

Beitrag der Waschmittelindustrie zum Gewässerschutz

W. K. FISCHER

1.0 Allgemeine Definition der Zielsetzungen des Umweltschutzes

„Der Mensch ist sowohl Geschöpf als auch Gestalter seiner Umwelt. — Schutz und Verbesserung der Umwelt des Menschen sind ein wichtiges Problem, das Wohlergehen und Wirtschaftsentwicklung überall auf der Welt berührt; sie sind das dringende Anliegen der Völker der ganzen Welt und Pflicht aller Regierungen.“

Der Mensch muß beständig auf seine Erfahrungen zurückgreifen und immer weiter forschen, erfinden, erschaffen und weiterschreiten. Die Fähigkeit des Menschen seine Umgebung zu verändern, kann, weise eingesetzt, in unserer Zeit alle Völker in den Genuß der Vorteile der Entwicklung bringen und ihnen die Möglichkeit geben, die Qualität des Lebens zu verbessern. Falsch oder achtlos angewandt kann aber die gleiche Macht Menschen und menschlicher Umwelt unermesslichen Schaden zufügen.“

Diese Grundsätze aus der Erklärung der 1. Konferenz der Vereinten Nationen über die Umwelt des Menschen 1972 in Stockholm (20) markieren die übergeordneten Notwendigkeiten und Zielsetzungen des Umweltschutzes. Jeder ist betroffen und angesprochen, besonders auch die Industrie muß die ihr daraus erwachsenden Aufgaben als eine echte Herausforderung ansehen, zu den Problemlösungen beizutragen. Gleichzeitig wächst die Einsicht in die Notwendigkeit interdisziplinärer Zusammenarbeit und internationaler Kooperation. Die Notwendigkeiten und Forderungen des Umweltschutzes werden außerdem zunehmend präzisiert und entsprechend besser verstanden.

Durch die schnelle Entwicklung von Wissenschaft, Technik und Verbrauch werden in steigendem Ausmaße insbesondere neue synthetische Stoffe in die Umwelt abgeführt. In diesem Zusammenhang ist inzwischen eine genauere Definition des Begriffes Umweltchemikalien erfolgt:

Danach sind Umweltchemikalien Stoffe, die durch menschliches Zutun in die Umwelt gebracht werden und in Mengen oder Konzentrationen auftreten können, die geeignet sind Lebewesen, insbesondere Menschen, zu gefährden. Der Begriff Lebewesen umfaßt nicht nur den Menschen, sondern auch seine Umwelt einschließlich Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen. Unter Stoffen sind chemische Elemente oder Verbindungen organischer oder anorganischer Natur, natürlichen oder synthetischen Ursprungs zu verstehen.

Das menschliche Zutun kann dabei beabsichtigt oder unbeabsichtigt und unmittelbar oder mittelbar erfolgen. Die Gefährdung kann dabei durch akute, chronische, mutagene oder teratogene Wirkungen erfolgen und auch infolge von Stoffumwandlung, Summierung oder Potenzierung.

Vorrangig sind dabei die Probleme des Gewässerschutzes, d. h. Maßnahmen zur Erfüllung der übergeordneten Forderung nach umweltfreundlicheren Produkten in Verbindung mit Maßnahmen zur Verminderung der Gewässerverschmutzung durch Umweltchemikalien des allgemeinen Verbrauches und im Rahmen der Anwendungstechnik.

2.0 Biologische Parameter als wesentliche Kriterien der Produktentwicklung und Gütekontrolle

Darum sind inzwischen ökologische und biologische Parameter bei der Suche nach geeigneten Rohstoffen, in der Syntheseforschung und bei der Produktentwicklung und im Rahmen der Anwendungstechnik bereits zu einer Realität geworden und werden zunehmend durch Gesetze und Rechtsverordnungen kontrolliert. Man muß also davon ausgehen, daß ein Produkt mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften und guter Ökonomie in Zukunft nicht mehr genügt, wenn es nicht ebenso die biologischen Anforderungen erfüllt (10).

Die Waschmittelindustrie steht hierbei seit über einem Jahrzehnt besonders im Brennpunkt der Diskussionen und Forderungen. Sie hat aber auch in enger Zusammenarbeit mit Behörden und wissenschaftlichen Institutionen am Modellfall der Beseitigung des Schaumproblems auf Flüssen durch biologisch abbaubare anionaktive Detergentien die Bereitschaft und die Möglichkeit zu schwierigen Problemlösungen bereits bewiesen. In Konsequenz dieser besonderen Erfahrungen hat die Waschmittelindustrie, nachdem bereits hinsichtlich einer weitgehenden detaillierten Information über die anwendungstechnischen Eigenschaften der Produkte und ihre humantoxikologische Unbedenklichkeit für den Verbraucher

eine langjährige Erfahrung und Tradition besteht, auch die weitere Forderung nach ökologisch sicheren Produkten in ihre kurz- und langfristigen Planungen, anwendungstechnischen Entwicklungen und die Grundlagenforschung integriert (2).

3.0 Stand der Waschmitteltechnik und Faktoren für die weitere Entwicklung

Moderne Waschmittel bestehen aus Tensiden, Komplexbildnern, Bleichmitteln, optischen Aufhellern und einer Reihe von Hilfsmitteln, die durch die Summe aus Grenzflächenaktivität, Komplexierungsvermögen, Redoxpotential und Lichtwellentransformation zum Wascherfolg beitragen. Der Gesamtwascheffekt ergibt sich daher als Summe von Einzeleffekten. In der Tab. 1 ist eine Modellrezeptur für ein typisches europäisches Vollwaschmittel angegeben.

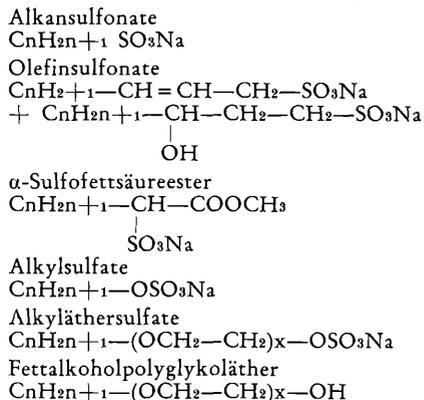
Tabelle 1
Modellrezeptur für ein typisches Vollwaschmittel

Komponenten	Beispiel	% Anteil
Tenside	ABS, Seifen, Fettalkoholpolyglykoläther	10 — 15
Builder (Komplexbildner)	Triphosphat	30 — 45
Bleichmittel	Natriumperborat	20 — 30
Optische Aufheller	Stilben- und Pyrazolinderivate	0,1 — 0,3
Vergrauungsinhibitoren	Carboxymethylcellulose	0,5 — 1,0
Avivagemittel	Seifen	5
Schaumregulatoren	Behenat	3 — 5
Stabilisatoren	EDTA, Magnesiumsilikat	0,2 — 2,0
Stellmittel	Natriumsulfat	5
Parfümöle	—	0,2

Mit den heute gebräuchlichen Waschmitteln ist ein hoher Stand der Technik erreicht worden. Trotzdem müssen sich die Waschmittelindustrie und deren Rohstofflieferanten mit einer Phase der Weiterentwicklung sowohl auf dem Gesamtgebiet als auch auf Teilgebieten auseinandersetzen. Die Ursachen sind neue Roh- und Wirkstoffe aus der chemischen Industrie, Verdrängung von Naturfasern durch Synthefasern, Veränderungen im Wettbewerb und vor allem die Forderung nach noch weitergehender humantoxikologischer und abwasserbiologischer Unbedenklichkeit. Als Tenside kommen u. a. die folgend gezeigten Substanzklassen

in Frage (Tab. 2). Es kann vorausgesetzt werden, daß die Lösung der ökologischen Probleme u. a. die Entwicklung entscheidend mit beeinflussen wird.

Tabelle 2



Für die Waschmittelindustrie sind hinsichtlich der ökologischen Zielsetzungen zur Zeit zwei Problemkreise besonders aktuell:

Das Tensidproblem.

Das Phosphatproblem.

Im Vordergrund stehen dabei die biologische Abbaubarkeit und die Toxizität gegenüber Wasserorganismen bzw. der Biozönose und besonders im Falle des Phosphates und möglicher Substitute zusätzlich die komplexen Wirkungen auf den natürlichen Stoffkreislauf im Wasser (Abb. 1). Die prinzipiellen Grundlagen für biologische Anforderungen an Umweltchemikalien sind darum zu definieren.

Für die praxisbezogene biologische Abbaubarkeit synthetischer organischer Verbindungen sind sukzessive folgende drei Kriterien zu berücksichtigen (9):

1. Primäre biologische Abbaubarkeit

Das Mindestmaß an Abbau, das nötig ist, um die chemische Identität der Substanz zu ändern.

2. Für die Umwelt akzeptable Abbaubarkeit

Das Mindestmaß an Abbaubarkeit, um unerwünschte Eigenschaften der Substanz wie z. B. Schaumbildung bei Detergentien oder Toxizität oder Störung der Trinkwassergewinnung zu beseitigen.

Der Stoffkreislauf im Fluß

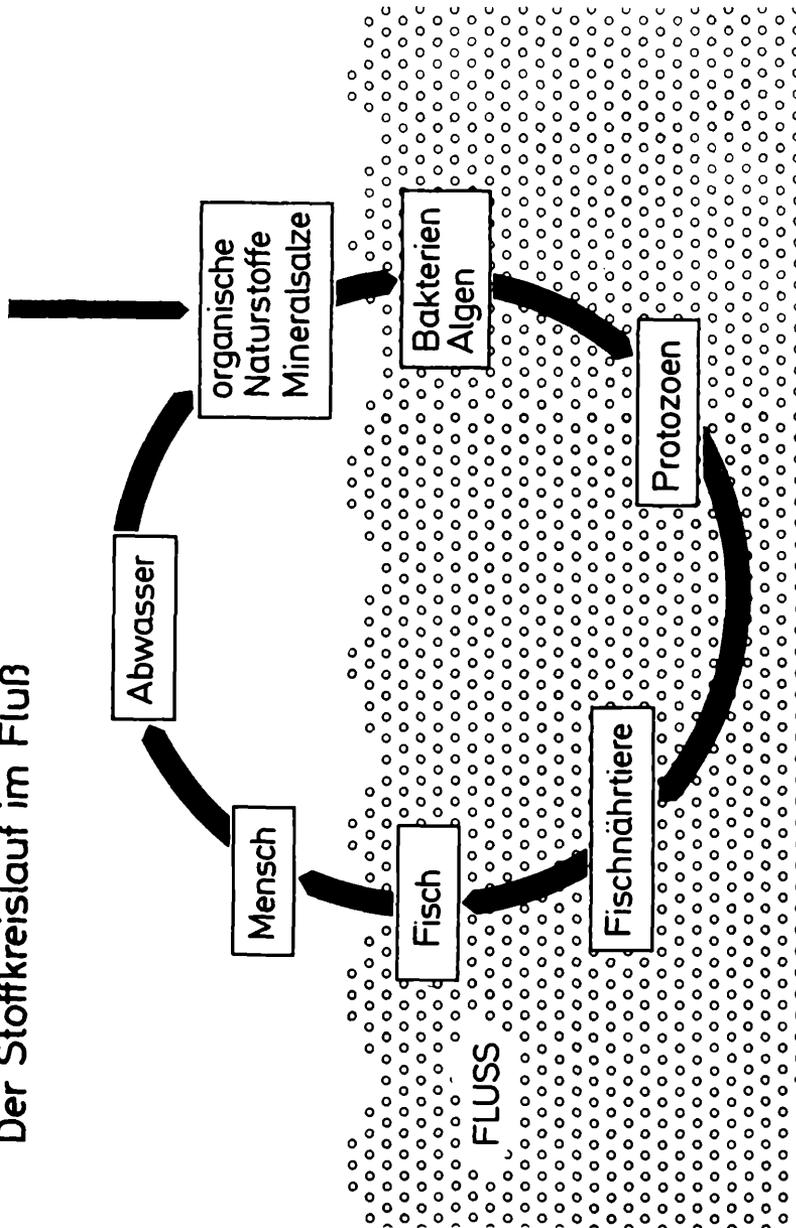


Abbildung 1

Völliger Abbau

Völliger und schadloser Eingang in den natürlichen Stoffkreislauf.
Keine Akkumulation der Substanz oder stabiler Abbauprodukte.

4.0 Biologische Abbaubarkeit von Detergentien

Die inzwischen vorliegenden vielfältigen Erfahrungen mit Detergentien können auch als lehrreicher Modellfall für die Prüfung und Bewertung der Abbaubarkeit anderer synthetischer Verbindungen bzw. Stoffklassen dienen, bzw. ist zu untersuchen, welche methodischen Möglichkeiten und Schlußfolgerungen sich bei Anwendung und Ausbau der für die Prüfung der Detergentien jetzt allgemein benutzten praxisbezogenen Methodik und entsprechender zugeordneter Screening-Teste für die Prüfung anderer synthetischer Verbindungen z. B. auch Phosphatsubstitute, ergeben könnten.

4.1 Gesetzliche Anforderungen

In diesem Zusammenhang erscheint zunächst ein Hinweis auf den Stand der europäischen Detergentiengesetzgebung nötig. Die Tab. 3

Tabelle 3
Stand der Detergentiengesetzgebung in Europa (1972)

	deutsches Detergentien- gesetz	italienisches Detergentien- gesetz	französisches Detergentien- gesetz	EWG- Richtlinie
biologische Abbau- barkeit	biologische Abbaubarkeit der Anion- tenside 80%	biologische Abbaubarkeit von jedem Einzeltensid 80%	biologische Abbaubarkeit der Summe aller Tenside 80%	biologische Abbaubarkeit jeder Tensidklasse 80% ¹⁾
Fisch- toxizität	—	ja	—	—
Human- toxizität	—	ja	—	—
Kennzeich- nungspflicht	—	% der biologischen Abbaubarkeit	—	ja, Symbol

Tensidklassen anionische, nichtionische, kationische, amphotere

¹⁾ Auf Grund einer englischen Forderung muß gegebenenfalls mit einer Erhöhung der Abbauraten von 80% auf 90% gerechnet werden.

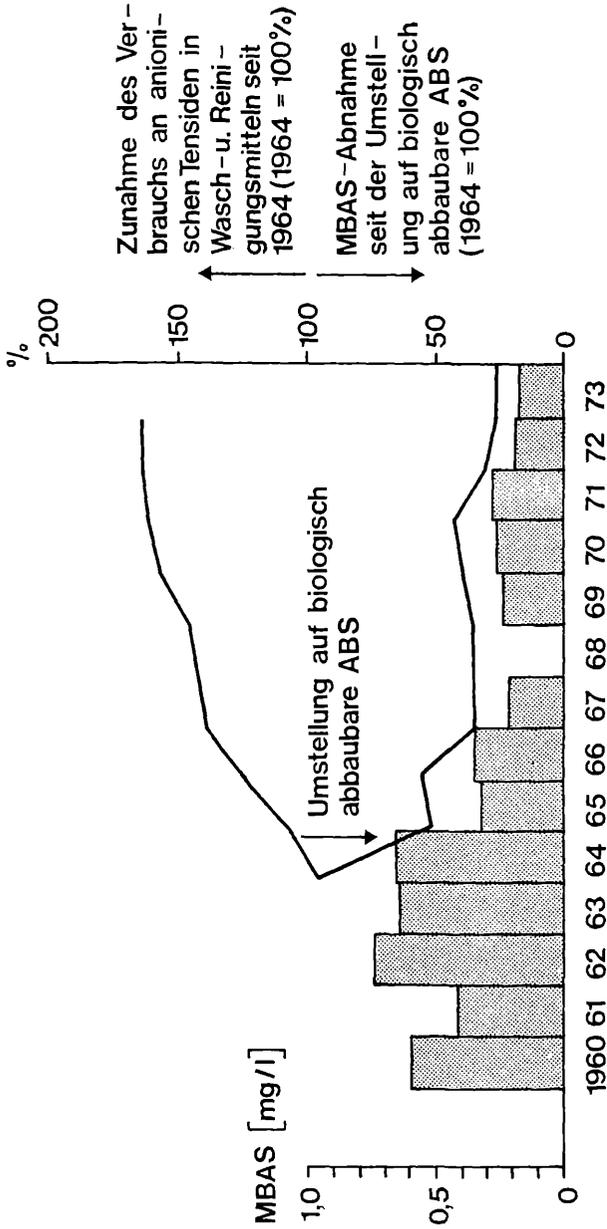
gibt einen Überblick über die bestehenden bzw. vorgesehenen gesetzlichen Regelungen. In der BRD gibt es bereits seit 1961 ein Detergentiengesetz (4) und seit 1962 eine RVO (21) mit einer genau definierten, praxisnahen Methode zur Prüfung der geforderten Abbaubarkeit von 80%, und zwar zunächst für die anionaktiven Detergentien. Bekanntlich wurde dadurch das unerwünschte Problem der Schaumbildung auf unseren Flüssen durch Umstellung von verzweigt-kettigem Alkylbenzolsulfonat (TPS) auf geradkettiges Alkylbenzolsulfonat (LAS) beseitigt. Die Konzentrationen an anionaktiven Tensiden in den wichtigsten deutschen Flüssen sind seitdem absolut niedrig wie systematische Kontrollen in den zurückliegenden Jahren zeigten und haben sich trotz steigenden Detergentienverbrauches nicht ungünstig verändert, wie die Entwicklung am Beispiel des Neckars zeigt (Abb. 2).

Auch die Europäische Detergentienkonvention von 1968 (6) und Gesetze in Frankreich (15) und Italien (18) und die sogenannte „Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Detergentien“ (7, 8) vom 19. 6. 1972 fordern zunächst ebenfalls 80%ige Abbaubarkeit. Neuerdings bestehen jedoch in Widerspruch zu den langjährigen positiven Auswirkungen des deutschen Gesetzes Tendenzen, in der EWG-Richtlinie die Abbauanforderung auf 90% zu erhöhen.

Hervorzuheben ist, daß außer den anionaktiven Tensiden prinzipiell in Zukunft auch nichtionische, kationaktive und amphotere Tenside in diese Regelungen einbezogen sind, bzw. wirksam werden sollen, sobald geeignete Bestimmungs- und Prüfmethode verfügbar sind.

Die Zusammenstellung zeigt aber auch leider, wie weit die nationalen Gesichtspunkte trotzdem noch bei der Erfassung verschiedener Tensidklassen abweichen. Teilweise soll die Summe aller Tenside 80% abbaubar sein, im anderen Falle jedes Einzeltensid oder die Summe aller Einzeltenside einer Klasse. Es ist jedoch zu hoffen, daß hier über die EWG-Richtlinien noch eine weitere Angleichung erfolgen wird. Es darf aber als ein wesentlicher Fortschritt angesehen werden, daß in der EWG-Richtlinie bereits definierte Methodenvorschriften für die Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit der anionischen Tenside festgelegt sind.

Der Kern dieser Vorschriften ist eine von der OECD empfohlene Prüfmethodekombination (19) aus einem einfachen Screening-Test und dem sogenannten praxisnahen Confirmatory-Test, der dem bewährten praxisnahen kontinuierlichen amtlichen deutschen Belebtschlammtest



Untersuchungen im Neckar auf einer Gesamtstrecke von ca 200 km von Plochingen bis zur Mündung in den Rhein.

■ Mittlere Konzentration an anionaktiven Tensiden in mg MBAS/l von 1960 bis 1973

Abbildung 2

(„AD-Test“) (21) entspricht und in der EWG-Richtlinie (8) die Bedeutung eines Referenztestes erhalten hat.

4.2 Die Prüfung der biologischen Abbaubarkeit anionischer Detergentien

4.2.1 Die Prüfung im amtlichen deutschen Detergentientest (AD-Test) resp. OECD-Confirmatory-Test

Die zu benutzende Apparatur (Abb. 3) und das standardisierte künstliche Abwasser, die Vorbereitung der Prüfprodukte, die Analysemethoden, die kontinuierliche Methode selbst und die Auswertung sind in allen Einzelheiten beschrieben, damit völlig vergleichbare Bedingungen für alle Untersucher gegeben sind.

Das Prinzip der Apparatur ist aus der Abb. 3 zu ersehen.

Eine besondere Eigenart des AD-Testes ist die Vorschrift, daß in jedem Prüfversuch eine neue Heranzüchtung des Belebtschlammes nach Spontaninfektion und in Gegenwart der Prüfsubstanz vorgenommen

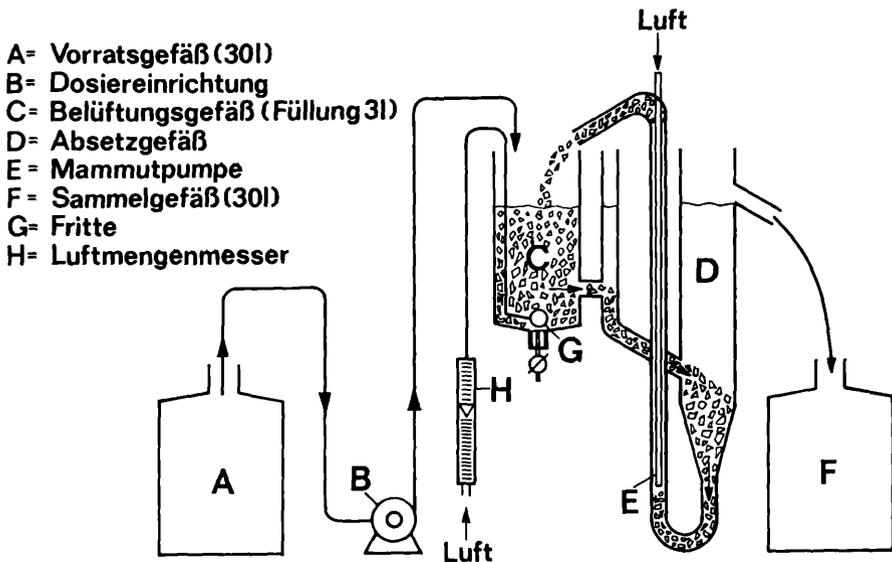


Abbildung 3

werden muß und damit nicht nur die örtliche Unabhängigkeit für Untersucher gewährleistet ist, sondern auch die Einbeziehung der praktisch wichtigen Adaptation reproduzierbar in jeden Prüfversuch selbst.

Im 24-Stunden Zu- und Ablauf wird täglich die Abnahme der methylenblauaktiven Substanz in % bestimmt. Der prozentuale Abbau errechnet sich aus dem Mittelwert von 21 aufeinanderfolgenden Tagen und zwar beginnend mit dem Ende der Einarbeitungszeit, die charakteristisch für jede Prüfsubstanz unterschiedlich ist und bis zu mehreren Wochen dauern kann oder überhaupt nicht eintritt (Abb. 4). Der OECD-Confirmatory-Test verlangt vergleichsweise nur mindestens 14 Tageswerte im Verlaufe von 21 Tagen nach Ende der Einarbeitungszeit.

Die folgende Abb. 5 zeigt ein typisches Versuchsergebnis mit 2 geradkettigen ABS-Mustern von verschiedener C-Kettenlänge und Phenylisomerie, die zwar beide annähernd gleichhohe Abbaubarkeit haben, aber durch große Unterschiede in der Adaptationszeit auffallen.

4.2.2 Die Prüfung der biologischen Abbaubarkeit anionischer Tenside im OECD-Screening-Test

Der kontinuierliche AD-Test, bzw. der OECD-Confirmatory-Test kann natürlich auf Grund seiner Dauer und Aufwendigkeit nur für die abschließende verbindliche Prüfung (und als Referenzmethode) wichtiger Substanzen und Produkte eingesetzt werden.

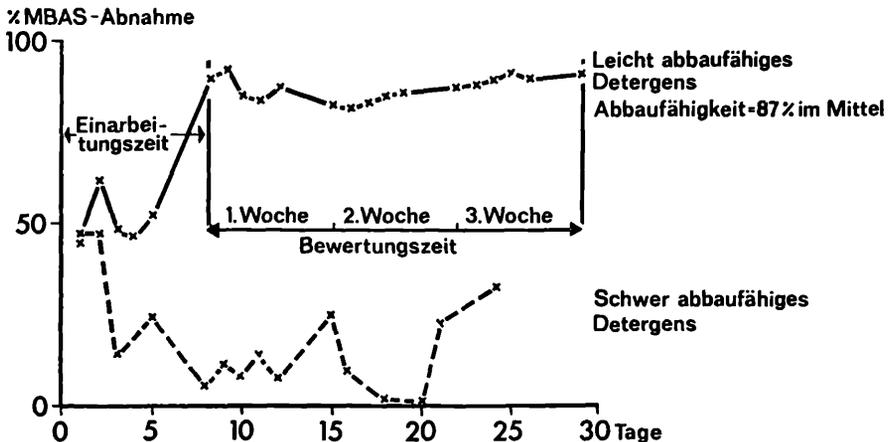


Abbildung 4

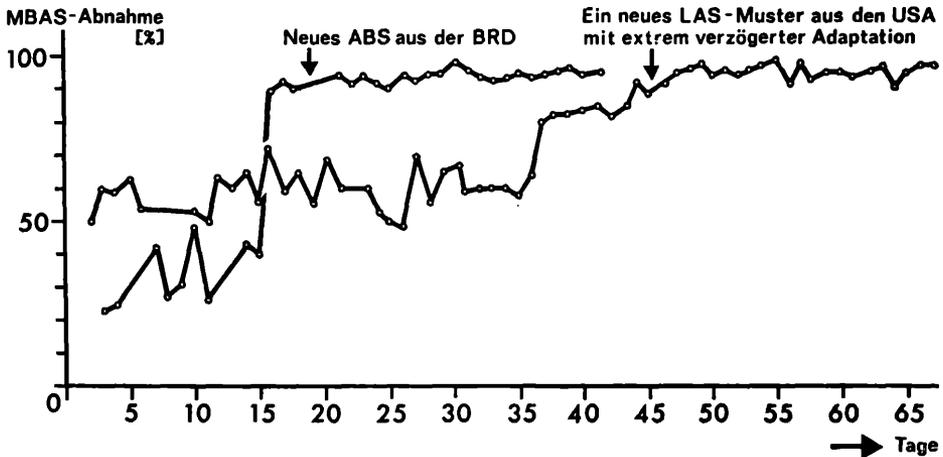
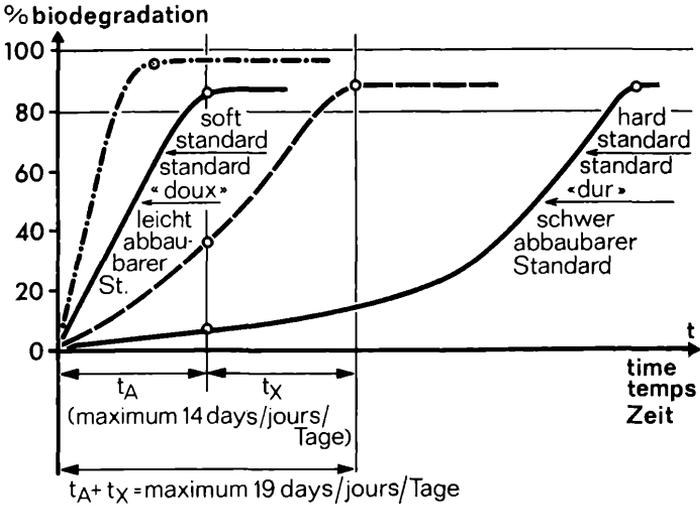


Abbildung 5

In der OECD-Prüfmethodik für die Prüfung der Abbaubarkeit anionischer Tenside ist darum dem Confirmatory-Test der OECD-Screening-Test vorgeschaltet, der sich inzwischen ebenfalls bewährt hat.

Es ist ein Schüttelflaschentest, ein sogenannter Endpunktttest, d. h. es wird von einer Anfangskonzentration, in diesem Falle 5 mg Prüfsubstanz/l ausgehend, die Abbaukurve bis zur Stabilisierung in genau festgelegter Anordnung chemisch-analytisch ermittelt und der Endwert als % MBAS-Abnahme berechnet. Dabei ist die Prüfsubstanz alleinige Kohlenstoffquelle in einer mineralischen Nährlösung (nach H₅ der deutschen Einheitsverfahren). Um eine Reproduzierbarkeit in verschiedenen Laboratorien zu gewährleisten, d. h. Vergleichbarkeit des Kurvenverlaufs und des Endwertes, wird nur schwach mit einer polyvalenten Bakteriensuspension aus Gartenerde oder Ablauf aus aeroben Kläranlagen angeimpft.

Dabei wird außerdem wie die Abb. 6 zeigt, die Eignung des benutzten biologischen Systems in jedem Falle durch der Versuchsreihe parallel laufende Ansätze mit je einer biologisch harten (TBS) und einer biologisch weichen Substanz (geradkettiges ABS) als Standardsubstanzen mit bekannten Abbauraten kontrolliert, d. h. das biologische System muß die beiden Kurven genügend differenzieren können. Im gegebenen Falle muß z. B. der weiche Standard innerhalb maximal 14 Tagen den Wert von 92% MBAS-Abnahme erreicht haben und über eine Beobach-



Calculation of Biodegradability - OECD Screening Test
Calcul de la Biodégradabilité - OECD Test de Triage
Berechnung der biol. Abbaubarkeit - OECD Screening Test

Abbildung 6

tungszeit von weiteren 5 Tagen annähernd konstant bleiben, während der harte Standard den Wert von 35% nicht überschreiten darf. Zu dem Zeitpunkt, an dem diese Bedingungen für die Standardsubstanzen erfüllt sind, wird die vergleichsweise Abbaurrate für die Prüfsubstanz ermittelt. Die Gesamtlaufrzeit des Testes ist also unterschiedlich und beträgt maximal 19 Tage.

Nach der OECD-Methodenvorschrift muß nur im Falle, daß das Ergebnis im Grenzbereich der gesetzlich geforderten Abbaubarkeit von 80% für anionaktive Detergentien liegt oder zweifelhaft ist, in einer folgenden Prüfung mit dem Confirmatory-Test die endgültige Entscheidung über die Annahme oder Ablehnung eines Produktes getroffen werden. Bei der Durchführung des Testes sind zahlreiche weitere Einzelheiten zu beachten, die in der Methode genau beschrieben sind. Man hat dadurch die Möglichkeit, die Mehrzahl aller anfallenden Prüfungen mit dem einfacheren und weniger aufwendigen Screeningtest verbindlich durchzuführen, weil dieser durch den Confirmatory-Test als Referenz-

methode abgesichert ist. Dieses kombinierte Methodensystem ist inzwischen auch Bestandteil der EWG-Richtlinie für anionische Detergentien.

4.2.3 Biologische Abbaubarkeit nichtionischer Detergentien

Die nichtionischen Tenside erhalten zunehmende Bedeutung mit der Gebrauchszunahme von Synthefasern. Die Prüfung und praxisbezogene Bewertung der nichtionischen Detergentien ist zur Zeit aber noch wesentlich schwieriger als die der anionischen Tenside.

Die Vielzahl und Heterogenität dieser Stoffklasse erschwert ihre einheitliche chemisch-analytische Bestimmung im Abwasser und in biologischen Abbaubersuchen.

Es fehlten also vom Standpunkt definierter Verordnungen, Analysemethoden und Prüfnormen in den zurückliegenden Jahren noch alle Voraussetzungen für verbindliche, praxisbezogene Abbaubewertungen.

In der letzten Zeit sind aber auch Fortschritte bei der direkten Bestimmung kleiner Konzentrationen nichtionischer Tenside im Wasser und Abwasser, insbesondere mit der mehrfach verbesserten potentiometrischen Carbamat-Methode nach WICKBOLD (22, 23) erhalten worden und zur Zeit laufen im Rahmen einer internationalen Zusammenarbeit in der OECD Ringteste, um diese Analysenmethode auch in Abbauprüfmethoden anwendbar zu machen. Es sind zwar noch nicht alle Schwierigkeiten ausgeräumt, z. B. ist die Anwendbarkeit auf hochäthoxylierte ($> 25 \text{ AO}$) und niedrigäthoxylierte ($< 6 \text{ AO}$) Produkte bisher nicht möglich und es sind auch noch verschiedene Fragen hinsichtlich eines geeigneten allgemeinen Standards offen. Trotzdem haben wir jedoch bereits bei ersten Versuchen mit der Wickbold-Methode im AD-Test einige interessante und versprechende Ergebnisse erhalten.

Die beiden Kurven in der folgenden Abb. 7 zeigen, daß unter Versuchsbedingungen, wie sie für anionaktive Tenside vom Detergentengesetz und im Confirmatory-Test der EWG-Richtlinien verbindlich vorgeschrieben sind, für ein verzweigtes Nonylphenol + 9 AO-Addukt schlechte Abbaubarkeit ($F_m = 33,7\%$ Abnahme) gefunden wurde und das erhaltene Kurvenbild denselben Charakter hat wie beim anionischen, schwer abbaubaren Tetrapropylbenzolsulfonat (siehe Abb. 5). Dagegen zeigt die Kurve für das vergleichsweise geprüfte Talgalkohol + 14 AO-Addukt sehr hohe Abbaubarkeit. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß diese praxisnahen Tests mit chemischer Analyse unsere frühere prinzipielle Abbaubeurteilung dieser beiden Substanzen mit dem

Biologische Abbaubarkeit von nichtionischen Tensiden im Amtlichen Deutschen Detergentientest (=OECD-Confirmatory-Test)

Analysen: Potentiometrische Bestimmung nach Wickbold

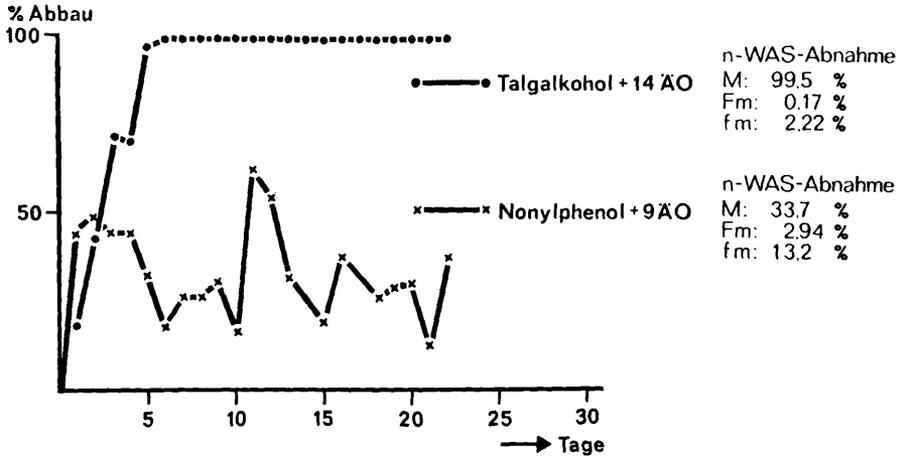


Abbildung 7

von uns seit Jahren mit Erfolg benutzten BSB-Screening-Test in geschlossenen Flaschen bestätigten.

5.0 Toxizität gegenüber Fischen und anderen Wasserorganismen

In den letzten Monaten hat neben der biologischen Abbaubarkeit die zusätzliche Forderung nach Kontrolle der Toxizität der Detergentien gegenüber Wasserorganismen eine intensive Diskussionsphase erreicht. Bereits einmal anfangs der 60er Jahre und wieder zum Zeitpunkt der Umstellung auf biologisch abbaubare anionaktive Tenside in 1964 war die Fischtoxizität der neuen Tenside in Deutschland offiziell diskutiert worden.

Der praktische Erfolg der Detergentienumstellung und die Erfahrung, daß die tatsächlich noch in die Gewässer gelangenden Tensidmengen weit entfernt von kritischen Konzentrationen liegen und bisher

keine Fischsterben in Verbindung mit Detergentien beobachtet wurden, hatte damals aber zu der Überzeugung geführt, daß durch die Fixierung und Erfüllung der das Problem primär beherrschenden Abbauanforderungen keine besonderen gesetzlichen Anforderungen mehr für die Fischtoxizität nötig seien.

Diese deutsche Auffassung ist noch im letzten Jahre prinzipiell durch Stellungnahmen des Deutschen Hauptausschusses „Detergentien und Wasser“ wieder bestätigt worden. Doch sind durch die internationale Entwicklung, insbesondere durch die Einbeziehung der Fischtoxizität in das italienische Detergentiengesetz und die durch italienische Initiativen erfolgte Einbeziehung in die EWG-Richtlinie, auch zurückhaltende Länder im Hinblick auf die Toxizität gegenüber Wasserorganismen inzwischen in politischen Zugzwang geraten.

Die italienischen Vorstellungen, die zur Zeit auch bereits die internationale Diskussion beherrschen, sind einmal aus der besonderen Situation zu erklären, daß in Italien noch fast alle Abwässer ungereinigt in die Flüsse abgeleitet werden. Es ist darum erklärtes Ziel des italienischen Rahmengesetzes, durch hohe und sukzessive steigende Anforderungen für die Fischtoxizität bestimmte Substanzklassen, z. B. die jetzt seit Jahren bewährten geradkettigen Alkylbenzolsulfonate zu eliminieren, d. h. einen Zwang zur technologischen Entwicklung und Verwendung anderer Stoffklassen auszuüben. Die Elimination von bewiesenermaßen unschädlichen Stoffen durch unrealistische Anforderungen an die Fischtoxizität, in Verbindung mit praxisfremden Testmethoden, kann aber selbstverständlich letzten Endes nicht das Fehlen von Kläranlagen ersetzen. Außerdem kann diese ungünstige Abwassersituation in Italien natürlich nicht Grundlage für international gültige Anforderungen und Normen sein, sondern allein der internationale Standard der modernen Abwassertechnologie in Verbindung mit den tatsächlichen, in den Gewässern vorhandenen Restkonzentrationen an Tensiden kann allgemein gültige Maße setzen.

In Verbindung mit dem italienischen Rahmengesetz ist außerdem zum erstenmal überhaupt eine definierte Anforderung genannt worden. Danach sollten bereits ab 1. Januar 1973 10 mg/l eines Tensids in einem von Italien vorgeschlagenen Goldfisch-Test (Marchetti-Test) nicht schädigen und für 1975 war bereits eine Verdoppelung dieses Grenzwertes auf 20 mg/l vorgesehen.

Diese italienischen Vorstellungen, insbesondere auch in Verbindung mit dem italienischen Testmethodenvorschlag werden allgemein als unrealistisch und praxisfremd beurteilt. Die italienische Zielsetzung setzt vor-

aus, daß die Fischtoxizität stoffklassenspezifisch sei, sie ist erfahrungsgemäß jedoch substanz- bzw. strukturspezifisch, d. h. z. B. daß geradkettige ABS von verschiedener C-Kettenlänge, Phenylisomerie und Mischung sehr unterschiedlich toxisch sein können, ebenso wie Olefin-sulfonate, Alkansulfonate, nichtionische Fettalkohol- und Alkylphenol-äthoxylate in Abhängigkeit von der Größe und Art der verschiedenen funktionellen Gruppierungen.

Von der EWG-Kommission ist darum eine aus internationalen Behörden- und Industriefachleuten bestehende „Ad-hoc-Forschungsgruppe Toxizität“ gebildet worden, welche Vorschläge für eine geeignete Prüfmethode und die Grundsätze für Grenzwertfestlegungen erarbeiten soll.

Außer Italien haben noch das U. K., Frankreich und Deutschland Prüfmethoden vorgelegt. Diese 4 Methoden werden zur Zeit in einem Ringtest mit 11 repräsentativen Tensiden (anionaktive, nichtionogene und kationaktive) verglichen.

Es besteht weitgehend Übereinstimmung, daß für ein zielstrebiges Substanzscreening aber primär nur möglichst einfache Akut-Teste in Frage kommen, während eventuell notwendige Folgeteste, z. B. auch mit weiteren Wasserorganismen, wie sie auch von Frankreich empfohlen wurden, eventuell erst sukzessiv verfolgt werden sollten. Der praktischen Zielsetzung entsprechend muß ein Screeningtest für die Auswahl und Gütekontrolle umweltfreundlicher Substanzen so unkompliziert wie möglich sein, aber trotzdem in Anordnung und Aussage, z. B. durch Verwendung genügend empfindlicher aber trotzdem praktikabler Testorganismen, möglichst praxisnah.

Der deutsche Methodenvorschlag resultierte aus ausgedehnten Voruntersuchungen des „Deutschen Arbeitskreises Fishtest“, wobei die international bekannten Testmethoden und die langjährigen Erfahrungen der deutschen Waschmittelindustrie ausgewertet und der daraus resultierende Methodenvorschlag unter Teilnahme von 8 Laboratorien in variierten Ringtesten mit guten Ergebnissen geprüft wurde.

Es ist ein stationärer Test von 48 Stunden Dauer mit Goldorfen (*Idus idus melanotus* Heck), das sind keine Goldfische (*Carassius auratus*). Sie haben den Vorzug leichter, ganzjähriger Beschaffung. Sie sind der international übliche Testfisch der Pharmakologie und sind dabei vor allem in ihrer Empfindlichkeit gut vergleichbar mit dem Repräsentativfisch der Limnologen, der Forelle. Die Methode ist inzwischen genau beschrieben (Tab. 4). Wichtig ist dabei eine ausgearbeitete Vorschrift für ein synthetisches Wasser mit festgelegter Gesamthärte und Bicarbonat-

Tabelle 4
Fischtoxizität von ABS-(BRD) im Goldorfentest

Vergleich von:

- a) Goldfisch, Forelle, Goldorfe
b) — Leitungswasser 20° C
— Leitungswasser 15° C

LC₀ = Verträglichkeitsgrenze (alle Fische überleben)

	LC ₀ in mg MBAS/l					
	Goldfische		Forellen		Goldorfen	
	6 Stunden	48 Stunden	6 Stunden	48 Stunden	6 Stunden	48 Stunden
1. Leitungswasser 20° C	14	6—8	4—6	0,5—2,0	8	(2) ^{*)}
2. Leitungswasser 15° C	15—18	12	10—12	8—9	10	4

^{*)} Deutscher Methodenvorschlag

48 Stunden, 20° C, standardisiertes Testwasser (15° dH ± 3° dH)

	Länge (in cm)	Gewicht (in Gramm)
Goldfische	6,2	3,2
Forellen	9,5	10,0
Goldorfen	5,9	1,3

härte. Letztere ist für den pH-Wert des Testwassers wichtig. Besonders bei der systematischen Syntheseforschung und Gütekontrolle, d. h. unserer konsequenten Suche nach umweltfreundlicheren Produkten, führen wir bereits seit vielen Jahren in großem Umfange derartige Tests durch. Dazu verbrauchen wir, um ein Beispiel zu nennen, seit etwa 10 Jahren allein etwa 30.000 Fische pro Jahr.

Mit dem oben genannten Goldorfentest lassen sich dabei exakte, fein differenzierte Unterschiede verschiedener Strukturen und Substanzen erfassen. Es werden sowohl die LC₀, LC₅₀ und LC₁₀₀-Werte bestimmt, d. h. der kritische Konzentrationsbereich (Abb. 8). Die Zusammenstellung zeigt auch wie unterschiedlich die Fischtoxizität bei handelsüblichen Tensiden sein kann (10). Für die praktische Auswahl geeigneter Rohstoffe und Produkte ergibt sich darum grundsätzlich, daß in jedem

Prüfung der Fischtoxizität von drei verschiedenen Alkylbenzolsulfonatmustern im Goldorfenfest, 48 Stunden Testzeit, 20°C, 10 Fische je Konzentrationsstufe

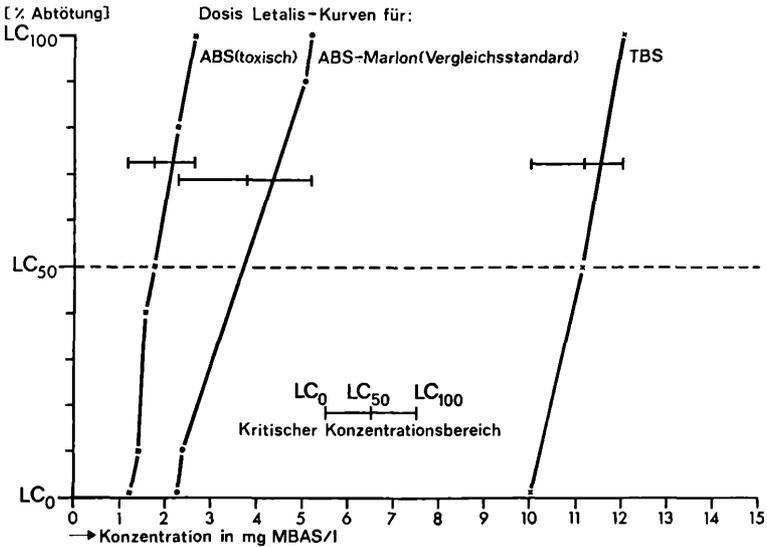


Abbildung 8

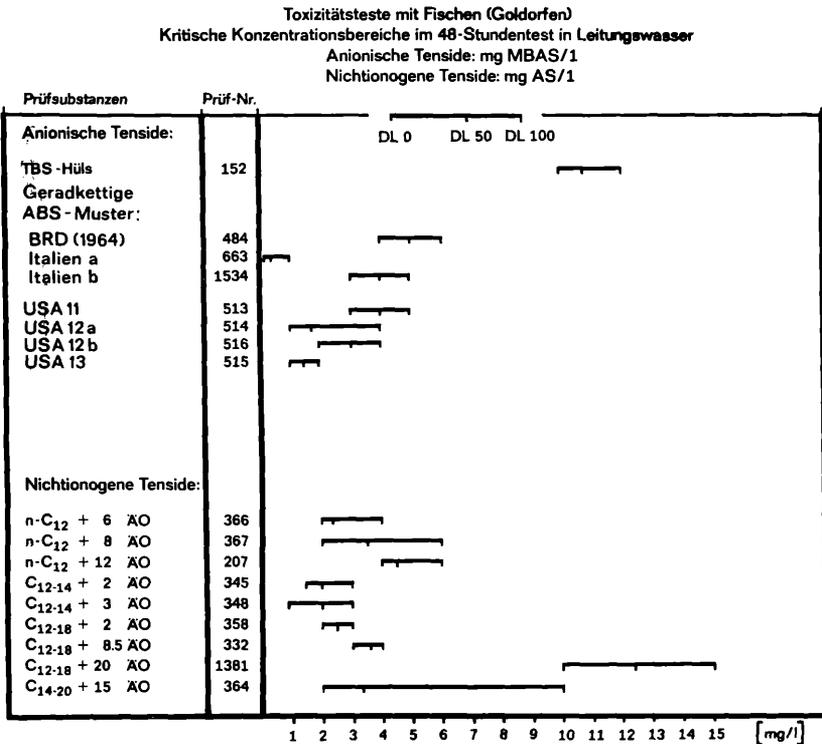
Falle ein Kompromiß zwischen Abbaubarkeit und Fischtoxizität gefunden werden muß. Die seinerzeitige Auswahl der in Deutschland benutzten gut abbaubaren geradkettigen Alkylbenzolsulfonate hatte diesen Gesichtspunkt bereits voll berücksichtigt (Abb. 9).

6.0 Das Phosphatproblem

6.1 Allgemeine Gesichtspunkte

Lösungen für das Phosphatproblem sind ungleich schwieriger als für das Tensidproblem, denn bei den komplexen Ursachen und Hintergründen der Eutrophierung kann allein von der Waschmittelindustrie, bzw. von der Produktseite aus gesehen keine allgemeine und endgültige Lösung erwartet werden. Die zunehmende fachlich-wissenschaftliche Durchdringung des komplexen Fragenkomplexes der Ursachen der Eutrophierungserscheinungen, der genaueren Aufschlüsselung der anteilmäßigen Herkunft des Phosphors im Abwasser aus Fäkalphosphaten, Waschmittelphosphaten, aus Düngemitteln und der Bodenerosion u. a. und die

sachliche Abschätzung des maximal möglichen Effektes einer partiellen oder völligen Elimination der Waschmittelphosphate aus den Haushaltsprodukten haben inzwischen unter Wasserfachleuten die Überzeugung gestärkt, daß ein tatsächlicher und langfristiger Erfolg nur durch Maßnahmen der Abwassertechnologie und der allgemeinen Abwasserreinigung möglich ist (1). Das hat gerade kürzlich erneut ein öffentliches Hearing der deutschen Bundesregierung unter Beteiligung von Politikern, Verbraucher- und Umweltschutzverbänden, Wasser- und Abwasserfachleuten der Landwirtschaft und Düngemittelindustrie und der Waschmittelindustrie wieder gezeigt. Durch zahlreiche Untersuchungen ist inzwischen



Henkel & Cie GmbH
 Biochem. ABT

Abbildung 9

weitgehend abgesichert, daß für die Diskussion eine Drittelparität der Herkunft der Phosphatbelastung zugrundegelegt werden muß, wobei auf Grund der sehr unterschiedlichen örtlichen Bevölkerungsstruktur der Waschmittelphosphatanteil durchaus zwischen 30 bis 40% schwanken kann.

Wesentlich ist aber außerdem, daß das Phosphatproblem in erster Linie nur für stehende Gewässer relevant ist und daß z. B. in Deutschland nur ca. 5% der Bevölkerung im Einzugsgebiet derartiger gefährdeter Gewässer leben. Unabhängig davon hat die Waschmittelindustrie aber erkannt, daß sie neben den auf lange Sicht notwendigen Gesamtlösungen durch die Abwassertechnologie ebenfalls nach kurz- und langfristigen Möglichkeiten zur Verminderung des P-Anteiles aus Waschmitteln suchen und die waschtechnischen und stofflichen Voraussetzungen neu überdenken muß, z. B. durch Dosierungsvorschriften in Relation zur Wasserhärte oder die Verwendung P-armer oder P-freier Produkte mit zumindest der modernen Waschtechnik annähernd genügenden Eigenschaften.

Ich will hier nicht auf die differenzierten Zusammenhänge des Eutrophierungsproblems, die abwassertechnologischen Zielsetzungen, sowie die politischen Hintergründe und nationalen und internationalen Aktivitäten eingehen. Darüber wird im folgenden Referat Herr Dr. MALZ als qualifizierter Fachmann und Mitglied in den deutschen und internationalen Ausschüssen berichten, ebenso in einem weiteren Referat Herr HOSENFELD über die inzwischen vorhandenen abwassertechnologischen Lösungsmöglichkeiten durch chemische Fällung des gesamten Abwasserphosphates aus Fäkalien und Waschmitteln, bei gleichzeitiger Herausnahme weiterer Düngestoffe. Wir wollen dagegen die möglichen Zielsetzungen und kurz- und langfristigen Aktivitäten darzustellen versuchen, welche die Waschmittelindustrie in Konsequenz ihrer Verpflichtung gegenüber der Umwelt und Öffentlichkeit zur Zeit mit vollem Einsatz verfolgt und die Probleme diskutieren, die sich dabei ergeben:

Zunächst muß jedoch noch einmal klar festgestellt werden, daß eine Teillösung, d. h. ein teilweiser oder vollständiger Austausch der Phosphate in Waschmitteln nicht genügt, um das Eutrophierungsproblem in den Griff zu bekommen, weil Waschmittelphosphate nur zu ca. $\frac{1}{3}$ (30 bis 40%) neben Fäkalphosphaten und Erosionsphosphaten an der P-Bilanz beteiligt sind. Außerdem ist Phosphor neben N, C, Fe und Spurenelementen nur ein Faktor, der zur Eutrophierung von Oberflächengewässern beiträgt.

Aber auch schon die leicht hingespochene Forderung nach phosphatfreien Waschmitteln ist keineswegs so einfach zu erfüllen, wie es auf den ersten Blick scheinen mag.

6.2 Die Bedeutung des Triphosphates in Waschmitteln

Moderne Waschmittel, Voraussetzung für moderne, arbeitssparende und schonende Waschtechniken, für Sauberkeit und Hygiene sind das Ergebnis eines hohen Standes von Wissenschaft und Technik und einer langen Entwicklung. Die Einführung von Triphosphat mit seinen guten komplexbildenden Eigenschaften gegenüber Calcium, Magnesium, Eisen und anderen Schwermetallionen, der Schutzwirkung gegenüber der Perboratzersetzung und der direkten Wirkung auf den Schmutz war dabei von ausschlaggebender Bedeutung. Triphosphat ist darum vom Stande der Waschtechnik und im Vergleich zu anderen zur Zeit bekannten Komplexbildnern überhaupt nicht ebenbürtig zu ersetzen. Sein einziger Nachteil ist die Beteiligung am Eutrophierungsproblem.

In typischen Haushaltswaschmitteln beträgt der Triphosphatanteil ca. 30 bis 50%. Dieser Anteil ist in gewisser Abhängigkeit von der Art der verwendeten Tenside u. a. in der Rezeptur in erster Linie aber von der im Waschprozeß auszuschaltenden Gesamthärte bedingt, die sowohl aus der Härte des Waschwassers als auch der aus dem Schmutz kommenden Härte resultiert.

Waschmittel mit unter dieses notwendige Wirkungsmaß reduziertem Triphosphatgehalt sind darum keine waschtechnisch akzeptable Lösung; ganz abgesehen, daß erfahrungsgemäß dieser Mangel von der Hausfrau schnell erkannt und zwangsweise durch erhöhten Verbrauch von Vorenthärtungsmitteln, d. h. wiederum Phosphat, ausgeglichen wird. Darum werden sich Produkte z. B. ausschließlich auf Basis von Soda, Silikat und Seife oder ähnlichen anorganischen Substanzen, wie sie auf dem Hintergrund der Eutrophierungsdiskussion in gewissem Umfange vor allem in den USA bereits auftauchen, auf die Dauer nicht halten können, zumal sie auch durch ihre hohe Alkalität eine größere Gefährdung des Verbrauchers, insbesondere von Kindern, verursachen.

Es wurde auch schon gefordert, verschiedene Waschmittel für unterschiedliche Wasserhärtegebiete anzubieten: Eine Untersuchung in Deutschland ergab, daß für 42% Bevölkerungsanteil etwa 11% der Bevölkerung weiches Wasser bis 5° d. H. erhalten, 41% Wasser von 5,1 bis 15° d. H. und rund 48% sehr hartes Wasser von > 15° d. H. Die entsprechenden Werte für Österreich sind 1,8%, 74,7%, 23,5% bei einem erfaßten Bevöl-

kerungsanteil von 52%. Entscheidend ist jedoch, daß diese verschiedenen Wasserhärten sehr verteilt und verzahnt sind, so daß einer zonalen Produktverteilung unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen, ganz abgesehen von der Kostensituation u. a.

Es ist auch die grundsätzliche Wasserenthärtung in der Waschmaschine mit Ionenaustauschern zur Einsparung von Waschmitteln bzw. Triphosphat diskutiert worden. Die notwendigen Investitionen im Milliardenbereich und die steigenden Kosten für den Verbraucher haben bei angenommen 30 bis 35% Waschmitteleinsparung jedoch mangelnde Effizienz im Hinblick auf das Eutrophierungsproblem. Außerdem wird die aus dem Schmutz resultierende Härte nicht erfaßt und gleichzeitig bestehen hygienische Bedenken und auch hinsichtlich einer steigenden Wasser-versalzung.

Die ebenfalls diskutierte Möglichkeit einer zentralen Wasserenthärtung in den Wasserversorgungsanlagen ist kein technologisches sondern ein finanzielles Problem. Dagegen könnten sich gegebenenfalls in den besonders wichtigen Einzugsgebieten gefährdeter Seen die in Übereinstimmung mit den Behörden von der Waschmittelindustrie zur Zeit als effektive Kurzfristmaßnahme geplanten detaillierten Dosierungsempfehlungen in Relation zur Wasserhärte als geeignet erweisen. Es ist geplant, für jedes Waschmittel eine spezifizierte Dosierungsempfehlung in Form der Anzahl der zu verwendenden Meßbecher für die Vor- und Hauptwäsche für weiches, mittelhartes und hartes Wasser beizugeben. Voraussetzung für die Wirksamkeit wäre jedoch in jedem Falle die verbindliche Bekanntmachung der örtlichen Wasserhärte und die umweltbewußte Mitarbeit der Hausfrauen.

6.3 Langfristige Entwicklungen zum Ersatz der Waschmittelposphate durch potentielle Austauschstoffe

Es bestehen seit längerer Zeit weltweite Bemühungen geeignete Phosphatsubstitute, d. h. organische Komplexbildner, aufzufinden, die die Vorteile des Phosphates in sich vereinigen unter gleichzeitiger Vermeidung der Beteiligung der Waschmittel am Eutrophierungsproblem. Trotz aller Anstrengungen ist es jedoch bis heute nicht gelungen organische Komplexbildner zu finden, die den vielfältigen Anforderungen an Austauschstoffe genügen. Die Rohstoff- und Waschmittelindustrie verfolgt dieses Ziel mit sehr großem Forschungs- und Entwicklungsaufwand um damit einen geringen, aber anteilmäßig doch sichtbaren Beitrag zur Lösung des Eutrophierungsproblems zu leisten. Inzwischen sind schät-

zungsweise bereits mehr als hundert organische Chelatbildner synthetisiert und in die Betrachtung einbezogen worden und davon wieder eine größere Zahl in weitergehenden Untersuchungen geprüft worden. Aber nur sehr wenige sind davon übriggeblieben, die wenigstens einige der zahlreichen Kriterien erfüllen könnten.

Nicht nur die Möglichkeiten der technologischen Bereitstellung geeigneter Substanzen mit guten waschtechnischen Eigenschaften, sondern auch das Umweltverhalten müssen im voraus einwandfrei geklärt werden, um bei weitgehendem Einsatz ungünstigen Wirkungen vorzubeugen (2).

6.4 Allgemeine Anforderungen bei der Suche nach P-Substituten

Die Suche nach derartigen Substanzen erfordert die frühzeitige und umfassende Untersuchung zahlreicher Eigenschaften und technologischer Hintergründe. Nachstehend sind die verschiedenen Faktoren zusammengestellt, um das große Maß an notwendiger experimenteller Arbeit aufzuzeigen und zu erklären, warum eine kurzfristige Problemlösung nicht möglich erscheint, bzw. warum selbst bei der Erkennung einer an sich geeignet erscheinenden Substanz nach den bisherigen Erfahrungen noch eine mindestens mehrjährige Entwicklungsarbeit nötig sein wird.

Geeignete P-Substitute müssen folgende Forderungen erfüllen:

- a) **Waschtechnische Forderungen**
 - Eigene Waschkraft
 - Synergistische Wirkung mit Tensiden
 - Gute Komplexbildung und Wasserenthärtung
 - Verträglichkeit mit Perborat
 - Dispersion und Suspension der Schmutzpartikel
 - Aufbrechen des Schmutzes
 - Emulgierung von öligem und fettigem Schmutz
 - Verringerung der Redeposition des Schmutzes
 - Alkalischer pH-Wert und Pufferwirkung
 - Faserschonung
 - Nichtkorrodierend
 - Technologische und wirtschaftliche Zugänglichkeit
 - Konfektionierungsfähig
 - Nichttoxische Wirkung bei Mensch und Tier
- b) **Ökologische Forderungen**
 - Biologisch abbaubar
 - Nichttoxisch für Wasserorganismen
 - Keine direkten schädlichen Wechselwirkungen mit anderen Stoffen und durch Abbauprodukte
 - Keine bedenklichen Wechselwirkungen mit und durch Schwermetalle
 - Nicht störend für die Trinkwassergewinnung
 - Kein Eutrophierungsfaktor: P-frei, möglichst P- und N-frei

Durch diese Vielfalt und Komplexheit der Fragestellungen unterscheidet sich das P-Substitutproblem in seinem Umfange grundsätzlich von dem Tensidproblem, bei dem in erster Linie im Rahmen ökologischer Anforderungen nur die biologische Abbaubarkeit und die Toxizität im Vordergrund steht. Dazu kommt, daß für viele der vorgenannten Fragestellungen bisher in vielen Fällen noch die methodischen Voraussetzungen und geeignete Standards für verbindliche und praxisrelevante Aussagen und Normen für das Screening und eine weiterreichende Bewertung von organischen Komplexbildnern fehlen.

In Deutschland ist darum im Rahmen des „Deutschen Arbeitskreises Phosphate und Wasser“ z. B. eine „Arbeitsgruppe organische Komplexbildner“ gebildet worden (Fachleute aus der Wissenschaft, von Behörden und der Industrie) welche die methodischen Grundlagen erarbeiten und die zu stellenden Anforderungen präzisieren soll. Wesentliche Punkte des Arbeitsprogrammes sind:

Die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung des Gesamtkomplexierungsvermögens in Abwasser und Oberflächenwasser vor allem auch in Verbindung mit Schwermetallen als Zentralatomen zur Erkennung des Verbleibs und möglicher Effekte im Wasser. Im Vordergrund der Betrachtung stehen spezielle polarographische Methoden.

Teste und Normen für die Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit organischer Komplexbildner, wobei differenziert werden soll zwischen der primären Verminderung des Komplexierungsvermögens und längerzeitigem und weitergehendem Abbau auf dem Wege zur Mineralisation. Hierbei müssen gleichzeitig spezifische Wirkungen auf die Mikroorganismen und Biozönose miterfaßt werden. Notwendigerweise muß auch das Verhalten in Verbindung mit Schwermetallen untersucht werden, um ein abweichendes Verhalten zu erkennen. Außerdem müssen Untersuchungsverfahren für die Anreicherung von organischen Komplexbildnern in Wasserorganismen und eventuell im Verlaufe der Nahrungskette und zwar ebenfalls mit Zentralatomen durchgeführt werden. Wichtig ist die Aufklärung einer möglichen Remobilisierung von Schwermetallen aus See- und Flußsedimenten und dem Untergrund. Eine direkte Wirkung auf Protozoen, Fischnährtiere und Fische ist zu klären, z. B. auch auf der Grundlage von Algentesten.

Mögliche Störungen der Abwasserreinigungsverfahren und der Trinkwassergewinnung müssen definiert werden.

Dabei sind im einzelnen folgende mögliche Schädwirkungen auf dem Wege über Kanal, Kläranlage, Gewässer, Grundwasser und Trinkwasserversorgung abzusichern und nach den bisher entwickelten Vorstellungen,

die zum Teil auf den Erfahrungen der Untersuchung von NTA basieren, höchste Anforderungen an Ersatzstoffe für Phosphat zu stellen, ehe einem weitgehenden Gebrauch zugestimmt werden kann.

Gut biologisch abbaubare organische Substanzen können durch ihren biochemischen Sauerstoffbedarf die Kapazität einer Kläranlage und bei einer direkten Einleitung auch die Gewässer zusätzlich belasten.

Bei einem vollen Austausch und abgeschätzten durchschnittlichen Gehalt von 20 bis 50 mg/l in Relation von etwa zur Zeit 10 bis 20 mg Tensiden im Abwasser, wäre etwa mit einer Steigerung des BSB im mechanisch geklärten Abwasser um 10 bis 25% zu rechnen und entsprechend nötigen höheren Kläranlagenkapazitäten.

Im Falle, daß organische Komplexbildner jedoch schwer oder nicht abbaubar sind, könnten nicht nur Hemmungen im biologischen Teil der Kläranlage, gegebenenfalls auch in Verbindung mit Metallkomplexen eintreten, sondern auch die Ableitennormen, gemessen als COD wären bei gleichbleibender Anlagenkapazität schwer einzuhalten, ganz abgesehen von der möglichen Akkumulation im Vorfluter mit allen Folgewirkungen. Nicht abbaubare Chelatbildner würden in dem zu erwartenden Ausmaße grundsätzlich weitergehende Abwasserreinigungsverfahren durch Flockung und chemische Fällung erschweren oder unmöglich machen, d. h. auch die Möglichkeit der Fällung des Fäkalphosphates verhindern. Selbst biologisch abbaubare Komplexbildner könnten voraussichtlich Störungen bei der Vor- und Simultanfällung verursachen, da sie bis dahin noch nicht abgebaut sind.

In den Sedimenten der Gewässer sind Schwermetalle wie Zink, Kupfer, Nickel, Chrom und Cadmium, Quecksilber u. a. vorhanden, die gegebenenfalls über die Uferfiltration oder die Grundwasseranreicherung remobilisiert in das Trinkwasser gelangen könnten.

Aus allen diesen Punkten ist zu erkennen, daß die Forderung nach biologischer Abbaubarkeit der organischen Komplexbildner, und zwar in möglichst vollem Ausmaße bereits in der Kläranlage, eine zentrale Forderung ist, die in jedem Falle primär ausreichend geklärt werden muß und zwar schon beim Screening nach geeigneten Substanzen, weil die genügende Abbaubarkeit eine Grundvoraussetzung für alle weiteren Entscheidungen ist.

6.5 Die Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit organischer Komplexbildner

Es erscheint darum durchaus sinnvoll, in Ergänzung meiner Ausführungen über die Prüfung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit

der Tenside hier kurz zu erläutern, welche Probleme und Schwierigkeiten sich bereits bei der primär nötigen Abbaubewertung von organischen Komplexbildnern ergeben, aber auch welche Möglichkeiten sich unter Heranziehung der praktischen Erfahrungen beim Modellfall Tenside anbieten.

6.5.1 Screeningteste nach dem BSB-Prinzip

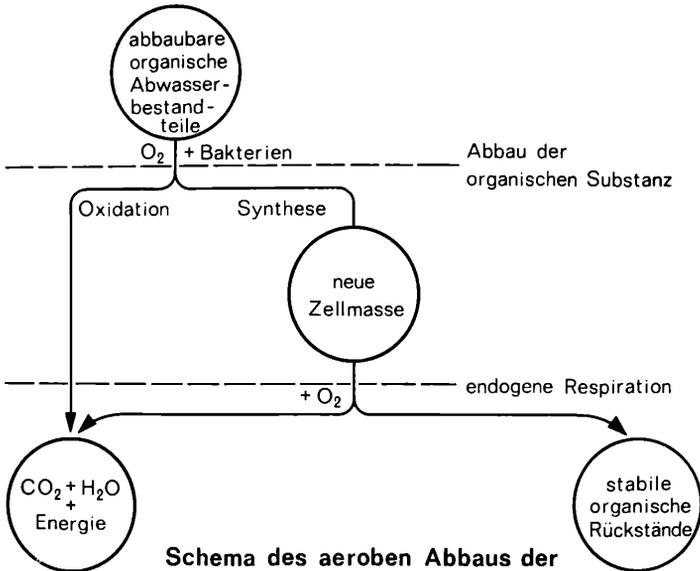
Die für die Prüfung der Abbaubarkeit der anionischen Detergentien festgelegten Methoden (OECD-Confirmatory-Test und OECD-Screening-Test) setzen grundsätzlich die Verfügbarkeit einer substanz- oder stoffklassenspezifischen chemisch-analytischen Bestimmungsmethode voraus, in diesem Falle die Bestimmung der methylenblauaktiven Substanz (MBAS) oder die Wickbold-Methode für nichtionische Tenside, über die ich zuvor berichtet habe. D. h. es wird die prozentuale Änderung einer bestimmten chemischen Reaktionsfähigkeit gemessen, die gegebenenfalls durch nur geringfügige Identitätsveränderungen der Substanz bedingt sein kann, z. B. in Verbindung mit dem Verlust der Grenzflächenaktivität oder des Schaumvermögens. Daraus können aber keine genaueren Aufschlüsse über das Ausmaß des tatsächlichen Metabolismus der gesamten Struktur einer organischen Substanz im natürlichen Stoffkreislauf erhalten werden. Kritisch ist bei Verwendung spezifischer chemischer Analysemethoden außerdem, daß die Ergebnisse bei verschiedenen Substanzen und verschiedenen Analysemethoden im Hinblick auf den vergleichbaren Gesamtmetabolismus der jeweiligen Struktur nur wenig aussagen können.

Für viele Stoffe und Stoffklassen sind aber geeignete im Wasser und Abwasser brauchbare analytische Bestimmungsmethoden für kleine Konzentrationen nicht vorhanden wie z. B. den organischen Komplexbildnern. Es fehlten also vom Standpunkt definierter Anforderungen und Prüfnormen zunächst in diesem Sinne alle Voraussetzungen für verbindliche zahlenmäßige, praxisbezogene Abbaubewertungen, bzw. ist es undiskutabel allein für das Screening geeigneter Substanzen zuerst langwierig und aufwendig spezifische Bestimmungsmethoden für kleine Konzentrationen im Wasser und Abwasser auszuarbeiten. Die langjährigen Schwierigkeiten mit NTA sind ein typisches Beispiel dafür.

Als wichtige, unspezifische allgemeingültige Bestimmungsmethode verdient, neben chemischen Oxydationsverfahren wie der Dichromatbestimmung (COD) und der Bestimmung mit Peroxodisulfat (CSB) u. a., sowie der Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC), besonders die Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfes bei der

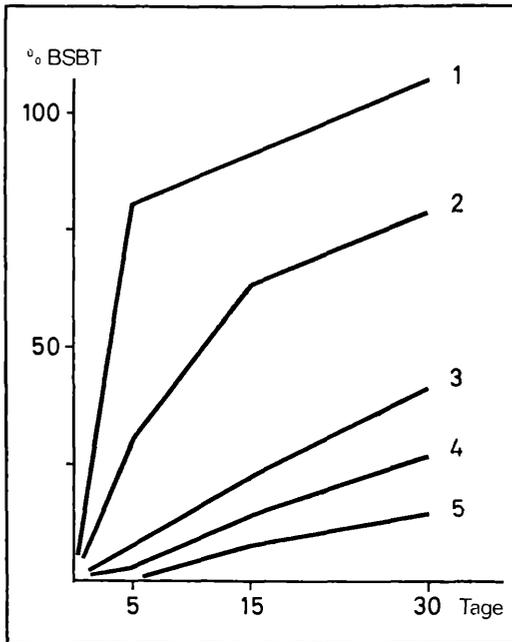
mikrobiellen Oxidation im Rahmen besonderer Prüfverfahren nach ausgedehnten eigenen Erfahrungen besondere Beachtung (11, 12, 13, 16). Man kann damit unabhängig von der Verfügbarkeit einer die jeweilige Stoffgruppe oder Struktur einer Substanz erfassenden spezifischen chemisch-analytischen Bestimmungsmethode grundsätzlich alle wasserlöslichen organischen Stoffe einheitlich bewerten und hat dabei gleichzeitig den Vorteil enger Korrelation der Bewertung zu den natürlichen Vorgängen bei der aeroben Abwasserreinigung und der Selbstreinigung in Gewässern.

Auf dieser Grundlage haben wir den sogenannten Geschlossenen Flaschentest (GF-Test), als eine spezielle Modifikation des international üblichen BSB-Tests entwickelt. Dabei wird die Meßbarkeit des biochemischen Sauerstoffverbrauches (BSB) bei der mikrobiellen Oxydation organischer Substanzen ausgenutzt und das Meßergebnis in Prozent des theoretisch nötigen, berechenbaren Sauerstoffbedarfes (BSBT) für die Endoxydation, d. h. die Mineralisation der Prüfsubstanzen angegeben (%BSBT) (Abb. 10). Diese von uns in 15 Jahren ausgebaute, verhältnis-



Schema des aeroben Abbaus der organischen Abwasserbestandteile im Belebtschlamm

Abbildung 10



Biologischer Sauerstoffbedarf einiger anionischer und nichtionogener Tenside

1 n-Dodecylsulfat

2 n-C₁₂-Alkohol + 8 AO

3 C₁₃-Alkoholsulfat (verzweigt-kettig)

4 C₁₃-Alkoholsulfat + 4 AO

5 C₁₃-Alkohol + 9 AO

Abbildung 11

mäßig einfache Methodik hat sich inzwischen bei der systematischen Prüfung von Tausenden von Substanzen als eine außerordentlich fein differenzierende Methode erwiesen, die logische Zusammenhänge zwischen Struktur und Abbaubarkeit erkennen läßt. Sie hat außerdem den Vorteil, daß man im Falle einer verfügbaren analytischen Bestimmungs-

methode auch diese vergleichsweise im selben Versuch benutzen kann, woraus sich weitergehende Aussagen und Schlußfolgerungen ergeben.

Abb. 11 zeigt den differenzierten Verlauf der Abbaukurven (%BSBT) für das sehr gut abbaubare 8 ÄO-Addukt des Laurylalkohols, während vergleichsweise die Abkömmlinge verzweigter C₁₃-Alkohole deutlich schlechter abbaubar sind. Abb. 12 zeigt in einer homologen

Biologische Abbaubarkeit von n - C₁₂ - Fettalkohol - ÄO - Addukten im GF - Test

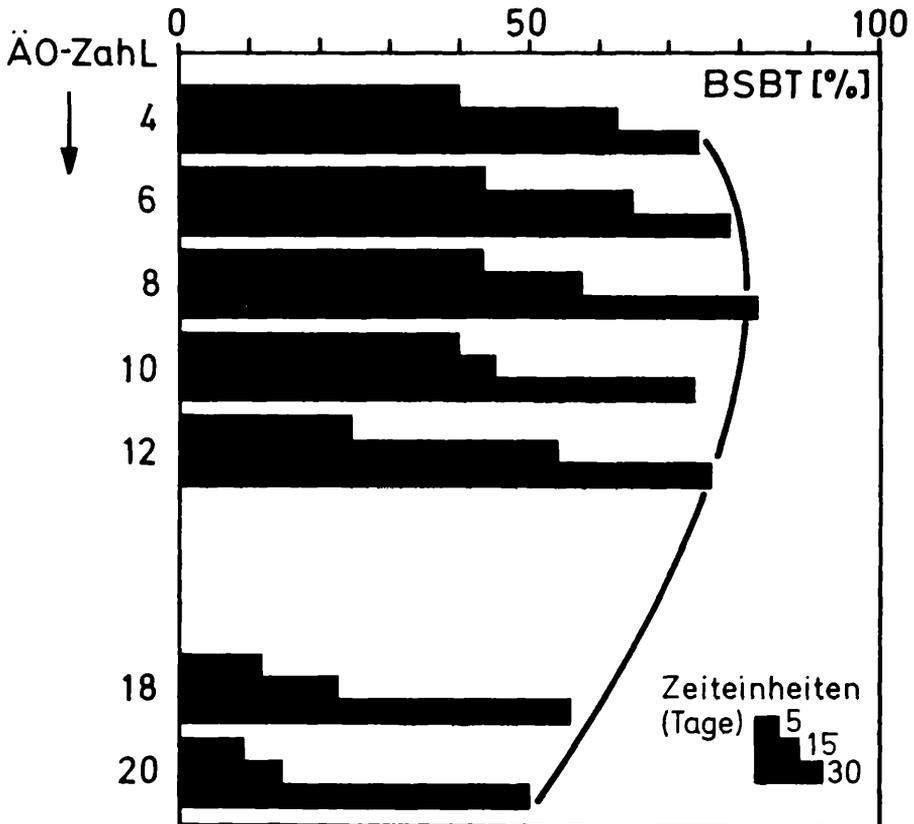
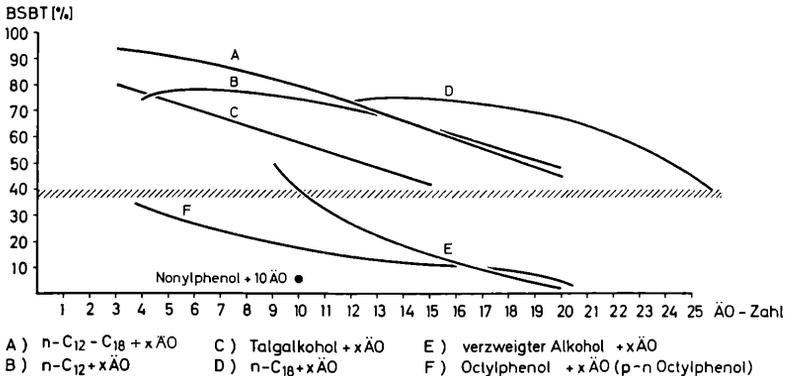


Abbildung 12

Substanzreihe nichtionogener Tenside die systematische Änderung der Abbaubarkeit in Abhängigkeit von der Struktur bzw. der Molekülgröße.

In Abb. 13 sind diese Zusammenhänge für weitere Substanzreihen aufgezeichnet. Gleichzeitig ist in diesem Schema auch die vergleichsweise geringe Abbaubarkeit von verzweigten Nonylphenol-Abkömmlingen und die sehr gute Abbaubarkeit von Fettalkoholderivaten herauszustellen.



Stoffwechseltheoretische und erfahrungsgemäße Grenze für genügende biologische Abbaubarkeit

Biologische Abbaubarkeit (%BSBT im GF-Test) von verschiedenen ÄO-Addukten auf Basis geradkettiger und verzweigter Alkohole, Octyl- und Nonylphenole

Abbildung 13

Auf Grund stoffwechseltheoretischer Überlegungen sowie zahlreicher direkter experimenteller Vergleichsmöglichkeiten mit definierten Substanzen mit bekannter guter oder praktisch genügender Abbaubarkeit konnten wir einen Mindestwert von etwa 40% BSBT als interne Arbeitshypothese für das Substanzscreening zugrunde legen, ohne daß dies natürlich im Augenblick ein offiziell gültiges Maß für die Praxisbeurteilung sein könnte, denn zur Zeit liegen, wie schon eingangs festgestellt, noch keine offiziellen, definierten Anforderungen vor.

Diese Methodik hat sich inzwischen auch beim Screening einer großen Zahl von organischen Komplexbildnern bewährt und wurde in weiterführenden praxisnahen kontinuierlichen Bilanzierungstesten bestätigt. Es handelt sich dabei sowohl um monomere und polymere P-freie, N-haltige (z. B. NTA, EDTA) oder P- und N-freie, strukturell sehr verschiedene Verbindungen, z. B. natürliche organische Säuren, speziell Polycarbon-

säuren und ihre Derivate oder z. B. höhermolekulare Stoffe auf Basis von z. B. Polyacrylaten oder Mischpolymerisaten u. a.

Die folgende Tab. 5 zeigt unabhängig von der Frage einer anwendungstechnischen Brauchbarkeit der geprüften Substanzbeispiele, die in diesem Zusammenhang nicht zur Debatte steht, wie unterschiedlich derartige Substanzen in ihrem Abbauverhalten sind, andererseits aber auch die Möglichkeit, auf dieser methodischen Grundlage vergleichend Unterschiede genügend zu erfassen und dabei wichtige, zumindest größenordnungsmäßige Hinweise über die Abbaubarkeit verfügbar zu machen, als Entscheidungshilfe für eine versprechende Weiterarbeit in der Anwendungsforschung. Allerdings muß bei derartigen Stoffen oder Stoffgruppen, für die keine definierten Anforderungen vorliegen wie bei den

Tabelle 5

Screening organischer Komplexbildner auf biologische Abbaubarkeit im Geschlossenen Flaschentest

	Prüfkonz. mg/l	% 5	BSBT nach 15 Tagen	30
Vergleichssubstanzen				
n-Dodecylsulfat	2	85	89	97
ABS, geradkettig	2	12	46	66
Glucose	2	73	81	104
Prüfsubstanzen (Monomere)				
Glykolsäure	2	63	78	93
Oxydiessigsäure (Diglykolsäure)	2	12	67	88
Milchsäure	2	42	83	74
Äpfelsäure	4	68	81	104
O-Carboxymethyl-äpfelsäure-trinatriumsalz	2	23	27	48
Natriumtartrat	4	48	67	64
Oxydibernsteinsäure	2	5	8	8
Natriumcitrat	2	70	72	85
Isocitronensäure, Na-Salz	2	23	84	86
Natriumglukonat	2	81	87	97
Prüfsubstanzen (Polymere)				
Polyacrylsäure, Na-Salz	2	8	1	7
Polycarbonsäure x	2	14	20	24
Poly-(äthylene-maleinsäure), Na-Salz, MG 2100	2	0	0	0
Methylvinyläther-Maleinsäure-Copolymeres, Na-Salz	2	0	15	20
Poly-N-essigsäureäthylenimin (linear), Na-Salz, MG 1885	2	0	2	3

Detergentien, vorerst die Frage von Bewertungsparametern in Beziehung zu Praxisanforderungen offen bleiben, zumal die notwendigen übergeordneten praktischen Problemlösungen sich teilweise vom Detergentienproblem unterscheiden.

Abschließend möchte ich nun noch an Hand einer schematischen Anordnung der Eignung der zur Zeit näher bekannten Komplexbildner an Hand der beiden Parameter Wascheffekt und biologische Abbaubarkeit den Stand der Entwicklung skizzieren (Abb. 14).

Summarisch läßt sich feststellen, daß niedermolekulare Komplexbildner in ihrer Waschwirkung bei weitem nicht mit Triphosphat vergleichbar sind bei im allgemeinen genügender bis guter biologischer Abbaubarkeit. Polymere Komplexbildner reichen teilweise an die Waschwirkung von Triphosphat heran. Ihre Verwendbarkeit ist jedoch wegen schlechter Abbaubarkeit indiskutabel. Die Rohstoff- und Waschmittelindustrie verfolgt mit großem Einsatz die Entwicklung möglichst P- und N-freier Komplexbildner, wobei entweder bei monomeren Komplexbildnern ein besserer Wascheffekt oder bei polymeren Komplexbildnern eine bessere biologische Abbaubarkeit erreicht werden muß.

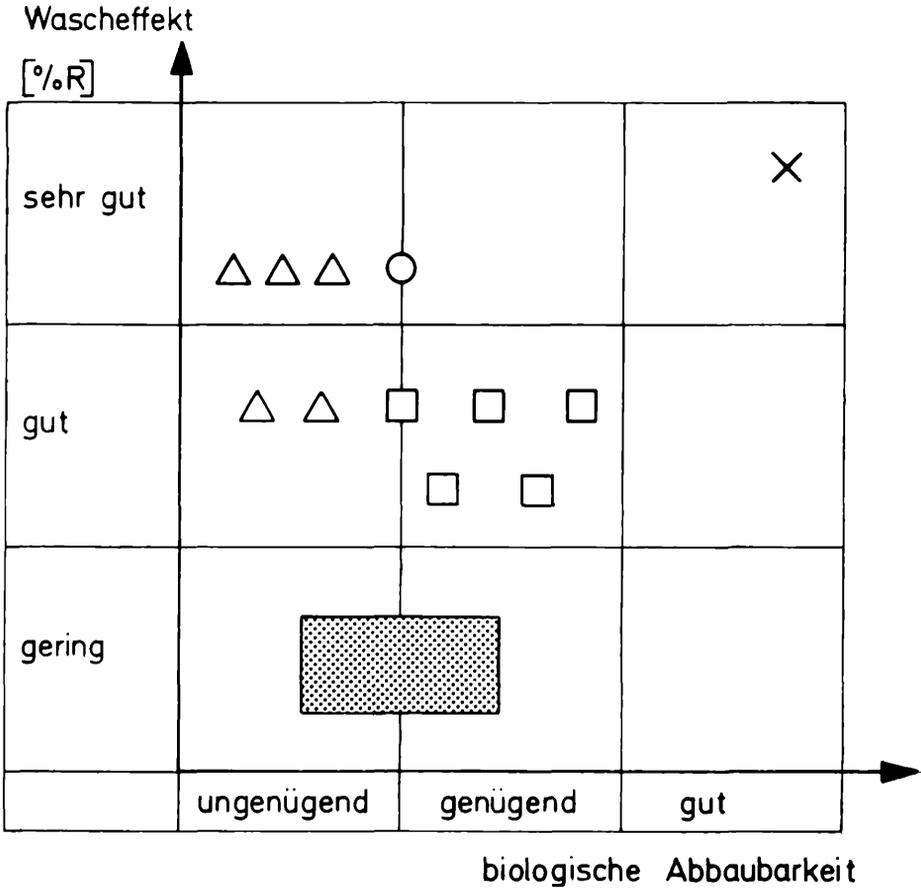
Alle diese Zielsetzungen werden in enger Verbindung mit der Rohstoffindustrie mit wissenschaftlichen Institutionen und Behörden und besonders mit den Wasserfachleuten verfolgt.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Schutz und Verbesserung der Umwelt des Menschen sind ein wichtiges Problem, das Wohlergehen und Wirtschaftsentwicklung überall auf der Welt berührt. Nicht nur Regierungen und Völker sind dazu verpflichtet, sondern jeder ist davon angesprochen. Besonders die Industrie muß die daraus erwachsenden Aufgaben als eine echte Herausforderung ansehen, zu den erforderlichen Problemlösungen beizutragen. Die Waschmittelindustrie hat inzwischen die Forderung nach ökologisch sicheren Produkten als einen entscheidenden Punkt in ihre kurz- und langfristigen Planungen, anwendungstechnischen Entwicklungen und die Grundlagenforschung integriert. Die Notwendigkeit nach weitgespannter interdisziplinärer Zusammenarbeit zwischen Chemie, Technologie, Biochemie, Biologie und Toxikologie wurde erkannt.

Zentrale Bedeutung haben dabei die Probleme der Reinhaltung der Gewässer und die Beseitigung der Stoffe im natürlichen Stoffkreislauf. Die Waschmittelindustrie steht hierbei seit Jahren besonders im Brennpunkt der Diskussionen und Forderungen. Sie hat in enger Zusammen-

Schematische Einordnung der Eignung von Komplexbildnern nach Wascheffekt und biologischer Abbaubarkeit



- Substanzen.
- × Pentanatriumtriphosphat
 - NTA
 - monomere Komplexbildner
 - △ polymere Komplexbildner
 - ▒ andere

Abbildung 14

arbeit mit Behörden und wasserwirtschaftlichen Institutionen am Modellfall der Beseitigung des Schaumproblems auf den Flüssen durch biologisch abbaubare anionaktive Detergentien die Bereitschaft zu möglichen Problemlösungen bereits bewiesen.

Im Vordergrund stehen die biologische Abbaubarkeit und die Toxizität gegenüber Wasserorganismen bzw. die Biozönose und besonders im Falle des Phosphates und möglicher Substitute die komplexen Wirkungen auf den natürlichen Stoffkreislauf. Die prinzipiellen Grundlagen für biologische Anforderungen an Umweltchemikalien sind darum zu definieren.

Voraussetzung für die Erfüllung weiterer Forderungen sind sachliche praxisrelevante Zielsetzungen, die sich im Rahmen des Standes von Wissenschaft und Technik bewegen. Dazu gehören außerdem einheitliche, arbeitsfähige Prüfmethoden, entsprechende Bewertungsverfahren und realistische Parameter, als Voraussetzung für ein zielstrebiges Rohstoffscreening und die Entwicklung umweltfreundlicherer Produkte.

Für die Waschmittelindustrie sind zur Zeit zwei Problemkreise besonders aktuell: Das Tensidproblem und das Phosphatproblem.

Bei den Tensiden sind zur Zeit besonders die Bemühungen auf internationaler Ebene (EWG) wichtig, für die Abbaubarkeit die gesetzlichen Vorschriften, Bewertungsparameter und Anforderungen bei anionaktiven Detergentien festzulegen und zu vereinheitlichen. Die Einbeziehung der nichtionischen, kationaktiven und amphoteren Tenside ist außerdem erklärtes Ziel der EWG-Richtlinien. Eine ausführliche kritische Besprechung des Standes der methodischen Voraussetzungen der Prüfung und Bewertung der anionischen Tenside und die in Gang befindlichen Entwicklungen für nichtionische Tenside (analytische und biologische Testmethoden) sollen gleichzeitig Aufschluß geben über die stofflichen Begrenzungen und Möglichkeiten.

Erklärtes Ziel der EWG-Richtlinie ist außerdem, ausgehend von speziellen Hintergründen in Italien, die Einbeziehung der Fischtoxizität neben der Abbaubarkeit. Durch kritischen Vergleich der zur Zeit vorliegenden verschiedenen und zum Teil bereits in Ringtesten geprüften nationalen Vorschläge für die Prüfung und Bewertung der Fischtoxizität und die Darstellung des Standes der Diskussion in der EWG sollen Problematik und mögliche Konsequenzen aufgezeigt werden.

Die Lösung des Phosphatproblems ist ungleich schwieriger. Denn bei den komplexeren Hintergründen und Ursachen der Eutrophierung kann allein von der Waschmittelindustrie, bzw. von der Produktseite her, keine allgemeingültige Lösung erwartet werden. Die Waschmittel-

und Rohstoffindustrie haben jedoch erkannt, daß sie, neben der auf weite Sicht notwendigen endgültigen Lösung durch die Abwassertechnologie, ebenfalls nach Möglichkeiten zur Verminderung des P-Anteiles aus Waschmitteln suchen müssen. Dabei sind die waschtechnischen und stofflichen Voraussetzungen neu zu überdenken, z. B. durch Dosierungsvorschriften in Relation zur Wasserhärte und der Verwendung P-arter oder P-freier Produkte mit zumindest annähernd der modernen Waschtechnik genügenden Eigenschaften.

In großem Umfange hat darum die Suche nach geeigneten P-Substituten, d. h. organischen Komplexbildnern eingesetzt. Nicht nur die Möglichkeiten der technologischen Bereitstellung geeigneter Substanzen mit günstigen waschtechnischen Eigenschaften, sondern vor allem auch das mögliche Umweltverhalten müssen im voraus einwandfrei geklärt werden, um ungünstigen Wirkungen vorzubeugen.

Das Problem einer verbindlichen Aussage ist dabei in wesentlichen Punkten differenziert gegenüber den Tensiden zu betrachten. Primär besteht auch hierbei die Forderung nach genügender biologischer Abbaubarkeit und der Vermeidung einer möglichen Akkumulation in Gewässern.

Da diese Substanzen jedoch sehr verschiedenen Stoffklassen angehören, fehlen allgemein geeignete analytische Bestimmungsmethoden in Verbindung mit biologischen Prüfverfahren. Mögliche Fortschritte mit allgemeingültigen Prüfmethoden für den Abbau organischer Stoffe, im Anschluß und unter Vergleich mit praktischen Erfahrungsgrundlagen bei Tensiden (BSB-Teste und COD- und TOC-Bilanzierungen in kontinuierlichen Belebtschlammversuchen) werden darum eingehender besprochen.

Am Beispiel der jahrelangen Untersuchungen mit NTA wird deutlich, daß zahlreiche weitergehende Bewertungsparameter für organische Komplexbildner Bedeutung haben. Sowohl die Frage der Abbaubarkeit als auch die Toxizität sind insbesondere in Verbindung mit Schwermetallen als Zentralatome zu klären, sowie die Möglichkeiten einer Remobilisation von Schwermetallen aus Seen, Schlämmen und Untergrund. Von Bedeutung ist außerdem die Untersuchung von möglichen Störungen der Abwasserreinigungsverfahren und der Trinkwassergewinnung, ganz abgesehen von den zahlreichen Fragen humantoxikologischer Art.

Die Waschmittelindustrie verfolgt alle diese aktuellen Forderungen und Zielsetzungen in enger Verbindung mit Behörden und wissenschaftlichen Institutionen und mit eigenem großen Forschungs- und Entwicklungsaufwand.

Literatur

1. BERTH, P., FISCHER, W. K. (1970): Tenside Detergents. — 8, 1—9.
2. BERTH, P., FISCHER, W. K., GLOXHUBER, C. (1972): Tenside Detergents. — 9, 260—267.
3. BÖNIG (1965): Untersuchungspflichtige Abwässer, Verlag W. Bertelsmann KG., Bielefeld.
4. Deutsches Detergentiengesetz vom 5. 9. 1961, Bundesgesetzblatt Nr. 72, Teil I, S. 1653—1654.
5. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, Methode H. 23*, Verlag Chemie, Weinheim.
6. Europäisches Übereinkommen vom 16. 9. 1968 über die Beschränkung der Verwendung bestimmter Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln.
7. EWG-Richtlinie (1972): Entwurf „Richtlinie des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Detergentien“, R 1202/72 (ECO 114) vom 19. 6. 1972.
8. EWG (1972): Vorschlag für eine Richtlinie des Rates zur Ausgleicheung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Methoden zur Kontrolle der biologischen Abbaubarkeit anionischer, grenzflächenaktiver Substanzen, R 1203/72 (ECO 115) vom 20. 6. 1972.
9. FISCHER, W. K. (1973): Jahrbuch vom Wasser. — 40, 305—334.
10. — (1973): Textilveredlung. — 8, 11—18.
11. — (1963): Fette, Seifen, Anstrichmittel. — 65, 37—42.
12. — (1971): Tenside Detergents. — 8, 177—182.
13. — (1971): Tenside Detergents. — 8, 182—196.
14. Föderation Europäischer Gewässerschutz (FEG), Europäisches Symposium: „Belastung der Gewässer durch schwer oder nicht abbaubare Stoffe“, 20. bis 22. 10. 1971, Versailles. — Korrespondenz Abwasser, 19 (1972), 32.
15. Französisches Detergentiengesetz, Dekret 70—872, veröffentlicht am 30. 9. 1970.
16. HEINZ, H. J., FISCHER, W. K. (1967): Fette, Seifen, Anstrichmittel. — 69, 188—196.
17. HUSMANN, W.: Die „Normalanforderungen“ und der Zustand der Gewässer, Veröff. des Inst. f. das Recht der Wasserwirtschaft, Bonn, Heft 17/19.
18. Italienisches Detergentiengesetz, Gesetz Nr. 125 vom 3. 3. 1971, veröffentlicht im G. W. Della Repubblica am 3. 4. 1971.
19. Organisation für Economic Co-operation and Development (OECD) Paris 1971, 61 Seiten: Pollution by detergents. Determination of the biodegradability of anionic surface active agents.
20. Vereinte Nationen, Erklärung der Konferenz zur Umwelt des Menschen. — Städtehygiene, 24 (1973), 25—27.
21. Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 1. 12. 1962, Bundesgesetzblatt Nr. 49, Teil I, S. 698—706.
22. WICKBOLD, R. (1971): Tenside Detergents. — 8, 61.
23. — (1966): Jahrbuch vom Wasser. — 33, 229.

Anschrift des Verfassers: Dr. rer. nat. Wilhelm K. FISCHER, Henkel & Cie GmbH., Postfach 1100, D - 4000 Düsseldorf.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1972-1973

Band/Volume: [1972-1973](#)

Autor(en)/Author(s): Fischer W. K.

Artikel/Article: [Beitrag der Waschmittelindustrie zum Gewässerschutz 187-222](#)