

■ MTBE ODER ETBE

Vom Regen in die Traufe?

Seit Mitte der 80er Jahre wird MTBE (Methyl-tertiär-butylether) in Deutschland und Europa als Zusatz in Ottokraftstoffen zur Erhöhung der Klopfestigkeit verwendet. MTBE ersetzt im Kraftstoff bleiorganische Verbindungen sowie Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der weit verbreitete Einsatz von MTBE, seine hohe Mobilität und Persistenz führen dazu, dass in vielen siedlungsnahen Grundwasserleitern und vor allem in Oberflächengewässern MTBE ständig gefunden wird. Vor allem die Grundwasserbelastungen mit MTBE haben in den USA dazu geführt, dass in einigen Staaten (u. a. Kalifornien) MTBE verboten wurde. Die Sanierungskosten werden auf 25 - 85 Mrd. Dollar geschätzt. Von der US EPA wird MTBE in hohen Dosen als mögliches Carcinogen für Menschen eingestuft.

Da MTBE weder bei der Abwasserreinigung noch bei der Trinkwasseraufbereitung weitgehend entfernt werden kann, fordern die Wasserwerke am Rhein (IAWR), dass die Einträge von MTBE in die Gewässer deutlich reduziert werden. Selbst das Umweltbundesamt kommt nach Abwägung aller Gesichtspunkte zu dem Schluss, dass die Nutzung von MTBE wegen der unbefriedigenden Umwelteigenschaften unter Vorsorgegesichtspunkten nur eine Zwischenstufe sein kann und durch umweltverträglichere Alternativen ersetzt werden soll.

In der europäischen Richtlinie Directive 2003/30: „Promotion of Biofuels for Transport“ wird bereits für das Jahr 2005 ein Anteil von 2 % von Biokomponenten im Kraftstoff gefordert, der sich bis zum Jahr 2010 auf 5,75 % erhöhen soll. Neben Ethanol wird auch ETBE (Ethyl-tertiär-butylether) als Biokomponente eingestuft, da diese Verbindung unter Verwendung von Bioethanol produziert werden kann. In der Bundesrepublik Deutschland wurde der Anteil der Biokomponenten im Kraftstoff vollständig von der Mineralölsteuer befreit, so dass die Mineralölindustrie allein aus ökonomischen Gesichtspunkten vollständig auf die Produktion von ETBE anstelle von MTBE umgestellt hat bzw. umstellen wird.

Im Rahmen der am TZW laufenden Untersuchungen zur Bewertung organischer Spurenstoffe in Gewässern unter dem Gesichtspunkt der Trinkwassergewinnung wurden die aliphatischen Ether MTBE, ETBE, TAME (Tertiär-amylnmethylether) und DIPE (Diisopropylether) hinsichtlich ihrer Umwelteigenschaften getestet. Zum Einsatz kamen Labortestverfahren zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaus, von Belüftung, Ozonung, weitergehenden Oxidationsverfahren und der Adsorption an Aktivkohle.

Wie die Ergebnisse im Bild zeigen, sind alle untersuchten Ether als mikrobiell nicht leicht abbaubar einzustufen. Auch die Untersuchungen zur Belüftung und Ozonung unter wasserwerksnahen Bedingungen ergaben, dass eine

Fortsetzung Seite 2

■ NOTIZEN

Professur für Dr. Heinz-Jürgen Brauch



Dr.-Ing. Heinz-Jürgen Brauch, Abteilungsleiter für Qualitätsüberwachung und Analytik am TZW, wurde aufgrund seiner besonderen Verdienste um Forschung und Lehre von der

Technischen Universität Dresden (TU) zum Honorarprofessor ernannt. Seit 1993 ist er dort als Lehrbeauftragter an der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften zur Thematik „wassergefährdende Stoffe“ und „Gewässerschutz“ tätig.

Die wissenschaftlichen und fachlichen Schwerpunkte von Prof. Dr. Brauch liegen insbesondere bei Vorkommen, Verhalten und Verbleib von anthropogenen und xenobiotischen Spurenstoffen in Gewässern und deren Bewertung aus Sicht der Trinkwasserversorgung. Herzlichen Glückwunsch.

TECHNEAU - F&E-Projekt mit Förderung der EU und unter Beteiligung von 30 internationalen Partnern

TECHNEAU - Technology enabled universal access to safe water - ist ein *integrated project* unter Förderung der europäischen Union, das im Zeitraum von 2006 bis 2010 bearbeitet wird. 30 internationale Partner aus Forschung und Industrie sind in das Projekt eingebunden. Das Projekt spannt einen Bogen über mehrere Fachgebiete der Trinkwasserversorgung beginnend beim Ressourcenschutz über die Aufbereitung bis hin zur Wasserverteilung. Das TZW ist für die Koordination des Arbeitsbereiches Analytik verantwortlich und darüber hinaus in mehreren Bereichen mit Teilprojekten vertreten.

weitgehende Entfernung von MTBE, ETBE und den anderen Ethern kaum möglich ist. Die mit Hilfe eines neu entwickelten Aktivkohle-Kleinfiltertestes erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, dass MTBE und ETBE praktisch nicht mit Aktivkohle zu entfernen sind. MTBE und auch ETBE sind daher als trinkwasserrelevant einzustufen. Lediglich bei Verwendung weitergehender Oxidationsverfahren (Ozon/H₂O₂ oder UV/H₂O₂) kann bei vergleichsweise hohen Dosen eine effiziente Entfernung festgestellt werden.

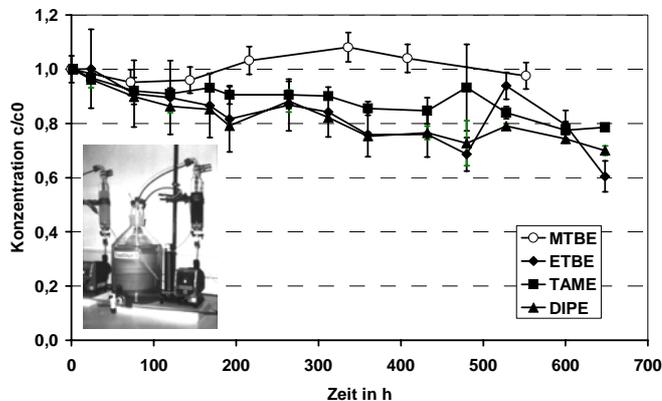


Bild: Labortests zum mikrobiologischen Abbau vom MTBE, ETBE, TAME und DIPE

Als eindeutiges Fazit ist festzuhalten, dass der Ersatz von MTBE durch ETBE in Kraftstoffen, der steuerlich gefördert wird, keinesfalls einen Fortschritt in dem Bemühen darstellt, die Gewässer nachhaltig vor dem Eintrag von persistenten organischen Stoffen zu schützen. Auch aus Sicht der Wasserversorgung stellt die Verwendung von ETBE anstelle von MTBE keine Verbesserung dar.

Prof. Dr. H.-J. Brauch, Dr. F. Sacher, Dr. Ch. Baus

bauprodukt von Kokain und wird mit dem Urin ausgeschieden. Die Messung von BE liefert damit ein Maß für die konsumierte Menge an Kokain. Kokain, das aus anderen Quellen in die Gewässer gelangt, wird durch diesen Ansatz nicht erfasst. Auch in den meisten italienischen, britischen und deutschen Veröffentlichungen wird die Konzentration an BE in den Gewässern zur Berechnung der konsumierten Kokain-Mengen herangezogen.

Die am TZW etablierte Methode zur Bestimmung von BE basiert auf einer Festphasenanreicherung der Wasserprobe auf einem Polymer-Material und der anschließenden Bestimmung mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie. Als interner Standard wird isotopen-markiertes BE eingesetzt. Die Methode ermöglicht den sicheren Nachweis von BE bis zu einer Konzentration von 1 ng/L.

Mit der analytischen Methode wurden Stichproben aus verschiedenen deutschen Fließgewässern auf BE analysiert. Dabei wurden im Rhein BE-Konzentrationen zwischen < 1 ng/L bei Basel und 3,3 ng/L an der deutsch-holländischen Grenze gefunden. Im Neckar lagen die Konzentrationen etwas höher (zwischen 2,8 und 4,5 ng/L), was aufgrund des höheren Abwasseranteils des Neckars plausibel erscheint. Im Main bei Frankfurt wurden etwas geringere BE-Konzentrationen als im Rhein gefunden und in der Donau, die nur einen geringen Abwasseranteil aufweist, konnte kein BE nachgewiesen werden.

Aus den gemessenen BE-Konzentrationen lassen sich die ursprünglich konsumierten Mengen an Kokain, sog. Kokain-Äquivalente, berechnen, wobei diese Berechnungen aufgrund zahlreicher Annahmen, z.B. über den Metabolisierungsgrad von Kokain im menschlichen Körper oder die Eliminierungsrate von BE in der Kläranlage nur als grobe Abschätzungen zu verstehen sind. Folgt man den Vorgaben der italienischen Kollegen zur Berechnung der Kokain-Äquivalente und setzt mittlere Abflüsse für die jeweiligen Flüsse an, so ergeben sich für die deutschen Fließgewässer die in der Tabelle zusammengestellten Daten. Zum Vergleich sind auch entsprechende Angaben für den Po und die Themse aufgeführt.

Tabelle: Kokain-Äquivalente in deutschen Fließgewässern

	Konzentration ng/L		Transport g/d Kokain- Äquivalent
	Kokain	BE	
Rhein	-	3	900
Neckar	-	4	40
Main	-	2	50
Po	1,2+/-0,2	25+/-5	3.800+/-720
Themse	-	-	2.000

Die durch das TZW ermittelten Transporte in deutschen Flüssen liegen damit weit unterhalb den Mengen, die in den letzten Wochen in verschiedenen Medien veröffentlicht wurden.

Dr. F. Sacher, M. Ehmann

ANALYTIK

Kokain in deutschen Fließgewässern

Im Sommer sorgten Pressemeldungen über das Vorkommen von Kokain im Ablauf italienischer Kläranlagen und im Po für Aufsehen. Die nachgewiesenen Mengen lagen deutlich über den Gehalten, die aufgrund des bislang angenommenen durchschnittlichen Drogenkonsums der italienischen Bevölkerung zu erwarten gewesen wären. Kurze Zeit später wurden auch Ergebnisse von Messungen in der Themse bei London bekannt, die ebenfalls auf einen unerwartet hohen Kokainkonsum hinwiesen. Anfang November schließlich wurde in deutschen Medien ausführlich über Befunde an Kokain im Rhein berichtet. Die in diesen Berichten genannten Zahlenwerte waren weit höher als die Mengen, die beispielsweise in Po und Themse gefunden wurden, was zu wilden Spekulationen über den Drogenkonsum der Deutschen genutzt wurde („Deutsche koksen ungeahnte Mengen“, „Schneegeistöber am Rhein“, „Kokain in Rhein-Form“).

Das TZW hatte bereits kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung der italienischen Kollegen eine analytische Methode zum Nachweis des Kokain-Metaboliten Benzoylcegonin (BE) etabliert. BE entsteht im menschlichen Körper als Ab-

Problematik des Vorkommens von *Pseudomonas aeruginosa* in öffentlichen Wasserversorgungen

Pseudomonas aeruginosa ist ein opportunistischer Krankheitserreger, der im Zusammenhang mit nosokomialen Infektionen in Krankenhäusern von Bedeutung sein kann. Dabei ist die Aufnahme über das Trinken bei gesunden Personen selbst in höheren Konzentrationen nicht relevant. Dagegen kann es jedoch durch Kontakt mit verletzter Haut oder Schleimhaut vor allem bei geschwächten Personen zu zum Teil schwer verlaufenden Infektionen kommen.

P. aeruginosa kommt natürlicherweise in aquatischen Biotopen vor. Das Bakterium *P. aeruginosa* stellt unter den hygienisch relevanten Bakterien einen Sonderfall dar, da es sich auch unter den nährstofflimitierten Bedingungen im Trinkwasser vermehren kann. Eine Untersuchung auf *P. aeruginosa* wird nach TrinkwV nicht gefordert, allerdings kann das Gesundheitsamt gemäß § 20, 1, 4 die Untersuchung auf *P. aeruginosa* ausdehnen lassen. Darüber hinaus kann *P. aeruginosa* gelegentlich als Nebenbefund bei der routinemäßigen Trinkwasseruntersuchung festgestellt werden und ist dann auch als Befund anzugeben (Empfehlung der Trinkwasserkommission Bundesgesundheitsbl. 45, 2002, S. 187-188).

Nach den Erfahrungen des TZW kann *P. aeruginosa* sehr leicht bei Bauarbeiten durch Verunreinigungen eingetragen werden. Wenn gleichzeitig auch mikrobiell verwertbare Substanzen, z. B. aus Leitungsmaterialien, Dichtungen, Montagehilfsmitteln o. ä., vorhanden sind, kann es unter entsprechenden Stagnationsbedingungen zur Vermehrung von *P. aeruginosa* kommen. Desinfektionsmaßnahmen gemäß W 291 erreichen u. U. nicht alle Stellen, so dass es von dort immer wieder zu einer erneuten Vermehrung kommen kann.

Bei Inbetriebnahme von Neubauleitungen empfiehlt es sich daher für den Wasserversorger, *P. aeruginosa* als zusätzlichen Parameter für die Freigabe der Rohrleitung zu betrachten. In 100 mL sollte kein *P. aeruginosa* nachweisbar sein. Damit kann der Eintrag von *P. aeruginosa* in das öffentliche Leitungsnetz durch Inbetriebnahme neuer Leitungen minimiert werden.

Wurde *P. aeruginosa* in das öffentliche Leitungsnetz eingetragen, kann es an kritischen Stellen auch zur weiteren Vermehrung kommen, so dass die Bekämpfung im Leitungsnetz ein ernstzunehmendes Problem darstellt und sehr langwierig sein kann. Beim Vorkommen in Netzproben ist auf die o. g. Empfehlung zu verweisen, die zur Beseitigung der Kontamination Desinfektions- und Spülmaßnahmen empfiehlt.

Nach der Erfahrung des TZW treten während der Chlorung des betroffenen Netzbereiches (Anwesenheit von freiem Chlor) in der Regel keine *P. aeruginosa*-Befunde mehr auf. Allerdings kann es u. U. bei der erneuten Rücknahme der Chlorung wiederum zu Aufkeimungen kommen, falls nicht alle Stellen vollständig erfasst wurden bzw. falls ein erneuter Eintrag erfolgt. In diesem Fall sind die Desinfektionsmaßnahmen fortzuführen.

Dr. B. Hamsch

Wasserversorgung, Industrie und Wissenschaft widmen sich gemeinsam dem Thema Korrosion und Korrosionsinhibierung von Kupfer und Kupferlegierungen

Kupfer und kupfergebundene Werkstoffe spielen in der Trinkwasserversorgung eine bedeutende Rolle, da Kupfer ein bewährter Installationswerkstoff ist und Bauteile sowie Armaturen in der Trinkwasser-Installation häufig aus Messing oder Rotguss hergestellt sind. Da neben den Betriebs- und Installationsbedingungen insbesondere für Kupfer eine deutliche Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge von der Wasserbeschaffenheit abgeleitet werden konnte, wurden in Deutschland mit der DIN 50930-6 Anforderungen festgelegt, bei welcher Wasserbeschaffenheit Kupfer als Installationswerkstoff uneingeschränkt verwendet werden kann, so dass der Kupfergrenzwert der Trinkwasserverordnung von 2 mg/L sicher eingehalten wird.

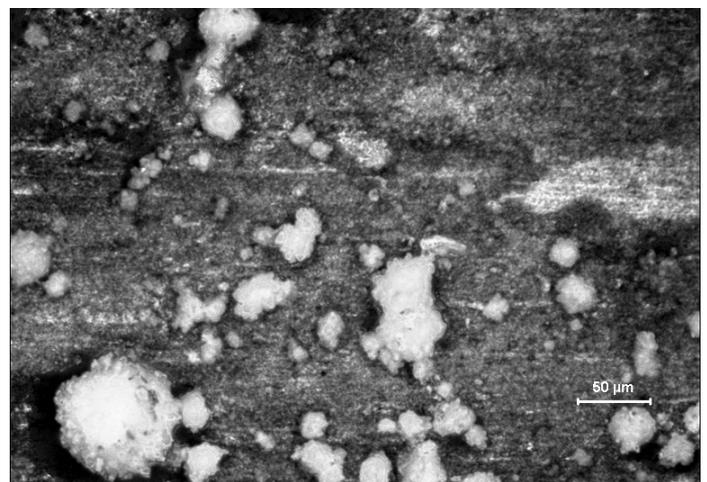


Bild: Korrosionsprodukte auf einem Kupferrohr

Bei den Kupferlegierungen ist vor dem Hintergrund der Trinkwasserverordnung insbesondere die Migration der Schwermetalle Blei und Nickel zu betrachten. Dabei ist Blei ein unverzichtbarer Bestandteil in den Legierungen, der gewährleistet, dass eine technisch ausreichende spanabhebende Bearbeitung möglich ist, um beispielsweise aus einem Gussrohling eine Designarmatur zu fertigen. Auch hierzu gibt es in der DIN 50930-6 Anforderungen hinsichtlich des maximalen Bleigehalts, der das technisch Machbare einerseits und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung andererseits berücksichtigt.

Die Auswirkungen von Änderungen in der Legierungszusammensetzung auf die Schwermetallmigration sind derzeit jedoch noch nicht vollständig verstanden. Zudem drängt sich hier die Frage auf, ob durch eine veränderte Legierungszusammensetzung auch die Korrosionsbeständigkeit im Hinblick auf eine einwandfreie Funktionsfähigkeit des Bauteils nachhaltig verändert wird.

Neben diesen Aspekten kommt aus Sicht der Wasserversorger die wichtige Fragestellung hinzu, ob die in vielen Fällen meist oder oft aus Gründen des Korrosionsschutzes von ungeschützten Eisenwerkstoffen im Einsatz befindlichen Inhibitoren auf Silikat- und Phosphatbasis ebenso zur Verminderung der Kupfermigration führen. Zusätzlich ist hin-

sichtlich der Kupferlegierungen die Frage zu beantworten, ob unter Einsatz von Inhibitoren auch hier die Korrosionsvorgänge, die zu einer etwaigen Schädigung des Bauteils führen, vermindert werden können und ob gleichzeitig auch die Schwermetallmigration der Legierungs- und Begleitelemente verändert wird.

Die hier skizzierten Fragen und die damit verbundenen Aufgabenstellungen betreffen die Wasserversorgung, die Kupfer- und Legierungsindustrie sowie die Hersteller von Inhibitoren gleichermaßen. Aus diesem Grund war es naheliegend, die an das TZW herangetragenen Fragestellungen zu bündeln und zur Bearbeitung ein Verbundprojekt ins Leben zu rufen, welches über 3 Jahre von 2005 bis 2008 laufen wird. Hierbei wurde der derzeit in Deutschland noch unübliche Weg beschritten, die Finanzierung nicht über die öffentliche Hand, sondern alleine über die betroffenen Kreise zu sichern. Dies ist gelungen und so beteiligen sich an der Finanzierung Wasserversorger aus ganz Deutschland, Vertreter der Kupferindustrie, der Armaturenhersteller sowie der Inhibitorenindustrie.

Für die beteiligten Wasserversorger besteht der Nutzen dieses Projekts insbesondere darin, dass qualifizierte Korrosionsuntersuchungen zur Werkstoffbeständigkeit bzw. zur Kupfer- bzw. Schwermetallmigration nach DIN 50931-1 mit dem jeweils anstehenden Wasser durchgeführt werden. Damit stehen belastbare Daten zur Verfügung, die bei Fragen zur Wechselwirkung zwischen verteiltem Wasser und Kupfer bzw. kupfergebundenen Werkstoffen herangezogen und nach außen gegeben werden können.

Für interessierte Wasserversorger, die sich derzeit mit einer der hier aufgeführten Fragestellung beschäftigen, besteht natürlich ebenfalls die Möglichkeit, sich an dem hier vorgestellten Projekt zu beteiligen (Ansprechpartner: TZW, Dr. J. Klinger, Tel. 0721/9316313).

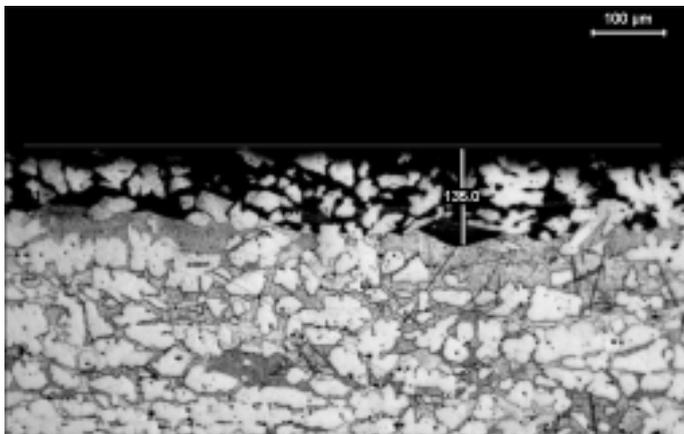


Bild: Entzinkung an Messingwerkstoff

Dr. J. Klinger

Eingehende Untersuchungen des TZW bei einer Vielzahl mittlerer und kleinerer Wasserversorgungsanlagen haben ergeben, dass selbst gering trübstoffhaltige Rohwässer insbesondere bei extremen meteorologischen Ereignissen deutlich mikrobiell belastet sein können. Solche Wässer wurden bislang in der Regel lediglich einer Desinfektion unterzogen. Vor dem Hintergrund der gestiegenen Anforderungen an Trinkwässer aus hygienischer Sicht und zur Erhöhung der Sicherheit im Aufbereitungsprozess stellt sich in zunehmendem Maße auch in solchen Fällen die Aufgabe einer filtrativen Behandlung mit dem Hauptziel, Mikroorganismen zurückzuhalten.

Bei der Entscheidung für eine filtrative Aufbereitung kommt der Vulnerabilitätsanalyse des Einzugsgebietes in solchen Fällen eine wesentliche Bedeutung zu. Dessen Einschätzung als mittel bis hoch empfindlich und ein nicht auszuschließendes Gefährdungspotential im Einzugsgebiet erfordern verfahrenstechnische Lösungen, die kostengünstig und wirtschaftlich vertretbar sind.

Vor diesem Hintergrund wurden die Einsatzmöglichkeiten von nicht spülbaren Feinfiltersystemen (absoluter Trenngrad ab 1 µm) untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese Systeme insbesondere bei Auftreten erhöhter Trübungen einem raschen Druckverlustanstieg unterliegen und daraus eine begrenzte Standzeit resultiert. Zudem ist der Wirkungsgrad für den Rückhalt der Trübstoffe abhängig von deren Eigenschaften und Partikelgröße, so dass nachfolgend eine sichere Desinfektion nicht in jedem Falle gelingt.

Aus diesem Grunde befinden sich derzeit neu entwickelte Anlagenkonzepte in der Erprobungsphase. Dabei handelt es sich um Ultrafiltrationsanlagen (Trenngrad z. B. 0,02 µm) ohne chemische Reinigungsstation und damit weniger betrieblichem Aufwand insbesondere für kleinere Wassergewinnungen. Die chemische Reinigung sowie die Integritätsprüfung der Membranen erfolgt nicht vor Ort sondern im Rahmen einer Serviceleistung durch den Anlagenbauer. Erfahrungen mit diesen Systemen liegen derzeit nur in geringem Umfang vor. Deshalb beschäftigt sich das TZW in mehreren Pilotprojekten mit den Einsatzmöglichkeiten. Dies erfolgt in Zusammenarbeit mit Wasserversorgungsunternehmen und im Rahmen von Forschungsvorhaben. Ziel ist es dabei, kostengünstige sowie betrieblich sichere Aufbereitungsverfahren mit hohem Wirkungsgrad zu etablieren. Mit der Einführung einer solchen Technologie bestünde bei positivem Abschluss der derzeit beginnenden Forschungsarbeiten verfahrenstechnisch die Möglichkeit, durch Nachrüstung bei einer Vielzahl kleiner und mittlerer Anlagen die Aufbereitungssicherheit deutlich zu erhöhen.

Dr. G. Baldauf, Dr. U. Müller

TECHNOLOGIE

Trends bei der Bewertung und Behandlung mikrobiell belasteter Rohwässer

Zur Trinkwasserversorgung müssen häufig auch mikrobiell belastete Rohwässer genutzt werden. Solche Wässer wurden in der Vergangenheit stets einer Desinfektion und bei höherer Rohwassertrübung zusätzlich einer filtrativen Behandlung unterzogen.

KONTAKT

Technologiezentrum Wasser (TZW)
D-76139 Karlsruhe, Karlsruher Straße 84
Tel.: (0721) 9678-0 (Fax: -101)

Außenstelle Dresden
D-01139 Dresden, Scharfenberger Straße 152
Tel.: (0351) 85211-0 (Fax: -10)

E-Mail: info@tzw.de, Website: <http://www.tzw.de>