuchten Personen in USA signifikante PCB-Gehalte im Fettgewebe
 - chronische Exposition:
 - Störung des Enzymsystems
 - Störung des endokrinen Systems
 - Störung des Immunsystems
 - carzinogene und teratogene Wirkung
- **Remobilisierung** aus PCB-Depots
 - analytische Überwachung der Sickerwässer und benachbarte Grundwässer
- **Akkumulation** in Leber und Muskeln
 - Stoffmetabolismus durch Oxygenase in der Leber
 - Ausscheidung über polare Metabolite

PCB / Umweltverhalten

Umweltrelevante Eigenschaften:

Geringe Wasserlöslichkeit, hohe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation

Trends:

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nehmen

- Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit, Transformationstendenz ab
- Lipidlöslichkeit, Bio- und Geoakkumulation und Persistenz zu

biochemische Abbaubarkeit

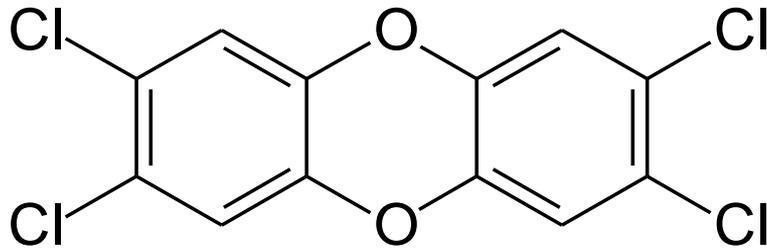
- **niedrigchlorierte** Biphenyle (Mono-, Di- und Trichlorverbindungen) **besser abbaubar** als höherchlorierte
- Biphenyle, die alle Chloratome an einem Ring enthalten sind **leichter abbaubar** als in beiden Ringen chlorierte Verbindungen
- Abbau nur unter **aeroben Bedingungen**
- **Bakterienspezialisten** für Abbau von PCB mit 4 und weniger Chloratomen

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

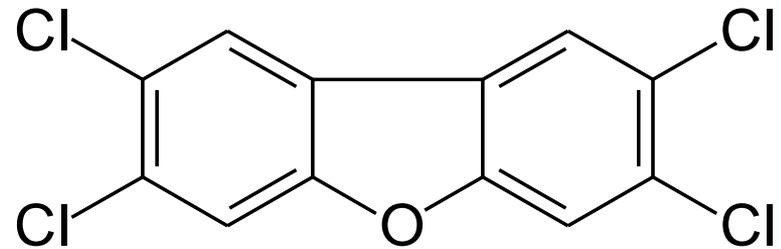
PCDD und PCDF

Beispiele:

2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran



2,3,7,8-TCDD



2,3,7,8-TCDF

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

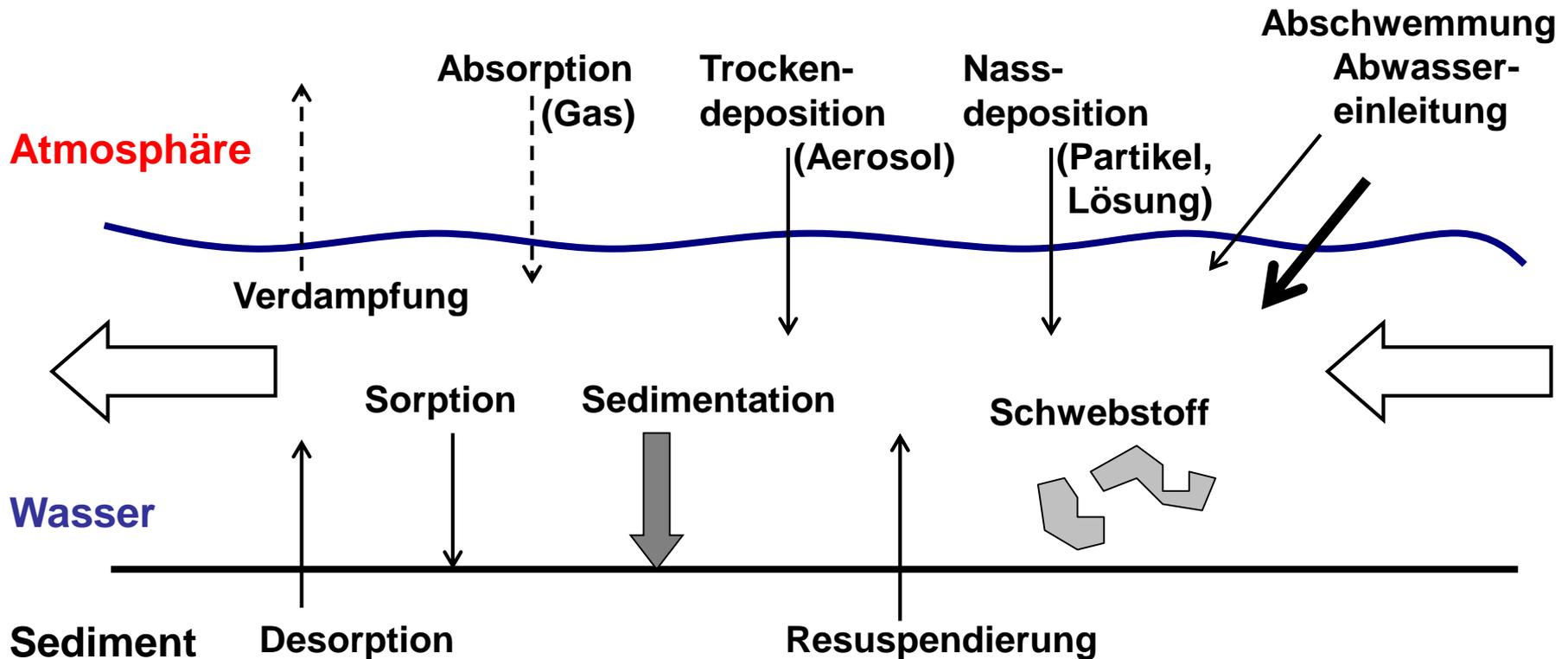
- entstehen bei Temperaturen bis 900°C **aus chlorhaltigen Vorstufen** (Chlorphenole, Chlorbenzole, Chlorphenoxycarbonsäuren, PCB), vermutlich auch durch Reaktion von anorganischen Chlorverbindungen mit organischen Stoffen
- **Verunreinigungen** in technisch hergestellten Organochlorverbindungen (z. B. Chlorphenole, PCB), Freisetzung bei Herstellung, Anwendung oder Entsorgung
- **Verbrennungsprozesse** (Hausmüll, Sondermüll, Kohle, Holz) gelten als wesentliche Emissionsquellen
- natürliche Quellen: Waldbrände und Vulkaneruptionen
- geringe Wasserlöslichkeit (z. B. 2,3,7,8-TCDD: $\approx 2 \mu\text{g/L}$)
- **hydrophob**, $\log K_{OW}$: 6,2...7,7
- chemisch und biologisch stabil, Halbwertszeiten von mehreren Jahren
- **Vielfalt** von Verbindungen: 135 PCDF und 75 PCDD (unterschiedliche Chlorierungsgrade und Stellungsisomere)

PCDD und PCDF / Toxizität

- Unterschiedliche Toxizität der Verbindungen, einige Vertreter sind stark toxisch
- am bekanntesten ist die **extrem toxische Verbindung 2,3,7,8-TCDD** („Dioxin“, „Seveso-Dioxin“), sie gilt als Indikatorsubstanz
- weitere 12 Verbindungen werden als hoch toxisch bewertet

PCDD und PCDF

PCDD/PCDF-Verteilung im Ökosystem Fließgewässer: „Dioxin-Gehalt“ der Fische korreliert mit „Dioxin-Gehalt“ des Sediments



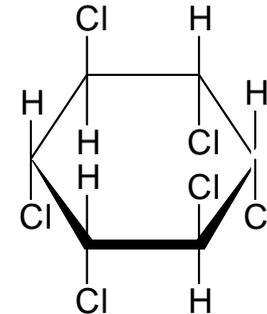
Pestizide

- Bezeichnung in der TrinkwV: Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (**PSMBP**), alte Bezeichnung: Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM);
- Wichtige Substanzklassen:
 - Chlorkohlenwasserstoffe
 - Chlorphenoxycarbonsäuren
 - Triazine
 - Harnstoffderivate
 - Carbamate
 - Phosphorsäureester
 - Carbonsäureamide
- mehr als 300 Wirkstoffe
- meist rein organische Verbindungen
- auch metallorganische Stoffe (Zn-, Fe- oder Mn-Verbindungen)
- weniger anorganischer Natur, z.B. Rodentizide: Zn-Phosphid (Zn_3P_2) und Thalliumsalze

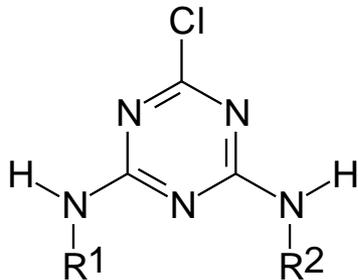
Pestizide: Typische
Vertreter für
mittelpolare Stoffe!

Einteilung der Pestizide nach der Wirkung

Bezeichnung	Bekämpfte Organismen
Algizide	Algen
Bakterizide	Bakterien
Fungizide	Pilze
Herbizide	Unkräuter
Insektizide	Insekten



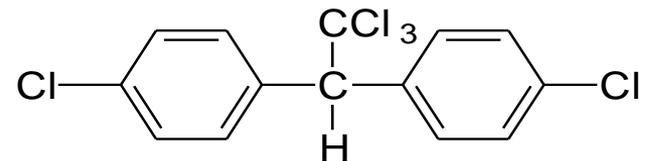
γ -Hexachlorcyclohexan
(Lindan) (Insektizid)



Atrazin (Herbizid) $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ $R^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Simazin (Herbizid) $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$

Terbutylazin (Herbizid) $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$



Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)
(Insektizid)

PSMBP – Abschätzung Transportverhalten

$\log K_{OC} = 0,544 \log P_{OW} + 1,377$ unspezifisch Kenega & Goring (1980)

Beispiel Atrazin ($\log P_{OW} = 2,64$)

$\log K_{OC} = 2,81$ $K_{OC} = 646$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{z. B. für } f_{OC} = 0,001; \text{ d.h. TOC} = 1 \text{ mg/g}) \quad K_d = 0,64 \text{ ml/g}$$

$$R_d = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 \quad (\text{z. B. für } \rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}; \varepsilon = 0,35) \quad R_d = 4,25$$

$$R_d = \frac{v_W}{v_C} \quad (\text{z. B. } v_W = 0,5 \text{ m d}^{-1}) \quad \underline{\underline{v_C = 12 \text{ cm d}^{-1}}}$$

Pestizide

Mögliche Eintragspfade von PSMBP in Gewässer

- Bestimmungsgemäße Anwendung (Auswaschung, Abschwemmung)
- unsachgemäßer Umgang oder Havarien bei Herstellung, Lagerung Abfüllung oder Rückstandseseitigung
- Eintrag von PSMBP-haltigen Abwässern durch undichte Kanäle
- flüchtige PSMBP → Atmosphäre → Niederschlag → Grundwasser
- Reinigung mit Spritzgeräten
- PSM-haltige Abwässer von Städten und Gemeinden (Pflege von Grünanlagen)



Verantwortung der Landwirtschaft!

Pestizide

Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2, Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht

lfd. Nr. 10 Pflanzenschutzmittel 0,0001 mg/L
und Biozidprodukte

lfd. Nr. 11 Pflanzenschutzmittel 0,0005 mg/L
und Biozidprodukte - insgesamt

Bemerkung: Der Parameter bezeichnet die Summe der bei dem Kontrollverfahren nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte.

- ▶ Grenzwerte gelten einschließlich der toxischen Metaboliten
- ▶ toxikologisch (noch) nicht begründbar, Vorsorgeprinzip

Pestizide

Prozesse

- Anlagerung und **Adsorption** an Bodenpartikel (Humus, Ton, Feinschluff)
→ Physi- und Chemisorption
- Einlagerung in Bodenpartikel (**Absorption**)
- chemische Reaktionen (**abiotischer Abbau**)
z.B. photochemische Umsetzungen durch Sonnenlicht
- biologische Vorgänge → **biochemische Abbaubarkeit**
Abbauzeiten: zwischen einem Monat und mehreren Jahren
Persistenz: Chlorkohlenwasserstoffe > Harnstoffderivate ≈ Triazine >
Phenoxyalkansäuren ≈ Carbamate > Phosphorsäureester
Möglichkeit der Bildung toxischer Abbauprodukte
- **Verflüchtigung** (hoher Dampfdruck der PSM)
Boden → Atmosphäre → Niederschlag → Boden
→ **abhängig** von Art der PSM und Beschaffenheit des Bodens

Pestizide

Einteilung der PSMBP hinsichtlich Mobilität und Abbauverhalten

- 1) **leicht abbaubar** und **unbewegliche** Verbindungen
 - Übergang in stabilere Umwandlungsprodukte, die nicht selten die eigentlichen Wirksubstanz darstellen (persistent und mobil)
- 2) **biochemisch stabile** Wirkstoffe und **immobil**
 - für Grundwasser **kaum Probleme**, da kein Transport
 - langsame Entstehung von Metaboliten, die **sorbiert** oder **umgesetzt** werden
- 3) **instabile**, aber **mobile** Wirkstoffe (häufiges Vorkommen)
 - starker **biologischer Abbau** – **hohe Konzentration** an **Metaboliten**
 - Prüfung des Versickerung- und Persistenzverhaltens
- 4) **stabile** und **bewegliche** Wirkstoffe
 - **stark wassergefährdend**

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern I

Uferfiltration

- 80 – 90 % Eliminierung für PSMBP wie Endosulfanen
- einige N-Pestizide werden wegen der schweren biologischen Abbaubarkeit kaum zurückgehalten

Mikrobieller Abbau bei der Trinkwasseraufbereitung

Langsamsandfiltration/künstliche Grundwasseranreicherung

- **viele Pestizide** werden **nicht** zurückgehalten bzw. **eliminiert** (z.B. Phosphorsäureester Dimethoat)
- **einige Pestizide** werden **gut zurückgehalten** (z.B. Atrazin)
- hohe Elimination, aber teilweise wird **Grenzwert** von 0,1 µg/L **nicht erreicht**

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern II

Oxidationsverfahren

Kaliumpermanganat

- Oxidationspotential von KMnO_4 **reicht nicht** aus
(Ausnahme: 2,4-DCP, Parathion und Aldrin, aber noch unbekannte Metabolite)

Ozon

- aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe werden zu **80 % eliminiert**
- HCH, Dieldrin und DDT werden bei üblichen O_3 -Konzentrationen **kaum oxidiert**
- N-Herbizide innerhalb von 20 min **keine vollständige Oxidation**
- Gehalt an **Atrazin** und **Simazin** wird durch Ozonierung **deutlich vermindert**
- Gehalt an **Atrazinabbauprodukten verändert** sich dagegen **kaum**

Belüftung

- flüchtige Pestizide durch Stripppverfahren **gut entfernbar**
(besonders niedermolekulare aliphatische Substanzen wie 1,2-Dichlorpropan)
→ HENRY-Konstanten

Pestizide

Aufbereitung von PSM-haltigen Wässern III

Adsorptionsverfahren

- Abschätzung über Adsorptionsisothermen
- niedermolekulare CKW's werden gut an Aktivkohle adsorbiert
- die meisten untersuchten Pestizide werden noch **besser adsorbiert**, als die bereits gut adsorbierbaren CKW's

Kornkohlefiltration

- Schütthöhe mindestens 1,5 – 2 m um Pestizidkonzentration von 2 – 3 µg/L sicher zu entfernen (Wasserdurchsatz ca. 25 – 30 m³/kg Kohle)

Pulverkohleanwendung

- **zweistufige** Pulverkohlezugabe
- praktische Pulverkohledosierung: 5 – 100 g/m³ (10 g/m³)
- **Konkurrenz** durch andere organische Stoffe bedeutend
- **thermische Regenerierung** nur bei Verfahren ohne Flockung, sonst wird Aktivkohle deponiert oder verbrannt

Tenside

- asymmetrische Struktur: hydrophile (polare) Kopfgruppe + hydrophober (unpolarer) Kohlenwasserstoffrest
- kationische, anionische, nichtionische und amphotere Tenside
- Weltproduktion: ca. 25 Mt/a
- aus Anwendungsmuster folgt Eintrag ins Abwasser
- Folgen: Verminderung der Oberflächenspannung, Schaumbildung, Schädigung von Organismen, Mobilisierung hydrophober Substanzen durch Löslichkeitsvermittelnde Wirkung, beim biologischen Abbau Sauerstoffzehrung
- biologische Abbaubarkeit bei unverzweigten Ketten besser
- Fischtoxizität steigt mit steigender Kettenlänge
- Optimum bzgl. der Kriterien niedrige Fischtoxizität, hohe Tensidwirkung und gute biolog. Abbaubarkeit: 10...14 C-Atome

Tenside

Anionische Tenside

- bei **guter Abwasserbehandlung** von Anionentensiden nur noch **Alkylbenzolsulfonat (LAS)** in geringen Mengen $\beta = 10 \mu\text{g/L}$ **nachweisbar**
- befinden sich in der Regel in der **wässrigen Phase**

Nichtionische Tenside

- Konzentrationen im Oberflächenwasser liegen bei $\beta = 1 - 2 \mu\text{g/L}$
- **Abbau in Kläranlagen** zu etwa 90 %

Kationische Tenside

- **kaum** im Haushalt bzw. Industrie als waschaktive Substanz **eingesetzt**
- **Weichspüler**
- mehr oder weniger **bakterizide Wirkung** (Desinfektionsmittel)
- Konzentration in Wässern $\beta = 10 \mu\text{g/L}$ (zu 90 % an **Schwebstoffen adsorbiert**)
- **biologischer Abbau** in Kläranlagen nur ca. 20 – 30 %

Waschmittelbestandteile

Ursachen für Haftung des Schmutzes

- elektrostatische **Aufladung**
(Textilien im Wasser negativ geladen – Schmutzteilchen positiv, stabile Haftung durch Anziehungskräfte)
 - physikalische **Adsorption**
 - **Chemisorption**
- ▶ **Überwindung der Anziehungskräfte**
- ▶ **Inschweben** des abgelösten Schmutzes (Dispersionszustand)
- | | | |
|-------|----|---------------------------------------|
| durch | a) | Tenside |
| | b) | Polyphosphate – Komplexbildner |
| | c) | Carboxymethylzellulose |

Waschmittelbestandteile

Zusammensetzung moderner synthetischer Textilwaschmittel

- 1) Waschaktive Substanz – **Tensid(e)**
- 2) **Waschmittelaufbaustoffe** (builders/Gerüststoffe)
 - Verstärkung der Waschwirkung
 - Alkali(poly)phosphate
 - Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3
 - Alkalisilikat (Korrosionsinhibitor), Zeolithe (Enthärter)
 - Carboxymethylzellulose (Schmutzträger, Vergrauungsinhibitor)
 - Komplexbildner (EDTA, NTA)
- 3) **Streckmittel** (Na_2SO_4)
- 4) **Spezialkomponenten** (Sonderbeigaben)
 - Bleichmittel (Perborate, Percarbonate) → Vollwaschmittel
 - optische Aufheller (Blautöner)
 - Enzyme
 - Riechstoffe u.a.

Tenside

Elimination

- nichtionische Tenside mittels **Aktivkohleadsorption**
- Tenside allgemein:
 - durch **Flockung** Teilelimination
 - **biologischer Abbau** während Langsamsandfiltration und Uferfiltration

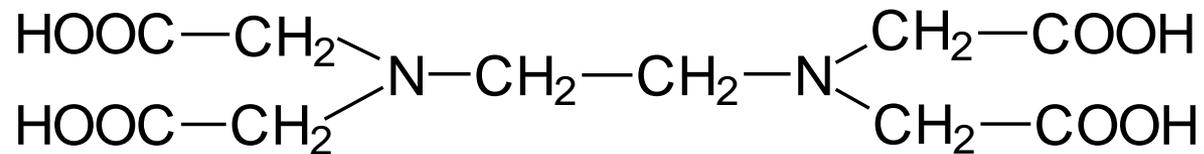
Synthetische Komplexbildner

- werden eingesetzt, um Metallionen in Lösung zu halten:
 - Prozessbäder der Galvanikindustrie
 - Maskierung von Metallionen in Photo-, Papier- und Textilindustrie
 - Wasch- und Reinigungsmittel (Verhinderung der Ausfällung von Härtebildnern, Stabilisierung des Bleichmittels Perborat)
- wichtige Substanzgruppen: Aminoessigsäuren (EDTA, NTA), Phosphonsäuren
- die Anionen dieser Säuren bilden äußerst stabile Chelatkomplexe
- biologische Abbaubarkeit relativ gering (NTA > EDTA), unvollständige Eliminierung aus dem Abwasser
- Konzentrationen in Oberflächenwässern bis 10 µg/L
- Remobilisierung von Schwermetallen aus Klärschlämmen und Sedimenten durch Komplexbildung

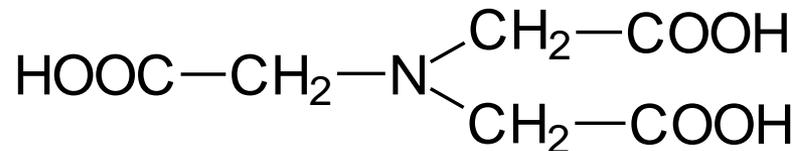
EDTA und NTA

EDTA = Ethylendiaminotetraessigsäure

NTA = Nitrilotriessigsäure



EDTA



NTA

Emerging Pollutants - „aktuelle“ organische WIS

“Classical Pollutants”



“Emerging Pollutants”

z. B.. chlorierte Aromaten, PAK, unpolare Pestizide, LHKW, PCB ...

hoch, bereits längere Zeit untersucht (30 – 40 Jahre)

größtenteils unpolar/lipophil, hohes Akkumulationspotential; teilweise aber auch flüchtig/polarer

bewährte Routineanalytik (z. B. (HS, SPE, LLE, LC: RP-Phasen, GC)

oftmals Industrie, Havarien, Altlasten Landwirtschaft

relativ hoch, intensiv untersucht

**Kenntnisstand
Auftreten?**

Charakter?

Analytik?

Herkunft?

**Wissensstand
Verhalten/ Wirkung?**

keine neuen Stoffe!, aber erst seit „kurzem“ erfassbar (10 – 15 Jahre), zumeist niedrige Gehalte

meist polar/hydrophil, oft diverse funktionelle (basische/saure) Gruppen, eher nicht flüchtig

neue MS-Kopplungstechniken (LC) nach Derivatisierung mit GC

verschiedene Quellen (Haushalte – Kläranlagen, Krankenhäuser ...); polare Abbauprodukte klassischer SOC

bisher relativ niedrig

Emerging Pollutants - „aktuelle“ organische WIS

Group

Pharmaka / Diagnostika

Steroide / Hormonelle Wirkstoffe

“Personal care products”

Suchtmittel und Abbauprodukte

Flammschutzmittel

Industriechemikalien

Benzinadditive

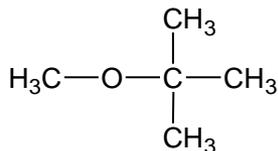
Weichmacher

Perfluorierte Verbindungen

Desinfektionsnebenprodukte

Süßstoffe

...



Example

Carbamazepin, Diclofenac, Iopamidol

Estradiol, Estron

Benzophenon, synthetische Moschusverb.

Amphetamine, Tetrahydrocannabinol

Polybromierte Diphenylether

EDTA, aromatische Sulfonate

MTBE, ETBE

Phthalate

PFOA, PFOS

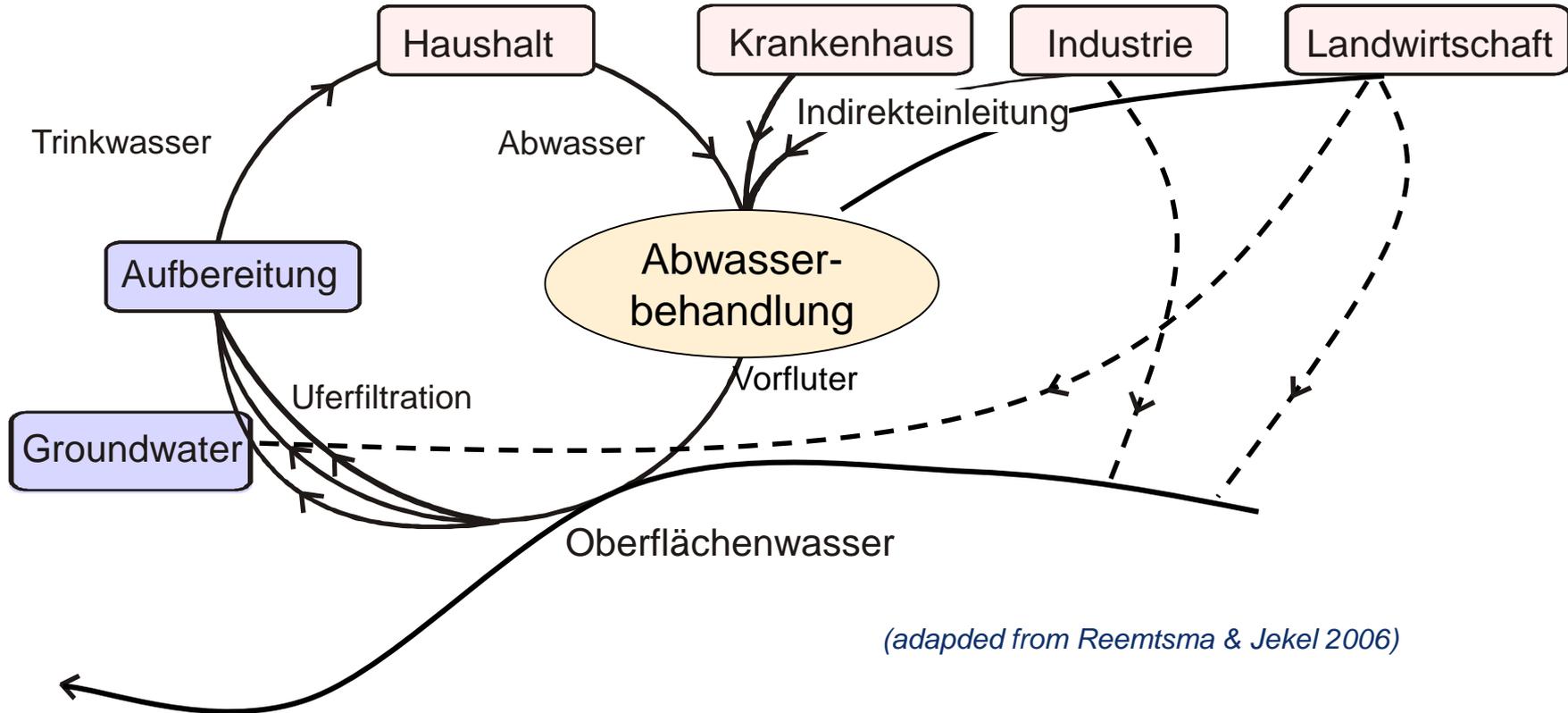
Halonitrile, bromierte / iodierte THM

Acesulfam, Sucralose

2 ...3 Beispiele kennen!

Emerging Pollutants – Quellen und Ausbreitung

Teilweise geschlossener (urbaner) Wasserkreislauf



Emerging Pollutants – Auftreten im Wasserkreislauf

Aufbereitungsstufen – Bedeutung für die Entfernung polarer SOC

Vorteile/Grenzen

Uferfiltration



Nutzung natürlicher Prozesse / begrenzt möglich

Flockung



häufig genutzt / ungeeignet für hydrophile Stoffe

Sandfiltration



biol. Abbau / Aufenthaltszeiten oft zu kurz

Oxidation (Ozon, AOP)



effizient / formation of byproducts

Membrantechniken



Nanofiltration UO wirksam / relativ teuer

Adsorption (A-Kohle)



wirksam / Ausnahme: stark polare Stoffe

Hybridtechniken

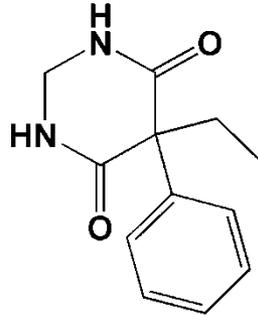


effizient / noch wenig bekannt

Polare WIS – Abschätzung Transportverhalten

$\log K_{OC} = 0,52 \log P_{OW} + 1,02$ hydrophile organische Stoffe SABLJIC et al. (1995)

Beispiel **Primidon** ($\log P_{OW} = 0,4$)
(Antiepileptikum, $pK_S: 13$)



$$\log K_{OC} = 1,23 \quad K_{OC} = 17$$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (\text{z. B. für } f_{OC} = 0,001; \text{ d.h. TOC} = 1 \text{ mg/g}) \quad K_d = 0,0017 \text{ ml/g}$$

$$R_d = \frac{\rho K_d}{\varepsilon} + 1 \quad (\text{z. B. für } \rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}; \varepsilon = 0,35) \quad R_d = 1,0085$$

$$R_d = \frac{v_W}{v_C} \quad (\text{z. B. } v_W = 0,5 \text{ m d}^{-1}) \quad v_C = 0,496 \text{ m d}^{-1}$$

zum Vergleich: *Benzo[ghi]perylen* ($\log P_{OW} = 7,23$), $v_C = 0,09 \text{ mm d}^{-1}$
Atrazin ($\log P_{OW} = 2,64$), $v_C = 12 \text{ cm d}^{-1}$

Desinfektions- und Oxidationsnebenprodukte

- entstehen als Nebenprodukte bei bestimmten Stufen der Trinkwasseraufbereitung
- **Desinfektion:** Nebenproduktbildung (halogenorganische Verbindungen) insbesondere beim Einsatz von **Chlor** durch Reaktion mit NOM (Präkursoren der Nebenproduktbildung); bei Einsatz alternativer Desinfektionsmittel (**ClO₂**, **O₃**) z. T. verringerte Bildung von halogenorganischen Verbindungen, dafür aber anorganische Nebenprodukte Chlorit, Chlorat (bei Einsatz von ClO₂) bzw. Bromat (bei Einsatz von O₃)
- **Ozonung:** **Ozon** wird in der Trinkwasseraufbereitung seltener zur abschließenden Desinfektion (keine Depotwirkung!), häufiger als Aufbereitungsstufe zur Oxidation organischer Stoffe eingesetzt, unvollständige Umsetzung insbesondere von NOM führt zu typischen Oxidationsnebenprodukten

Nebenprodukte bei der Trinkwasseraufbereitung 1/2

Nebenprodukte der Chlorung

Trihalogenmethane (TVO-GW: 50 µg/L) (Trihalomethane, Haloforme, THM)

Chloroform	CHCl_3
Bromoform	CHBr_3

Halogenierte Essigsäuren

Monochloressigsäure	$\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$
---------------------	-----------------------------

Halogenierte Acetonitrile

Trichloracetonitril	$\text{CCl}_3\text{-CN}$
---------------------	--------------------------

Halogenierte Ketone

1,1,1-Trichlorpropanon	$\text{CCl}_3\text{-CO-CH}_3$
------------------------	-------------------------------

Chlorphenole

2-Chlorphenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCl}$
---------------	-----------------------------------

Zusätzlich bei ClO_2 / Ozonung

Anorganische Nebenprodukte

Chlorat	ClO_3^-
Chlorit	ClO_2^-
Bromat	BrO_3^-
Iodat	IO_3^-

Organische Oxidationsnebenprodukte

Carbonsäuren

Hexansäure	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$
------------	--------------------------------------

Aldehyde

Formaldehyd	HCHO
-------------	---------------

Trinkwasserchlorung

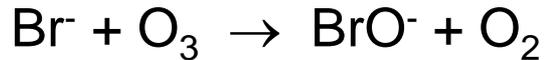


- Cl_2 , HOCl, ClO^- \Rightarrow „freies Chlor“, wirksame Oxidations-/Desinfektionsmittel (oxidative Zerstörung von Enzymen in den Zellen)
- Chlordosierung: 0,3...1 g/m³,
- Restchlor nach Aufbereitung: 0,1 mg/L
- unerwünschte Nebenreaktion:

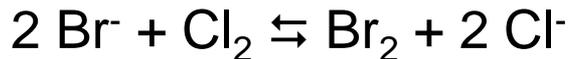
Chlorierung organischer Verbindungen

Bromorganische Verbindungen

Bildung bromorganischer Verbindungen bei der **Ozonung** von Trinkwasser

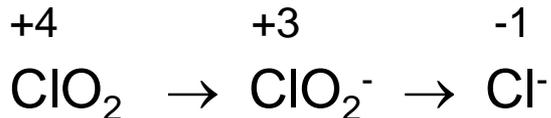


Bildung bromorganischer Verbindungen bei der **Chlorung** von Trinkwasser



Desinfektion mit Chlordioxid

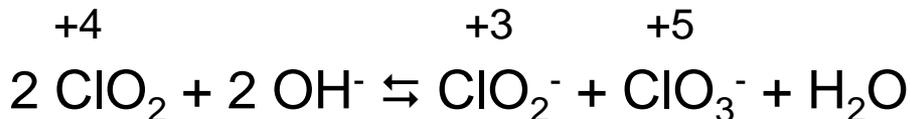
- keine Haloformbildung
- insgesamt geringere Bildung halogenorganischer Verbindungen, aber keine vollständige Vermeidung
- ClO_2 ist instabil \Rightarrow Herstellung vor Ort, höherer betrieblicher Aufwand im Vergleich zu Cl_2
- Bildung von Chlorit und Chlorat (gelten als Methämoglobinämie verursachend)
- Bildung von Chlorit durch Reduktion des Oxidationsmittels ClO_2



daher Anwendungsdosis: ClO_2 : < 0,4 mg/L

Grenzwerte nach Aufbereitung: ClO_2 : 0,2 mg/L, ClO_2^- : 0,2 mg/L

- Bildung von Chlorit und Chlorat durch Zersetzung von ClO_2 (Redoxdisproportionierung):



Oxidation/Desinfektion mit Ozon

- O_3 : hohe Reaktivität, geringe Stabilität, als Desinfektionsmittel **keine Depotwirkung!**
- Oxidation des im Rohwasser vorhandenen Bromids führt zu **Bromat** und bromorganischen Verbindungen
- außerdem Bildung von Oxidationsnebenprodukten

Natrium Na⁺

Chemie der wäßrigen Lösung

- in (aquatischer) Natur ausschließlich als Na⁺
- hohe Löslichkeit der Natriumsalze (Bsp.: NaCl 359 g/L, Na₂CO₃ 217 g/L bei 20 °C)
- konservatives Verhalten (keine Adsorbierbarkeit an Bodenbestandteilen, keine mikrobiologischen Transformationsprozesse), Verwendung als Tracer

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Indikatorparameter **200 mg/L**
(geogen bedingte Überschreitungen bis 500 mg/L zulässig)
sensorisch begründet (Salzgeschmack!!)

- essentielles Mengenelement, ca. Körperbestand ca. 100 g (3,3 g/L im Blutserum)
- empfohlene Tagesdosis 1...3 g/d (≈ 5 g NaCl)
- Regulation von Membranpotentialen (ermöglichen Übertragung von Nervenimpulsen und Kontraktion der Muskulatur)
- bei Natriumüberangebot Gefahr von Herzinsuffizienz, Bluthochdruck, etc.
- **ökotoxisch:** Na⁺ belasten Osmoseregulation von Süßwasserorganismen

Entfernung: Methoden der Vollentsalzung (Umkehrosmose, Anwendung stark saurer Kationenaustauscher, Destillation)

Kalium K⁺

Vorkommen

- geogen:
- siebenthäufigstes Element d. Erdkruste mit 2,3 Ma-%
 - Konzentration im Meerwasser ca. 0,38 g/L
Verhältnisse Na:K: 46:1 im Meerwasser, 3:1...10:1 im Süßwasser
 - **Quelle:** Verwitterung von kaliumhaltigen Mineralen [z.B. Kalifeldspat $K(AlSi_3O_8)$; Hellglimmer $KAl_2(OH,F)_2(AlSi_3O_{10})$] und Salzlagerstätten (Sylvin KCl ; Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$)
- anthropogen:
- punktuelle Einleitungen (Abwässer der Kaliindustrie, kommunale Abwässer)
 - diffuse Einträge (Landwirtschaft, Düngemittel)

Kalium K⁺

Chemie der wässrigen Lösung

- in (aquatischer) Natur ausschließlich als K⁺
- hohe Löslichkeit der Kaliumsalze (Bsp.: KCl 330 g/L, K₂CO₃ 1120 g/L bei 20 °C)
- hohe Bindung an Böden (Kationenaustausch) und hohe Aufnahme durch Pflanzen bedingen geringere Konzentrationen in Hydrosphäre als Na⁺

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

nicht geregelt (empfohlene Maximalkonzentration 12 mg/L, geogene Überschreitung bis 50 mg/L zulässig)

- essentielles Mengenelement, ca. 140 g Körperbestand
- empfohlene Tagesdosis ca. 2...4 g/d
- Regulation von Membranpotentialen (ermöglichen Übertragung von Nervenimpulsen und Kontraktion der Muskulatur, intrazellulärer Antagonist des Na⁺)
- Blutdruckregulation

Kaliummangel: Störung Erregungsleitung (Herzrhythmusstörung, Muskelschwäche)

Entfernung: Methoden der Vollentsalzung (Umkehrosmose, Anwendung stark saurer Kationenaustauscher, Destillation)

Calcium Ca^{2+}

Chemie der wässrigen Lösung

- in (aquatischer) Natur ausschließlich als Ca^{2+}
- teilweise hohe Löslichkeit von Calciumsalzen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1470 g/L, CaCl_2 740 g/L (bei 20 °C)
- geringere Löslichkeiten bei CaCO_3 0,014 g/L, CaSO_4 2 g/L, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 0,02 g/L, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1,7 g/L bei 20 °C
- gelöstes Ca^{2+} bildet zusammen mit Mg^{2+} die Wasserhärte

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

nicht geregelt (lediglich empfohlene Maximalkonzentration von 400 mg/L)

- essentielles Mengenelement, Körperbestand ca. 1,0...1,5 kg
- empfohlene Tagesdosis ca. 0,8...1,2 g/d
- Stabilisierung des Skelettsystems (99 % des Körperbestandes), 2,1–2,6 mmol/l im Blutplasma
- regelt die Blutgerinnung, die Erregungsleitung (Muskelkontraktion) und die Enzymaktivierung

Calciummangel: Probleme der Skelettstabilität (Frakturneigung, Wachstumsstörungen) u. Blutgerinnung, Herzrhythmusstörungen, Muskelkrämpfe

Magnesium Mg^{2+}

Chemie der wässrigen Lösung

- in (aquatischer) Natur ausschließlich als Mg^{2+}
- teilweise hohe Löslichkeit von Magnesiumsalzen (Bsp.: $MgSO_4$ 300 g/L, $MgCl_2$ 542 g/L, $Mg(NO_3)_2$ 420 g/L bei 20 °C)
- geringere Löslichkeit bei $Mg(OH)_2$ 0,009 g/L, $Mg_3(PO_4)_2$ 0,25 g/L, $MgCO_3$ 0,106 g/L bei 20 °C
- gelöstes Mg^{2+} bildet zusammen mit Ca^{2+} die Wasserhärte

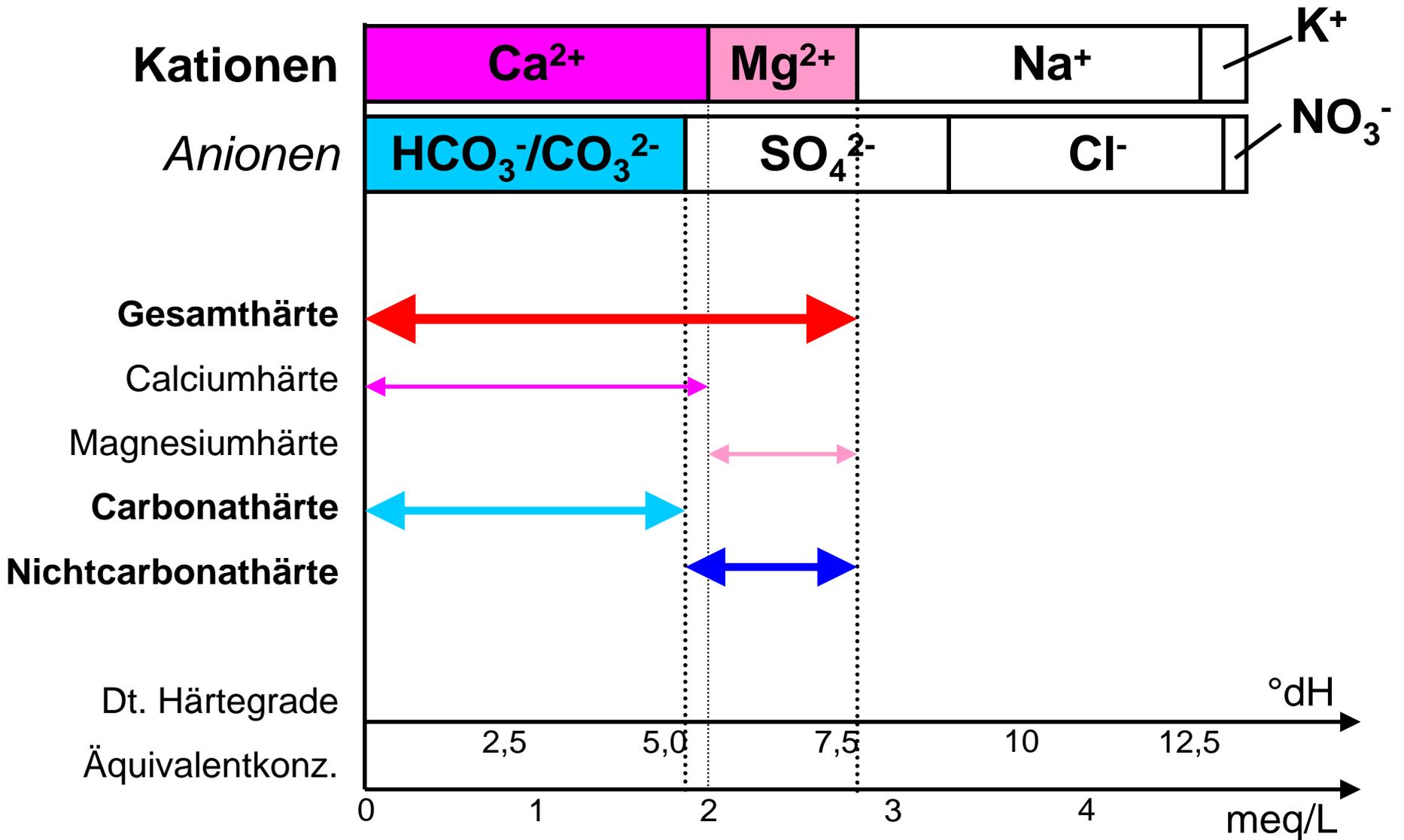
Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

nicht geregelt (empfohlene Maximalkonzentration 50 mg/L, geogene Überschreitung bis 120 mg/L zulässig)

- essentielles Mengenelement, Körperbestand ca. 25...28 g (60 % im Skelett, 0,8...1,1 mmol/L im Blutplasma, Bestandteil von Enzymen und Coenzymen)
- empfohlene Tagesdosis ca. 300...400 mg/d

Magnesiummangel Auftreten von Muskelkrämpfen und Herzrhythmusstörungen sowie verstärkte Depressionsneigung

Wasserhärte



Wasserhärte

- gelöste Ionen der Erdalkalimetalle (v. a. Ca^{2+} , Mg^{2+}) bilden je nach Anwendung unlösliche Ablagerungen (Phänomen „hartes“ u. „weiches Wasser“)
- beeinflusst von Löslichkeits- und Dissoziationsgleichgewichten (Kalk-Kohlensäure-Ggw.)



Probleme die durch hartes Wasser (Ca^{2+} und Mg^{2+}) verursacht werden:

- hoher Verbrauch an Detergentien (Verschlechterung der Waschwirkung)
- Ausfall von Kesselstein bei Heiz- und Haushaltsinstallationen sowie in TW-Netzen
- schlechtere Qualitäten in der Nahrungsmittelzubereitung (Bierbrauen, etc.)
- Trinkwasseraufbereitung und -Verteilung:
 - Mischungsprobleme bei Wässern mit unterschiedlicher Carbonathärten → Wässer mit hoher Carbonathärte weisen hohe CO_2 -Konzentration (KKG) auf, Auftreten „freier“ Kohlensäure → Korrosionswirkung auf Verteilungssystem (Cu, Zn, Pb, Ni)

Vorteile von hartem Wasser (Ca^{2+} und Mg^{2+}):

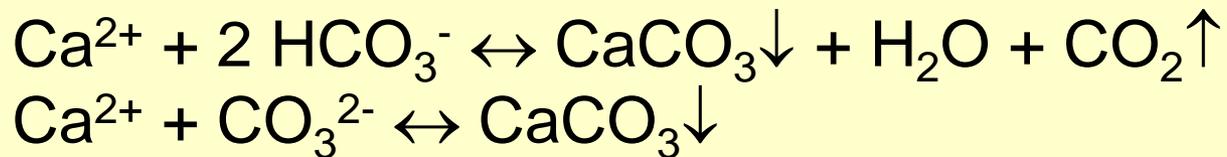
- „besserer“ Geschmack des reinen Trinkwassers (Versorgung mit essentiellen Miner.)
- höhere Wasserhärte (bes. Carbonathärte) günstig für ökol. Stabilität von Gewässern

Wasserhärte

Temporäre und permanente Härte

$$GH = KH + NKH$$

Die **Carbonathärte** ist nicht stabil, sie wird auch als **temporäre Härte** bezeichnet. Bei Temperaturerhöhung fallen die Härtebildner als Feststoffe aus (Kesselsteinbildung). In Oberflächengewässern tritt Phänomen der biogenen Entkalkung durch CO_2 -Verbrauch durch die aquatischen Produzenten auf.



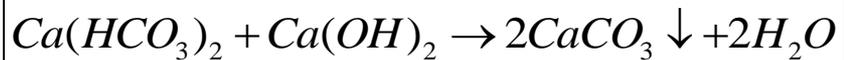
Die **Nichtcarbonathärte** verändert sich bei Temperaturerhöhung nicht, sie wird auch als **permanente Härte** bezeichnet.

Enthärtung in der Wasseraufbereitung

Maßnahmen zur Entfernung von Ca^{2+} und Mg^{2+} :

Fällungsprozesse

- mit Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH
- 90 % aller Enthärtungsstufen setzen letztgenannte Chemikalien ein



Entcarbonisierung

Ionenaustausch

- Ca^{2+} - Mg^{2+} /Na
- Ca^{2+} - Mg^{2+} /H

Membranprozesse

- Nanofiltration

Zugabe von Chemikalien zur Maskierung der Härtebildner (Haushaltchemikalien):
Zugabe von Komplexbildnern (EDTA, NTA, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$),
Kationenaustausch an Zeolith A

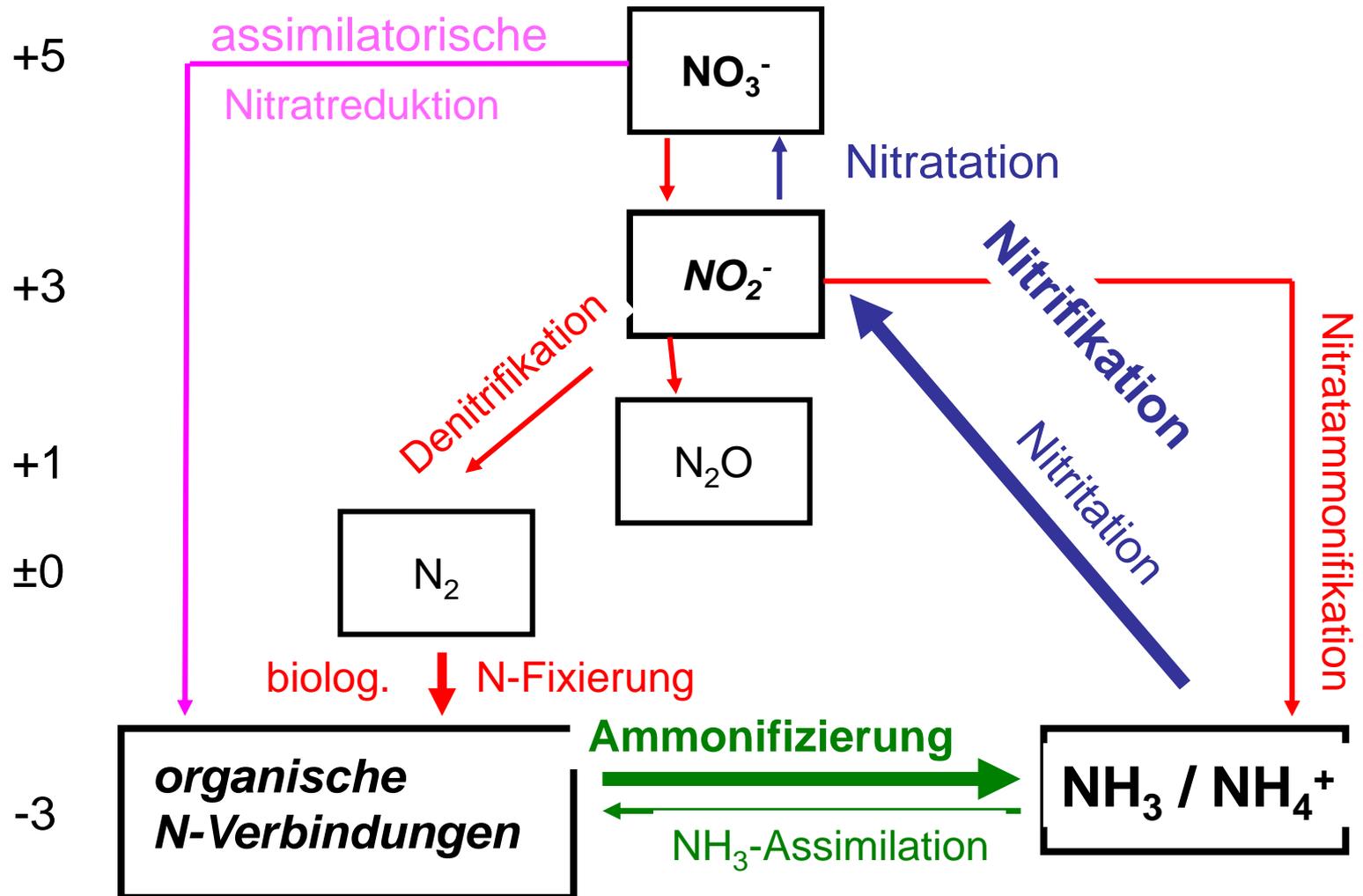
Ammoniumionen NH_4^+

- Kation, chemisches Verhalten ähnlich den Alkalimetallen
- besitzt nahezu gleichen Ionendurchmesser wie K^+

Vorkommen

- geogen:
- Bestandteil des natürlichen (mikrobiellen) Stickstoffkreislaufs (200 – 300 Mio t/a)
 - primäres Abbauprodukt organischer Stickstoffverbindungen
 - stabil unter anaeroben Bedingungen (v.a. Grundwasser, Hypolimnion)
- anthropogen:
- Ammoniaksynthese (ca. 80-100 Mio t/a; 1,7 % des Weltenergieverbr.)
 - wichtiger Rohstoff der Düngemittelindustrie [z.B. NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$], **Grenzwert 210 kg N_2 /ha·a**
 - diffuser Eintragspfad über Düngemittelnutzung (neben Kunstdünger auch Wirtschaftsdünger, z.B. Gülle)
 - lokal, punktförmig über Kläranlagenabläufe, bzw. Deponiesickerwässer
 - Abwässer der Sprengstoffindustrie,
 - Abwässer bei Verarbeitung tierischer u. pflanzlicher Produkte

Mikrobieller Stickstoffkreislauf



Ammonifizierung

- Reaktionsschritt, der zur Mineralisierung des org. Stickstoffs dient
- Destruenten (Pilze, Bakterien) sind in der Lage organische Stickstoffverbindungen (Harnstoff, Exkremente, Humus) abzubauen,
- durch Desaminierung von Aminosäuren (Proteinabbau) und Hydrolyse von Harnstoff entsteht $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$,
- das Enzym Urease (Bodenbakterien) ermöglicht enzymatisch (biokatalytisch) die Zersetzung von Harnstoff

Harnstoffhydrolyse (Urease)



- tägliche Harnstoffausscheidung \varnothing 30 g/EW·d
- stellt erhebliches **Recyclingpotential** für N-Düngemittel dar (ca. 80 Mio t/a)

Nitrifikation

- Pflanzen (Produzenten) können NH_4^+ aufnehmen, bevorzugen jedoch NO_3^-
- Bildung von $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ unter aeroben Bedingungen in einem zweistufigen biochemischen Prozess ($\text{pH}_{\text{krit.}} < 5$)



Nitrifikation (*Nitrosomonas*)



Nitrifikation (*Nitrobacter*)



Bruttoreaktion

pro mol NH_4^+ werden 2 mol O_2 verbraucht, d.h.:

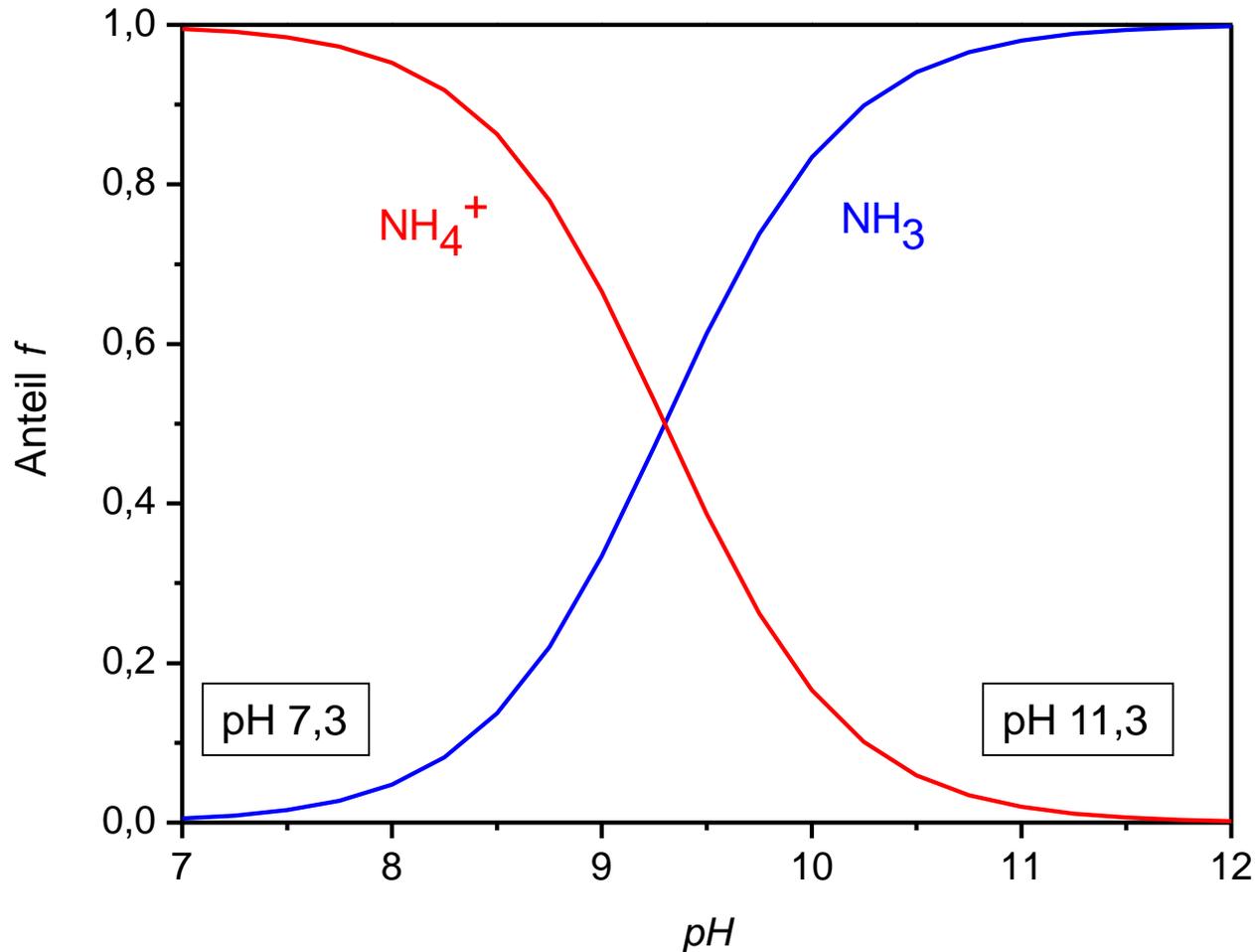
für den Abbau von 1 mg/L NH_4^+ werden 3,58 mg/L O_2 benötigt

*Beachte: hohe Sauerstoffzehrung führt zur Qualitätsverschlechterung im Gewässer
(Sauerstoffsättigungskonzentration bei 25°C beträgt 8,4 mg/L)*

Ammoniumionen NH_4^+ - pH-Wert

Gleichgewicht $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3(\text{aq})$: $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$ $pK_s = 9,25$

$K_H(\text{NH}_3) = 59880,2 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{bar}$ ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)



Ammoniumionen NH_4^+

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,5 mg/L

(geogene Überschreitungen bis 30 mg/L zulässig)

- **nicht humantoxikologisch begründet!!!**
- höhere Gehalte im Trink- und Schwimmbeckenwasser vermeiden → Chlorzehrung bei der Desinfektion (Bildung von Chloraminen), Gefahr der Wiederverkeimung
- akut toxisch erst bei hohen Konzentrationen durch Blockade von Nervenimpulsen (K^+ - Substitution)
- **aber: Hinweis auf fäkale Verunreinigung!!!**

Abwasser-
behandlung:

Belebungsbecken (biologische Stufe) in Kläranlage
Entfernung durch biochem. Oxidation des NH_4^+

Aufbereitung:

Belüftung, biolog. Behandlung (Sandfilter, Entmanganung ...)
Sorptions/Ionenaustausch (Zeolithe, Ton)

Ammoniumionen NH_4^+

Ökotoxische Bedeutung

- hohe Gehalte in Abwässern → Sauerstoffzehrung und Versauerung im Vorfluter durch Nitrifikation (Umwandlung in Nitrat)
- erhöhte Bildung von NH_3 bei steigendem pH-Wert (Sommerstagnation, biologische Entkalkung)
- NH_3 (aq): hohe Fischtoxizität

Ammoniumionen NH_4^+

Das pH-abhängige Gleichgewicht $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ hat für natürliche Gewässer eine große Bedeutung. Berechnen Sie das Verhältnis $c(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4^+)$ für die pH-Werte 7,5 und 8!

Für 25 °C gilt $\text{p}K_s(\text{NH}_4^+) = 9,25$.



MWG:
$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9,25}$$

Umstellen:
$$\frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_s}{c(\text{H}^+)}$$

$$\frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{10^{-9,25}}{10^{-\text{pH}}}$$



für pH 7,5: 0,0178

für pH 8: 0,0562

Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Vorkommen

geogen:

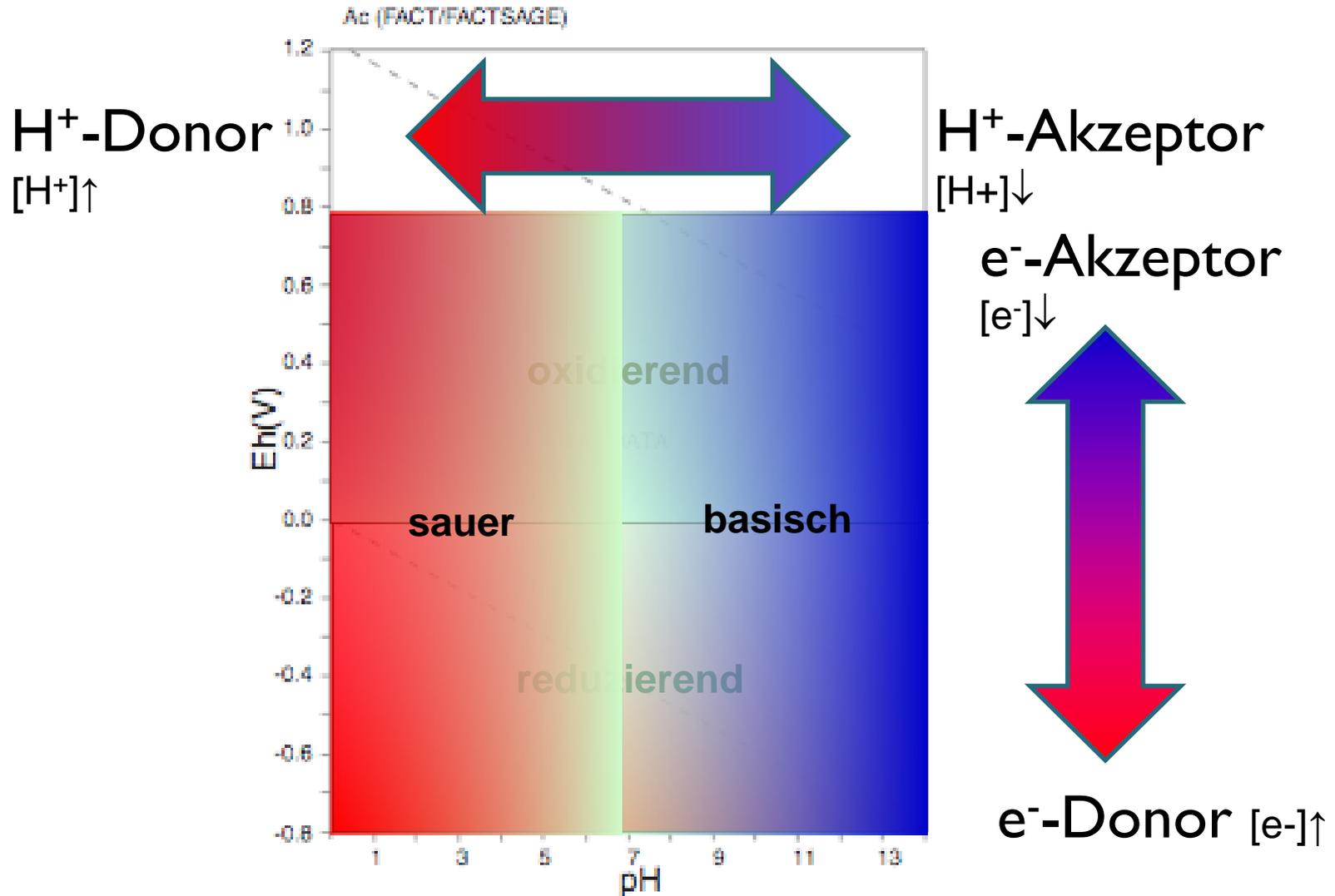
- vierthäufigstes Element der Erdkruste (5 %)
- kein elementares Auftreten in der Natur, sondern in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel usw.
- hohe **natürliche Freisetzung** aus oxidischen und sulfidischen Mineralien **Hämatit (Fe_2O_3)**, **Magnetit (Fe_3O_4)**, **Siderit (FeCO_3)**, **Markasit/Pyrit (FeS_2)**
- v. a. in reduzierten Grund- u. Grubenwässern 10...1000 mg/L (pH < 6)
1...10 mg/L (pH > 6)
- in sauerstoffarmen (anaeroben) Bereich von Oberflächengewässern (Sedimentnähe/Sommerstagnation),

anthropogen:

- Herstellung aus Eisenerz (globale Stahlproduktion: 775 Mio t/a, 1998)
- bei weitem wichtigstes Gebrauchsmetall (Gusseisen-, Stahlerzeugung)
- Beispiele für Anwendung: Automobil- u. Schiffbau, Bauindustrie, Elektrotechnik, Maschinenbau, etc.
- Medizin: Bestandteil pharmazeutischer Präparate (Antianämika)
- bei der Wasseraufbereitung als **Fäll-u. Flockungsmittel**
- Eisen im Trinkwasser durch Rohrleitungskorrosion
- industrielle Abwässer (z.B. Beizereiabwässer)

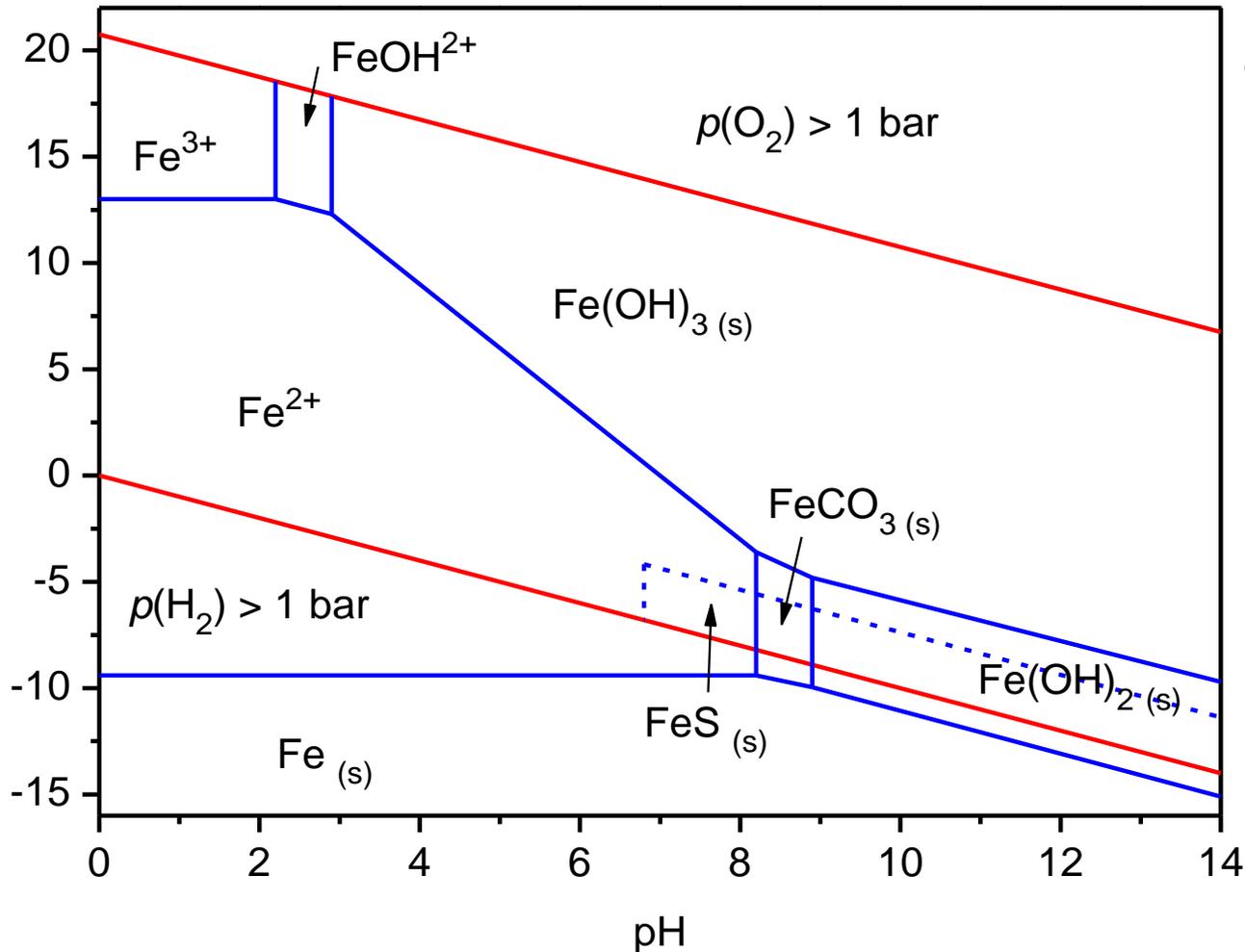
Wiederholung

$p\varepsilon (E_h) - pH$ - Speziationsdiagramm



Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

$p\varepsilon - pH$ – Diagramm des Eisens



$c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $c(\text{DIC}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $c(\text{S}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

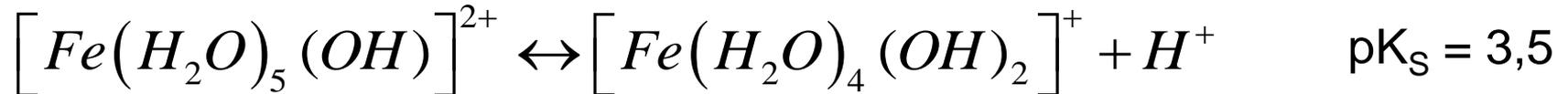
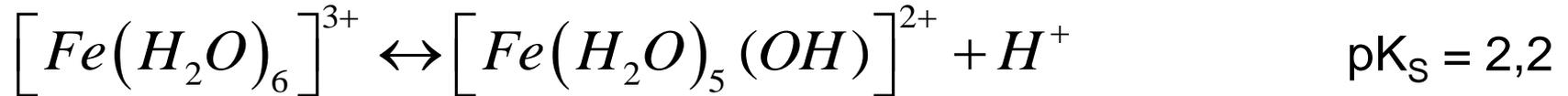
Eisens $Fe^{2+/3+}$

Chemie der wässrigen Lösung

Oxidation (unabhängig vom pH-Wert)



Hydrolyse des hydratisierten Fe^{3+} -Ions



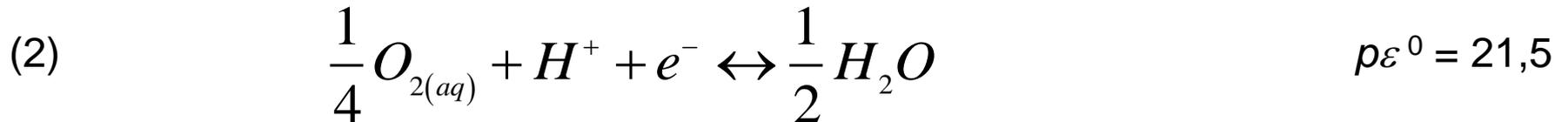
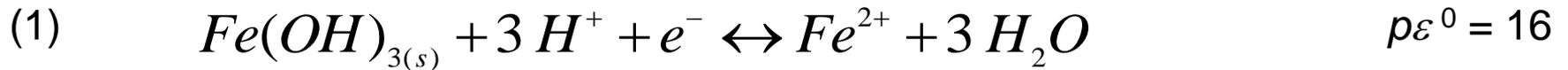
↑ Oxidation und Fällung bei mittleren pH-Werten ($pH \approx 6$)

Eisen Fe^{2+}/Fe^{3+}

Aufgabe:

Wie groß ist die Redoxintensität $p\varepsilon$ eines Grundwassers, das bei neutralem pH eine Eisen(II)-Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L aufweist? Welcher Sauerstoffkonzentration entspricht diese Redoxintensität?

Geg.:



Eisen Fe^{2+}/Fe^{3+}

Lösung:

(1) für Berechnung gilt:

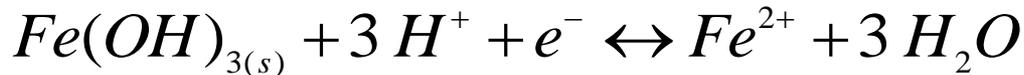
gelöste Teilchen d. Oxidationsmittelseite
(mit Stöchiometrikoeff. zu potenzieren)

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Standardredoxintensität

Zahl d. ausgetauschten Elektronen

gelöste Teilchen d. Reduktionsmittelseite
(mit Stöchiometrikoeff. zu potenzieren)



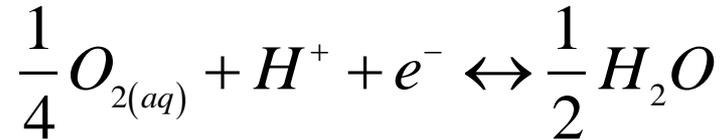
$$p\varepsilon^0 = 16$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{1} \log \frac{c^3(H^+)}{c(Fe^{2+})}$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 - 3 pH - \log c(Fe^{2+})$$

$$p\varepsilon = 16 - 21 + 5 = 0$$

Eisen Fe^{2+}/Fe^{3+}



$$p\varepsilon^0 = 21,5$$

Für das System O_2/H_2O ist anzusetzen:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \frac{1}{1} \log \left[c^{\frac{1}{4}}(O_2) \cdot c(H^+) \right]$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 - pH + \frac{1}{4} \log c(O_2)$$

$$p\varepsilon = 0 \quad 0 = p\varepsilon^0 - pH + \frac{1}{4} \log c(O_2)$$

$$\frac{1}{4} \log c(O_2) = -p\varepsilon_0 + pH = -21,5 + 7 = -14,5$$

$$\log c(O_2) = -58$$

$$c(O_2) = 10^{-58} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Eisen Fe²⁺/Fe³⁺

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,2 mg/L

- **nicht humantoxikologisch begründet!!!**
- essentielles Spurenelement: (Hämoglobinbildung)
- täglicher Bedarf: 5 – 20 mg/d
- **ästhetischer und sensorischer Wert:** auftretende Verfärbungen (Rostfärbung)
Geschmack ab 0,3 mg/L
- **technische Schwierigkeiten** durch unerwünschte Ablagerungen im Leitungssystem
hohe Schäden an öffentlichen Trinkwassersystemen in früheren Zeiten

Wasserbehandlung:

Enteisenung (Oxidation, Fällung, Filtration), **biolog.**
/katalyt. Oxidation, Nutzung biolog. Schnellfilter
Eisenbakterien (*Gallionella ferruginea*; *Leptothrix ochracea*)

Eisen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

- Probleme bei der Trinkwasserverteilung durch Verschlammung und Verkrustung
- Ablagerungen verengen den freien Querschnitt der Leitungsrohre
- erhöhte Förderkosten (hoher Wartungsaufwand, z. B. Rückspülintervalle)
- Ablagerungen besitzen hohe Porosität
- erhöhte Biofilmbildung im Porenvolumen
- unzureichende Effizienz von Desinfektionsmitteln im Porenvolumen
- verstärkte Gefahr der Wiederverkeimung im Trinkwasserverteilungsnetz



Eisen Fe²⁺/Fe³⁺

Oxidative Verwitterung von FeS₂

Ursache niedriger pH-Werte und hoher Eisenkonzentrationen in Grubenwässern
[c_{max}(Fe^{2+/3+}) = 1 g/L]



→ **Säurebildung** („*Acid Mine Drainage*“), hohe Eisen- u. Sulfatfreisetzung

Sanierungsmaßnahmen:

Fremdflutung (Zuführung von neutralem Oberflächenwasser)
technische Applikation von Neutralisationsmitteln [NaOH, NaCO₃, CaCO₃, Ca(OH)₂]

Mangan, Mn^{2+}/MnO_2

Vorkommen

Mangan- und Eisenionen sind häufig nebeneinander anzutreffen (ähnlicher geogener Ursprung)

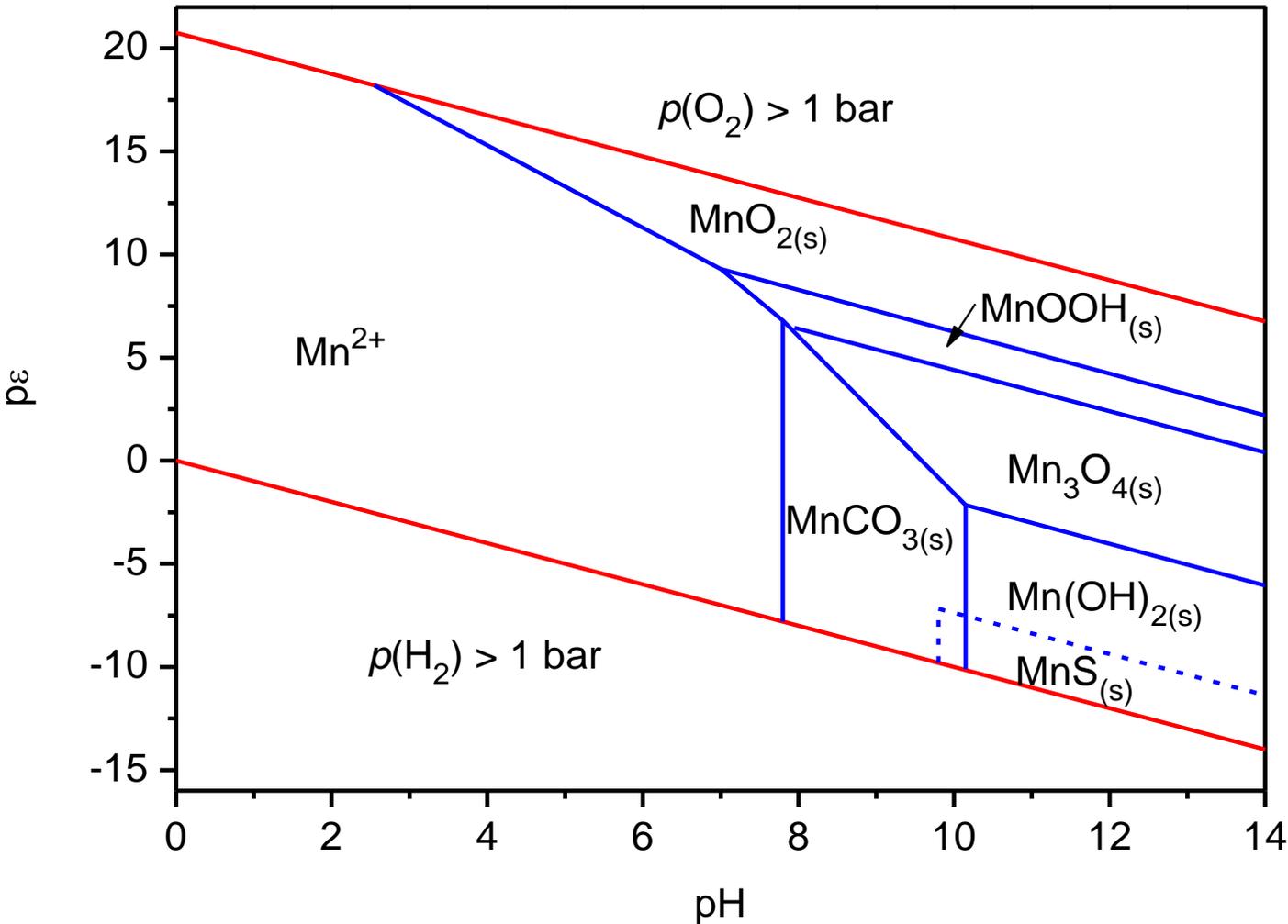
- 12-häufigstes Element der Erdkruste
- *Pyrolosit* MnO_2 , *Braunit* Mn_2O_3 , *Manganspat* $MnCO_3$, *Rhodonit* $MnSiO_3$
- Freisetzung in sauerstoffarmen Bereichen von Oberflächengewässern (Sedimentnähe)
- in reduzierten Grundwässern bis zu 2...10 mg/L (pH < 6), < 1 mg/L (pH > 6)

Chemie der wäßrigen Lösung

- in aquatischer Natur liegt Mn fast ausschließlich in OZ +2/+4
- unter reduzierenden (anaeroben) Bedingungen als gelöstes Mn^{2+}
- unter oxidierenden Verhältnissen Ausfällung als schwerlösliches MnO_2 (Braunstein)
- schwerer oxidierbar als Eisenionen (Entfernung komplizierter)

Mangan, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$

$p\varepsilon - pH$ – Diagramm des Mangans



$c(\text{Mn}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $c(\text{DIC}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $c(\text{S}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Mangan, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,05 mg/L

- **nicht humantoxikologisch begründet!!!**
- essentielles Spurenelement: wichtig f. Knochen- Knorpelbildung, Blutgerinnung, Steroidsynthese
- täglicher Bedarf: 3 mg/d

- **ästhetischer und sensorischer Wert**
 - auftretende Verfärbungen (braun)
 - geschmackliche Beeinträchtigung ab 0,5 mg/L

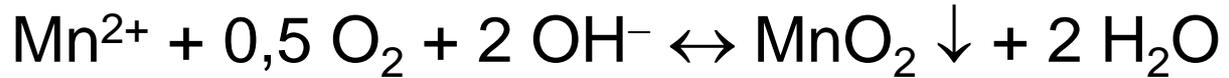
- **technische Schwierigkeiten** unerwünschte Ablagerungen im Verteilersystem (Rohrverstopfung)

- **fischtoxisch** bei Konzentrationen > 50 mg/L,
- Manganmangel: Minderung des Pflanzenwachstums

Reaktionen des Mangans

Oxidation von Mn^{2+}

pH > 7



+7 Reduktion von MnO_4^-



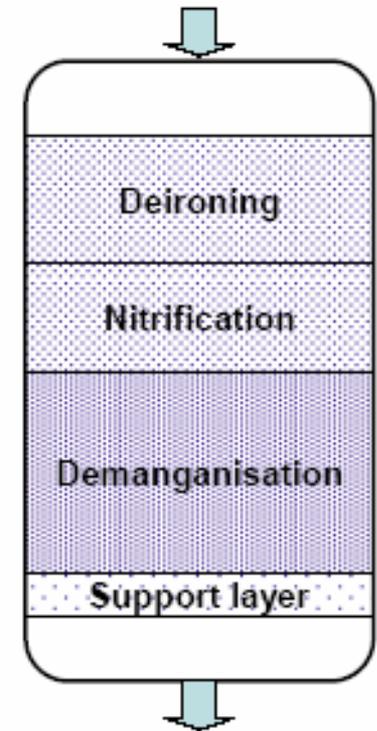
- Mangan in der Oxidationsstufe +7(Permanganat, MnO_4^-) ist ein starkes Oxidationsmittel und daher in aquatischen Systemen nicht stabil
- bei Anwesenheit oxidierbarer Substanzen (z. B. NOM) wird es sofort reduziert
- Reaktionspartner: oxidierbare Substanzen, insb. org. Wasserinhaltsstoffe

Anm.: Reaktion findet Anwendung in der Wasseranalytik zur summarischen Erfassung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe (Permanganat-Index).

Entfernung von Mangan Mn^{2+} - Entmanganung

Entmanganung schwieriger als Enteisung:

- Grund: Entstehung schwerlöslicher Verbindungen erst bei höheren pH / Redoxintensitäten
- *wichtige Randbedingungen:*
 - Filtermaterial (Kies, Dolomit – gleichzeitig Entsäuerung)
 - eingearbeitetes Material (MnO_2 -belegt)
 - Auftreten Fe^{2+} - andere Zusammensetzung Filterbelag: ungünstig
 - zwei getrennte Filterstufen
 - Rolle MO!



1) Mikrobiologische Oxidation, Fällung und Filtration

- Anwendung biologischer Filter → Manganbakterien (*Pseudomonas manganoxidans*, *Pedomicrobium manganicum*) Einbau in Zellmembran

2) Katalytische Oxidation mit Kontaktfiltern

- Anwendung einer mit $KMnO_4$ belegten Filterstufe
- Voraussetzung: Eisenoxidation u. Nitrifikation müssen abgeschlossen sein

Aluminium, Al³⁺

Vorkommen und Quellen

geogen:

- dritthäufigste Element der Erdkruste (**häufigstes Metall**)
- kein elementares Auftreten in der Natur, sondern in Verbindung mit Sauerstoff [Al(OH)₃, Böhmit, Gibbsit, Diaspor, Al₂O₃ Tonerde], Fluor, Silizium usw.
- hohe **natürliche Freisetzung** aus Verwitterung silikatischer Mineralien **Alumosilikate** (Bsp. Kaolinit)

anthropogen:

- Herstellung aus Bauxit [Gemisch aus Al(OH)₃, Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀],
 - weltweite Produktionsmenge 30 Mio t/a (1998)
- **günstige Eigenschaften** führen zu weiterem Anstieg des Aluminiumverbrauchs
- Beispiele für Anwendung: Straßenverkehr, Bauindustrie, Verpackungsindustrie, Elektrotechnik, Maschinenbau, Haushalt
- Abwässer der Aluminiumindustrie
- bei der Trinkwasseraufbereitung **Flockungsmittel**

Aluminium, Al³⁺

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

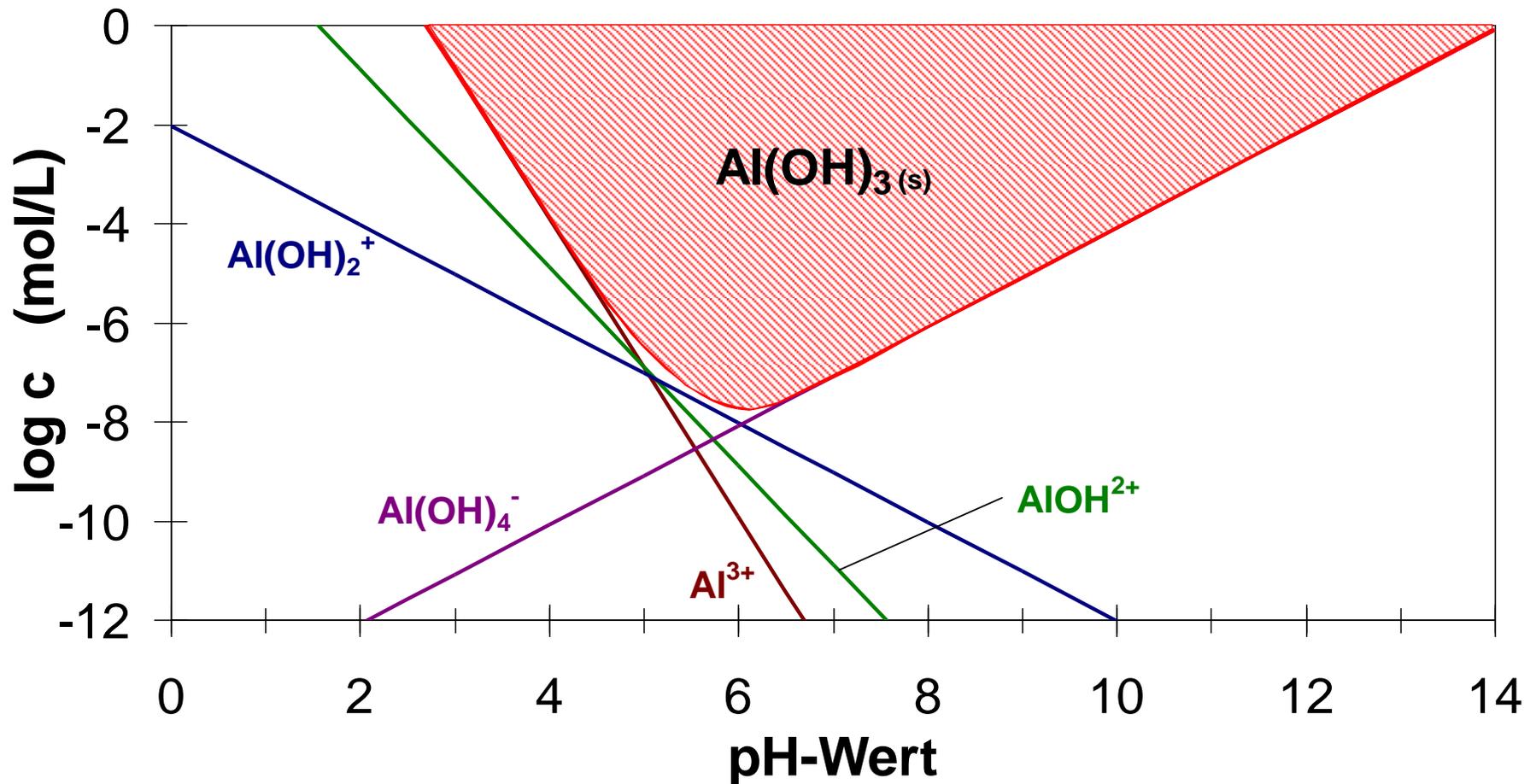
Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

0,2 mg/L

- **nicht humantoxikologisch begründet**, kein akutes und chronisches Gesundheitsrisiko
 - * Zusammenhang zwischen Alzheimer Krankheit und normalen bzw. leicht erhöhten Aluminiumwerten im Trinkwasser nicht endgültig bewiesen
 - * im Blut Anlagerung an Eiweiße (Beeinträchtigung der Bildung roter Blutkörperchen im Rückenmark)
 - * möglicherweise Substitution v. Calcium (Abbau von Knochenmasse)
- **ästhetischer und sensorischer Wert**
 - Eintrübungen ab 0,1 mg/L Al in Gegenwart von Eisen
 - geschmackliche Beeinträchtigung ab 0,2 mg/L
- **Überwachung** nur erforderlich, wenn **Al-Flockungsmittel** eingesetzt werden empfohlen auch, wenn pH-Wert < 6,0
- **fischtoxisch** bereits bei Konzentrationen < 0,1 mg/L

Aluminiumspezies im Gleichgewicht mit $\text{Al}(\text{OH})_3$



Aluminium, Al³⁺

Prozesse der Entstehung von Aluminium in wässrigen Systemen

a) pH-Wert-Abhängigkeit

- bei niedrigen pH-Werten (Ursache: **saure Niederschläge**)
durch Auflösung unlöslicher oxidischer / hydroxidischer Al-Verbindungen
- Aluminium-Gehalt nimmt bei pH-Erniedrigung in limnischen Systemen zu
(Anreicherung in Lebern, Niere und Kiemen von Fischen,
bei pH < 5 keine Fische)
- bei hohen pH-Werten → Aluminatbildung Al(OH)₄⁻

b) Zusatz von Flockungsmitteln

- Verwendung von Aluminium als Flockungsmittel (alternativ: Fe(III))
- Aluminium-Restgehalte (Wasserwerk Coschütz):
 - Minimum: $\beta(\text{Al}) = 0,02 \text{ mg/l}$
 - Maximum: $\beta(\text{Al}) = 0,2 \text{ mg/l}$

Wiederholung

Bodenpuffersysteme

Puffer	pH-Bereich
Carbonat-	8,6...6,2
Silikat-	6,2...5,0
Ionenaustausch	5,0...4,2
Aluminium-	4,2...3,0
Eisen-	< 3,0

Aluminium, Al³⁺

Prozesse der Entstehung von Aluminium in wässrigen Systemen

c) Komplexierung

- Komplexierung des Aluminiums mit organischen Stoffen (z.B. Huminstoffe)
Aluminium-Gehalt nimmt erst mit steigendem DOC-Gehalt zu
→ Erhöhung der Löslichkeit
- Aluminium-Gehalt in Oberflächenwasser meist größer als in Grundwasser

Entfernung von Aluminiumionen, Al³⁺

1) Flockung/Fällung mit Al-Salzen

- Zusatz von Al-Salzen → Hydrolyse → Al(OH)₃ – **pH-Korrektur**
Adsorption von Schmutzstoffen, Sedimentation,
Filtration der Al(OH)₃-Flocken über Kiesel filter (Schnellfilter)

2) Adsorption

- 90 %-ige Al-Elimination an Aktivkohle bei $\beta_0(\text{Al}) = 20 \text{ mg/L}$

3) Ionenaustausch

- nur sinnvoll bei Wässern mit pH-Werten $\text{pH} < 5,5$ oder $\text{pH} > 8$
(Aluminium in ionogener Form) → besser Fällung oder Flockung

Chloridionen, Cl⁻

Vorkommen

- geogen:
- 18-häufigstes Element der Erdkruste (0,0314 %)
 - bedeutendstes Halogenid (F⁻ < 0,5 mg/L, Br⁻ < 0,5 mg/L, I⁻ < 0,1mg/L)
 - kein elementares Auftreten in der Natur, sondern in Verbindung mit Alkalimetallen, Erdalkalien usw.
 - hohe **natürliche Freisetzung** aus Mineralsalzen
Steinsalz (NaCl), Sylvin (KCl), Carnallit (KCl · MgCl₂·6 H₂O)
 - kommen in allen natürlichen Gewässern vor (ausgezeichnete Löslichkeit)
 - v. a. im Meerwasser 19 g/L; Grundwässer 10...30 mg/L
- anthropogen:
- belastete Oberflächenwässer > 100 mg/L weisen auf anthropogene Verschmutzungen hin
 - NaCl wichtigstes Mineralsalz (Speisesalz, Konservierungsmittel)
 - Taupunkterniedriger (Streusalz)
 - Medizin: physiologische Kochsalzlösung
 - Grundstoff in der chemischen Industrie (Chlor-Alkali-Elektrolyse)
 - industrielle Abwässer (z.B. Kaliindustrie, Chloride sind Abprodukte vieler chemischer Prozesse)
 - Verbrennung chlorhaltiger Organika (Pflanzenmaterialien, PVC, etc.)

Hydrogencarbonationen HCO_3^-

Vorkommen

- geogen:
- in der Regel Anion mit der höchsten Konzentration in natürlichen Gewässern (Süßwässern)
 - Kohlenstoff 17-häufigstes Element der Erdkruste
 - Eintrag aus der Atmosphäre (Respiration heterotropher Organismen)



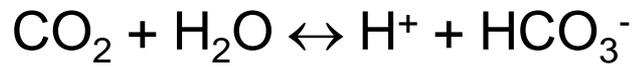
- Auflösung von Carbonaten (Ca/MgCO_3)



Kalk-Kohlensäure-Glg.

- anthropogen:
- indirekt durch Versauerung der Hydro- u. Pedosphäre
 - Erhöhung des CO_2 - Gehalts in der Atmosphäre

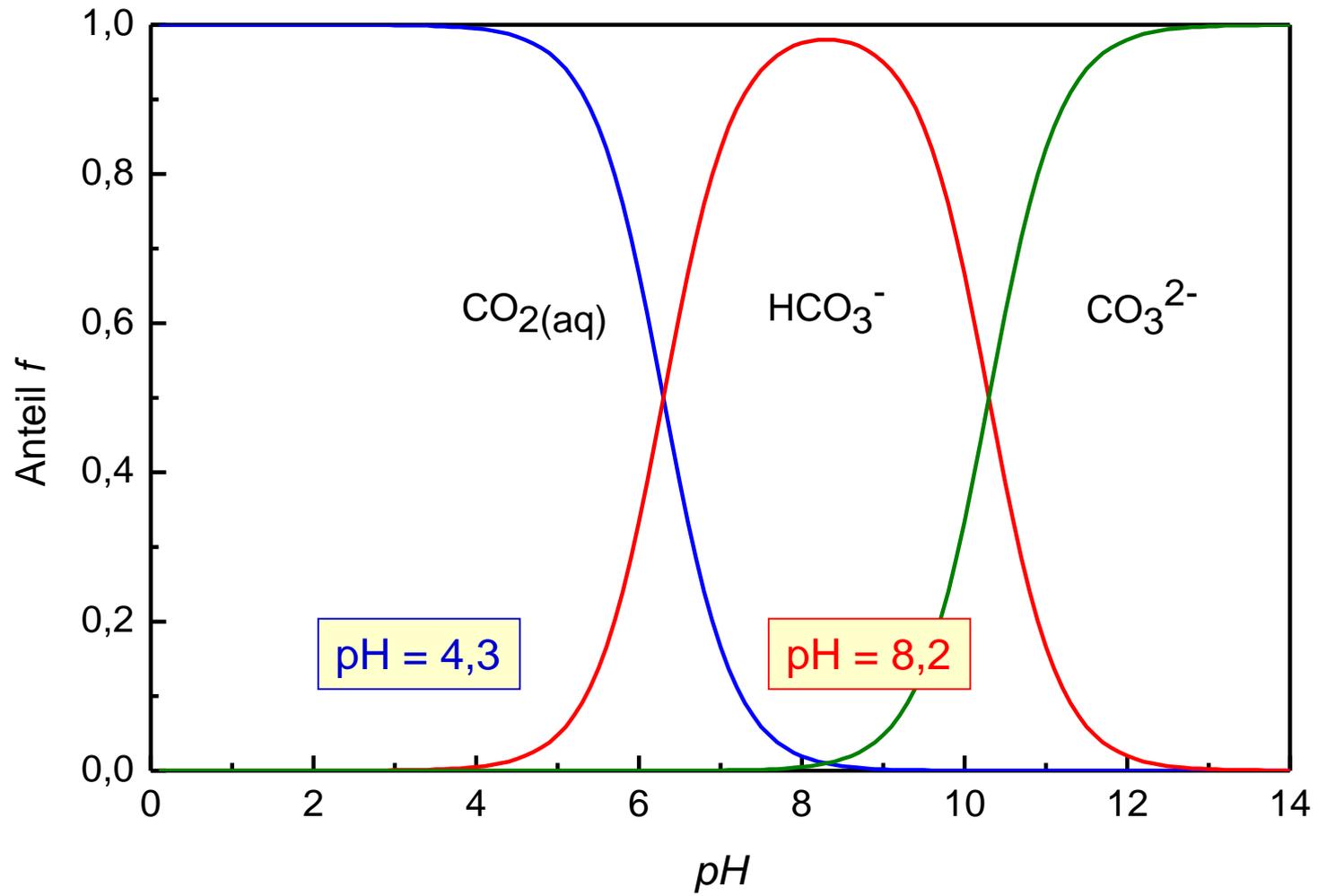
Kohlensäure CO₂, aq



$$pK_{S1} = 6,3$$



$$pK_{S2} = 10,3$$



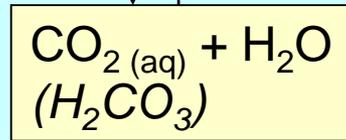
Hydrogencarbonationen HCO_3^-

Henry Gesetz:



$H(\text{CO}_2) = 52,47 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{bar}$ $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$
 $p(\text{CO}_2) = 0,00035 \text{ bar}$
 $c_{\text{sat.}} = 0,808 \text{ mg/L}$

Atmosphäre



Hydrosphäre

$c_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = H \cdot p_{\text{CO}_2}$

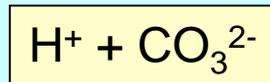
Dissoziation 1. Stufe

$K_{S1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)}$



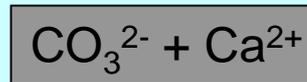
Dissoziation 2. Stufe

$K_{S2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$



Löslichkeitsgleichgewicht: $pK_L = 8,48$

$K_L = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$



Sediment/Boden

Hydrogencarbonationen HCO_3^-

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

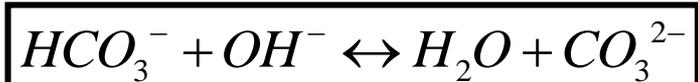
kein Grenzwert

- essentielles Spurenelement:

HCO_3^- regelt Säure-Basen-Haushalt im Blutkreislauf ($7,35 < \text{pH} < 7,45$)

- ökologische Bedeutung:

wichtigstes Puffersystem natürlicher Gewässer (bindet eingetragene H^+ und OH^-)



Trinkwasseraufbereitung: unbedenklicher Inhaltsstoff,
aufbereitetes Wasser: Einstellung des KKG

Basendosierung, Belüftung, Filtration über basische Materialien (Marmorfiltration)

Sulfationen, SO_4^{2-}

Vorkommen

- geogen:
- hohe **natürliche Freisetzung** aus Gips (CaSO_4) und Sulfiden (FeS_2)
 - Löslichkeit $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2 g/L)
 - Schwefel 14-häufigstes Element der Erdkruste
 - kommen in allen natürlichen Gewässern vor
 - in Oberflächenwässern bis 100 mg/L
 - Bestandteil des mikrobiologischen Schwefelkreislaufs
- anthropogen:
- belastete Oberflächenwässer > 100 mg/L weisen auf anthropogene Kontamination hin
 - Schwefelsäure bedeutendste anorganische Grundchemikalie
 - Düngemittel, Insektizide, Farbstoffe
 - Verbrennungsprozesse fossiler Kohlenstoffe: Bildung von SO_2
 - feuchte Deposition (Sulfatbildung, saurer Regen)

Sulfationen, SO_4^{2-}

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

240 mg/L

- nicht humantoxikologisch begründet!!!

- * essentielles Spurenelement [Stoffwechsel, Bestandteil von Aminosäuren Methionin, Cystein]
- * Bildung von Proteinen, Co-Enzymen, Vitaminen (Thiamin, Biotin) und Keratin
- * in höheren Konzentrationen abführende Wirkung (**Laxans**; Glaubersalz)

- sensorischer Wert

geschmackliche Beeinträchtigung ab >250 mg/L („brackiger“ Geschmack)

- technischer Wert

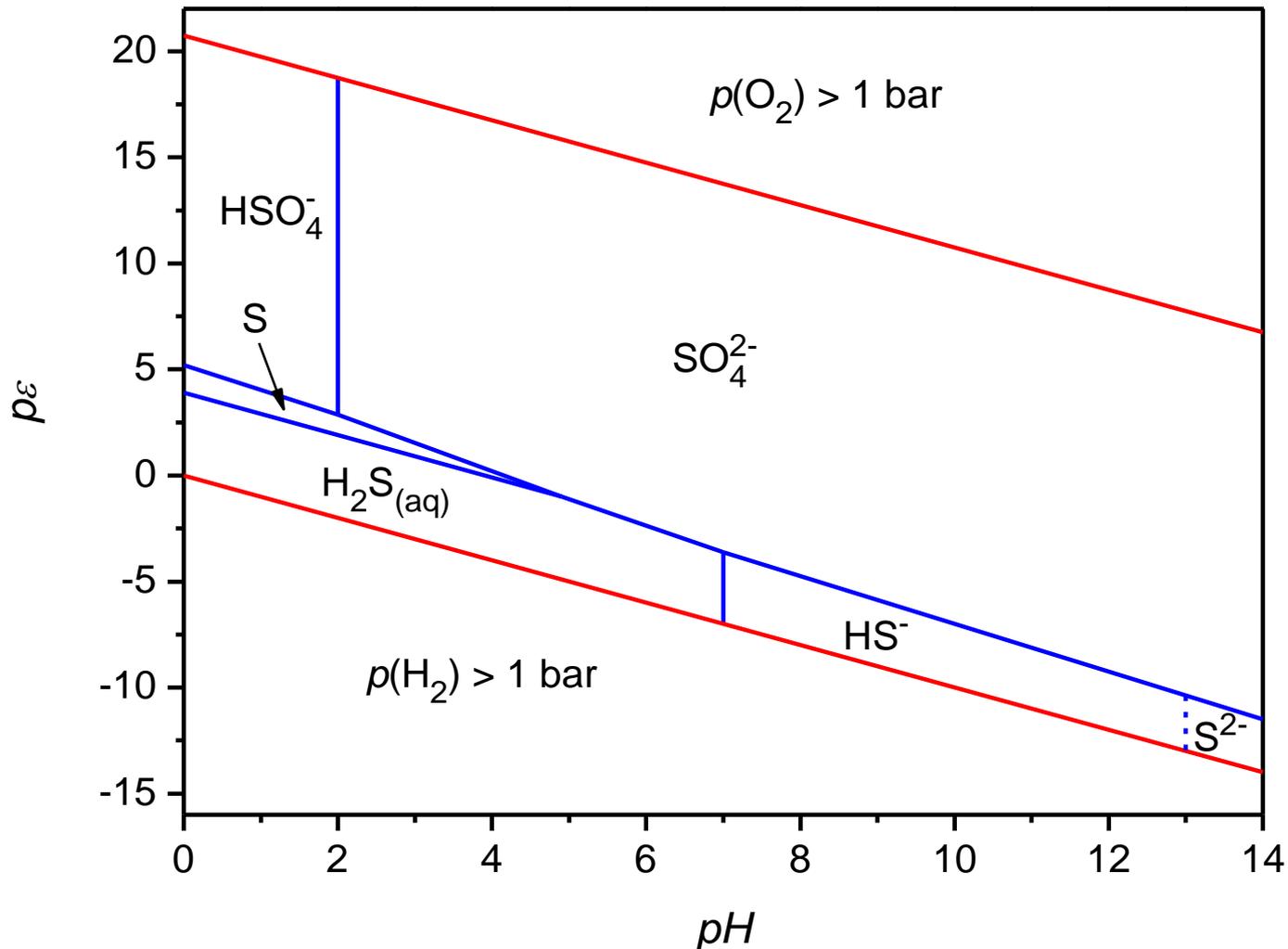
Ettringitbildung: ab 300 mg/L

- Trinkwasseraufbereitung:

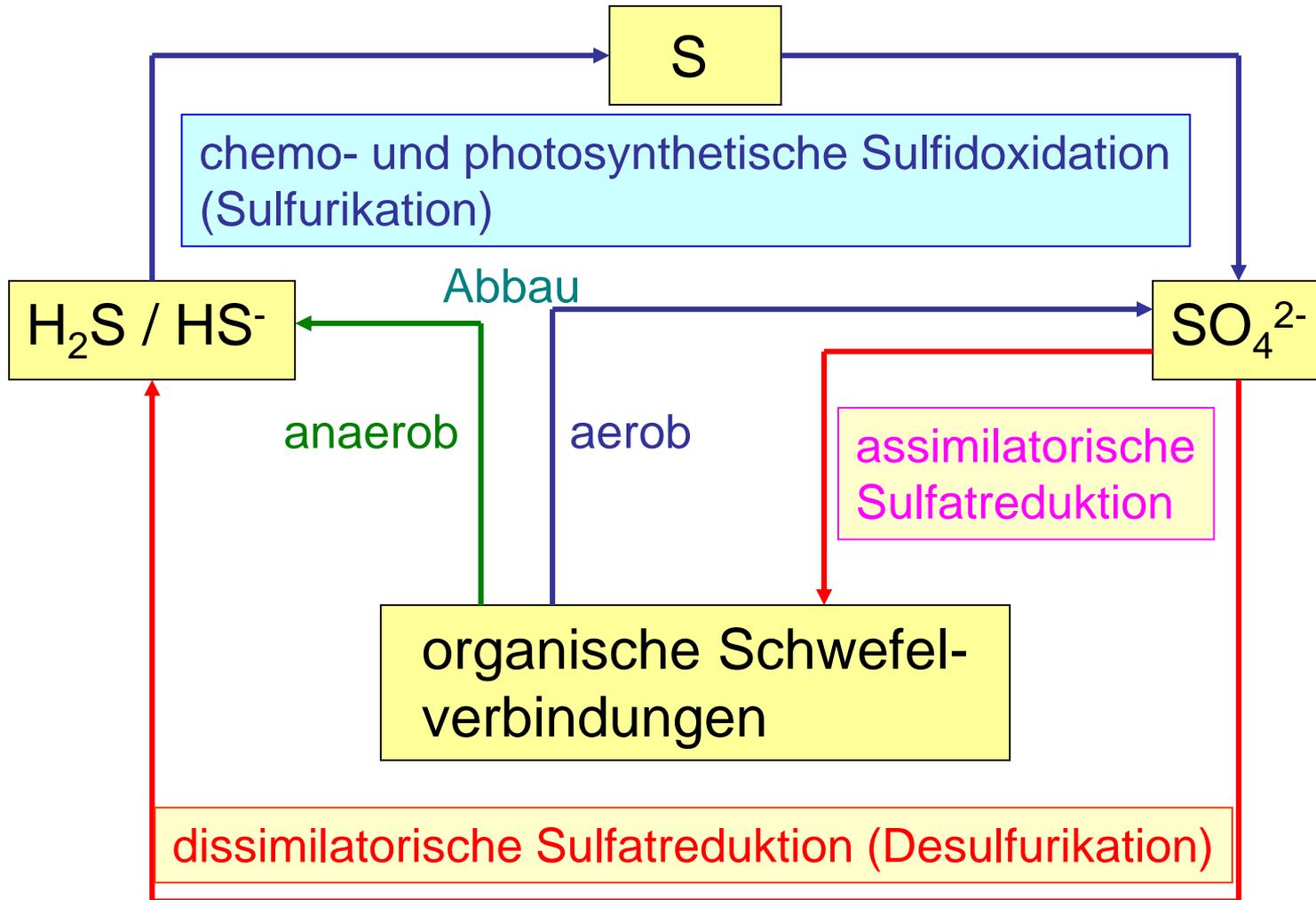
Ionenaustausch mit stark basischen Anionenaustauschern,
Nanofiltration u. Umkehrosmose

$p\varepsilon - pH$ - Diagramm des Schwefels

$c(S) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, wässrige Lösung (OZ -2, ± 0 , +6)

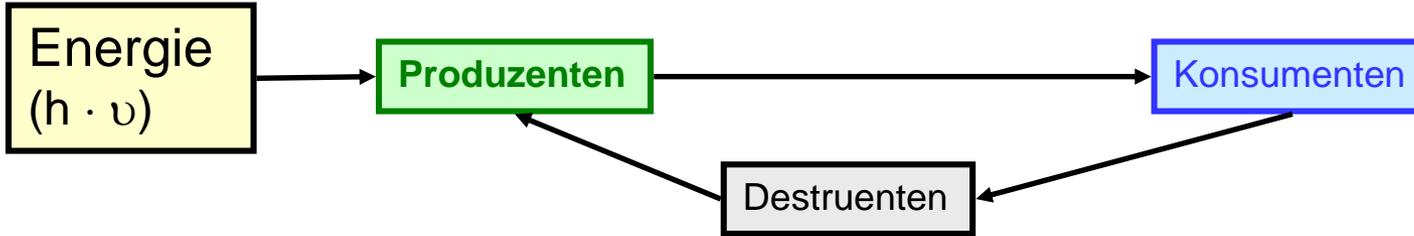


Mikrobieller Schwefelkreislauf



Grundbegriffe zum Metabolismus

- Aufrechterhaltung von Lebensfunktion (Energiestoffwechsel) und Aufbau körpereigener Stoffe (Baustoffwechsel) aus körperfremden
- Grundstoff des Lebens sind die organischen Stoffe (CH_2O), Stoffwechsel \rightarrow Kohlenstoffwechsel



Kategorisierung des Energie- und Baustoffwechsels

Energiequelle	<i>Licht</i> Redoxreaktion	photo- chemo-	troph
Elektronendonator	<i>organische Verbindung</i> (CH_2O) <i>anorganische Verbindung</i> (H_2O)	organo- litho-	
Kohlenstoffquelle	<i>organische Verbindung</i> (CH_2O) <i>anorganische Verbindung</i> (CO_2)	hetero- auto-	

Photosynthese: **photolithoauto**tropher Stoffwechsel
 C-Quelle (CO_2) \rightarrow autotroph
 Energiequelle ($h \cdot \nu$), Elektronendonator (H_2O) \rightarrow photolithotroph

Mikrobiologischer Schwefelkreislauf

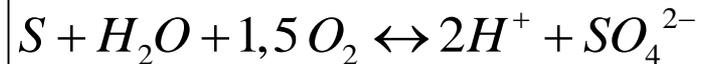
(1) Abbau organischer Schwefelverbindungen (heterotroph-chemoorganotroph)

anaerob (Desulfurylation) Fäulnisabbau org. S-verbindungen (*Escherichia, Proteus*) zu H_2S

aerob Abbau org. S-verbindungen zu Sulfat (*Aspergillus, Neurospora*)

(2) Sulfidoxidation (Sulfurikation)

chemolithoautotroph farblose S-Bakterien (*Acidithiobacillus*) nutzen H_2S als Energiequelle



photolithoautotroph

Grüne S-Bakterien nutzen Licht zum Aufbau von Kohlenhydraten unter obligat anaeroben Bedingungen (anoxygene Photosynthese)



(3) Sulfatreduktion

assimilatorisch Aufbau org. S-verbindungen (Aminosäuren)

(photolithoautotroph)



dissimilatorisch

obligat anaerobe Bakterien (*Desulfovibrio, Desulfobacter*)

(chemorganoheterotroph) nutzen Sulfat als Oxidationsmittel → **Sulfatatmung (Desulfurikation)**



Ettringit-Bildung

Reaktion von Tricalciumaluminat (Zementbestandteil)

Tricalciumaluminat-haltiger Beton (Portlandzement) bindet Gips aus sulfathaltigen Wasser

hohe Wasseraufnahme (Aufblähung) \Rightarrow Rissbildung \Rightarrow Materialzerstörung
(Festigkeitsminderung)

Nitrationen NO_3^-

Vorkommen

- dominierende anorganische Stickstoffverbindung im Wasser (thermodynamisch begünstigt)
- ausgezeichnete Wasserlöslichkeit, geringe Sorptionsneigung
- wichtiger Bestandteil des natürlichen Stickstoffkreislaufs

geogen: - Verwitterung der Mineralsalze (Salpetersalze) ist nur von untergeordneter Bedeutung

anthropogen: - kommunale Abwässer
- Düngemittel (Nitrat-, Ammonium- und Harnstoffdünger)
- N-Eintrag: diffus (70%), punktuell durch häusliche Abwässer (30 %)
- Nitratgehalt in Oberflächen/Grundwässern korreliert mit Düngemittelanwendung

Nitrationen NO_3^-

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter lfd. Nr. 1 **50 mg/L**

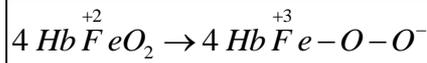
Nitrit: 0,5 mg/L (Ausgang Wasserwerk: 0,1 mg/L), außerdem: $c(\text{NO}_3^-)/50 + c(\text{NO}_2^-)/3 \leq 1 \text{ mg/L}$

- **humantoxikologisch begründet!!!** (stellt Gesundheitsgefährdung dar)

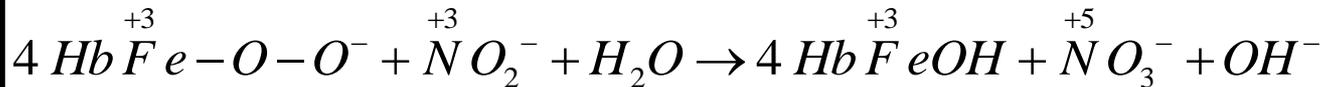
(1) *Primärwirkung*: bei hohen Konzentrationen **Reizung der Darmschleimhaut**

Sekundär- bzw. Tertiärwirkung durch mikrobiologische **NO_2^- -Bildung** (Nitratreduktasen) im Magen-Darm-Trakt

(2) **Methämoglobinämie** („Blausucht“) bei Säuglingen (bis 3 Monate)

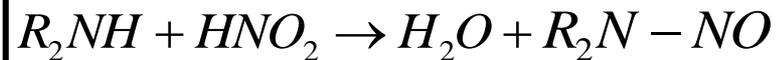


Oxyhämoglobin \rightarrow Hb-Fe³⁺-Superoxid



Methämoglobin

(3) **Nitrosaminbildung**



pH \leq 4

- cancerogene, teratogene und mutagene Wirkung

Nitrationen NO_3^-

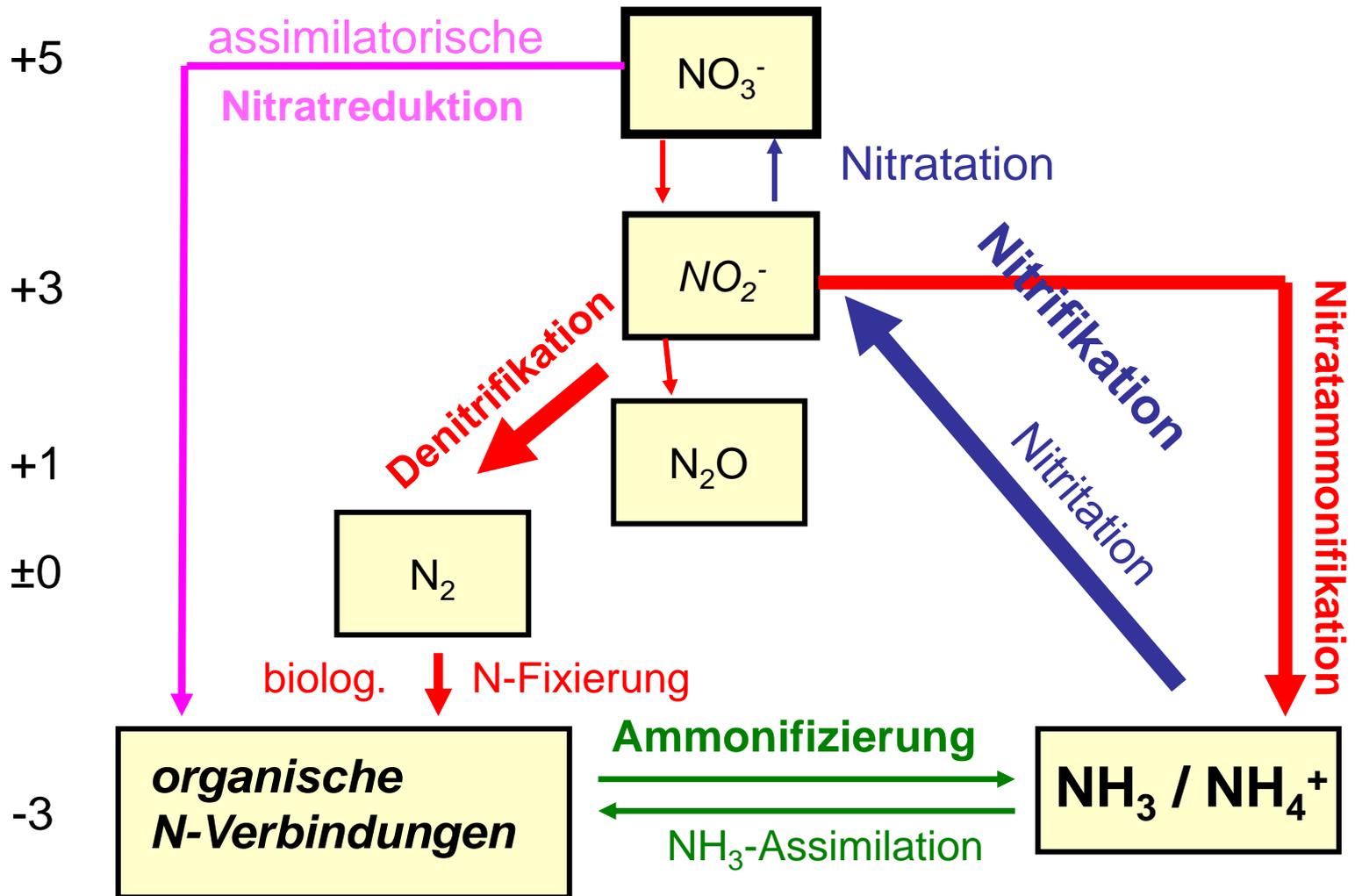
Ökologische Wirkung

unkontrollierter Düngemiteleinsatz führt durch Auswaschen oder Luftmassentransport zu erhöhten Nitratgehalten in der Hydrosphäre

Verursacher der Eutrophierung natürlicher Gewässer (neben Phosphat)

- übermäßige Primärproduktion pflanzlicher Biomasse verbraucht bei der oxidativen Mineralisierung mehr O_2 als durch Diffusion aus der Atmosphäre nachgeliefert wird,
- Schädigung des Gewässers bis zum völligen Umkippen (reduzierende Bedingungen)
 - kompletter Verlust der Bestände an höheren Wasserorganismen
 - Reduzierung der Biodiversität

Stickstoffkreislauf



Bildung von Nitrat

Harnstoffhydrolyse (Ammonifikation, Urease)



Nitrifikation (Nitrogenase chemolithoautotroph)



Nitritation (*Nitrosomonas*)

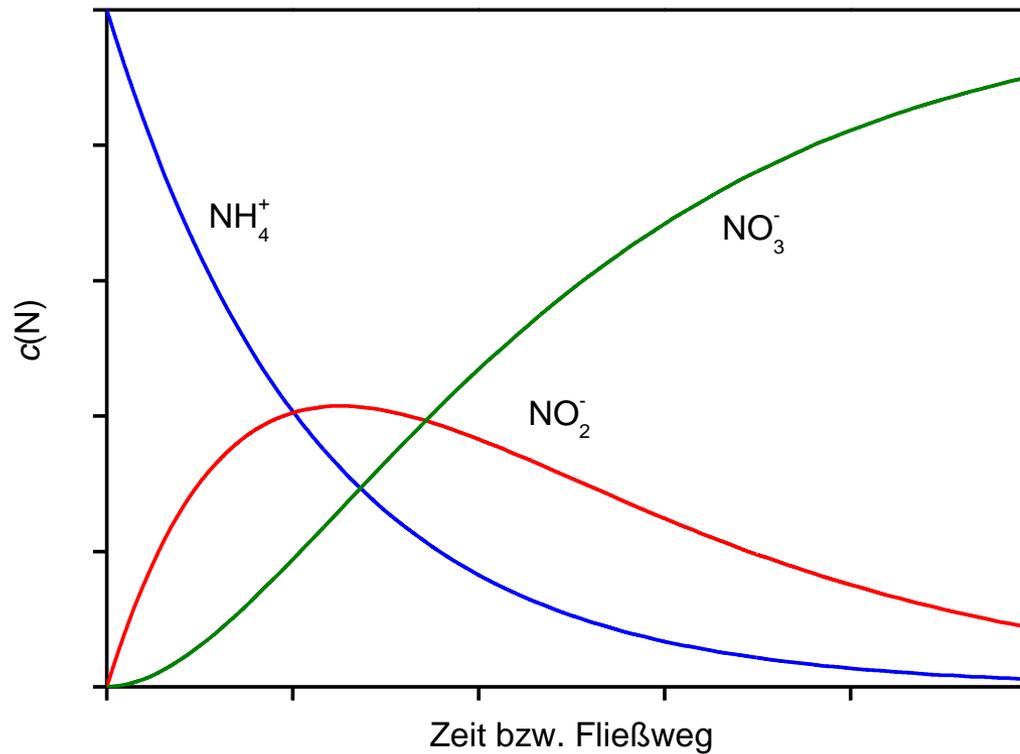


Nitratation (*Nitrobacter*)



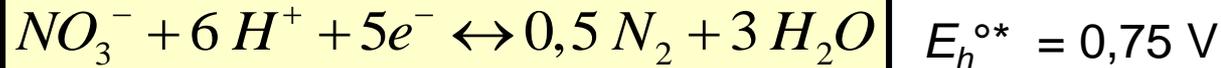
Nitrifikation

Folgereaktion: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ (schematische Darstellung)



Abbau von NO_3^- (Nitratatmung)

Denitrifikation

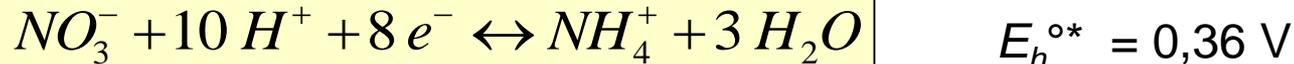


Abbau organischer Substanz



unter anoxischen Bedingungen (O_2 – Mangel) reduzieren *Pseudomonas*, *Paracoccus denitrificans*, *Thiobacillus denitrificans* (S-Oxidation)

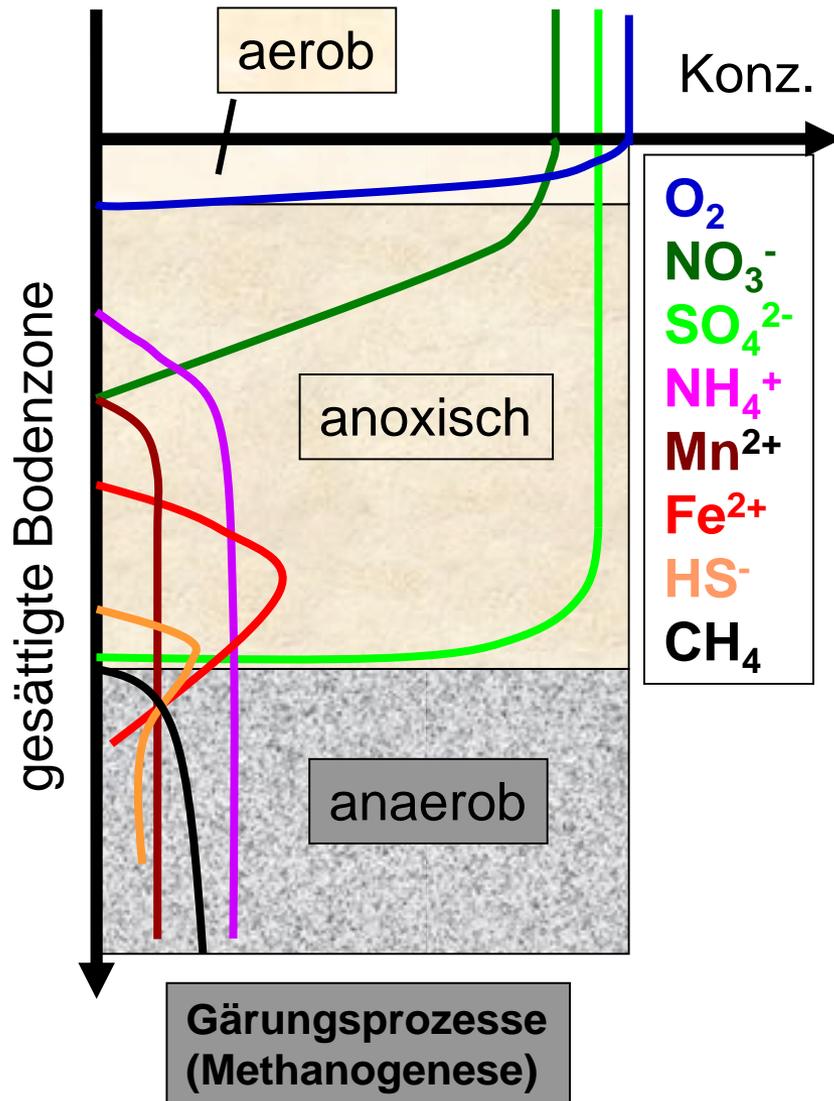
Nitratammonifikation



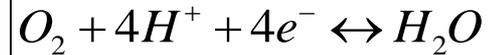
unter anoxischen Bedingungen reduzieren *Enterobacteriaceae* NO_3^- (Nitratreduktase über NO_2^- (Nitritreduktase) zum NH_4^+

Sequenz der Elektronenakzeptoren

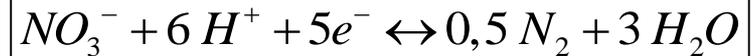
schematische Zusammensetzung eines organ. belasteten Grundwassers



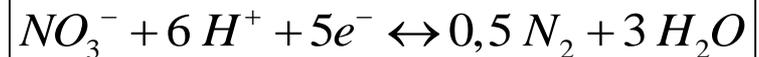
(1) Sauerstoffatmung ($E_h^{\circ*} = 0,82 \text{ V}$)



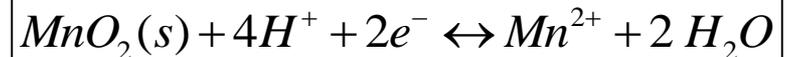
(2) Denitrifikation ($E_h^{\circ*} = 0,75 \text{ V}$)



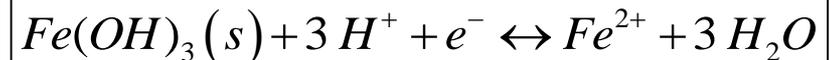
(3) Nitratammonifikation ($E_h^{\circ*} = 0,37 \text{ V}$)



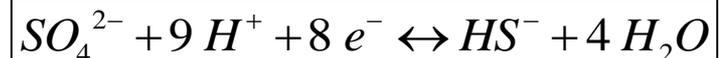
(4) Manganreduktion ($E_h^{\circ*} = 0,39 \text{ V}$)



(5) Eisenreduktion ($E_h^{\circ*} = 0,15 \text{ V}$)



(6) Desulfurikation ($E_h^{\circ*} = -0,24 \text{ V}$)



Nitrationen NO_3^-

Abwasserbehandlung:

biologische Reinigungsstufe → biochemischer Abbau durch Denitrifikation

Trinkwasseraufbereitung:

Maßnahmen der Vollentsalzung

Ionenaustausch

- mit Hilfe stark basischer Ionenaustauscherharze in OH^- -Form

Umkehrosmose

Hydrogenphosphat-/Dihydrogenphosphationen

Vorkommen

- geogen:
- 11-häufigstes Element der Erdkruste
 - natürliche Phosphorverbindungen immer in OS +5 (Bindung mit O₂)
 - Salze der Phosphorsäure
 - **natürliche Freisetzung** aus Phosphatmineralen
- Brushit (CaHPO₄ · 2H₂O), Monetit (CaHPO₄) Fluorapatit [Ca₁₀(PO₄)₆F₂],**
- in Hydrosphäre meist als HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻ (günstigere Löslichkeit)
 - geringe Konzentrationen in unbeeinflussten Gewässern (< 50 µg/L)
 - organisch gebunden in aquatischer Biomasse

- anthropogen:
- 100 Mio t Rohphosphat gefördert (Marokko, USA)
 - davon 90 % Düngemittelphosphate
 - kommunale Kläranlagen
 - Waschmittelbestandteil als Enthärtungsmittel (Na₅P₃O₁₀)
 - Eutrophierung: häusliche Abwässer (91 %) > Landwirtschaft (9 %)

menschliche Ausscheidungen: ca. 1,6 g P /(E d)
Bei 130 L/(E d) → **14,6 mg/L P**

Hydrogenphosphat-/Dihydrogenphosphationen

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 3: Indikatorparameter

lfd. Nr. 1

6,7 mg/L

-humantoxikologisch nicht begründet!!!

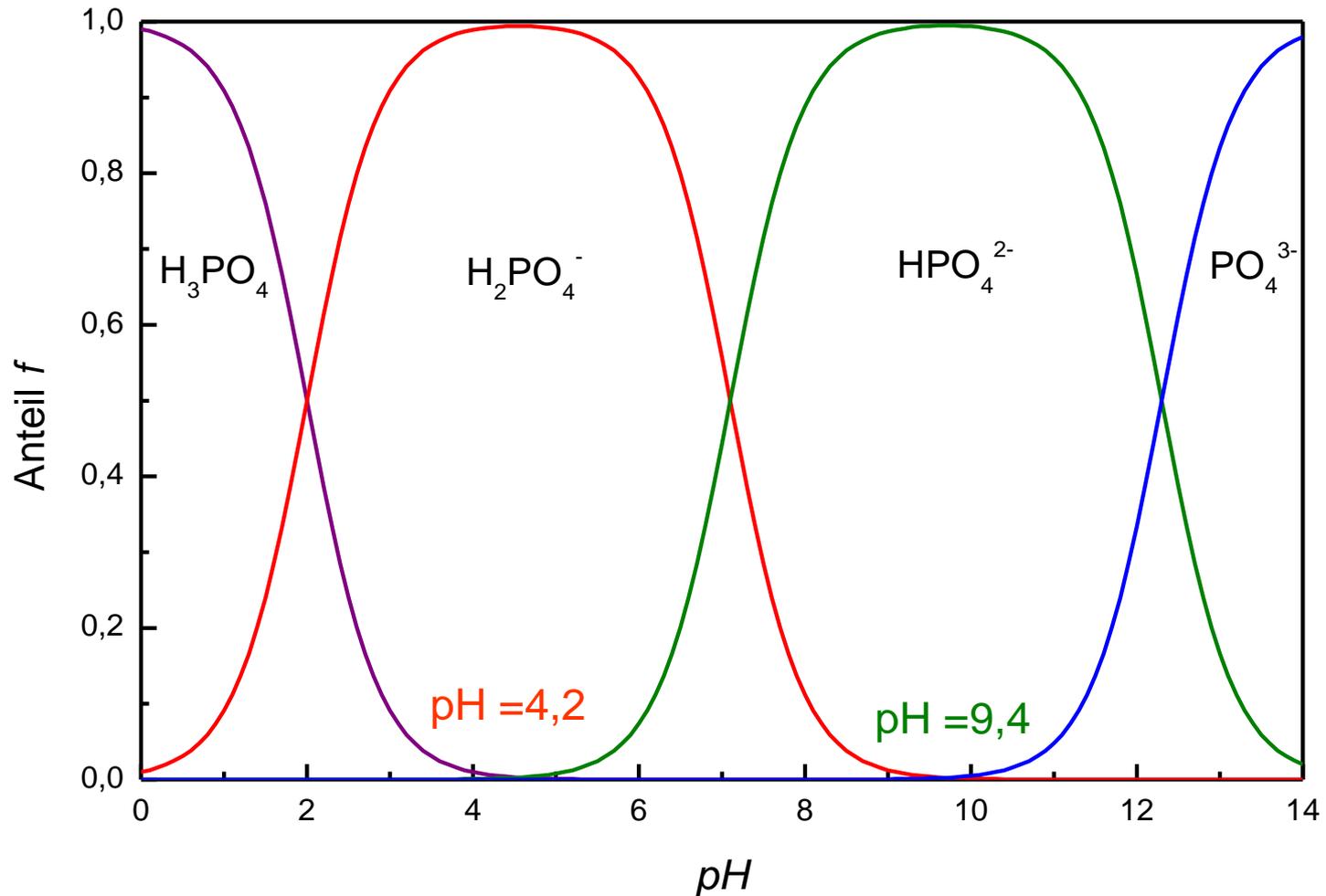
- in üblichen Konzentrationen nicht gesundheitsschädlich (unproblematisch)
- essentielles Spurenelement: wichtig f. Knochen [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], DNA-Baustein
- täglicher Bedarf: 1 – 1,2 g/d

Ökologische Bedeutung:

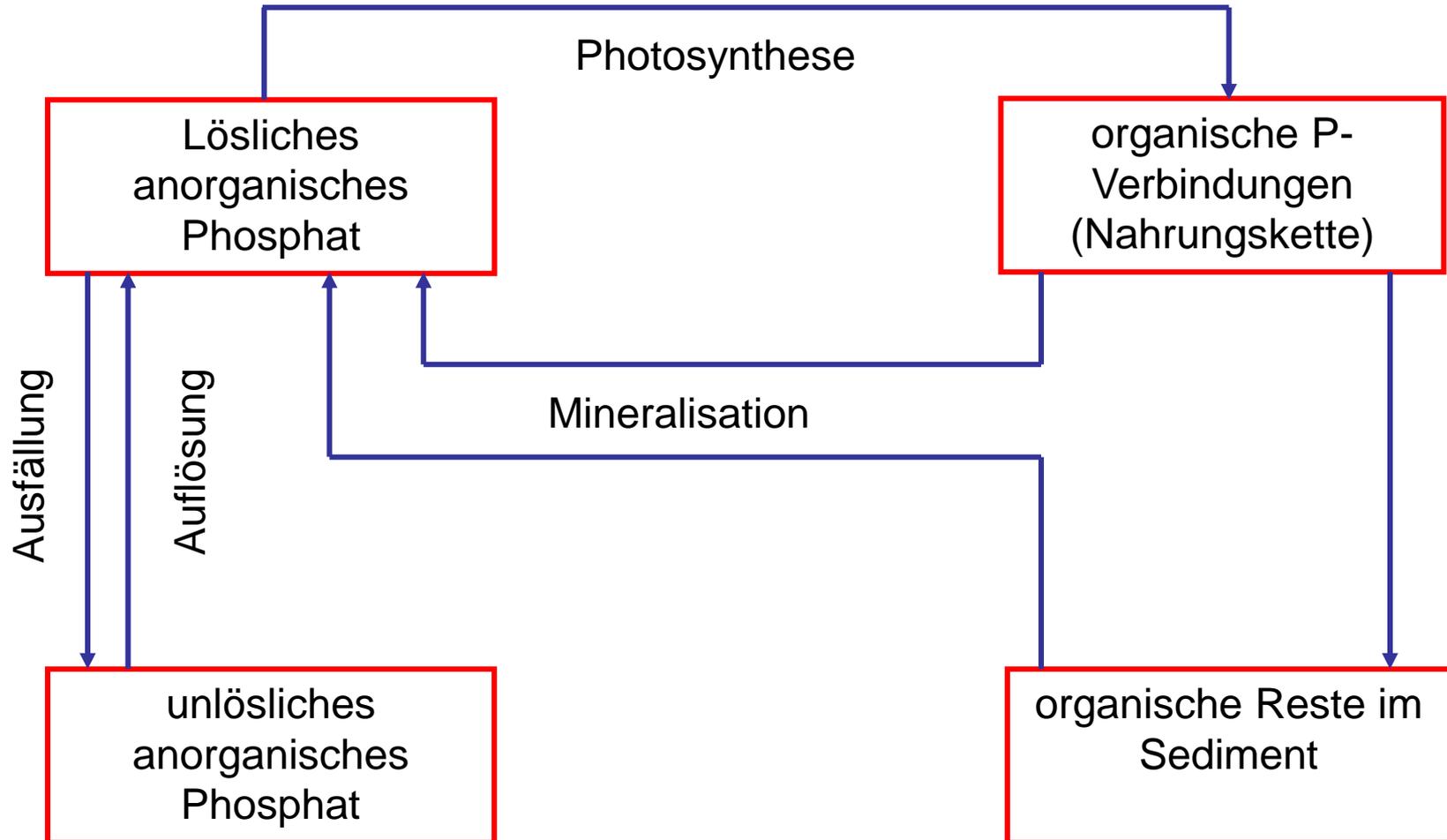
- strenge Anforderungen ans Abwasser
- Phosphor ist i. d. R. der Wachstum limitierende Nährstoff
- Hauptursache der Gewässereutrophierung

Grenzwert: 1 ... 2 mg/L

Speziationsdiagramm



Phosphorkreislauf



Eutrophierung

Eutrophierung: Überdüngung griech.: eutroph = „gut genährt“

Trophiegrad: Intensität der autotrophen Produktion org. Substanz

Ursachen: **Überdüngung** mit **Pflanzennährstoffen** (Phosphat, Nitrat)

Folge: vermehrte Primärproduktion (Algen, höhere Wasserpflanzen)
→ absinkende Biomasse benötigt für aeroben Abbau viel O₂
→ O₂-Mangel: Absterben höherer Wasserorganismen
→ anoxischer, anaerober (Fäulnis-)Abbau der Biomasse führt zu giftigen Zwischenprodukten (H₂S, CH₄, NH₄⁺)

physikalische Einflussparameter (besondere Bedeutung für Standgewässer):

1) Lichtverhältnisse

- photoautotrophe Produktion Kompensationspunkt bei $E_{\min} = 300 \text{ lx}$
- Ausdehnung unterseeischer (submerser) Makrophytengürtel

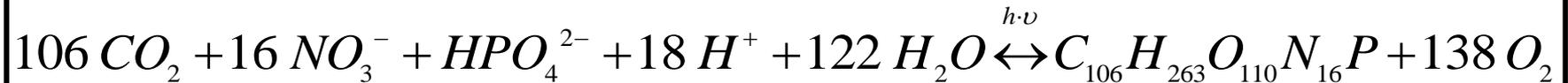
2) Temperatur und Schichtung

(je größer epilimnische Schicht, je höher Primärproduktion)

Eutrophierung

Aufgabe:

In Folge der Eutrophierung wird – nach Absterben und Absinken der Biomasse – am Gewässergrund beim aeroben Abbau mehr O_2 verbraucht als physikalisch nachgeliefert werden kann. Unter Berücksichtigung der elementaren Zusammensetzung des Algenprotoplasmas lässt sich die Photosynthese durch:



beschreiben.

- Berechnen Sie, wieviel Biomasse (in g) aus 1 g P gebildet werden kann!
- Wieviel g O_2 sind zur vollständigen Mineralisierung von dieser Biomasse erforderlich?

$M(C) = 12 \text{ g/mol}$; $M(H) = 1 \text{ g/mol}$; $M(N) = 14 \text{ g/mol}$; $M(P) = 31 \text{ g/mol}$; $M(O) = 16 \text{ g/mol}$

Eutrophierung

Lsg.: Biomasse – Algenprotoplasma (AP)

$$(a) M(AP) = 106 \cdot 12 \text{ g/mol} + 263 \cdot 1 \text{ g/mol} + 110 \cdot 16 \text{ g/mol} + 16 \cdot 14 \text{ g/mol} + 31 \text{ g/mol}$$

$$M(AP) = 3550 \text{ g/mol}$$

entsprechend der Rkt.glg. gilt: 1 mol P \cong 1 mol AP

$$\frac{m(AP)}{m(P)} = \frac{M(AP)}{M(P)} \quad m(AP) = \frac{M(AP) \cdot m(P)}{M(P)} = \frac{3550 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ g}}{31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 114,5 \text{ g}$$

b) Betrachtung der Rückreaktion gilt: 1 mol AP \cong 138 mol O₂. Damit ergibt sich der Sauerstoffbedarf für den vollständigen aeroben Abbau von 1 g AP zu:

$$\frac{m(O_2)}{m(AP)} = \frac{138 \cdot M(O_2)}{M(AP)} \quad m(O_2) = \frac{138 \cdot M(O_2) \cdot m(AP)}{M(AP)} = \frac{138 \cdot 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 114,5 \text{ g}}{3550 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 142,4 \text{ g}$$

Hydrogenphosphat-/Dihydrogenphosphationen

Phosphatentfernung in tertiärer Stufe der Abwasserbehandlung:

Vorklärung (- 10 % P)

biologische Reinigungsstufe (-20 - 30 % P)

Nachfällungsmethoden:

(1) Fällung mit Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Vorteil: $P_{\text{ges.}} < 0,2 \text{ mg/L}$, Nutzung als Dünger möglich

Nachteil: pH-Anhebung (10 -12), hoher Schlammanfall (CaCO_3)

(2) Fällung mit Fe- und Al-salzen

Vorteil: $P_{\text{ges.}} < 0,5 \text{ mg/L}$

Nachteil: Aufsalzung, wirtschaftliche Nutzung des Schlammes

Biologische Phosphatelimnierung (BioP-Verfahren):

- zusätzliches Becken in der biologischen Stufe wird mit Rücklaufschlamm aus Nachklärung beschickt (P-Akkumulierer)
- BioP-Stufe wird anaerob betrieben (Stresssituation für MO), geben P ab ($P \uparrow$)
- Überführung des Abwassers und Schlammes in Belebungsbecken führt hier zu einer erhöhten P-Akkumulation („luxury uptake“) ($P \downarrow$)

Gase

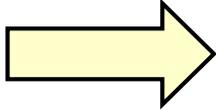
- Gewässer im Kontakt mit Atmosphäre
- Hauptbestandteile der Luft: N_2 , O_2 , (CO_2)
- biologische Aktivität in Hydrosphäre: Verbrauch/Produktion von Gasen (Photosynthese, Respiration)
- weitere wichtige Gase biochemischer Kreisläufe in der Hydrosphäre sind:

N_2 : als Produkt der Nitratatmung (Denitrifikation)

H_2S : als anaerobes Abbauprodukt schwefelorg. Verbindungen bzw. anoxischer Desulfurikation (Sulfatatmung)

CH_4 : als anaerobes Abbauprodukt org. Verbindungen (Gärung)

Löslichkeit von Gasen


$$K_A = \frac{c(A_{fl})}{\frac{p(A_{gas})}{R \cdot T}} = \frac{c(A_{fl}) \cdot R \cdot T}{p(A_{gas})}$$

$c(A_{gas})$	–	Konz. des Gases A in wässriger Phase [mol/L]
R-		allgemeine Gaskonstante [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
K_A	–	Ostwald'scher Verteilungskoeffizient [$J \cdot bar^{-1} \cdot L^{-1}$]
$p(A_{gas})$	–	Partialdruck des Gases A [bar]
K_H	–	Henry-Konstante [$mol \cdot L^{-1} \cdot bar^{-1}$]

$$c(A_{fl}) = \frac{K_A \cdot p(A_{gas})}{R \cdot T} = \frac{K_A}{R \cdot T} \cdot p(A_{gas})$$

HENRYsche Gesetz:

$$c(A_{fl}) = K_H \cdot p(A_{gas})$$

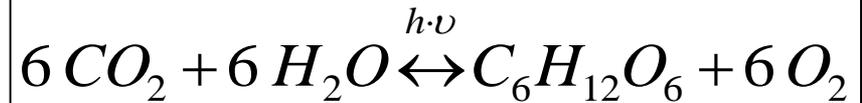
Sättigungskonzentration (Temperaturabhängigkeit)

Gas	p_i [bar]	T [°C]	Sättigungskonz. c_i [mg/L]
N ₂	0,781	0	22,5
N ₂	0,781	10	17,63
N ₂	0,781	20	14,51
N ₂	0,781	30	12,4
O ₂	0,209	0	14,58
O ₂	0,209	10	11,27
O ₂	0,209	20	9,08
O ₂	0,209	30	7,53
CO ₂	0,00035	10	0,7
CO ₂	0,00035	20	0,51

Sauerstoff, O₂

Quellen:

- **Aufnahme aus der Atmosphäre** (20,9 Vol-%)
Löslichkeit 8,4 mg/L (25 ° C), 11,2 mg/L (10 °C)
- **Photosynthese** (*vereinfacht*)



Bedeutung:

- bildet Lebensgrundlage für Wasserorganismen
 - aquatische Ökosysteme mit hoher Biodiversität (ganzjährig O₂-Konz. ≥ 4 mg/L!!)
 - als starkes Oxidationsmittel bestimmt er maßgeblich das Redoxmilieu
 - wichtig für aeroben Abbau org. Stoffe im Wasser
- Selbstreinigung der Gewässer

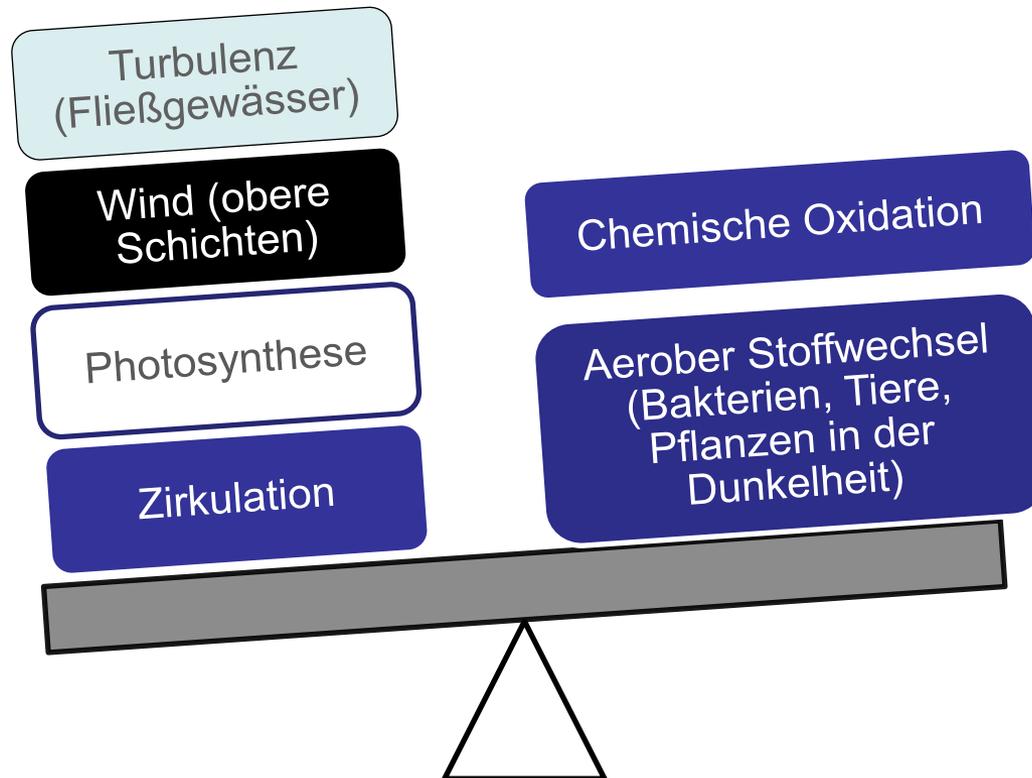
Verbrauch: durch **biochemische Oxidationen**:

- Abbau gelöster organischer Verbindungen (Respiration, aerobe Atmung),
- Nitrifikation, Sulfurikation
- Sauerstoffzehrung durch das Bodensediment.

Sauerstoff, O₂

O₂-Eintrag

**O₂-Austrag
(Verbrauch)**



Sauerstoff, O₂

Ökologische Probleme: durch Rückgang der O₂-Konzentration

beeinflusst durch:

- hohe Temperaturen (z. B. Kühlwassereinleitungen), 25%iger Rückgang (10 auf 25°C)
- hoher Salzgehalt verringert Sättigungskonzentration
- Verschmutzung der Gewässeroberfläche mit Mineralölen oder Tensiden (behindern Phasenübergang)
- ständige Einleitung an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen (Organik, NH₄⁺) führt zu starker O₂-Zehrung

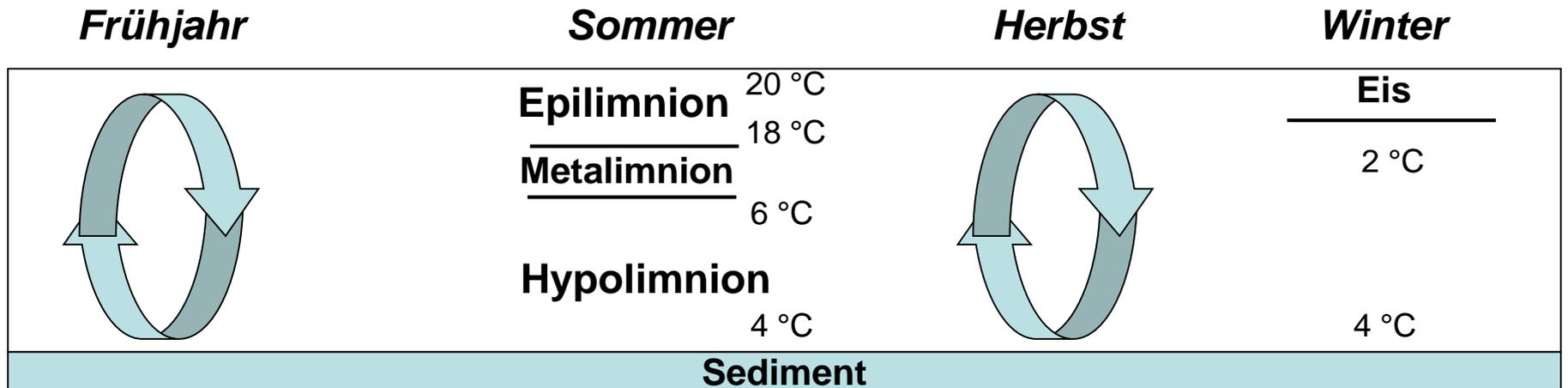
Probleme v. a. in stehenden Gewässern:

- Stagnationsphasen Verhinderung des vertikalen Stofftransports,
- hohe Konzentrationen an Oberfläche (Epilimnion)
- am Gewässergrund (Hypolimnion) Sauerstoffzehrung [anaerobe Zustände, H₂S, Mobilisierung Schwermetalle z.B.: Fe(III) → Fe(II) und HPO₄²⁻]

Thermische Schichtung in Standgewässern

Ursache: Dichteanomalie des Wassers (ρ_{\max} bei 4 °C)

Für tiefe Seen (> 10 m) der gemäßigten Breiten ist folgender Jahresgang typisch:



Vollzirkulation (Wind)

Homothermie (4 °C), keine Thermokline, WI in allen Tiefen annähernd konstant

Sommerstagnation

Epilimnion: Licht↑, P↑, O₂- (Über)sättigung,
Metalimnion: $\Delta T \uparrow$
 ($\Delta T \approx 1 \text{ °C/m}$)
 u. $\Delta \rho \uparrow$ (Blaualgen)

Hypolimnion: Homothermie;
 R↑, P ≈ 0, Licht↓ CO₂/HCO₃⁻↑,
 pH↓, O₂↓, NH₄⁺↑ Fe(II)↑, Mn(II)↑,
 H₂S↑, CH₄↑

Vollzirkulation (Abkühlung)

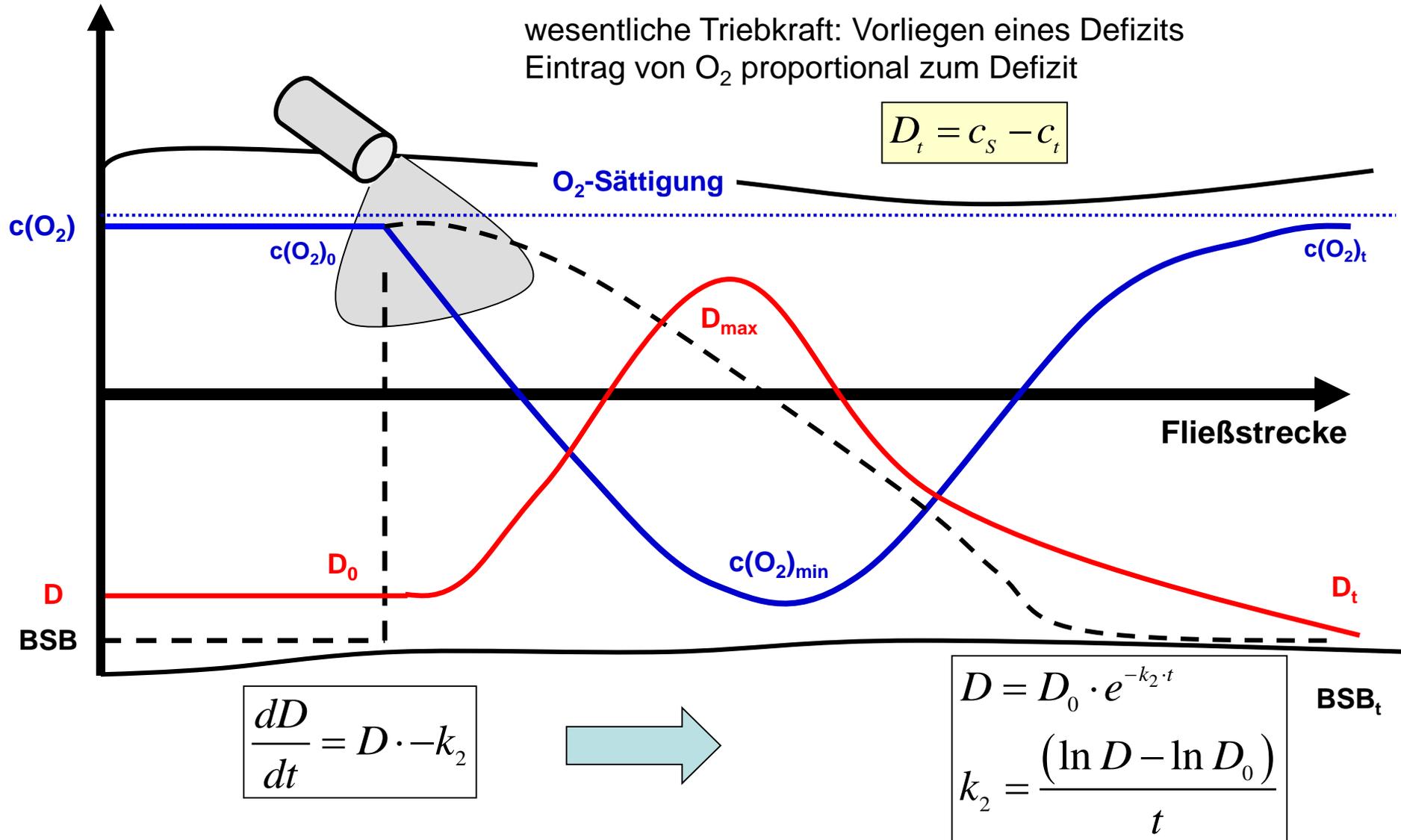
Wind u. abnehmende Lufttemp., Abbau d. Sprungschicht (Homothermie), WI in allen Tiefen konstant

Winterstagnation

Stärkere Abkühlung der oberen Schichten (T < 4 °C), unten 4 °C, Eisbildung, kein Austausch mit Atmosphäre, O₂↓, z.B. Fe(II)↑, Mn(II)↑, NH₄⁺↑

Kinetische Betrachtungen zum Gaseintrag

STREETER-PHELPS-Methode zur Bestimmung des Gaseintrags in **Fließgewässern**



Anwendung Physikalischer Gaseintrag

Berechnen Sie den k_2 -Wert sowie den physikalischen O_2 -Eintrag um 17:30 Uhr [$g/m^3 \cdot d$] in der fließenden Welle, wenn die O_2 -Konzentration um 14:30 Uhr von 1,5 mg/L auf 4,3 mg/L um 17:30 Uhr ansteigt. Gehen Sie dabei von einer Sättigungskonzentration von 8,0 mg/L aus.

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D$$

(1) k_2 -Wert Berechnung

$$\frac{dD}{D} = -k_2 \cdot dt \quad \text{Variablentrennung}$$

$$\int_{D_0}^{D_t} \frac{1}{D} dD = -k_2 \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln D_t - \ln D_0 = -k_2 \cdot t$$

$$k_2 \cdot t = \ln D_0 - \ln D_t$$

$$D_0 = c_s - c_0$$

$$D_0 = 8 \text{ mg/L} - 1,5 \text{ mg/L} = 6,5 \text{ mg/L}$$

$$D_t = 8 \text{ mg/L} - 4,3 \text{ mg/L} = 3,7 \text{ mg/L}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot (\ln D_0 - \ln D_t) = \frac{1}{3h} \cdot \ln \left(\frac{6,5 \text{ mg/L}}{3,7 \text{ mg/L}} \right) = 0,1878 \text{ h}^{-1}$$

Anwendung Physikalischer Gaseintrag

(2) Physikalischer Sauerstoffeintrag

$$\frac{dD}{dt} = -k_2 \cdot D$$

$$-\frac{dD}{dt} = k_2 \cdot D_t$$

$$D_t = 8 \text{ mg/L} - 4,3 \text{ mg/L} = 3,7 \text{ mg/L}$$

$$-\frac{dD}{dt} = 0,1878 \text{ h}^{-1} \cdot 3,7 \text{ mg/L}$$

$$-\frac{dD}{dt} = 0,6946 \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{h}} = 16,68 \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{d}} = 16,68 \frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$$

Kohlendioxid, CO₂

Quellen:

- **Aufnahme aus der Atmosphäre** (0,035...0,038 Vol-%)
Löslichkeit 0,52 mg/L (25 ° C), 0,81 mg/L (10 °C)
- **biochemische Abbauprozesse**

aerobe Atmung:



Gärung:



Bedeutung:

- an der Oberfläche geringe Konzentrationen
- in Grundwässern Konz. bis zu mehreren hundert mg/L
- wegen hoher Bioaktivität (Destruenten) in Bodenschichten

Verbrauch: Photosynthese, Carbonatbildung

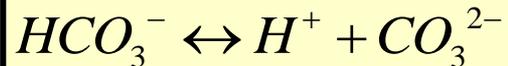
Kohlendioxid, CO₂

Chemie der wässrigen Lösung:

- im Wasser steht gelöstes CO₂ („Kohlensäure“) mit den Dissoziationsprodukten im Gleichgewicht:

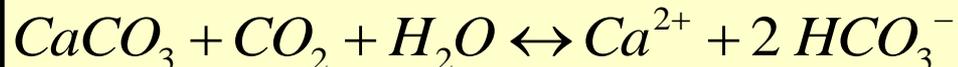


$$pK_{S1} = 6,3$$



$$pK_{S2} = 10,3$$

- CO_{2(aq)} dominiert nur bei *pH*-Werten < 6,3 (*pK*_{S1})
- CO₂ ist auch Bestandteil des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts, das die Auflösung/Ausfällung von Calcit (Calciumcarbonat) beschreibt:



zugehöriges CO₂: Konzentration, um die HCO₃⁻-Ionen in Lsg. zu halten (im KKG)
überschüssiges CO₂: CO₂, welches zu Korrosion an Beton und Metallen führt

pH-Wert des natürlichen Regenwassers

Der *pH*-Wert des Regenwassers wird bestimmt durch die Auflösung von CO_2 .

Geg.:

$$p(\text{CO}_2) = 0,00035 \text{ bar}$$

$$H(\text{CO}_2) = 33,42 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ bar})$$

$$pK_{s1} = 6,3 \quad (25^\circ\text{C})$$

Lsg.:

$$c(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2) H(\text{CO}_2)$$

$$c(\text{CO}_2) = 0,012 \text{ mol}/\text{m}^3 = \underline{1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$K_{s1} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)}$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$$

$$K_{s1} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_2)}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_s \cdot c(\text{CO}_2)} = \sqrt{5,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 2,42 \cdot 10^{-6}$$

$$\boxed{pH = -\lg c(\text{H}^+) = 5,62}$$

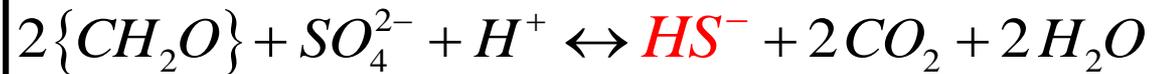
Schwefelwasserstoff, H₂S

Quellen:

- anaerober Abbau schwefelorganischer Verbindungen



- (anoxische) Sulfatatmung (Desulfurikation)



- Auflösung schwefelhaltiger Minerale (z. B. Pyrit) im reduzierten Milieu:



Bedeutung:

- Bestandteil des biochemischen Schwefelkreislaufs (**Indikator für reduzierende Bedingungen**)

Schwefelwasserstoff, H₂S

Chemie der wässrigen Lösung:

- gut in Wasser löslich (Henry-Konstante etwa dreimal größer als die von CO₂ und ca. 100 mal größer als die von O₂)
- entsprechend den Dissoziationsgleichgewichten



- dominiert im sauren Bereich H₂S und im alkalischen Bereich HS⁻. Sulfid S²⁻ tritt nur in geringen Anteilen auf.

Bedeutung

- H₂S – Atemgift, unangenehmer Geruch
- leichte Entfernbarekeit durch offene Belüftung, nasschemische Oxidation, Aktivkohleadsorption

Schwermetalle - Definitionen

Schwermetalle = Metalle mit einer Dichte $> 5 \text{ g/cm}^3$

Spurenmetalle = Metalle mit einem Anteil an der Erdkruste $< 0,1\%$

Spurenstoffe = Wasserinhaltsstoffe mit einer Konzentration $< 0,1 \text{ mg/L}$

Anmerkungen:

- Schwermetalle sind häufig auch gleichzeitig Spurenmetalle bzw. Spurenstoffe
- dies gilt nicht für Eisen und Mangan, die in der Regel in höheren Konzentrationen vorkommen
 - *diese beiden Metalle werden daher meist separat betrachtet
- das häufig zu den Schwermetallen gezählte Arsen ist ein Halbmetall (Metalloid),
 - *dessen metallische Modifikation formal die o. g. Definition erfüllt,
 - *im chemischen Verhalten ähnelt es aber eher Nichtmetallen (z. B.: P)
- **dominierende Gruppe anorganischer Umweltschadstoffe**
- kein biologischer Abbau, hohes Maß an Bioakkumulation sowie biochemische Umwandlungsprozesse erzeugen Verbindungen hoher Toxizität
- viele Schwermetalle sind an Grenzflächen von Umweltkompartimenten angereichert (Wasser/Sed.)
- Technosphäre: hohe Schwermetallmobilisierung durch Bergbau, Energieerzeugung, Hochtemperaturprozesse

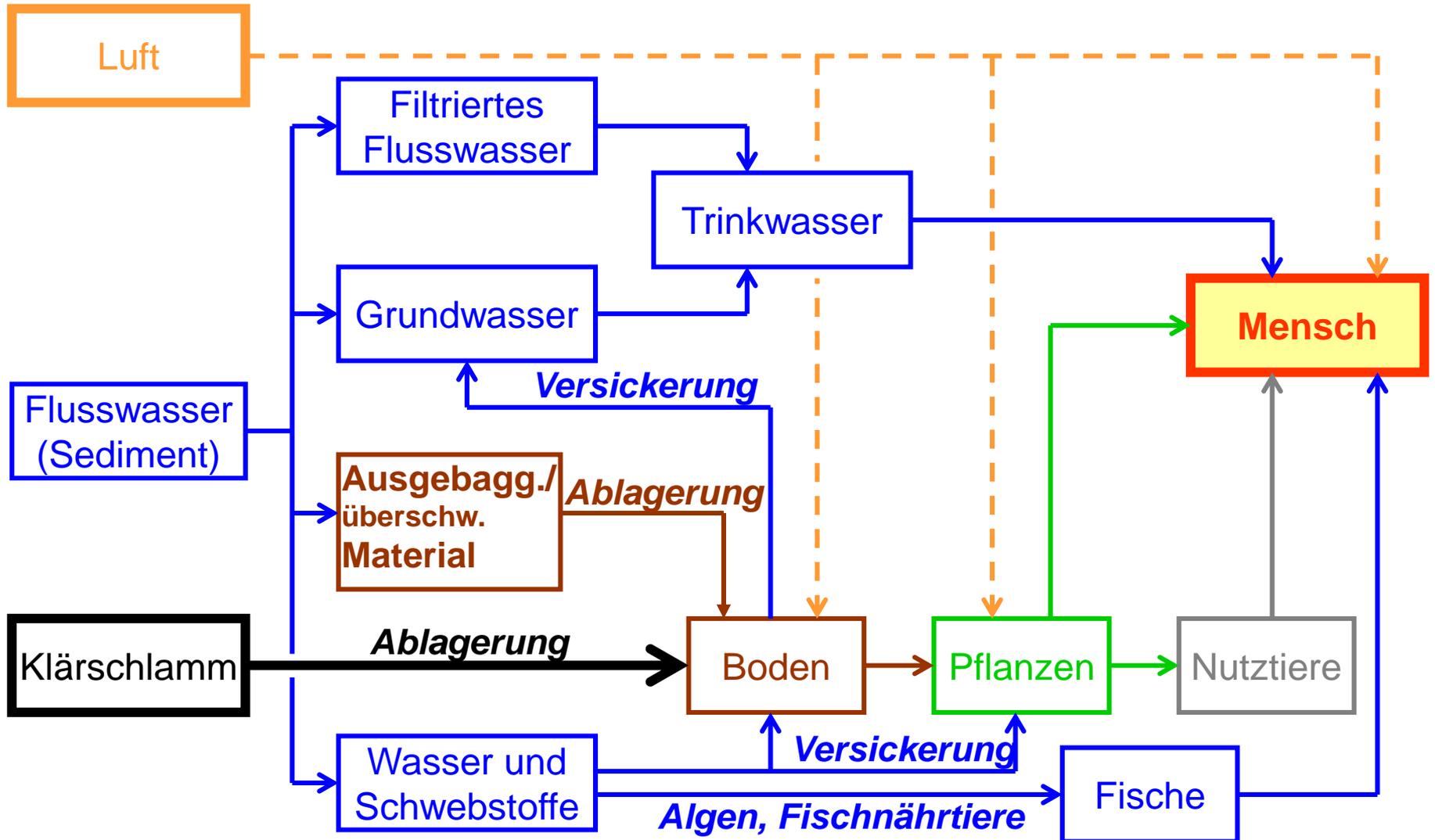
Schwermetalle – Vorkommen/Herkunft

Vorkommen/Herkunft

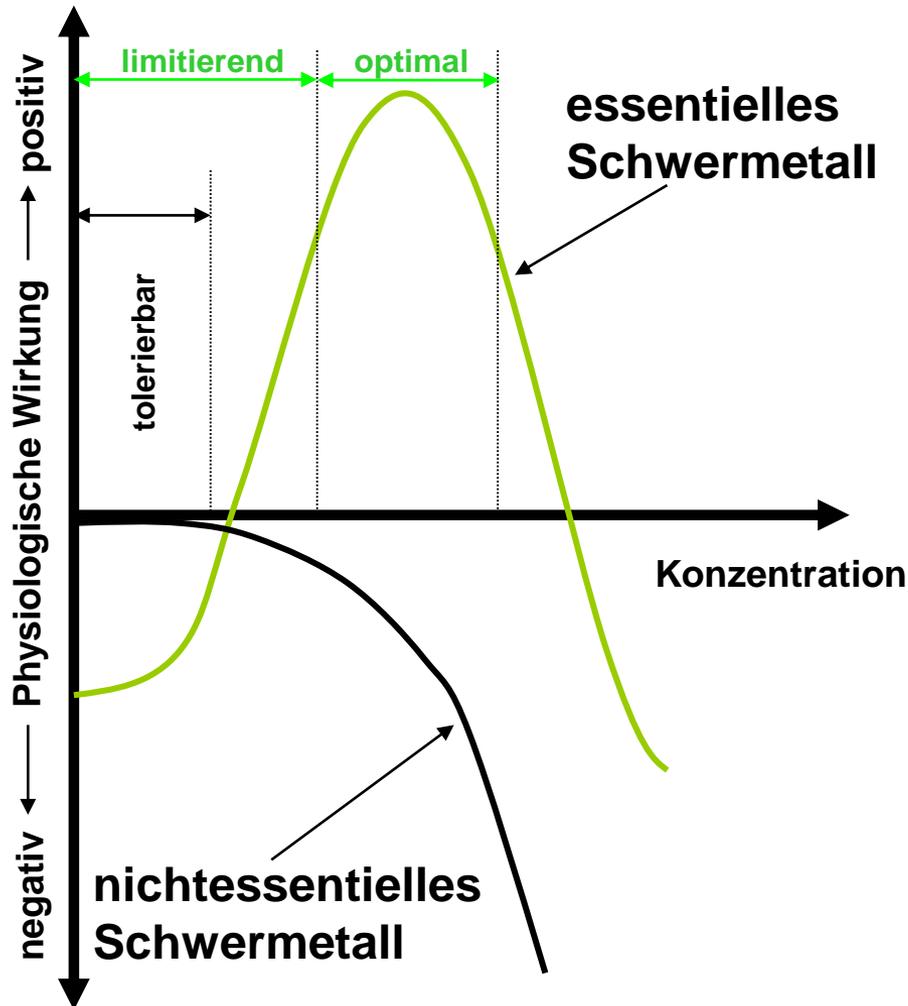
- **Industrie** (Abwasser)
- Sickerwässer aus **Deponien** (Auslaugung durch Regenwasser)
- **Grubenwässer** des Bergbaus, Erzaufbereitung und Verhüttung
- **Verbrauch** und **Abnutzung** schwermetallhaltiger Produkte
- Eintrag über Atmosphäre und Niederschlag (Verbrennung fossiler Energieträger)
- Eintrag aus verwittertem Gestein (geologischer Hintergrund Lithosphäre → Hydrosphäre)
- **verstärkter Eintrag** infolge **saurer Deposition** (Bodenversauerung)

Schwermetalle - Kontaminationspfade

Wege der Schwermetalle über die Nahrungskette zum Menschen



Schwermetalle – toxische und essentielle



► **essentiell = lebensnotwendig**

- *essentielle Schwermetalle:*
z.B. Chrom, Mangan, Eisen,
Kupfer, Zink

- nicht benötigte Stoffe wirken meist
toxisch, werden in geringeren
Mengen toleriert
z.B. Cadmium, Blei, Quecksilber

Schwermetalle – toxische und essentielle

- Toxizität abhängig von **Art** und **Konzentration** der Schwermetalle
- viele Schwermetalle im Spurenbereich **Mikronährstoffe**
- **essentiell** für Mensch, Tier und Pflanze (artspezifisch)
- Mangel führt zu spezifischen Ausfallerscheinungen
(z.B. Cu ,Cr ,Co ,Se und/oder Zn-Mangel
→ Entwicklungs- und Fertilitätsstörungen)

Abschätzung der Toxizität

- Aufnahme über **Verdauungstrakt** → nur 1 – 10 % der Metalle resorbiert, da meist als unlösliche Verbindung vorliegend (Achtung! Magensäure)
- bei **metallorganischen** Verbindungen bessere Resorption
- Aufnahme als **Staub** oder **Aerosol** → fast vollständige Aufnahme über Atemwege

Akkumulation von Schwermetallen → **Nahrungskette**

- Grenze erreicht: Krankheitserscheinungen

Schwermetalle – Bioakkumulation

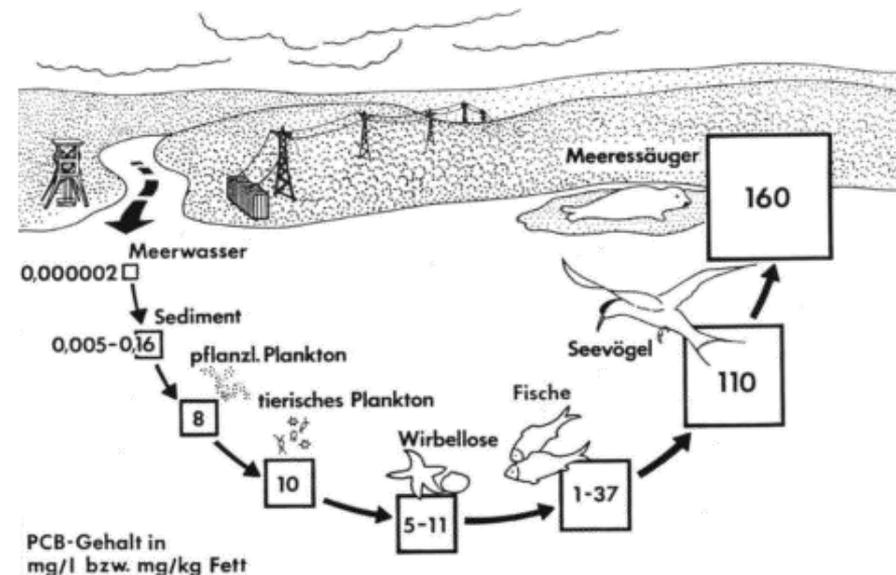
Bioakkumulation

Biokonzentration = Anreicherung einer Substanz in einem aquatischen Organismus durch direkte Aufnahme aus dem umgebenden Wasser über die Kiemen oder andere permeable Körperoberflächen

$$BCF = \frac{\text{Konzentration eines Stoffes in einem Lebewesen}}{\text{Konzentration des Stoffes im Wasser}}$$

Lebewesen	BCF-Werte Hg (bei mittl. $c_{\text{Hg}} = 0,03 \mu\text{g/L}$)
Wasserpflanzen	1000
Süßwasserfische	63.000
Meeresfische	10.000

Biomagnifikation = Anreicherung von Stoffen in einem Organismen über die Nahrung



Schwermetalle im Grund- und Oberflächenwasser

Grundwasser

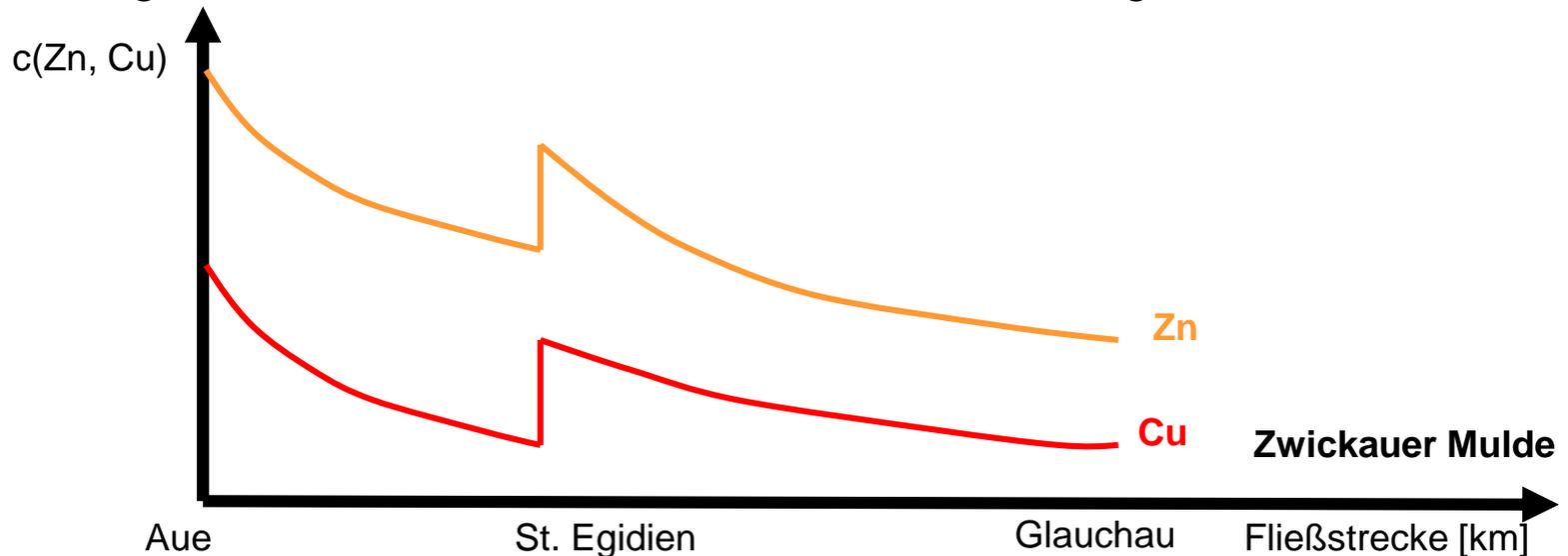
- Schwermetallgehalt meist geringer als im Oberflächenwasser
- gutes Rückhaltevermögen des Bodens im neutralen pH-Bereich
 - Adsorption an Tonmineralien
 - Fällungsprozesse
 - Einbau in organische Substanz (feste Huminstoffe des Bodens)

Gewässersedimente als Schwermetallsenke

Schwermetalle in ungelöster Form:

- mineralisch gebunden (z. B. schwerlösliche Salze, v. a. Oxid, Hydroxid, etc.)
- organisch gebunden (feste Humusbestandteile, max. 20 %)
- adsorbiert an Schwebstoffen/unlöslichen Partikeln (Fe_2O_3 , MnO_2)

- Anreicherung in Gewässersedimenten durch Selbstflockung und Sedimentation



Schwermetallremobilisierung

- Verminderung der Bindung ans Sediment
- Hemmung der Entgiftung des Wasserkörpers

Ursache:

- A) Komplexbildung (z. B. natürliche, synthetische Komplexbildner)
- B) pH-Absenkung (z. B. Auflösung der Hydroxide)
- C) Ionenstärke
- D) mikrobielle Transformation

Schwermetallremobilisierung

A) komplexgebunden

Huminsäure-Komplexe (HS)

- Stabilisierung des Schwermetalls durch Huminsäure

Synthetische Komplexbildner: NTA (Nitrilo-Triessigsäure), EDTA

- Verhinderung / Verminderung der Fixierung am Sediment

Stabilität:

Schwermetall-EDTA > Schwermetall-NTA > Schwermetall-HS

- remobilisieren Schwermetall aus Sediment oder Trübstoffen

Schwermetallremobilisierung

D) Mikrobielle Transformation

- wichtiger biochemischer Prozess in Stoffkreisläufen von (Schwer-)metallen
- Bildung von flüchtigen Schwermetallhydriden und schwermetallorganischen Vbnd.

Grund: Mikroorganismen entgiften ihren Lebensraum

Methylmetallverbindungen:

- stärker lipophil als anorg. Schwermetallverbindungen
- erhöhte Toxikokinetik (Überwindung der Blut-Gehirn-Schranke u. Plazenta-Schranke, hohe Halbwertszeiten)
- stärkere Akkumulation in Nahrungsketten

Quecksilber, Hg

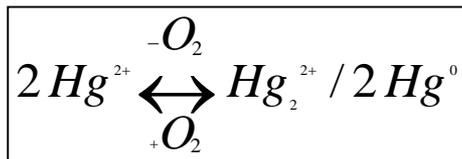
Vorkommen

- geogen:
- Verwitterung von Hg-haltigen Mineralien (z. B. Zinnober HgS, $pK_L = 53$)
 - Verflüchtigung aus Erdrinde, Vulkanausscheidungen und Ozeanen

anthropogen:

- vielfältige Anwendung, Eintrag in Gewässer meist anthropogenen Ursprungs (Einleitung max. $c = 50 \mu\text{g/L}$)
- Emission aus Bergbauaktivitäten, Verbrennung fossiler Energieträgern
- Hg-Dampflampen (UV-Reaktoren), Batterien, Messinstrumente, Dental-Hg
- Chemische Industrie (PBSM [Beizmittel für Saatgut], Pigmente, Kat.) ...

Chemie wässriger Lösung



anorganisch: Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^0

- reduzierende Bedingungen: **vorrangig $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$**
(unter anoxischen Bed. im Sediment/ flüchtig)
- oxidierendes Milieu \rightarrow **vorrangig Hg^{2+}**
- „äußerst **unbewegliches**“ Schwermetall

organisch:

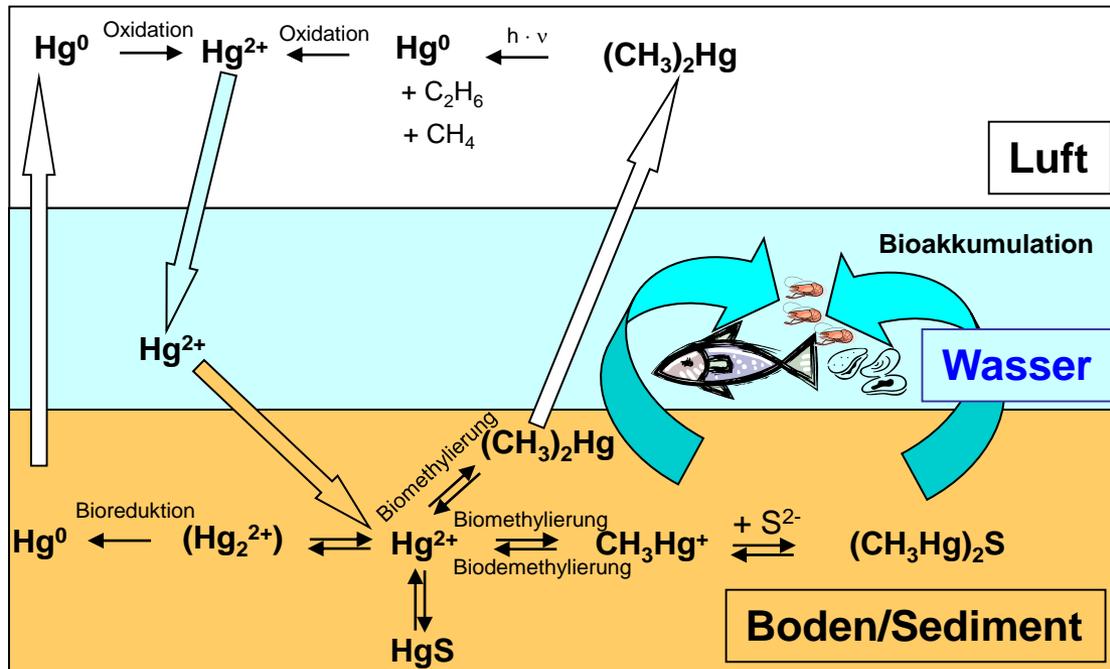
erhöhte Löslichkeit bzw. Flüchtigkeit

Entstehung durch Biomethylierung

- | | | |
|-----------------------|---|-----------------------|
| - R-Hg ⁺ | besonders CH ₃ -Hg ⁺ | Monomethylquecksilber |
| - R-Hg-R ₁ | besonders CH ₃ -Hg-CH ₃ | Dimethylquecksilber |

Quecksilber, Hg

Mikrobielle, biochemische Reaktionen (Hg-Zyklus)



vereinfachter Quecksilberkreislauf

Quecksilberspezies:

HgS	unter anoxischen Bedingungen / im Sediment fixiert
Hg^{2+}	unter oxidierenden Bedingungen Mobilisierung in Wasserphase, Mobilisierung in Atmosphäre & Bioakkumulation
Hg^0	Entstehung durch Bioreduktion
H_3CHg^+	Entstehung durch Biomethylierung
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Hg}$	Entstehung durch Biomethylierung

Umweltverhalten

- **starke Tendenz zur Adsorption** an verschiedenen Materialien (Schlammern wie Ton, Eisenoxid, S-haltige Verbindungen „Thiophilie“)
 - Anreicherung im Sediment (Hg_2Cl_2 , **HgS**)
(Remobilisierung durch bakterielle Oxidation des Sulfidschwefels)
 - Anreicherung an feinen Trübstoffen
(gute Entfernung durch konventionelle Fällungs- und Flockungsverfahren)
 - äußerst immobiles Schwermetall

Quecksilber, Hg

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2, Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht

lfd. Nr. 12

0,001 mg/L

Toxizität

- organische Quecksilberverbindungen **10 -100 mal** toxischer als anorganische Verbindungen
- unter anorganische Quecksilberverbindungen sind **2-wertige toxischer** als **1-wertige**

Quecksilber, Hg

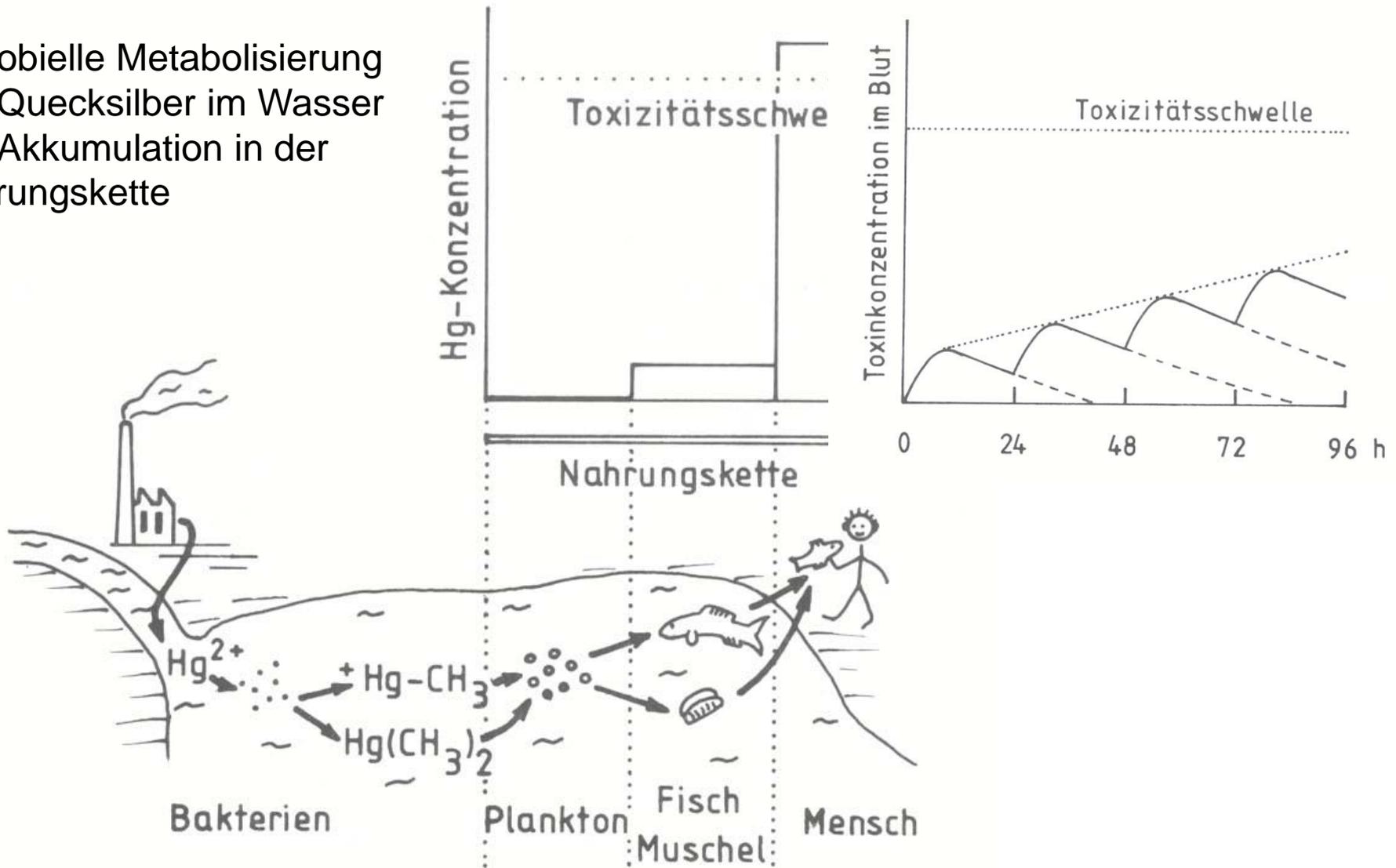
Minamata-Krankheit

- chronische Quecksilberintoxikation aufgrund der Bioakkumulation von organisch gebundenem Quecksilber (Methyl-Hg) über die aquatische Nahrungskette
- Einleitung von ungereinigtem quecksilberhaltigen Abwasser (**Chisso AG**, Hg - Kat. Acetaldehydherstellung) in die Bucht von Minamata ab 1932 (ca. Σ 200...600 t)
- Anreicherung von Methyl-Hg, v. a. über Verzehr von Fisch und Schalentieren (rätselhafte Symptomatik und hohe Sterberaten bei Tierarten „Katzentanzkrankheit“)
- ab 1954 Auftreten erster Vergiftungserscheinungen beim Menschen
- ab 1956 epidemieähnliches Ausmaße (ca. 2000 Tote, ca.10.000 Geschädigte)
- erst 1962 eindeutige Beweisführung (Ursache-Wirkung) durch die Universität Kumamoto
- 1966 weitgehende Einstellung des Quecksilberdumpings (wirksame Abwasserbehandlung, später Produktionseinstellung)
- Dekontamination durch Abtragung von Sediment ($1,78 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, > 20 ppm), Erdauffüllung und Sedimentüberdeckung sowie Aufbau von Netzbarrieren

Quecksilber, Hg

Mikrobielle, biochemische Reaktionen (Hg-Zyklus)

Mikrobielle Metabolisierung von Quecksilber im Wasser und Akkumulation in der Nahrungskette



Quecksilber, Hg

Elimination von Quecksilber

- 1) **Aktivkohlefiltration**
- 2) **Flockung mit Eisen(III)-Salzen** und **Fällung mit Kalkhydrat**
* weniger wirksam als Aktivkohle
- 3) **Ionenaustausch**

Blei, Pb

Vorkommen

geogen: durchschnittlicher Pb-Gehalt der Erdkruste 0,0018 %

Bleierze:

Bleiglanz (Galenit) PbS , **Anglesit** PbSO_4 , **Cerrussit** PbCO_3

natürliche Freisetzung 5.870 t/a (0,2 % der jährlichen Gesamtemissionen)

geogene Hintergrundbelastung: $\leq 2,5 \mu\text{g/L}$

anthropogen: - in Hydrosphäre ab $> 9 \mu\text{g/L}$

* Grubenwässer (Bergbau)

* Gebrauchsmetall

(Kabelummantelung, Munition, Lötzinn, Akkumulatoren,
Korrosionsschutzmittel)

Trinkwasser gegenwärtig Hauptexpositionspfad in Deutschland

* Bleirohre (PbO_2)

- in **Atmosphäre** (Luftbelastung Ballungsräume)

* Kohleverbrennung ...

Blei, Pb

Chemie der wässrigen Lösung

- Auftreten der Oxidationsstufen +2 und +4 ($p\varepsilon = 24,7$ / Pb^{2+} -Ionen sind rel. beständig)
- Tendenz zur **Komplexbildung**
- wässrige Systeme **ohne** anorganisch gebundenen Kohlenstoff (CO_3^{2-} , HCO_3^-), sulfidfreie und phosphatfreie Wässer (geringe Härte, $\text{pH} < 6$)
 - **hohe** Pb-Konzentrationen möglich (bis mg/l)
- wässrige Systeme mit CO_3^{2-} , HCO_3^- (hohe Härte, $\text{pH} > 6,5$)
 - **Löslichkeit** des Bleis wesentlich **geringer** (PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$)
- zahlreiche schwerlösliche Verbindungen („**äußerst unbewegliches**“ **Schwermetall**)

Blei, Pb

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2, Teil II: Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann

lfd. Nr. 4 (tritt am 01.12.2013 in Kraft)

0,010 mg/L

Elimination von Blei

1) Flockung/Fällung/Filtration mit Al- und Eisen(III)-Salzen

* **sehr wirksam**

* weitgehend bereits an Trübstoffe gebunden (ca. 85 %)

2) Fällung mit Kalkhydrat

3) Bodenpassage

* Pb-Remobilisierung durch Komplexbildner (EDTA)!!!

4) Ionenaustausch

5) Membranverfahren (Reversosmose)

Cadmium, Cd

Chemie der wässrigen Lösung

Cd²⁺

- starke Tendenz zur **Komplexbildung**
- hohe Mobilisierung durch pH-Wertabsenkung („gut bewegliches“ Schwermetall)
- Bildung von Cd(OH)₂ stark pH-abhängig
- Cd-Huminsäure-Komplexe lagern sich vorzugsweise an Trübstoffe an (Möglichkeit der Entfernung)

Umweltverhalten

- Akkumulation im Gewässersediment - bis 30.000fache des Wassergehaltes
- Gefahr der Remobilisierung!
- **starke Bioakkumulation**
- **lange Verweildauer** in Umweltstrukturen

Cadmium, Cd

Toxizität

- **hohe (chronische) Toxizität**
 - ersetzt Zink in den Enzymen → unwirksam
 - Bindung an Proteine → Eingang in Leber und Niere sowie Knochen
 - akute Fischtoxizität ca. 1 µg/L

1947 **ITAI-ITAI-Krankheit (Japan)** durch Verzehr von Cd-verseuchtem Trinkwasser und Nahrungsmitteln (Reis, 50 – 60 mg/kg)

Symptom: Nierenschmerzen, Ermüdung, ***schmerzhafte Skelettveränderungen*** mit oft letalem Ausgang (→ 100 Tote, v. a. Frauen betroffen), hohe Cd-Konz. in Nieren, Leber u. Skelett, Eindämmung durch Zugabe von Calcium und Vitamin D

Cd gelangte in Hydrosphäre (Fluss Jintsu, Präfektur Toyama) durch Auslaugung von Abraumhaldenmaterial eines Bergwerks (Zinkmine) u. die Abwässer einer Zinkhütte, Bewässerung mit Flusswasser bzw. Hochwasser (Belastung der Felder)

Cadmium, Cd

Grenzwert nach Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001)

Anlage 2, Teil II: Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann

lfd. Nr. 5

0,005 mg/L

Elimination von Cadmium

- 1) Flockung/Fällung/Filtration
- 2) Ionenaustausch

Arsen, As

Vorkommen

- geogen:
- durchschnittlicher Anteil der Erdkruste $5,5 \cdot 10^{-4} \%$ → 2mg/kg
 - sowohl in **3-wertiger Form** als As_2O_3 oder As_2S_3
 - als auch in **5-wertiger Form** als As_2O_5 oder As_2S_5
 - Minerale: **Arsenkies** (FeAsS), **Auripigment** (As_2S_3) ...
 - geogene Hintergrundbelastung (Deutschland): \varnothing 4,5 $\mu\text{g/L}$
(regional bis max. 59 $\mu\text{g/L}$)

- anthropogen:
- anthropogener Einfluss (62.000 t/a)
 - Eintrag über Atmosphäre: Kohleverbrennung, Verhüttungsprozesse
 - Eintrag über Wasserpfad: Metallhütten, chemische Industrie, Mülldeponien, Braunkohleaschen, Düngemittel, PBSM, Kampfstoffe (z.B. Blaukreuz)

Arsen, As

Toxizität

- biologische Bedeutung nicht abschließend geklärt
- **stark abhängig** von der **chemischen Form**
 - **anorganische** Arsenverbindungen **toxischer** als organische
 - **As(III) toxischer als As(V)**

Eliminierung von Arsen

▶ bei allen Verfahren **As(V) besser als As(III)** eliminierbar

→ **Voroxidation** mit Cl_2 , HOCl , FENTONS's Reagens (H_2O_2 , Fe(II)), Ozon
sehr schnelle Reaktion **KMnO_4** (bei $\text{pH} > 7$) mit **MnO_2** (Filter)

Arsen, As

Eliminierung von Arsen

1) Fällung / Flockung mit Metallsalzen

- 50 % As-Elimination bei **Enteisenung**, weitere 20 – 30 % bei Entmanganung
- bei hohen PO_4^{3-} -Gehalten verminderte As-Adsorption (**Konkurrenz**)
- Arsen-belastete Wasserwerksschlämme bei Filterrückspülung sind **Sondermüll**

2) Fällung / Flockung mit Kalkhydrat

3) Bodenpassage

4) Ionenaustausch

- mit **stark basischem Anionenaustauscher** in der Chloridform

5) Adsorption

- Adsorbentien: **Aktivtonerde** (Al_2O_3), **granuliertes Eisenhydroxid** (GEH)

6) Membranverfahren