

**ZUM STAND DER TECHNIK DER
LEDERERZEUGUNG IN ÖSTERREICH**

**Entwicklungen und Tendenzen am Beispiel zweier
direkt einleitender Industriebetriebe**

(Stand 1994)



**ZUM STAND DER TECHNIK DER
LEDERERZEUGUNG IN ÖSTERREICH**

**Entwicklungen und Tendenzen am Beispiel
zweier direkt einleitender Industriebetriebe
(Stand 1994)**

UBA-BE-064

Wien, Juni 1996

Bundesministerium für Umwelt, Jugend
und Familie



PROJEKTLEITUNG

Erich Fürst, Rosemarie Pescheck, Walter Pichler

AUTOREN

1. Abschnitt:

Hans Andres
(Höhere Bundeslehr- und Versuchsanstalt für
chemische Industrie)

2. Abschnitt:

Erich Fürst unter Mitarbeit von Walter Pichler und
Sigrid Scharf
(Umweltbundesamt)

3. Abschnitt:

Hans Ditrich, Cristina Trimbacher
(Umweltbundesamt)

PROBENAHMEN

(Umweltbundesamt)

Erich Fürst, Gerhard Hobiger, Hans Lassi,
Walter Pichler, Wilhelm Vogel

ANALYTIK

(Umweltbundesamt)

Abt. Analytik I:

Andrea Hanus
Rudolf Bürkl, Monika Denner, Andreas Poell

Abt. Analytik II:

Gundi Lorbeer
Eduard Frank, Sabine Hotowec, Rosina Oppolzer,
Michael Schöndorfer, Maria Sembera

Abt. Analytik III:

Sigrid Scharf
Robert Eckhart, Gerhard Hobiger, Christian Schütz,
Renate Viktorik

Zweigstelle West:

Walter Pichler
Gerhard Citroni, Herwig Holztrattner, Georg Menneweger,
Alfred Poller, Marinella Unger

TOXIZITÄTSTESTS

(Bundesanstalt für
Wassergüte, Wien 22)

Fischtoxikologische Untersuchung

LAYOUT

Evelyn Neuhold

IMPRESSUM:

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, Juni 1996

Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-298-0

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Zusammenfassung	I
I. ABSCHNITT: TECHNOLOGISCHE BESCHREIBUNG	
Begriffsdefinitionen	1
Vorbemerkung	2
Schema der Chromlederherstellung	4
I.1. ALLGEMEINER TEIL	
I.1.1 Entwicklung der österreichischen Gerbereiwirtschaft	5
I.1.2 Das „Wiener Modell“ - der Stand der Technik in Österreich	8
I.1.3 Darstellung der internationalen Situation der Gerbereien im EU-Raum unter besonderer Berücksichtigung der BRD	14
I.1.3.1. Entwicklungstendenzen in der deutschen Lederindustrie	14
I.1.3.2 Lederherstellung in anderen europäischen Ländern	16
I.1.4 Beschreibung des Standes der Technik (international)	16
I.1.5 Grenzwerte der Emissionsverordnung (EmVG)	18
I.1.6 Schlamm	19
I.2. SPEZIELLER TEIL: BESCHREIBUNG REPRÄSENTATIVER EINZELBETRIEBE	
I.2.1 Schmidt & Co Ges. m. b. H., Wollsdorf/Steiermark	24
I.2.2 Schmidt/Feldbach Ges. m. b.H. & Co KG, Feldbach/Steiermark	27
I.2.3 Vogl & Co GmbH, Mattighofen/Oberösterreich	30
I.2.4 Anneliese Kainz, Wilhelmsburg/Niederösterreich	31
II. ABSCHNITT: CHEMISCH - ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN	
Problemstellung	33
Gesetzliche Regelungen	33
II.1. LEDERFABRIK SCHMIDT & CO GES.M.B.H., WOLLSDORF	
II.1.1 Wasserrechtliche Auflagen	35
II.1.2 Probenahmen	37
II.1.3 Analysenergebnisse - Immissionen	38
II.1.4 Beschreibung der Immissionssituation der Raab im Bereich der Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf	39
II.1.5 Analysenergebnisse - Emission	39
II.1.6 Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit den Grenzwerten des Wasserrechtsbescheides und der EmVG	41
II.1.7 Klärschlamm	42
II.1.8 Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungsergebnisse	42

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

II. 2.	LEDERFABRIK SCHMIDT GES.M.B.H. & CO KG, FELDBACH	
II.2.1	Wasserrechtliche Auflagen	43
II.2.2	Probenahmen	44
II.2.3	Analysenergebnisse - Immissionen	47
II.2.4	Beschreibung der Immissionssituation der Raab im Bereich der Lederfabrik Schmidt/Feldbach	48
II.2.5	Analysenergebnisse - Emission	49
II.2.6	Vergleich der Ergebnisse der Emissionsproben mit den Grenzwerten des Wasserrechtsbescheides und der EmVG	52
II.2.7	Klärschlamm	53
II.2.8	Zusammenfassende Betrachtung der Untersuchungsergebnisse	54
III.	ABSCHNITT: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	
III.1.	ZUR CHROMBELASTUNG LIMNISCHER KLEINLEBEWESEN	55
III.2.	PHOTOTEIL	59
	ANHANG I Analytische Verfahren	80
	ANHANG II Quellennachweis	83

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen einer Untersuchung der Umweltbelastungen durch das Abwasser der industriellen Lederherstellung in Österreich hat das Umweltbundesamt den Stand der Technik der österreichischen Lederindustrie erhoben. Weiters wurden chemische Analysen der Abwasser-Emissionen und der Klärschlämme der beiden größten Betriebe vorgenommen, die gemeinsam ca. 80 % der österreichischen Ledererzeugungskapazität darstellen. Die Ergebnisse wurden mit den Forderungen der jeweils geltenden Bescheide und jenen der „Emissionsverordnung für Abwasser aus Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien“ (EmVG, BGBl. Nr. 184/1991) verglichen. Beide Betriebe (Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf, sowie Lederfabrik Schmid/Feldbach) sind Direkteinleiter und leiten in denselben Fluß (Raab) ein.

Die Betriebe wurden während des Zeitraumes Jänner 1992 bis November 1992 bzw. Frühjahr 1994 mehrmals besucht und dabei Stichproben ihrer Abwässer und ihrer Klärschlämme entnommen. Weiters wurden Untersuchungen an Immissionsproben durchgeführt.

Die Erhebungen des Standes der Technik zeigten, daß die österreichische Gerbereiindustrie im internationalen Vergleich ein hohes Niveau im Hinblick auf die Umweltverträglichkeit der angewandten Technologien erworben hat. Durch die Anpassung modernster Abwasserreinigungstechnik an die Gegebenheiten der jeweiligen Produktionsbedingungen ist die Einhaltung der von der EmVG geforderten Grenzwerte möglich.

Das Problem der Chrombelastung des Abwassers wurde allerdings auf die Klärschlammseite verlagert.

Das branchenspezifische Problem des das Abwasser belastenden Ammonium-Stickstoffes (aus dem Produkt und aus eingesetzten Chemikalien stammend) ist durch entsprechende Optimierung der betriebseigenen Abwasserreinigung zu lösen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Abwassers der Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf lagen bei Ammonium-Stickstoff bei zwei von fünf Probenahmen, der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) in einem Fall über jenen Werten, welche in der EmVG als Grenzwerte angeführt sind. Der CSB-Gehalt lag auch über dem im Bescheid geregelten Wert.

Der im Entwurf der Immissionsverordnung angeführte Grenzwert für Ammonium-Stickstoff wurde bei einer Immissionsstichprobe, die unterhalb der Einleitstelle aus der Raab entnommen worden war, überschritten.

Die Untersuchungsergebnisse der Abwasserstichproben des Betriebes Schmid/Feldbach entsprachen zu Beginn des Untersuchungszeitraumes bei weitem nicht den Forderungen des Wasserrechtsbescheides. Da zu diesem Zeitpunkt ein Sanierungsprogramm für die Abwasserreinigungsanlage bereits in Angriff genommen war, setzte das UBA die Probenahmen fort. Ab dem Frühjahr 1993 war die neue Kläranlage in Betrieb, doch zeigten die Optimierungsmaßnahmen auch im Frühjahr 1994 noch keine ausreichende Effizienz. Bei diesem Betrieb wurden bei sechs aufeinander folgenden Stichprobenahmen bei Ammonium, Nitrit, CSB und TOC Konzentrationen nachgewiesen, die über den geltenden Grenzwerten der EmVG lagen. Diese Parameter waren im damals gültigen Bescheid nicht geregelt. Auch die Fischtoxizität lag bei zwei Stichproben über dem in der EmVG angeführten Grenzwert.

Da die Ergebnisse jedoch an Stichproben erzielt worden waren, welchen gemäß der EmVG keine rechtliche Bedeutung zukam, erfolgte am 15.3.1994 die Entnahme einer Tagesmischprobe, welche nur noch auf einige ausgewählte Parameter untersucht wurde. Als positiver Teilerfolg ist die Senkung des Ammonium-Stickstoffes zu sehen, hinsichtlich der organischen Belastung des Abwassers waren Probleme des Kläranlagenbetriebes noch nicht gelöst.

Die im Betrieb eingesetzten Technologien entsprechen dem Stand der Technik, die während des größten Teils des Beobachtungszeitraumes nachgewiesenen Schadstoffkonzentrationen im Abwasser waren auf eine Überlastung bzw. auf eine mangelhafte Abstimmung der betriebseigenen Kläranlage auf die betrieblichen Gegebenheiten zurückzuführen.

Mit Wirksamkeit vom 30.3.1994 erteilte das Amt der Steiermärkischen Landesregierung dem Betrieb einen neuen Bescheid mit verschärften Umweltauflagen. Im Rahmen der Umweltkontrolle ist geplant, die Abwasserbelastung neuerlich zu untersuchen.

Aufgrund der großen Durchflußmenge der Raab in Feldbach konnten trotz der zuvor erwähnten hohen Emissionskonzentrationen im Abwasser der Lederfabrik keine nennenswerten Auswirkungen auf den Fluß festgestellt werden.

Es wurden weiters verschiedene Spezies von Kleinlebewesen aus dem Nahbereich einer Abwassereinleitstelle eines Gerbereibetriebes elektronenmikroskopisch untersucht und mittels EDX auf ihren Chromgehalt hin analysiert, wobei eine Anreicherung in bestimmten Körperbereichen dieser Tiere nachgewiesen werden konnte.

GERBEREISPEZIFISCHE BEGRIFFE UND PROZESS-SCHRITTE

Nachstehend werden einige in dieser Studie verwendete Fachausdrücke erläutert:

Äschern:

Haarentfernung meist mittels Kalk und Alkalisulfid/Thioharnstoffdioxid, bedingt starkes Quellen der Haut; zwei Arten: haarerhaltend, haarzerstörend

Beizen:

Einsatz von Enzymen, um Weichheit des Leders herzustellen

Blöße:

Enthaartes Produkt des Äscherungsprozesses

Entfleischen:

Mechanische Entfernung des Unterhautbindegewebes nach dem Äscherprozeß

Entkälken:

Senkung des pH-Wertes in der Flotte bedingt Entquellung, um die Haut für die Einlagerung von Gerbstoffen aufnahmefähig zu machen

Falzen:

Dickenkorrektur nach dem Gerben. Bei Chromgerbung Problem des Anfalls von Chromfalzspänen

Finish:

Oberflächliche Beschichtung des Leders mit einer Polymerschicht

Gerben:

Herstellung des gegen mikrobielle Einflüsse resistenten Produktes Leder durch Quervernetzung der Kollagenfasern mit Chrom(III)salzen, Aluminium, organischen Gerbstoffen

Grünentfleischen:

Mechanische Entfernung des Unterhautbindegewebes nach der Weiche, d. h. vor dem Äscherprozeß, wobei natives Leimfleisch anfällt

Leimleder:

Protein- und fetthaltiges Abprodukt des Entfleischungsprozesses (Bindegewebe)

Pickeln:

Vorbereitung der entkälkten Haut mit Kochsalz/Schwefelsäure bzw. NaCl/Ameisensäure oder NaCl/Essigsäure für den Gerbprozeß

Spalten:

Vorgang, um die für die folgenden Prozesse und für die finale Verwendung geeignete Hautdicke herzustellen

Weiche:

Behandlung der Rohhaut mit Alkalien und Netzmitteln zur Entfernung von Schmutz und Konservierungsstoffen, ferner zur Wiederherstellung des ursprünglichen Wassergehaltes in der Haut; meist zweistufig (Schmutzweiche, Hauptweiche)

VORBEMERKUNG

Die ledererzeugenden Betriebe Österreichs haben bereits vor geraumer Zeit begonnen, ein Branchenkonzept zur Abfallvermeidung bzw. -verwertung zu entwickeln und zu realisieren.

Das im Rahmen einer Studie ("Umweltschutz - Österreichische Gerbereibetriebe" im Auftrag des ÖKOFONDS) entwickelte Konzept ("WIENER MODELL" - siehe Kap. 1.4) zielt auf eine, dem Stand der Technik dynamisch anzupassende, emissionsarme Lederherstellung ab, bei der die einzelnen Prozessschritte modulhaft der jeweiligen Betriebssituation entsprechend, ausgetauscht werden können.

Die darüber hinausgehende umweltbezogene Problematik der ledererzeugenden Betriebe besteht vor allem im Bereich der Verwertung und Entsorgung von

- Filterkuchen aus der Abwasserreinigung
- Chromfalzspänen
- Lederstutzabfällen.

Das von den ledererzeugenden Betrieben Österreichs erstellte und entwickelte Abfallvermeidungs- und -verwertungskonzept beinhaltet folgende Punkte:

- Installierung von Vermeidungstechnologien
- Verwertung des Maschinenleimleders
- Errichtung von Wertstofflager auf Zeit
- Thermische Behandlung der nicht vermeid- bzw. verwertbaren Reststoffe (Schlammkuchen aus der Abwasserreinigung, Chromfalzspäne, chromgegerbte Lederreste)
- Vermehrter Einsatz chromfreier Gerbverfahren

Der jährlich in Österreich erzielte Produktionswert beträgt ca. 1,5 Mrd. öS, inklusive der Gewerbebetriebe ca. 2 Mrd. öS: Begünstigt durch örtliche Gegebenheiten (Tierhaltung, Futter, Rinderrassen), steht der heimischen Gerbereiwirtschaft Rohhaut höchster Qualität zur Verfügung. In Wahrnehmung dieser Chance wurde während der letzten Jahre auf dem internationalen Markt eine führende Rolle österreichischer Hersteller für hochwertigste Leder erreicht (Exportanteil: ca. 95 %). Dies war vor allem durch die Entwicklung fortschrittlicher Verfahren möglich, wodurch der Stand der Technik neu definiert wurde.

Die österreichische Gerbereiindustrie verarbeitet nicht nur die in den heimischen Schlachthöfen anfallenden Rohhäute (ca. 150 t/d vorwiegend Rind- und Kalbhäute) zu Leder, sondern bezieht Rohhäute auch aus südlichen Regionen Deutschlands (ca. 100 t/d).

Dabei entstehen derzeit jährlich rund 1 Mrd. m³ Abwasser, deren Reinigung zum Anfall von etwa 10.000 t Chrom-III-haltigem Klärschlamm führt. Für diesen ist bislang weder eine stoffliche noch eine energetische Nutzung entwickelt worden, wodurch in der aktuellen Praxis die Deponierung als einzige Entsorgungsmöglichkeit genutzt wird.

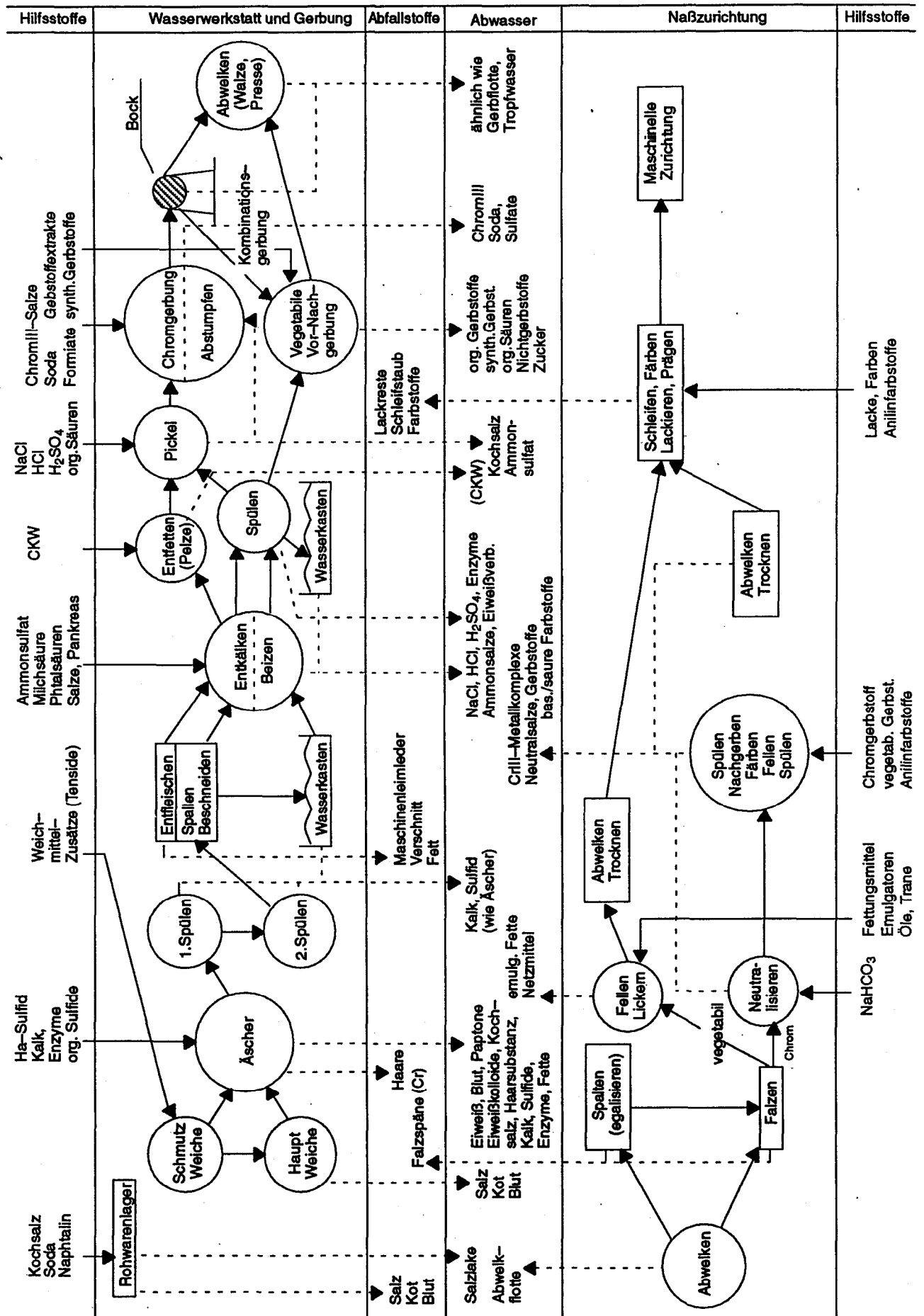
Das in ökologischer und wirtschaftlicher Hinsicht größte Problem ist dabei die Entsorgung der aus der Abwasserreinigung stammenden Chromhydroxidschlämme. Da die Deponierung dieses, bis zu 1,2 % Chrom-III als Chromhydroxid enthaltenden Abproduktes aufgrund der zu erwartenden Neuregelung dieses Bereiches wahrscheinlich in absehbarer Zeit nicht mehr zur Verfügung steht, ist Handlungsbedarf gegeben. Folgende Lösungswege erscheinen derzeit gangbar:

1. Verminderung des Chromgehaltes im Klärschlamm unter die in den in Österreich geltenden Landesverordnungen für die landwirtschaftliche Verwertung zulässige Höchstgrenze (500 mg Cr/kg Trockensubstanz) durch weitgehende Verwendung chromfreier Gerbstoffe oder konsequenter Anwendung des Prinzipes der Teilstrombehandlung im Abwasserbereich. Schaffung eines Entsorgungspfades für den anfallenden chromarmen Klärschlamm z.B. durch Einsatz bei Kompostierung oder Bodenverbesserung.
2. Entsorgung der chromreichen Klärschlämme (> 500 mg/kg) mittels thermischer Verwertung. Für den Fall mangelnder Akzeptanz chromarmer Klärschlämme durch Landwirtschaft und Kompostierbetriebe erscheint dieser Weg auch für chromarme Schlämme erforderlich.
3. Die Entsorgung von bei Chrom-Recyclieranlagen anfallenden Chrom-Hydroxidschlämmen durch adäquate Deponierung erscheint auf absehbare Zeit nicht vermeidbar. Eine Bereitschaft zur Rücknahme des Chromgerbstoffes durch die Hersteller ist derzeit nicht zu erkennen, obwohl das Rezirkulieren der bei der Chrom-Fällung anfallenden Chromhydroxid-Schlämme ohne technische Probleme durch den Chromgerbstoffhersteller erfolgen könnte. Eine Verpflichtung zur Rücknahme erscheint wegen der durchwegs ausländischen Beheimatung der Lieferanten wenig zielführend. Durch vermehrten Einsatz chromfreier Gerbstoffe kann diese Frage allerdings einer Lösung näher gebracht werden.

Der großtechnische Einsatz chromfreier Gerbstoffe ist möglich und wird in beschränktem, doch zunehmendem Umfang praktiziert. Die eine solche Entwicklung fördernde Marktakzeptanz der durch die chromfreie Gerbung bedingten Veränderungen von Preis (derzeit + ca. 20 %) und Qualität ist allerdings erst eingeschränkt vorhanden. Langfristige Erfahrungen betreffend den Einfluß synthetischer organischer Gerbstoffe auf den Betrieb der biologischen Klärstufen sind ebenfalls noch ausständig.

Abb. 1: (DORNINGER, WITTMANN, 1991):

Schema der Chromlederherstellung - Chemikalieneinsatz und Abwasserbelastung



I.1 ALLGEMEINER TEIL

I.1.1 ENTWICKLUNG DER ÖSTERREICHISCHEN GERBEREI-WIRTSCHAFT

Der österreichischen ledererzeugenden Industrie ist es in den letzten Jahren gelungen, die traditionelle Massenproduktion zu verlassen und in Bereichen der Herstellung qualitativ höchstwertiger Leder einen Spitzenplatz im Feld der internationalen Konkurrenz zu erreichen (z.B. für Auto-, Flugzeug-, Möbel- und Eisenbahntapezierungen).

Bei den ledererzeugenden Gewerbebetrieben dominiert neben Schuhober- und Taschenleder sowie Ledern für Spezialzwecke (technische Leder, Musikinstrumentenleder, Pergament u. ä.) das Sämischleder für Bekleidungszwecke. Der Exportanteil der ledererzeugenden Betriebe Österreichs beträgt mehr als 95 % (Exportländer: Skandinavien, BRD, USA, Australien, Kanada, Japan usw.). Andere Wirtschaftszweige, wie beispielsweise die chemische Hilfsmittelindustrie, der Rohhauthandel, die lederverarbeitenden Betriebe und Anlagenbauer, sind mit der wirtschaftlichen Entwicklung dieser Branche verbunden, so daß die Wertschöpfung des mit der Gerbereiwirtschaft verbundenen Wirtschaftsbereiches den Produktionswert von ca. 2 Mrd. ATS (siehe Tab. 2) bei weitem übersteigt. Obwohl sich in den Jahren seit Ende des 2. Weltkrieges die Zahl der ledererzeugenden Betriebe in Österreich deutlich reduziert hat (dzt. 12 Industrie- und 50 Gewerbebetriebe), ist, bedingt durch Rationalisierungsmaßnahmen und technische Entwicklungen die Gesamtproduktion gleich geblieben und in einigen Bereichen sogar gesteigert worden.

Erforderliche Umstrukturierungen infolge des Aufkommens von synthetischen Werkstoffen sowie notwendige Adaptierungen am Umweltsektor wurden von einigen Betrieben nicht oder in ungeeigneter Weise vollzogen, wodurch es zu Betriebsstillegungen kam.

• Produktionszahlen

Die industrielle Lederproduktion entwickelte sich in den letzten Jahren wie folgt (Jahresbericht der österreichischen Lederindustrie, 1993):

Tabelle 2: Lederproduktion in Österreich

Jahr	Maßleder (in 1000 m ²)	Gewichtsleder (t)	Pelzfelle (in 1000 Stk)	Produktionswert (Mio. öS)
1980	3.635	297	1.359	1.353
1990	5.357	1.3	165	1.934
1991	5.623	--	117	1.982
1992	5.686	--	22	2.000

• **Abfallaufkommen**

Nachfolgend wird eingehend auf die in der Gerbereiindustrie anfallenden Abfälle Bezug genommen. Diese qualitative und quantitative Darstellung des Abfallaufkommens kann nur mit einer gewissen Toleranzbreite erfolgen, da gerade in der letzten Zeit viele Betriebe umweltrelevante Verfahrensumstellungen begonnen oder bereits abgeschlossen haben. Den anfallenden Abfallmengen liegt eine Einarbeitungskapazität von 250 Tonnen Rohhaut (Rind, Kalb)/Tag zugrunde. (Die Einarbeitungsmenge an Kleintierfellen [Schaf, Ziege, Wild u. ä.] ist mangels verfügbarer Unterlagen nicht exakt abzuschätzen, dürfte jedoch ca. bei 500 bis 700 Tonnen/Jahr liegen.) Dabei werden folgende Abfälle berücksichtigt:

- Salzabfälle
- Maschinenleimleder
- Haare
- (Chrom-)Falzspäne
- Schleifstaub
- Lederbeschneidabfälle
- Chromhydroxidschlamm
- Klärschlamm

Salzabfälle: derzeit kein Anfall in fester Form, Abwasserfracht 6.900 t/a

Der Anteil an frisch vermarkteten Häuten (kein Zusatz von Konservierungsmittel) ist innerhalb der vergangenen zwei Jahre stetig angestiegen. Lediglich Betriebsurlaube oder kurzfristige Überangebote bedingen die vermehrte Anwendung der Salzkonservierung. Diese Entwicklung trägt zwar entscheidend zu einer Verminderung der Salzfrachten des Abwassers aus Gerbereien bei, hat jedoch nur in geringem Maße eine Reduktion des Anfalles an festem Häutesalz zur Folge, da das an den Häuten anhaftende Salz üblicherweise direkt in der Weiche ausgewaschen wird. Die vor einigen Jahren kurzzeitig geübte Praxis, das Häutesalz vor der Einarbeitung aus der Haut auszuschütteln, um die Salzkontaminierung des Abwassers zu vermindern, hat sich auf Grund der sich daraus ergebenden Entsorgungsprobleme (Verwertung bis vor kurzem aus monopolrechtlichen Gründen nicht möglich) als nicht gangbar erwiesen.

Ist-Stand: Der Anteil der frisch vermarkteten Rohhäute beträgt derzeit rund 60 %. Bei gesalzener Ware gelangt das eingesetzte Häutesalz im Zuge des Weichprozesses in den Abwasserstrom. Derzeit ist ein Salzverbrauch von ca. 30 t/d zu veranschlagen.

Maschinenleimleder: ca. 7.000 t/Jahr

Dieses Abprodukt fällt beim Entfleischen an, durch welches das Unterhautbindegewebe und anhaftende Fettanteile von der Hautsubstanz getrennt werden. Es ist für die Lederherstellung ungeeignet und besteht aus :

- ca. 10 % Fett (Talg)
- ca. 15 bis 20 % Eiweiß (Kollagen)
- ca. 75% Wasser

Da auf den Schlachthöfen weder die technische Möglichkeit noch die Motivation zur Entfernung dieses Materials von der Haut besteht, ist der Gerber genötigt, sich des Leimleders zu entledigen. Im Zustand der alkalischen Quellung erweist sich die maschinelle Trennung des Unterhautbindegewebes von der Haut sowohl in Hinblick auf die betriebliche Kontinuität als auch auf Grund der leichteren Manipulierbarkeit als günstig. Das dabei anfallende Maschinenleimleder ist zu diesem Zeitpunkt bereits mit Äscherchemikalien (Natriumsulfid, Kalk) kontaminiert, was bei einer Trennung in seine Komponenten zusätzliche Behandlungsschritte erfordert.

Ist-Stand: Zwei Industriebetriebe entfernen das Unterhautbindegewebe durch Grüntfleisch (siehe "WIENER MODELL"/Soll-Zustand, Kap. I.1.4). Das dabei anfallende native Leimfleisch wird einesteils von einer Tierkörperverwertung in Österreich, andernteils durch einen Abnehmer in den Niederlanden mit Erlös verwertet. Das in konventioneller Form anfallende Maschinenleimleder wird zu etwa 50 % durch Abnehmer im Ausland (D, NL) verwertet, der restliche Teil deponiert.

Ein Betrieb betreibt eine Anlage zur Auftrennung des Maschinenleimleders in Talg und Proteinmehl. Abgesehen von dem im Leimleder enthaltenen Wasser fallen bei diesem Verfahren keine Abfallstoffe an. Die Dimensionierung der Anlage gestattet die Verwertung des gesamten, österreichweit anfallenden Maschinenleimleders. Prinzipiell könnte nach diesem Verfahren ohne Nachteile auch natives Leimfleisch verarbeitet werden.

Haare: ca. 100 t/Jahr

Haare fallen derzeit nur in einigen wenigen ledererzeugenden Betrieben und in Pelzgerbereien an. Die bei haarerhaltender Äscherung anfallenden Haare können nur auf biologische oder biochemische Weise verwertet werden (Düngemittel, Kompost u.ä.), während die bei der Pelzzurichtung anfallenden Haare auf Grund ihrer nativen Struktur als Matratzenfüllmittel Verwendung finden.

Ist-Stand: Die in Pelzzurichtereien anfallenden Haare werden gegen geringen Erlös als Matratzenfüllmaterial in die BRD exportiert. Die nur in geringem Umfang aus dem Bereich der Lederherstellung stammenden Haare (2 Betriebe, 1 Betrieb führt diesbezügliche Versuche durch) werden einer landwirtschaftlichen Nutzung (Dünger, Kompost) zugeführt.

Chromfalzspäne: ca. 11.000 t/Jahr

Falzspäne entstehen bei der Dickenkorrektur des Leders nach der Gerbung. Im Falle chromgegerbter Leder fallen Chromfalzspäne an.

Ist-Stand: Durch sorgfältiges Sortieren der Blößen vor dem Spalten wird in den meisten Betrieben der Anfall an Chromfalzspänen bereits minimiert. Der überwiegende Teil der Chromfalzspäne wird deponiert; nur mehr ein geringer Teil wird im Bereich der Herstellung von Lefa (= Lederfaserwerkstoff) verwertet (BRD). Nochmaliges Spalten der Wet-blues (= chromgegerbtes, nicht zugerichtetes Leder) anstelle des Falzens liefert "Chromleder-Lappen", die erlösbringend verkauft werden können. Diese Variante wird derzeit in einem Betrieb praktiziert.

Schleifstaub: Anfall ca. 1.000 t/Jahr

Modische Aspekte sowie Narbenbeschädigungen erfordern das Schleifen des Leders. Der dabei entstehende Schleifstaub entspricht qualitativ dem Leder.

Ist-Stand: Mangels entsprechender Verwertungsmöglichkeit wird dieses Material zum größten Teil deponiert. In geringem Umfang besteht eine Möglichkeit zur Verwertung im Bereich der Lefa-Herstellung (BRD).

Lederbeschneideabfälle: ca. 300 t/Jahr

Diese, im Zuge der Entfernung nicht verarbeitbarer Lederränder anfallenden, üblicherweise kleinflächigen, streifenförmigen Lederabfälle erweisen sich als schwer verwertbar.

Ist-Stand: Mangels umfänglicher Verwertungsmöglichkeit im In- oder Ausland werden diese Reststoffe derzeit größtenteils deponiert.

Chromhydroxidschlamm aus der Chromfällung: ca. 2.000 t/Jahr

Die durch die Erlassung der Emissionsverordnung für Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien (BGBl. 184/1991) festgesetzten Grenzwerte für Chrom im Abwasser, erfordern die Behandlung von chrombelasteten Abwasserströmen. Die Ausfällung von Chrom-III-Verbindungen in Form des Chromhydroxids durch Zugabe von Alkalien (ANDRES, 1985; ANDRES, ELSINGER und MUNZ, 1984) (Magnesiumoxid, Kalk u. ä.) hat sich mittlerweile als praktikable und effiziente Methode in Hinblick auf die Einhaltung der Abwassergrenzwerte erwiesen. Durch die verfahrensbedingte Verwendung von Fällungshilfsmitteln (Eisensalze, Kalk) wird der Wiedereinsatz des gefällten Chromhydroxids allerdings wesentlich erschwert.

Ist-Stand: Nur ein geringer Teil der Betriebe, die eine Chromfällung durchführen, sind auch in der Lage, den Chromhydroxid-Schlamm zu recirculieren. Die Mehrzahl der Betriebe sind derzeit genötigt, den abgepreßten Chromhydroxidschlamm zu deponieren.

Schlamm aus der Abwasserreinigung (Filterkuchen): ca. 10.000 t/Jahr

Der Schlamm-Filterkuchen aus mechanischen und/oder vollbiologischen Abwasserreinigungsanlagen von ledererzeugenden Betrieben besteht zu etwa 60 % aus organischer Substanz und zu rund 40 % aus anorganischem Material. Der Anteil an Chrom-III-Verbindungen (üblicherweise > 500 mg/kg TS) verhindert grundsätzlich eine Verwertung dieses Schlammes im Bereich der Landwirtschaft.

Ist-Stand: Schlämme, respektive Schlamm-Filterkuchen aus der Behandlung von Abwässern aus Gerbereien und Lederfabriken, werden derzeit quantitativ deponiert.

I.1.2 DAS "WIENER MODELL" - DER STAND DER TECHNIK IN ÖSTERREICH

Das "WIENER MODELL" wurde mit Zielrichtung auf eine emissionsarme Lederherstellung von der Abteilung "Leder und Naturstofftechnologie" an der HBLVA für Chemische Industrie in Wien 17 entwickelt. Prämisse dieses Konzeptes für eine ökonomisch und ökologisch orientierte Lederherstellung war die

- quantitative Verwertung der Rohhaut sowie der
- wirkungsspezifische und sparsame Chemikalieneinsatz.

Das "WIENER MODELL" (siehe Abbildung 2, S. 22) stellt ein modulhaft aufgebautes, dynamisch dem "Stand der Technik" anzupassendes Konzept dar, dessen einzelne Prozeßschritte ohne Konsequenzen auf andere Teilprozesse im Betrieb adaptiert werden können. Es ist speziell der Problematik jener ledererzeugenden Betriebe angepaßt worden, die im Zuge des Gerbprozesses Chromgerbstoffe einsetzen oder von chromgegerbten Halbfertigprodukten (Wet-blue) ausgehen.

Nachfolgend werden für jeden Prozeßschritt das (die) für das "WIENER MODELL" signifikante(n) Merkmal(e) angeführt:

„WIENER MODELL“

(T = Stand der Technik, W = Stand der Wissenschaft)

Konservierung

Die Frischhauteinarbeitung (T) stellt eine wirtschaftliche und umweltverträgliche Alternative zur herkömmlichen Salzkonservierung dar. Die Salzfrachten im Gerbereiabwasser können dadurch erheblich vermindert werden.

Weiche

keine Veränderung gegenüber bisheriger Vorgangsweise

Äscher

Haare sollten in fester Form (W) gewonnen werden, was durch den Einsatz von Enzymen oder sulfidfreien Chemikalien (z. B. Depilor) möglich ist.

Daraus resultiert die

- Verwertbarkeit der Haare (z.B. als Strukturverbesserungsmittel für Kompostierung, Düngemittel, u.a.), eine deutliche
- Verminderung der sauerstoffzehrenden Abwasserfrachten, eine beträchtliche
- Reduktion des Schlammvolumens und eine
- Eliminierung des Sulfidgehaltes im Abwasser.

Im Falle der Beibehaltung sulfidhaltiger Äscherhilfsmittel ist in Hinblick auf die Freisetzung von Schwefelwasserstoff als Sekundärmaßnahme eine oxidative Sulfidentfernung durch Sulfidoxidation mit Luftsauerstoff oder vorzugsweise Zusatz von Wasserstoffperoxid vorzunehmen (T).

Entfleischen

- Grünentfleischen mit angeschlossener Aufarbeitung des nativen Leimfleisches (T)

Daraus ergibt sich

- geringere Abwasserbelastung wegen des geringeren Quellungsgrades des Leimfleisches.
- verminderter Chemikalieneinsatz.
- die Möglichkeit der direkten Vermarktung des nativen Leimfleisches

Bei herkömmlicher Entfleischung empfiehlt sich als Sekundärmaßnahme die

- Aufarbeitung des anfallenden Maschinenleimleders unter Gewinnung von Talg und Proteinmehl (Eiweißhydrolysat) (T/W).

Die Blöße ist der nach der Äscherung mit Äscherchemikalien (Natriumsulfid, Kalk) verunreinigt. Dadurch wird das Leimleder als Rohstoff für Tierkörperverwertungs-Anlagen problematisch. Nur im Falle der Grünentfleischung (Entfleischung vor der Äscherung) ist dies nicht der Fall.

Folgende Verwertungsmöglichkeiten für Leimleder bieten sich an:

1. Thermische Trennung in die Komponenten Fett und Eiweiß (W/T)
2. Anaerobe Vergärung zu Biogas (W)
3. Extraktion (W)
4. Verbrennung (W)
5. Direkte Verwertung von nativem Leimfleisch (T).

Im Rahmen der Weiterentwicklung des "WIENER MODELLS" wurden mehrere Verfahrensvarianten für die thermische Trennung ausgearbeitet und im halbtechnischen Maßstab erprobt. Dabei konnten folgende Ziele erreicht werden:

- Gewinnung von Fett und Eiweiß in einer marktgerechten Form
- kein Anfall umweltrelevanter Reststoffe
- Minimierung des Chemikalien- und Energieaufwandes
- einfache apparative Ausrüstung
- problemlose Applikation
- Minimierung des analytischen Aufwandes
- Maximale Entwässerung des Maschinenleimleders
- Vermeidung von Fettverlusten durch Verseifung
- Vermeidung von H₂S-Emissionen
- kein zusätzlicher Wasserbedarf
- hohe Produktqualität
- relativ geringer Investitionsaufwand
- relativ geringe Energie-, Chemikalien- und Betriebskosten.

Die entwickelten Verfahrensvarianten eignen sich für die Entsorgung von:

- nativem Leimfleisch (Grünentfleischen)
- ungegerbten Hautabfällen
- Maschinenleimleder, unabhängig von der Art des eingesetzten Hautaufschluß- und Enthaarungsverfahrens.

Eine zentrale Verwertung von Maschinenleimleder bzw. nativem Leimfleisch bei gleichzeitiger Vermarktung der Komponenten Talg und Proteinmehl ist für alle ledererzeugenden Betriebe Österreichs aus Gründen der ökonomischen und ökologischen Effizienz anzustreben.

Die Entscheidung zwischen Grüntfleischen und konventionellem Entfleischen, ist primär eine Frage der wirtschaftlichen Potenz und Dimension eines Betriebes.

Entkalkung: mit Kohlendioxid-Gas (CO₂) (T)

Dieses Verfahren ist derzeit aus wirtschaftlichen Gründen nur in Großbetrieben einzusetzen. Die am häufigsten verwendeten Ammonsalze führen zu einer erheblichen Ammonium-Stickstoff-Konzentration im Abwasser (Fischgift!).

Beize: Unveränderter Einsatz von Enzymen

Gerbung: Aufgrund der niedrigeren Kosten und der besonderen Ledereigenschaften (u.a. Kochfestigkeit), die durch die **Chromgerbung** erzielt werden können, ist diese Methode bei abnehmendem Umfang dennoch die meistverbreitete. Dabei sind die im Sinne des Umweltschutzes zu setzenden Maßnahmen

- Anwendung hochauszehrender Gerbverfahren (T)
- Chromrecycling (Sekundärmaßnahme) (ANDRES, 1985; ANDRES; ELSINGER und MUNZ 1984) (T).
- Derzeit liegen bereits in wachsendem Umfang Erfahrungen mit Alternativen für Chrom-III-Salze im großtechnische Maßstab vor (T).
- Vegetabile und synthetische Gerbstoffe könnten mittel- bis langfristig im Sinne einer Vermeidungstechnologie zum Einsatz kommen (W).

Falzen

- Gezieltes Einarbeiten von Rohhäuten entsprechender Gewichtsklassen bzw. Sortieren der Blößen vor dem Spalten (T)
- Exakte Einstellung der Spaltstärke in Hinblick auf die Dicke der Leder (T)
- Dickenkorrektur durch Spalten statt Falzen ergibt Lederlappen, die verkäuflich sind. (W)

Das Sortieren der Blößen vor dem Spalten führt zu einer Reduktion der anfallenden Lederspänemenge.

Sekundärmaßnahmen

- Verwertung der Lederspäne, vorzugsweise aus der vegetabilen Gerbung, für die Lefa-Herstellung (begrenzte Kapazität) (T)

Die Herstellung von Lefa (Lederfaserwerkstoffen) unter Verwendung chromierter Falzspäne kommt als unmittelbare Möglichkeit zur Verwertung in Betracht. Die ökologisch relevanten Merkmale dieser Verwertungstechnik sind jedoch im Detail nicht veröffentlicht. Die Verwendung von Wet-white-Falzspänen (aus der chromfreien Gerbung) oder entgerbtem Kollagen könnte die Lefa-Herstellung allerdings äußerst attraktiv machen.

Auflösen der Falzspäne (enzymatische Rückgewinnung von Chrom-III, W)

Die Herstellung von Hilfsmitteln für die Lederherstellung wie Füllstoffe oder Appreturen aus Chromfalzspänen können als Recycling im weitesten Sinne interpretiert werden. Durch Lösen von Chromfalzspänen in einem basischen Lösungsmittelgemisch entsteht ein für die Oberflächenbeschichtung von Leder geeignetes Produkt, das auch in weiterer Folge durch Cyanoethylierung als reaktiver Nachgerbstoff bei der Lederherstellung eingesetzt werden kann.

Thermische Verwertung (Verbrennung, Pyrolyse) unter Beachtung der Oxidierbarkeit der Chrom-III-Verbindungen (W)

Die Verbrennung bzw. Pyrolyse in speziell geeigneten Anlagen von chromhaltigen Reststoffen der Lederherstellung (Chromfalzspäne einschließlich Lederbeschneideabfälle) kann unter Umständen eine aus ökologischer und ökonomischer Sicht günstige Entsorgungsvariante für diese Produkte darstellen.

unterer Heizwert der Chromfalzspäne (Feuchtigkeitsgehalt 40 - 65 %) : 3.000 - 4.100 kcal/kg
unterer Heizwert des Leders (Feuchtigkeitsgehalt ca. 14,5 %) : 5.400 kcal/kg

Andere Verwertungsmöglichkeiten

Im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsprojektes (ANDRES; ESLINGER und MUNZ, 1987) wurden dem Projektziel entsprechende Entsorgungs- und Verwertungsmöglichkeiten für Chromfalzspäne getestet und vor allem in Hinblick auf ihre Umweltverträglichkeit bewertet. Es zeigte sich, daß die Verwertung chromhaltigen Proteins eine Entchromung voraussetzt. Die in diese Richtung durchgeführten Versuche hatten eine vollkommene Entchromung zum Ziel. Die Ergebnisse ließen erkennen, daß eine Entgerbung bis zu 90 % mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden konnten. Für höheren Entchromungserfolg stieg der Aufwand für zusätzliche operative Schritte und Chemikalien exponentiell. Eine Umsetzung in die Praxis ist daher zweifelhaft.

Überdies zeigten bisherige Erfahrungen, daß auch weitestgehend chromfreies Kollagen aus der Lederherstellung wegen seiner Herkunft aus emotionalen Gründen auf dem Markt keine Akzeptanz findet. Die Chancen für seine Verwertung als Tierfutterzusatz oder auch für den Einsatz in der Kosmetikherstellung sind selbst für hochgereinigte Produkte gering.

Da die potentiellen Erlöse den Aufwand für die Entchromung der Falzspäne in keiner Weise decken können, erhebt sich um so mehr die Forderung nach einer praktikablen Vermeidungstechnologie. Die Gerbung mit Aluminiumsalzen, die falzfähiges Leder ("Wet-white") ergibt, erscheint aus Qualitätsgründen bislang nicht gangbar. Die Annahme, Chromfalzspäne könnten wegen der hohen Affinität von Eiweiß zu Aldehyden auch als Filtermaterial für gasförmiges Formaldehyd eingesetzt werden, hat sich aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Komponenten nur in sehr unbefriedigender Weise bestätigt.

Naßzurichtung (Färbung, Fettung)

- Einsatz biologisch abbaubare Hilfsmittel (W/T)

Trockenzurichtung (Finish)

- Applikation von Zurichtsystemen auf wäßriger Basis (T)

- Einsatz von Druckmaschinen (T)

Sekundärmaßnahmen

- Einsatz von Abluftwäschern (T)
- Einsatz von Biofiltern (W)
- adsorptive Abluftreinigung (W)
- (Thermische/katalytische Verbrennung) (T/W)

Adsorptive Abluftreinigungsverfahren, Nachverbrennung sowie Biofilter sind in Anbetracht der unterschiedlichen Zusammensetzung der Lösemittelgemische nur bedingt zielführend.

Abwasserreinigung

- Vermeidungstechnologien
- Wassersparende Maßnahmen (T)
- Teilstrombehandlung (T)
- Vollbiologische Abwasserreinigung (T)

Schlamm aus Kläranlage

Das Bemühen um eine optimale Abwasserreinigung führt zwangsläufig zu einer Anreicherung der eliminierten Schadstoffe im Schlamm. Daraus ergeben sich folgende Notwendigkeiten :

- Anwendung von Vermeidungstechnologien (Qualitative und quantitative Verminderung - siehe Abfallwirtschaftskonzept)
- Maßnahmen zur Entwässerung (Filterpresse), Ausfäulung, Deponie (T)
- Kompostierung (eventuell gemeinsam mit Haaren als Strukturverbesserer) (W)
- Thermische Verwertung (Verbrennung/Pyrolyse) unter gleichzeitiger Nutzung der allenfalls gewinnbaren Energie (W)

Der Lösung des Schlammproblems kommt im Sinne einer effizienten Schlammverwertung vordringliche und zentrale Bedeutung zu. Auch in Hinblick auf eine mögliche landwirtschaftliche Verwertung des Schlammes ist der Entwicklung von Vermeidungstechnologien für die Chromgerbung Priorität einzuräumen. Dies kann letztlich zu einem Wettbewerbsvorteil gegenüber Gerbereiprodukten aus anderen Ländern führen ("Bio-Leder"!).

I.1.3 DARSTELLUNG DER INTERNATIONALEN SITUATION DER GERBEREIE IM EU - RAUM UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER BRD

I.1.3.1. Entwicklungstendenzen in der deutschen Lederindustrie

Anlässlich der Sitzung des Deutschen Lederforschungsrates am 17. und 18. März 1992 in Neuß-Erfthtal wurde über folgende aktuellen Forschungsthemen und -vorhaben am Gerbereisektor, die im Rahmen der EU durchgeführt werden oder bereits abgeschlossen wurden, berichtet:

- Enthaarung mit Enzymen unter Einsatz des Penetrators¹ (Gemeinschaftsprojekt der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen und der TU Chemnitz, Projekt wurde bereits abgeschlossen)
- Einsatz des Penetrators für die Naßzurichtung (Westdeutsche Gerberschule - Fa. Krause)
- Schnelle Färbung und Zurichtung von Crustledern (PFI/Pirmasens)
- Datenbank "Saubere Technologien" (EU-SPRINT-Projekt, Westdeutsche Gerberschule)
- Qualitätssicherung in der Lederindustrie (EU-Projekt)
- Umweltverträgliche Abfallentsorgung für die lederherstellende und -verarbeitende Industrie² (Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie, Freiberg).

Im Rahmen dieser Sitzung des Deutschen Lederforschungsrates wurde auch das Thema "Verwertungsmöglichkeiten für Haare" in Hinblick auf eine Attraktivitätssteigerung haarerhaltender Äscherverfahren aktualisiert und als mögliches Forschungsvorhaben ventiliert. Arbeiten zum "Verbrennungsverhalten von Leder und Lederartikeln" alleine und in Verbindung mit Hausmüll sind am Institut für anorganische und allgemeine Chemie der TU Clausthal angefallen. Die Ergebnisse wurden bis zum Zeitpunkt der Berichtslegung noch nicht bekanntgegeben.

In der BRD bestehen - ohne Berücksichtigung der Neuen Bundesländer - derzeit etwa 50 größere ledererzeugende Betriebe, die über das gesamte Bundesgebiet verteilt und meist in den Randzonen städtischer Ballungsgebiete situiert sind. In den Neuen Bundesländern befanden sich etwa 30 Gerbereien und Lederfabriken, von denen allerdings der Großteil in Betracht veralteter und nicht mehr sanierbarer Einrichtungen bereits stillgelegt wurden. Die meisten größeren Betriebe waren für die Produktion von Schweinsleder eingerichtet.

Die Situation der ledererzeugenden Betriebe in der BRD ist jener in Österreich vergleichbar. Die meisten Betriebe in der BRD stellen chromgegerbte Leder her. Daher bestimmt auch hier das Bemühen um die Eliminierung dieses Metalles aus den Abwässern die technologischen Entwicklungen.

¹ Beim Penetrator handelt es sich um eine Anlage, bei der Chemikalien in gelöster Form unter Anwendung von Druck in die Häute/Leder/Felle eingebracht werden. Dies dient dem Ziel einer abwasserlosen Arbeitsweise. Die Anlage wurde von der Firma Krause/Hamburg in Zusammenarbeit mit der Westdeutschen Gerberschule für die Behandlung von Kleintierfellen entwickelt. Diese Technologie entspricht noch nicht dem Stand der Technik.

² Das Grundkonzept des derzeit laufenden Projektes besteht in der Verflüssigung und Zusammenführung aller Abfallformen der Lederherstellung und ihrem anaeroben mikrobiellen Abbau.

Aufgrund der in der BRD geltenden einschneidenden gesetzlichen Rahmenbestimmungen und Verwaltungsvorschriften wie der Abwasseremissionsverordnung und der Bundesimmissionsschutzverordnung besteht Handlungsbedarf seitens der ledererzeugenden Betriebe. Verglichen mit österreichischen Betrieben ist die Motivation innerhalb der deutschen Lederindustrie geringer, sodaß vor allem in den vergangenen Jahren immer wieder durchaus existenzfähige Gerbereien mangels Bereitschaft, abwasserseitige Maßnahmen zu setzen, stillgelegt wurden. Hohe Ablösen für weitläufige Betriebsgrundstücke in städtischen Ballungsgebieten förderten zum Teil diesen Entschluß. In der BRD ist der überwiegende Teil der ledererzeugenden Betriebe den "Indirekteinleitern" zuzuordnen.

Die in der BRD Anfang der 80er Jahre eingeführte Abgabe für Starkverschmutzer (die Emitenten zahlen eine von Art und Menge der Abwasserfrachten abhängige Gebühr) hat einige Betriebe zur Schließung der Produktion bewogen bzw. aus wirtschaftlichen Gründen dazu gezwungen. Generell entspricht der Stand der Technik dieser Branche bezüglich Produktionsverfahren sowie umwelttechnischer Einrichtungen und Abwasser- und Abfallbehandlungsverfahren etwa jenem in Österreich. Ein konkretes Beispiel für die Anwendung moderner Gerbereitechnik in Deutschland sei hier angeführt:

MÖLLER-WERKE Ges.m.b.H., D-4800 Bielefeld-Brackwede

Die Lederfabrik gerbt mit Chrom-III-Salzen und arbeitet auf Basis von Lohnaufträgen von der Rohhaut bis zum fertigen Leder. Der Betrieb ist Indirekteinleiter und speist seine Abwässer in die kommunale Kläranlage der Stadtgemeinde Bielefeld. In den MÖLLER-WERKEN gelangen etwa 30.000 t Rohhaut pro Jahr zur Einarbeitung, eine Menge welche etwa jener des größten österreichischen Betriebes (siehe Kap.I.2.2 u. II.2.) entspricht. Die dabei theoretisch, ohne Vermeidungs- und/oder Verwertungsmaßnahmen anfallenden Abfallmengen von Konservierungssalz, Maschinenleimleder, Falzspänen und Verpackungsabfall würden 18.000 t/Jahr betragen. Tatsächlich fallen in diesem Betrieb nur 9 % dieser Menge an, 91 % werden derzeit bereits vermieden oder verwertet (BESSERER, pers. Mitteilung).

Durch Vermeidung von Einweggebinden und durch Verwendung recyclierbarer Packmittel setzte dieser Betrieb auch in Randbereichen einen weiteren Schritt zur Verringerung der Umweltbelastung.

Konservierungssalz

Der Vermeidung des Konservierungssalzes kommt hohe Bedeutung zu. Durch Einarbeitung von frischer, gekühlter Rohware (Frischhautvermarktung) konnten in diesem Betrieb ca. 60 % des Salzanfalles vermieden werden.

Maschinenleimleder

Durch die rückläufige Entwicklung der Nachfrage nach Maschinenleimleder für die Leimherstellung sahen sich die MÖLLER-WERKE bereits 1984 gezwungen, eine innerbetriebliche Verwertung anzustreben. Das Maschinenleimleder wird enzymatisch aufgeschlossen und der dabei anfallende Talg verkauft oder für die Energiegewinnung in der Gerberei genutzt. Mit dem Talg können 50 bis 70 % des Wärmebedarfes einer Lederfabrik abgedeckt werden. Der Proteinanteil des Maschinenleimleders fällt bei diesem Verfahren in hydrolysierten Form an und wird, gegebenenfalls nach vorangegangener Konditionierung, vermarktet (BESSERER, pers. Mitteilung).

Chromfalzspäne

Derzeit werden die Chromfalzspäne deponiert. Die Verarbeitung der Falzspäne zu Lederfaserwerkstoffen (Lefa), wie z. B. bei der Fa. Salamander, ist in Anbetracht des begrenzten Lefabedarfes nur bedingt möglich und stellt somit keine gesicherte Lösung dar. Ein Verfahren zur Entgerbung und die nachfolgende Verwertung dieses Materials ist Gegenstand von betriebsinternen Untersuchungen.

Äscherverfahren

Bei dem derzeit praktizierten Äscherverfahren werden die Haare zerstört und gelangen als Hydrolysat in das Abwasser.

Chromschlamm aus der Abwasserbehandlung

Die MÖLLER-WERKE verwenden hochauszehrende Chromgerbstoffe. Durch den Einsatz dieser stark maskierten Chrom-III-Verbindungen wird zwar der in der Gerbrestflotte verbleibende Chrom-III-Anteil zugunsten des im Leder gebundenen Anteiles vermindert, andererseits erweist sich aber das Ausfällen des dreiwertigen Rest-Chroms aus den Gerbflotten als technisch äußerst schwierig.

I.1.3.2 Lederherstellung in anderen europäischen Ländern

Während Großbritannien, die skandinavischen Länder, Frankreich, Belgien, Holland sowie die Benelux-Staaten keine nennenswerte Gerbereiwirtschaft besitzen, galt Italien trotz geringer eigener Rohhautversorgungsmöglichkeit lange Zeit als bedeutender und innovativer Lederproduzent. Umweltprobleme und -skandale haben in den vergangenen Jahren zu rigorosen Schließungsmaßnahmen durch die Behörde geführt.

Wirtschaftliche Probleme sowie Engagements in ehemaligen Ostblockländern brachten potente Lederfabriken in wirtschaftliche Schwierigkeiten. Trotz der in Italien ansässigen Gerbereimaschinenindustrie und trotz innovativer Entwicklungen am Verfahrenssektor konnte der internationale Stand der Technik mangels konsequenter Umsetzung in Italien nicht erreicht werden.

Portugal und Spanien verfügen gleichfalls über eine nicht näher bekannte Zahl von ledererzeugenden Betrieben. Traditionsbedingt unterliegen umweltrelevante Faktoren in diesen Ländern einer sehr unterschiedlichen Wahrnehmung durch Behörden und Betreiber. Dies stellt in Verbindung mit niedrigen Lohnkosten mitunter einen enormen Wettbewerbsvorteil gegenüber Mitbewerbern aus dem übrigen europäischen Raum dar.

I.1.4 BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK (INTERNATIONAL)

Dem "Stand der Technik" wird folgende Definition zugrunde gelegt (Österreichische Gewerbeordnung, BGBl. 194/1994, § 71a):

"Der Stand der Technik im Sinne dieses Bundesgesetzes ist der auf den einschlägigen Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen, deren Funktionstüchtigkeit erprobt und erwiesen ist."

In nachfolgender Tabelle ist der Stand der Technik für einzelne Prozeß- und Abfallbehandlungsschritte der Lederherstellung sowie die Länder, in denen er angewandt wird, angeführt. Trifft dies nur in geringerem Umfang zu, so wird dieses Land in Klammer angegeben.

Tabelle 1: Stand der Gerberei-Technik in Europa und Österreich

Prozeßschritt	Stand der Technik	Land ()=geringfügig
Konservierung	Frischhautvermarktung ⁴	D, A
Weiche	2-stufig (Tenside, Alkali)	international
Äscherung	Haarerhaltende Verfahren ⁵	(A), I
	Sulfidfreie Verfahren	(A), I
	Sufidarme Verfahren	A
	Sufidoxidation ⁶	A, D
Entfleischen	Grünentfleischen	A
Spalten	Bandmesserspaltmaschine	international
Entkalkung	CO ₂ -Verfahren ⁷	A, D
Beize	Proteolytische Enzyme	international
Maschinenleimleder- aufarbeitung	Enzymatische Trennung	D
	Chemische Trennung	A
Gerbung	Chromausfällung	international
	Chromrecycling	A, D, I
Falzen	Trockenspaltan statt Falzen	(A)
	Lederfaserwerkstoffe	D
	Deponie	international
Abluft aus Zurichtung	Wasserverdünnbare Systeme und Walzenauftrag als Ersatz von organ. Lösungsmitteln und Sprühauftragung	A, EU A, EU
Abwasserbehandlung	Teilstrombehandlung (Neutralisation, Chromfällung, Sulfidoxidation)	A, D
	Vollbiologische Reinigung	A, D
	Sandfilter (rückspülbar)	A
Klärschlamm Entsorgung	Deponie	international
	Düngemittel ⁸	D

⁴ In Anbetracht des geringen Konservierungsschutzes durch Kühlung kann auf konventionelle Konservierungsverfahren (Salzen) nicht gänzlich verzichtet werden!

⁵ Die Effizienz und Attraktivität dieser Verfahrensvariante wird durch die Verwertbarkeit der Haare bestimmt!

⁶ Oxidation mit Wasserstoffperoxid (Wirkungsgrad 100 %) - Sulfidoxidation durch katalytische Oxidation mit Luftsauerstoff und Mangansulfat als Katalysator (Wirkungsgrad ca. 95 %)

⁷ Nur für Großbetriebe geeignet! ⁸ Der Chromgehalt ist die limitierende Größe für die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes (siehe Pkt. I.1.6, Seite 19)

⁸ Der Chromgehalt begrenzt die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes (siehe Pkt. I.1.6, Seite 19)

I.1.5 GRENZWERTE DER EMISSIONSVERORDNUNG (EmVG)

Für die Festlegung von neuen Grenzwerten war im Zuge der Formulierung der Emissionsverordnung (EmVG) für Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien von 1991 eine genaue Bestandaufnahme des Standes der Technik durch die österreichische Gerbereiindustrie erforderlich. Das Ergebnis diente als Basis für die EmV für Abwasser aus Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien (BGBl. 184/1991), die auszugsweise nachstehend wiedergegeben wird. Soweit diese keine von der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (BGBl.179/1991) abweichende Regelungen enthält, gilt die Allgemeine Abwasseremissionsverordnung.

In nachstehender Tabelle sind die Grenzwerte einiger ausgewählter Parameter der EmVG jenen der AEmV gegenübergestellt.

Konzentrationen und Frachten von Abwasserinhaltsstoffen sind an mengenproportionalen, nicht abgesetzten homogenisierten Tagesmischproben zu bestimmen.

Tabelle 3: Gegenüberstellung von Grenzwerten in EmVG und AEmV

	Grenzwert/EmVG		Grenzwert/Allgemeine-EmV	
	Direkt-einleiter	Indirekt-einleiter	Direkt-einleiter	Indirekt-einleiter
ALLGEMEINE PARAMETER				
Temperatur	30°C	30°C	30°C	35°C
Fischgiftigkeit	GF <4	--	GF <2	--
Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	--	30 mg/l	--
Absetzbare Stoffe	0,3 ml/l	10 ml/l	0,3 ml/l	10 ml/l
pH-Wert	6,5-8,5	6,5-9,5	6,5-8,5	6,5-9,5
ANORGANISCHE PARAMETER				
Aluminium	--	--	2 mg/l	--
Arsen	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Chrom-gesamt	1,0 mg/l ¹⁰	4 mg/l ¹¹	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Chrom-VI	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Eisen	2 mg/l	--	2,0 mg/l	--
Ammonium, ber. als N	15/30 mg/l ¹¹	begrenzt d. NH ₃ , pH u. T	10 mg/l	--
Ammoniak, ber. als N	0,5 mg/l	20 mg/l	--	--
Phosphat-Phosphor, ber. als P	1 mg/l	--	2 mg/l	--
Sulfat	--	200 mg/l ¹²	bei Bed. festl.	200 mg/l
Sulfid	0,5 mg/l	2 mg/l	0,1 mg/l	1,0 mg/l
ORGANISCHE PARAMETER				
Chem.Sauerstoffbedarf - CSB	200 mg/l ¹³	--	75 mg/l	--
Biochem.Sauerstoffbedarf - BSB ₅	25 mg/l	--	20 mg/l	--
Adsorbierb.org.Halogenverb. - AOX	0,5 mg/l	--	0,5 mg/l	--
Schwerflüchtige lipophile Stoffe	20 mg/l	100 mg/l	--	--
Summe Kohlenwasserstoffe	--	--	10 mg/l	20 mg/l

¹⁰ Ist die landwirtschaftliche Verwertung des kommunalen Klärschlammes durch Chrom-III aus Gerbereiabwässern gefährdet, muß eine Herabsetzung des Grenzwertes vorgenommen werden.

¹¹ Während des Zeitraumes 1.5. bis 31.10. bzw. 1.11. bis 30.4.

¹² Im Einzelfall nach Baustoffen und Verdünnung im Kanal höhere Werte möglich

¹³ Für Zulaufwerte in die biologische Stufe über 200 mg/l CSB (Monatsmittelwert) muß der Abbau in der biologischen Anlage mindestens 90 % betragen.

I.1.6 SCHLAMM

Klärschlamm aus der Abwasserbehandlung

Die Bemühungen, die Abwassergrenzwerte zu erreichen und z.T. auch zu unterschreiten, haben konsequenterweise zu einer Verlagerung der Umweltproblematik auf die Schlammebene geführt.

Die in Österreich geltenden Landesverordnungen und -richtlinien (Niederösterreich, Oberösterreich, Steiermark, Salzburg, Tirol, Vorarlberg, Burgenland) beschränken den Chrom-III-Gehalt von für die landwirtschaftliche Nutzung geeigneten Klärschlamm auf 500 mg Chrom/kg Trockensubstanz (BRD:1200 mg Chrom/kg TS, EU: 2.400 mg Chrom/kg TS).¹⁴

Der mitunter notwendige, vom jeweiligen Einzelfall abhängige Einsatz von Fällungshilfsmitteln erschwert das Rezirkulieren des gefällten Chromhydroxids erheblich, sodaß in den meisten Gerbereien, die mit Chrom-III-Salzen gerben, neben Klärschlamm aus der Abwasserbehandlung auch Chromhydroxidschlamm in Filterkuchenform (ca. 33 - 40 % TS) anfällt. Beide Filterkuchenarten werden derzeit auf Deponien verbracht.

Der Klärschlammanfall kann mit ca. 250 kg Schlammfilterkuchen mit einem Trockensubstanzanteil von 40 - 45 % je Tonne eingearbeiteter Rohhaut angenommen werden. Durch haarerhaltende Arbeitsweise könnten bis zu 70 % des derzeit anfallenden Klärschlammes vermieden werden (OLIP). Dieser Wert resultiert nicht nur aus dem nicht mehr ins Abwasser gelangenden Haarmaterial, sondern vor allem aus der dann möglichen Einsparung an Flockungs- und Filterhilfsmitteln. Allerdings erschwert die Qualität der bei den bisher bekannten Verfahren anfallenden Haare deren Nutzung erheblich.

Schlamm aus der Chromfällung (Chromhydroxidschlamm)

Die Menge an Filterkuchen (Trockensubstanzgehalt ca. 33 %) aus der Chromfällung (Chromhydroxidschlamm) kann mit etwa 50 bis 100 kg/t eingearbeiteter Rohhaut angenommen werden.

Für die Verwertung der Zwischen- bzw. Abprodukte

- Leimfleisch (nativ und/oder geäschert)
- Lederspäne (Chromfalzspäne)
- Schlämme aus der Abwasserreinigung (chromfrei und/oder chrom-III-hältig)

sieht der vorläufige Entwurf eines von der Branche erarbeiteten Abfallwirtschaftskonzeptes zwei Varianten vor: die thermische Verwertung und das Recycling.

¹⁴ In den USA ist geplant, den Grenzwert für Chrom-III mangels Mobilität des 3-wertigen Chroms gänzlich zu eliminieren (PICHLMANN, 1991)!

a) Thermische Verwertung von Schlamm und Lederabfällen

(mittelfristig realisierbar, siehe Abbildung 2, S. 21)

Die bei der Methode gewinnbare Wärme wird für die Auftrennung des Leimfleisches in seine Komponenten Fett und Proteinmehl eingesetzt.

Schlamm

Entwässerung

Der im Zuge der Abwasserreinigung anfallende Schlamm (Trockensubstanz ca. 2 - 3 %) wird in zwei Stufen mechanisch entwässert:

1. Stufe: Entwässerung mittels Filterpresse; der Trockensubstanzgehalt des dabei anfallenden Filterkuchens beträgt etwa 35 - 42 %.
2. Stufe: Entwässerung des mit Lederspänen vermischten Filterkuchens aus der 1. Stufe mittels Doppelschneckenpresse (Extruder). Die daraus entstehenden "Ziegel" besitzen einen Trockensubstanzgehalt von ca. 60 - 65 %.

Thermische Verwertung

Die Möglichkeiten zur Nutzung des Energiegehaltes sind:

- zweistufige Pyrolyse (Verhinderung der Oxidation von Chrom-III zu Chrom-VI)
- Verbrennung im Drehrohrofen
- Wirbelschichtverbrennung

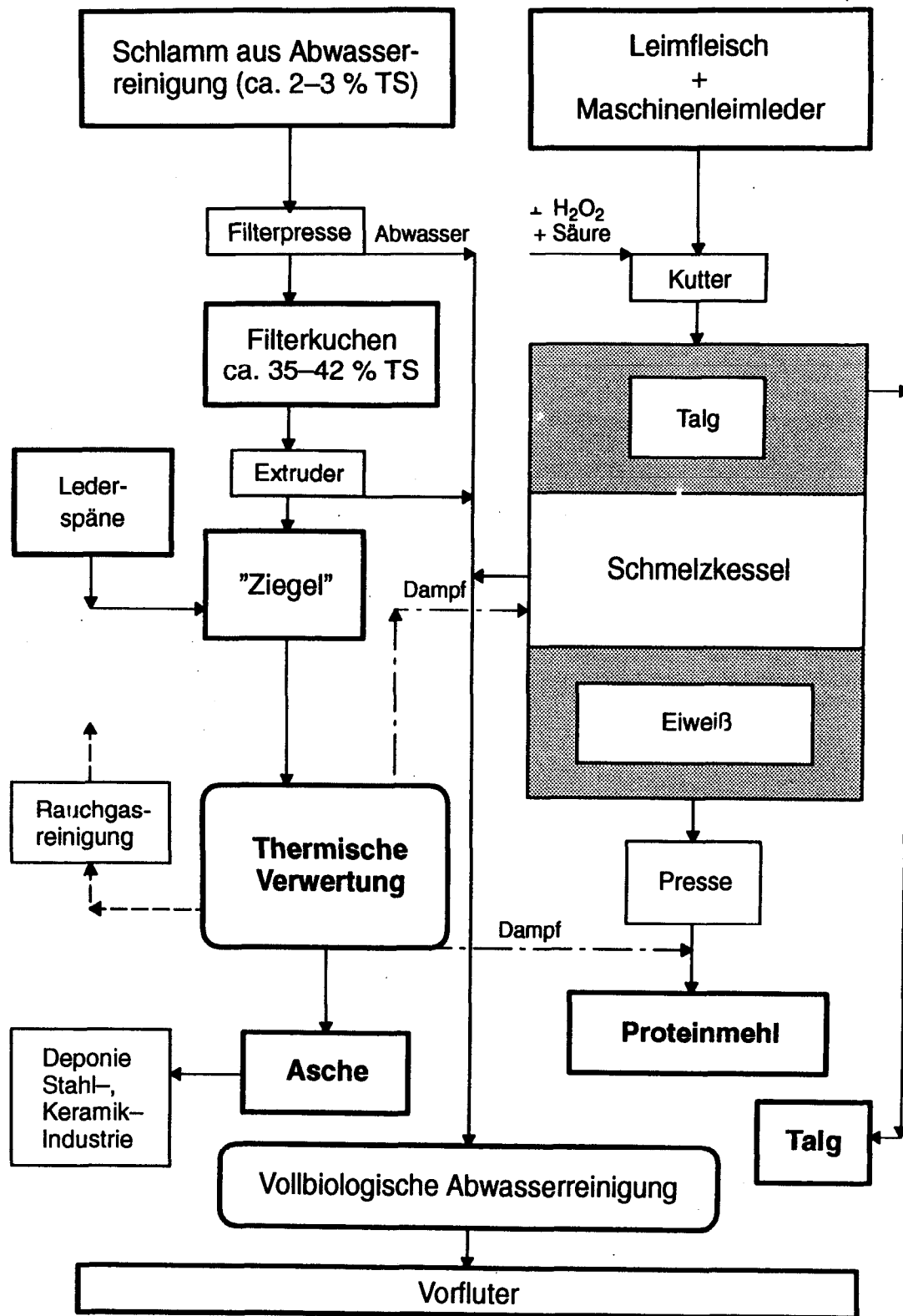
Die exakte Definierbarkeit des Verbrennungsgutes ("Monoaltstoff") begünstigt die Optimierung des thermischen Verfahrens. Der Chrom-III-haltige Verbrennungsrückstand kann in Anbetracht seiner inerten Form sowie des drastisch verminderten Volumens deponiert werden. Die anfallende Verbrennungsenergie wird zweckmäßigerweise bei der Auftrennung des Leimfleisches, zur Trocknung des dabei anfallenden Proteinmehl, sowie allenfalls zur Vortrocknung des Verbrennungsgutes (Filterkuchen) eingesetzt:

Leimfleischverwertung

Natives oder geäschertes Leimfleisch mit einem Sulfigehalt bis ca. 0,5 % wird nach Vorbehandlung mit Wasserstoffperoxid und Säure bei Temperaturen < 60 °C in die Komponenten Fett (Talg) und Eiweiß getrennt. Das mit hoher Reinheit anfallende Fett schwimmt auf und wird nach dem Erstarren von der Oberfläche abgezogen. Talg findet als natürlicher Rohstoff in zahlreichen Bereichen Verwendung.

Das Eiweiß setzt sich am Boden ab und wird durch Filtration oder Dekantieren von der wässrigen Phase getrennt. Das getrocknete Proteinmehl stellt ein hochwertiges Futtermittel dar und kann - allenfalls nach vorangegangener Abmischung mit kohlehydrathaltigen Reststoffen aus dem Bereich der Landwirtschaft - rezirkuliert werden (Futter => Haut => Futter). Das im Zuge der Fett/Eiweiß-Separierung anfallende, mit Eiweißstoffen belastete Abwasser wird vollbiologisch gereinigt.

Abb. 2 : Variante A-Thermische Verwertung von Schlamm- und Lederabfällen



b) Recycling

(langfristig realisierbar, siehe Abbildung 3, S. 23)

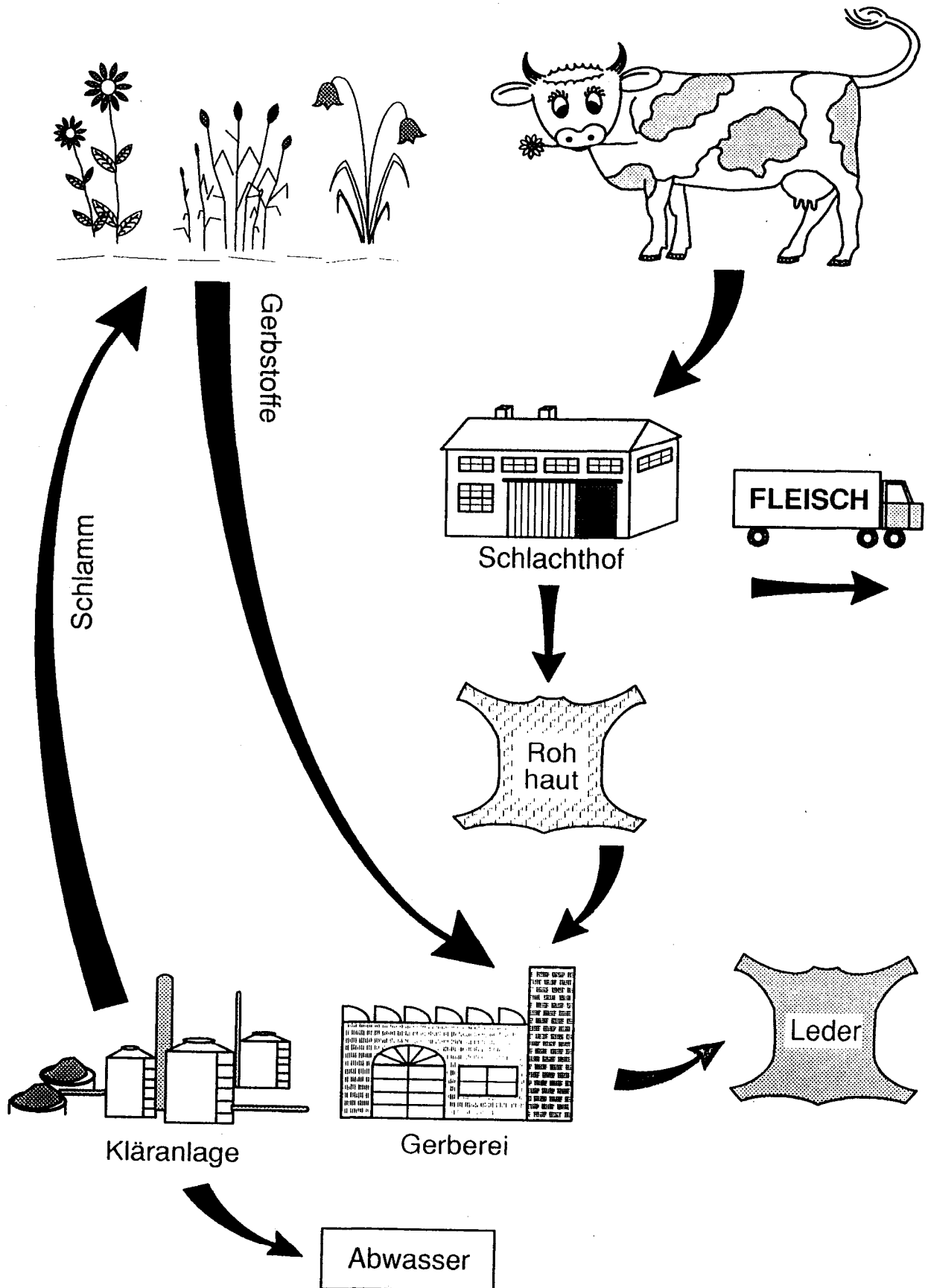
Recycling („Rekultivierung“) von chromfreien Schlämmen und Lederspänen als Düngemittel in der Landwirtschaft.

Die Realisierung dieser Variante bedingt bereits die Substitution von Chrom-III-Salzen durch pflanzliche und/oder synthetische Gerbstoffe (siehe "WIENER MODELL"). Dadurch wird eine Voraussetzung für die landwirtschaftliche Nutzung des Klärschlammes geschaffen. Im vermehrten Einsatz vegetabiler Gerbstoffe liegt auch für die Landwirtschaft eine neue Chance:

Der zusätzliche Anbau von Gerbstoff liefernden Pflanzen und die Gewinnung pflanzlicher Gerbstoffe z.B. auch aus Laub, Stroh, Traubentrester, u.ä. wäre in einer Phase der Abkehr von der traditionellen Überproduktion an herkömmlichen Produkten eine weitere Art der Wertschöpfung.

Eine den genannten qualitativen Erfordernissen entsprechende Verwertungsanlage sollte aus wirtschaftlichen Gründen in kontinuierlicher Arbeitsweise betrieben werden. Daraus ergibt sich, daß die in allen ledererzeugenden Betrieben Österreichs mit vergleichbarer Beschaffenheit, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß anfallenden Altstoffe (ca. 80 t Schlamm/d, ca. 40 - 50 t Leimfleisch bzw. Maschinenleimleder/d, ca. 7 - 11 t Lederspäne/d) zweckmäßigerweise in einer entsprechend dimensionierten Anlage aufzubereiten bzw. zu verwerten wären.

Abb.3 : Variante B: Recycling



I.2 SPEZIELLER TEIL

BESCHREIBUNG REPRÄSENTATIVER EINZELBETRIEBE

Die angeführten Betriebe repräsentieren gemeinsam mehr als 90 % der österreichischen Ledererzeugungskapazität. Zusätzlich zu den beiden Produktionsstätten, deren Abwasserqualität vom Umweltbundesamt chemisch-analytisch untersucht wurde, werden hier zwei weitere Betriebe beschrieben, die jedoch indirekt einleiten und deren Produktionskapazitäten überdies wesentlich geringer als die der anderen Unternehmen sind. Für diese Entscheidung waren folgende Gründe maßgebend:

- Einsatz von rückspülbaren Sandfilter als letzte Klärstufe (siehe I.2.3) bzw.
- vollkommene Umstellung auf chromfreie Gerbung (siehe I.2.4)

I.2.1 LEDERFABRIK SCHMIDT & CO GES.M.B.H., WOLLSDORF / STMK.

- Der Betrieb ist Direkteinleiter und liegt am Oberlauf der Raab, welche als Vorfluter benutzt wird. 1978 wurde der nicht mehr ausbaufähige Betriebsstandort Weiz aufgelassen und ein neuer, dem Stand der Technik Rechnung tragender Betrieb in Wollsdorf errichtet.
- In zwei Produktionshallen mit einer verbauten Gesamtfläche von ca. 20.000 m² verarbeitet die Lederfabrik Schmidt derzeit 1.300 Stück überwiegend frische Rindhäute, das sind rund 58 Tonnen (70 bis 80 % Kuh- bzw. Kalbinnen, 20 bis 30 % Bullenhäute) pro Tag, zu Ledern höchster Qualität. Lederproduktion: ca. 10.000 m²/d.
- Mit rund 300 Mitarbeitern erwirtschaftet die Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf einen Umsatz von öS 600 Mio. (1991); der Exportanteil des Betriebes beträgt mehr als 95 %.
- Die Produktpalette der Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf umfaßt Anilinleder (= mit meist wasserlöslichen Farben durchfärbtes, ungedecktes Leder), Semi-Anilinleder und pigmentierte Leder. Sie werden bei der Polstermöbelherstellung, in der Auto- und Flugzeugindustrie eingesetzt.
- Die produktionsbedingt anfallenden Fleischspalten werden im eigenen Betrieb gegerbt, zugerichtet und an Schuhhersteller, Gürtelhersteller und Taschenerzeuger verkauft.

Tabelle 4: Kurzbeschreibung der Prozeßschritte bei Schmidt & Co KG/ Wollsdorf

PROZESSCHRITT	DURCHFÜHRUNG:
Weiche	2-stufig (Tenside)
Entfleischen	Grüntfleischen
Äscher	Sulfidoxidation ¹⁶ (Teilstrombehandlung)
Spalten	Bandmesserspaltmaschine
Entkalkung	CO ₂ -Verfahren
Beize	Proteolytische Enzyme
Pickel	Salz/Säure
Gerbung mit Chrom-III-Salzen	Chromausfällung und -recycling (Teilstrombehandlung)
Falzen	Chromfalzspäne (Trockenspalt statt Falzen)
Finish	Einsatz wasserverdünnbarer Systeme in Kombination mit Walzen- auftrag
Klärschlammwässerung	Kammerfilterpresse

Wasser- und Abwassertechnologie:

Abwassermenge: ca. 1.000 m³/d
(Abwasseranfall von 15 - 17 m³/ t Rohhaut)

- Die im Betrieb anfallenden Waschwässer, Fäkalabwässer, Niederschlagswässer sowie ursprünglich auch chromhaltige Abwässer werden nach erfolgter Entchromung in ein Mischbecken geleitet und der werkseigenen Abwasserreinigungsanlage zugeführt. Sulfidhaltige Abwässer aus dem Äscherprozeß werden in Gegenwart von Mangan-II-Ionen in alkalischem Milieu durch Einblasen von Luft entsulfidiert, so daß sie ebenfalls in die Abwasserreinigungsanlage eingebracht werden können.
- Teilstrombehandlung: Sulfidhaltige Prozeßabwässer werden gesammelt und durch Sulfidoxidation (Belüftung unter Katalysatorwirkung von Mangansulfat und anschließender Oxidation des Restsulfides) mit Wasserstoffperoxid entsulfidiert. Chromhaltige Prozeßabwässer (Gerbrestflotten, Abtropfwässer, Abwelkwässer) werden mit Magnesiumoxid alkalisiert, der ausgefällte Chromhydroxidschlamm mit konzentrierter Schwefelsäure aufge-

¹⁶ 1. Sulfidoxidation durch katalytische Oxidation mit Luftsauerstoff und Mangansulfat als Katalysator (Wirkungsgrad ca. 95 %)

2. Oxidation mit Wasserstoffperoxid (Wirkungsgrad 100 %)

gelöst und für Pickel und Gerbung von Fleischspalten eingesetzt. Die Reinigung der vereinigten, teilbehandelten Abwässer erfolgt in einer vollbiologischen Abwasserreinigungsanlage¹⁷ unter Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsstufe. Das gereinigte Abwasser wird in die Raab eingeleitet. Die bei der Reinigung erzielte Abwasserqualität entspricht im wesentlichen der EmVG.

Auch bei diesem Betrieb zeigte sich, daß selbst eine optimal funktionierende Chromausfällung das Chrom aus dem Abwasser vor der biologischen Klärstufe nicht quantitativ zu entfernen vermag. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe:

- Lederflusen im Abwasserstrom der Gerbung und Naßzurichtung (Färbung, Fettung)
- Maskierung des Chrom-III durch verschiedenste organische Säuren (Eiweißabbauprodukte u. ä.), wodurch das Fällungsverhalten des 3-wertigen Chroms entscheidend verändert wird.

Im Zuge der biologischen Abwasserreinigung findet ein Abbau der komplexierenden Säuren statt, das Chrom wird demaskiert und fällt aus, wodurch relativ hohe Chromkonzentrationen im Klärschlamm nachweisbar sind.

Behandlung der festen Reststoffe/Abfälle:

- Natives Leimfleisch, das im Zuge des Grünentfleischens anfällt, stellt, im Gegensatz zum Maschinenleimleder, das beim herkömmlichen Entfleischvorgang nach dem Äscher anfällt und mit Chemikalien kontaminiert ist, keinen Abfall dar. Anfallende Menge an nativem Leimfleisch: ca. 15 t/d (=0,14 t/d eingearbeitete Rohhaut). Mangels entsprechender Verwertungsmöglichkeiten in Österreich wird dieses Material derzeit nach Holland verkauft (Gewinnung von Fett und Proteinmehl).
- Der beim Spalten anfallende Fleischspalt wird in gleicher Weise wie der hochwertige Narbenspalt verarbeitet und anschließend beschichtet. Die Verarbeitung dieses beschichteten Spaltes kann in gleicher Weise wie die des Narbenleders erfolgen.
- Die im Zuge der nach der Gerbung erforderlichen Dickenkorrektur anfallenden Chromfalzspäne wurden mangels entsprechender Möglichkeiten in Österreich ausschließlich durch Deponierung entsorgt. Nach Modifikation des Gerbprozesses können die nun anfallenden Chromfalzspäne als Rohstoff in der Kosmetik-Industrie eingesetzt werden (Export). Menge an Chromfalzspänen: ca. 5 t/d (= 9 % der eingearbeitete Rohhaut). In der Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf werden derzeit Versuche unternommen, durch nochmaliges Spalten mittels Trockenspalmaschine vor dem Falzen den Anfall an Chromfalzspänen zu minimieren. Die dabei anfallenden dünnen Chromlederstücke sind verkäuflich.
- Der aus der Abwasserreinigung herrührende Klärschlamm wird innerbetrieblich durch Abpressen unter Zusatz von Filterhilfsmitteln (Kalk, Eisensulfat) konditioniert (TS: 40 - 45 %) und deponiert. Der tägliche Anfall an Filterkuchen beträgt 12 t. In Anbetracht des relativ hohen Gehaltes an Chrom-III-Verbindungen im Filterkuchen (> 500 mg Chrom-III/kg TS) scheidet eine landwirtschaftliche Verwertung des Filterkuchens aus.

¹⁷ Die ursprünglich konzipierte Abwasserreinigungsanlage erwies sich in ihrer Leistung im Zuge von Produktionssteigerungen als nicht ausreichend. Die Kapazität wurde 1988 verdoppelt (60.000 EGW).

Vergleich mit dem Stand der Technik

Die Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf hat im Verlauf der letzten Jahre den Begriff des Standes der Technik im Bereich der

- Lederproduktion
- Abwasserbehandlung
- Abfallvermeidung/-verwertung

in entscheidendem Maße - auch international - mitgeprägt. Ein Großteil der heute dem Stand der Technik zuzuzählenden Verfahren und Maßnahmen wurden in diesem Betrieb entwickelt und/oder appliziert. Entsprechend der Dynamik des Begriffes "Stand der Technik" unternimmt dieser Betrieb auch derzeit Bemühungen in die Entwicklung neuer Strategien zur Vermeidung/Verwertung von Abfällen aus dem Bereich der Lederherstellung.

I.2.2 LEDERFABRIK SCHMIDT FELDBACH GES.M.B.H. & CO KG, FELDBACH / STMK.

- Dieser Betrieb ist ebenfalls Direkteinleiter und liegt am Mittellauf der Raab.
- Nach eigenen Angaben ist der Betrieb der größte Lederhersteller Mitteleuropas. Das Unternehmen besteht in seiner heutigen Form seit 1984 und ist in Familienbesitz. Damals wurde auf dem Areal eines ehemaligen Pelzveredelungsbetriebes durch erhebliche Erweiterung der bestehenden Einrichtungen die technische Struktur der heutigen Lederfabrik errichtet.
- Der Betrieb beschäftigt ca. 450 Mitarbeiter.
- Die Produktion ist auf Erzeugung hochwertiger Leder (v. a. Autoleder und Möbelleder) ausgerichtet. Derzeit werden etwa 90 Tonnen (= 1.700 Stück) Rindshäute/Tag verarbeitet, wobei der Anteil an Wet-blue-Leder dabei ca. 500 Stück umfaßt. Etwa die Hälfte der Produktion wird chromfrei gegerbt.
- Lederproduktion: ca. 16.000 m²/d

Tab. 5: Kurzbeschreibung der Prozessschritte bei Schmidt/Feldbach Ges.m.b.H. & CO KG

PROZESSCHRITT	DURCHFÜHRUNG
Äscher:	Konventionelles, sulfidarmes Verfahren Angeschärfter Äscher
Spalten:	Bandmesserspaltmaschine
Entkälken:	CO ₂ -Verfahren
Beize:	Proteolytische Enzyme
Pickel:	NaCl/Ameisensäure, Essigsäure
Gerbung mit Chrom-III-Salzen:	Hochauszehrendes Verfahren,
Chromfreie Gerbung (50%):	Synthetische organ. Gerbstoffe
Falzen:	Chromfalzspäne (10 - 12 t/d)
Finish:	zunehmender Ersatz organ. Lösungsmittel durch wäßrige Systeme und Verwendung der Walzenauftragtechnik
Klärschlamm:	Entwässerung (ca. 60% TS) über Kammerfilterpresse; Bandfilter ab 1994 verwendet

Wasser- und Abwassertechnologie:

Abwassermenge: - 1.700 - 2.000 m³/d

- Sämtliche Betriebs- und Fäkalabwässer werden gemeinsam mit den Niederschlagswässern über ein Misch- und ein Absetzbecken der werkseigenen vollbiologischen Kläranlage zugeführt. Auf eine eigene Sulfidoxidationsstufe wurde verzichtet, da der Oxidationsprozeß Sulfid/Sulfat nach Angabe des Betreibers in ausreichendem Maß durch den Belüftungsvorgang in der biologischen Klärstufe erfolgt. Tatsächlich konnte bei keinem der vom UBA durchgeführten Betriebsbesuche Schwefelwasserstoffgeruch in der Umgebung der Kläranlage bemerkt werden.
- Eine Entchromungsanlage ist nicht vorhanden und erscheint im Lichte der vom Betreiber erstrebten Entwicklung auch nicht notwendig.
- Sulfidhaltige Abwässer werden durch Luft in der Kläranlage oxidiert, chromhaltige Prozessabwässer (Gerbrestflotten, Abtropfwässer, Abwelkwässer, Abwasser aus Leimleder-aufarbeitung) werden mit Magnesiumoxid alkalisiert, der ausgefällte Chromhydroxidschlamm mit konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und für den Pickel bzw. die Gerbung von Fleischspalten eingesetzt. Es gibt keine Chromfällung.
- Werkseigene Kläranlage:
Vollbiologische ARA für 120.000 EGW, Zugabe von Talkum (bis Februar 94), Kalk, FeCl₃

Behandlung der festen Reststoffe/Abfälle

- Maschinenleimleder (Anfall 15 - 20 t/d) :
Aufschmelzen und Trennung in Protein und Talg, ab 1993 zur technischen Reife geführt.
Produkte werden zur Gänze verkauft.

- Chromfalzspäne (Anfall 10 - 12 t/d):
Abgabe als Streumittel (Reitställe), Deponierung

- Klärschlamm (Anfall 18-20t/d):
Bis auf weiters Deponierung.

- Zur Reinigung der Abluft aus der mit Bandfilter erfolgenden Schlammentwässerung wird ein Biofilter benutzt. Ferner ist eine Umstellung der Energieversorgung von Heizöl auf Erdgas erfolgt.

Vergleich mit dem Stand der Technik

Die Lederfabrik Schmidt/Feldbach richtete bis vor kurzem den Schwerpunkt ihrer Bemühungen auf die Entwicklung der Herstellung höchstwertiger Leder. Bei anhaltendem Erfolg auf Seiten der Produktionstechnologie zeigten sich erst in jüngerer Zeit zufriedenstellende Erfolge in der Abwasserreinigung. Der Zeitraum der Entwicklung dieser Maßnahmen fiel mit dem Beobachtungszeitraum des UBA zusammen und ist in Abschnitt II ausführlich dokumentiert.

Der Betrieb entspricht im wesentlichen dem "Wiener Modell" (siehe Kap. 1.2) für Gerbereibetriebe. In Hinblick auf umweltverträgliche Technologien (z.B. chromfreie Gerbung und Verwertung des Maschinenleimleders) nimmt der Betrieb heute eine Vorreiterrolle ein.

Folgende Verfahrensweisen sind als vergleichsweise umweltverträglich hervorzuheben:

- Als Rohprodukt wird v. a. Frischhaut eingesetzt. Dadurch wird die Belastung des Abwassers durch Elektrolyte (v. a. NaCl) gegenüber dem Einsatz konservierter Ware verringert.

- Die Beschichtung des Leders (Finish) erfolgt mittels Drucktechnik, sofern größere Stärken erwünscht sind. Das Spritzen beschränkt sich auf dünne Beschichtungen. Dabei wurden organische Lösungsmittel durch wasserverdünnbare Lacke ersetzt.

Als erster Lederhersteller Österreichs konnte das Unternehmen ein abfallfreies Verfahren zur Leimlederaufarbeitung zur technischen Reife entwickeln, wodurch nach Auskunft der Firmenleitung 100 % des anfallenden Leimleders thermisch in Protein und Talg gespalten werden können. Beide Produkte werden zur Gänze verkauft.

Die chromfreie Gerbung wurde in den letzten Jahren zur technischen Reife entwickelt und im technischen Maßstab eingesetzt. Das Problem der längere Zeit sehr hohen Schadstoffkonzentrationen des Abwassers konnte erst im Frühjahr 1994 durch Modifikation der Belüftung der biologischen Klärstufe und durch Anpassung der Schlammrückführung in einen befriedigenden Betriebszustand gebracht werden.

I.2.3 FA. VOGL & CO GMBH, MATTIGHOFEN/OÖ

Diese Lederfabrik (Indirekteinleiter), die vor 1945 in Hinblick auf die Produktion und die Beschäftigtenzahl die größte Vegetabil-Lederfabrik Österreichs war, wurde nach dem 2. Weltkrieg stillgelegt. 1978 wurde mit der Umstrukturierung des Betriebes begonnen und die Produktion wieder aufgenommen. Das Unternehmen ist heute der drittgrößte ledererzeugende Betrieb Österreichs und zählt zu den erfolgreichsten der Branche. Nach Durchführung eines Sanierungsprojektes im Jahre 1991 entspricht die angewandte Technologie dem Stand der Technik (FÜRST, 1991) bzw. übertrifft diesen sogar im Bereich der Abwasserreinigung (z. B. rückspülbare Sandfilter). Durch konsequent praktizierte Teilstrombehandlung gelang dem Betrieb als erstem Chromgerber in Österreich die Vermeidung der Chromkontamination im Klärschlamm und für die Entsorgung des Klärschlammes einen Weg zur Wiederverwertung in der Landwirtschaft zu finden. An der Einführung chromfreier Gerbverfahren wird gearbeitet.

Technologische Betrachtung

Die Produktpalette des Betriebes beschränkt sich auf Autoleder höchster Qualität; die tägliche Einarbeitung beträgt derzeit etwa 20 bis 30 Tonnen Rindhaut, ausschließlich österreichischer und süddeutscher Provenienz. 90 % der Rohhaut werden in frischem Zustand, lediglich 10 % salzkonserviert verarbeitet. Die technologischen, umweltrelevanten Besonderheiten dieses Betriebes können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Grümentfleischen (derzeit ca. 80 % der Einarbeitung)
- Äscher: chemisch-enzymatisch
- Entkalkung mit Kohlendioxid-Gas
- Gerbung mit konventionellen Chrom-III-Salzen
- Nachgerbung (Füllen) mit vegetabilen/synthetischen Gerbstoffen (2:1).

Die betriebsinterne Aufarbeitung des produktionsbedingt anfallenden Maschinenleimleders (Gewinnung von Talg durch enzymatische Eiweißhydrolyse) mußte aus abwassertechnischen Gründen 1991 eingestellt werden. Die Behandlung der Abwässer (etwa 15 m³/t Rohhaut) sieht entsprechend dem Wasserrechtsbescheid folgende Maßnahmen vor:

- Umstellung von Direkteinleitung auf Indirekteinleitung unter Einbeziehung einer betriebseigenen mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung
- Trennung der Teilströme in chrombelastete und chromfreie
- Ausfällung des Chromhydroxids aus den chromhaltigen Teilströmen in einer Fällungsanlage als Chromhydroxid
- Installierung eines rückspülbaren Sandfilters
- Kapselung der biologischen Klärstufe sowie des Ausgleichsbeckens und Reinigung der abgesaugten Abluft über Biofilter.

Tabelle 6: Anfallende Abfälle:

<u>Abfallart</u>	<u>Menge (t/a)</u>	<u>Behandlung/Entsorgung</u>
Natives Leimfleisch	1.370	TKV/OÖ
Chromfalzspäne	480	Deponie
Chromhydroxidschlamm	580	Deponie
Filterkuchen aus Abwasserreinigung (chromarm)	780	Deponie
Lederstutzabfälle	41	Deponie

Vergleich mit dem Stand der Technik

Bedingt durch die Erfüllung der Auflagen des Wasserrechtsbescheides vom 17. Mai 1991 repräsentiert die gesamte technische Einrichtung des Betriebes den Stand der Technik (FÜRST, 1991). Rückspülbare Sandfilter, gekapselte Abwasserbehandlungseinrichtungen mit Absaugung und Abluftreinigung über Biofilter, die dieser Betrieb als erster seiner Branche in Verwendung nahm (1991), haben sich bisher bewährt.

I.2.4 FA. ANNELIESE KAINZ, WILHELMSBURG / NÖ

- Dieser Betrieb ist Indirekteinleiter. Seit August 1994 sind die ursprünglich zwei Standorte (Naßwerkstätte, Gerbung, Naßzurichtung in Niederösterreich, Finish in Oberösterreich) auf den Standort Wilhelmsburg konzentriert.
- Er betreibt seither eine eigene Kläranlage mit Teilstromverfahren und Chromfällung und Sulfideliminierung.
- Der Betrieb beschäftigt derzeit rund 60 Mitarbeiter.

Technologische Betrachtung

Die Produktpalette des Betriebes umfaßt überwiegend Schuhoberleder und Taschnerleder. Die Einarbeitung beträgt etwa 10 Tonnen Rohhaut (Rindhäute mit 40 - 50 kg) täglich. Ein Teil der Rohware - ca. 30 bis 40 % - wird in frischer Form, ohne Konservierungsmittelanteil, eingearbeitet.

Die Herstellung der Leder erfolgt zum größeren Teil nach herkömmlichen Technologien unter Einsatz hochauszehrender Chromgerbstoffe. Ca. 20 % der Produktion werden mit chromfreien Verfahren hergestellt. Dabei wird mit synthetischen, anteilig mit vegetabilen Gerbstoffen, gegerbt.

Das im Betrieb anfallende Maschinenleimleder (ca. 400 t/a) wird von einem Tierkörper verwertenden Betrieb (Tulln) übernommen. Die Falzspäne (ca. 210 t/a) werden vorzugsweise in der BRD verwertet (Gewinnung von Talg und Proteinmehl; Herstellung von Lederfaserwerkstoffen).

Vergleich mit dem Stand der Technik

Bezüglich der Herstellung chromfreier Schuhober- und Taschnerleder bestimmt der Betrieb den Stand der Technik mit, wiewohl diese Technologie noch eine stetige Weiterentwicklung erfahren wird müssen. So etwa bedarf der zeitliche Prozeßablauf noch einer Optimierung; die Färbbarkeit und die mechanischen Eigenschaften der chromfreien Leder müssen noch besser den Anforderungen angepaßt werden.

Etwa 40 % der Produktion werden exportiert.

II. ABSCHNITT

CHEMISCH - ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

Problemstellung

Für die vorliegende Studie wurden die Abwässer von zwei direkt einleitenden Gerbereibetrieben sowie die Immissionen von deren Vorflutern untersucht. Dies sollte einen Einblick auf die Beeinflussung der Immissionen durch die eingeleiteten Gerbereiabwässer gewähren. Eine Überprüfung der Betriebe hinsichtlich der Einhaltung von Emissionsbeschränkungen war nicht das Ziel der Untersuchungen. Der in der Emissionsverordnung festgelegte Parameterumfang zur Untersuchung der Abwässer von Gerbereien wurde um einige selektive Parameter, wie EDTA, NTA und nichtionische Tenside, erweitert.

Gesetzliche Regelungen

Bei den nachfolgend dargestellten Untersuchungen orientierte sich das UBA an folgenden gesetzlichen Regelungen:

- Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft vom 12. April 1991 über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien (BGBl. 184/1991).
- Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen (Allgemeine Abwasseremissionsverordnung, BGBl.179/1991)
- Entwurf der Immissionsverordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft betreffend Immissionswerte für Fließgewässer (Immissionsverordnung - ImVF, Stand Juli 1993)
- Klärschlammverordnung des Landes Steiermark (LGBl. 19, Nr. 89/1987)

Zur Emissionsverordnung für Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien

Diese Emissionsverordnung limitiert die Belastung der Vorfluter bzw. der Kanalsysteme durch die obengenannten Betriebe. Dabei werden die branchentypischen Schadstoffe sowie Gruppenparameter besonders berücksichtigt (siehe Kap. I.1.5).

Die Verordnung war zum Zeitpunkt der Probenahmen auf geltende Genehmigungsbescheide nicht anzuwenden, sie wurde jedoch zu Vergleichszwecken herangezogen, weil in ihr für Altanlagen ein Übergangszeitraum von 5 Jahren festgelegt ist.

Zur Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung

Soweit die Emissionsverordnung für Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien keine von der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung abweichenden Regelungen enthält, gilt die Allgemeine Abwasseremissionsverordnung.

Zur Immissionsverordnung (Entwurf)

Die in diesem Entwurf (17. April 1991) zitierten Immissionsrichtwerte wurden als Beurteilungsgrundlage für die Belastung des Vorfluters herangezogen. Die Immissionsrichtlinie sieht folgende Begrenzungen in Hinblick auf die für dieses Projekt relevanten Stoffe und Summenparameter vor:

Tabelle 7: Gegenüberstellung von Richtwerten der ImRL und den geplanten Grenzwerten der ImVF:

Parameter	Meßgröße	Richtwert der ImRL	Entwurf der ImVF	
			Karbonathärte	
			<143 mg CaCO ₃ /l	>143 mg CaCO ₃ /l
			FLACHLAND-GEWÄSSER	BERGLAND-GEWÄSSER
PHYSIKALISCHE PARAMETER				
Temperatur	°C	25	25	21
pH-Wert	--	6,5 - 9,0	6,5 - 9	6,5 - 8,5
Sauerstoffsättigung	%	>80	>80	>80
CHEMISCHE PARAMETER				
Chrom	mg/l	0,05	0,025 / 0,05	0,005 / 0,025
Gesamtammonium	mg/l	0,4	0,5	0,3
Ammoniak-N	mg/l	0,03	0,02	0,02
Chlorid	mg/l	100	100	100
Fluorid	mg/l	1	1	1
Nitrat-N	mg/l	6	6	6
Nitrit-N	mg/l	0,05	0,05	0,02
Ges.-Phosphor	mg/l	0,15	0,15	0,07
Sulfat	mg/l	100	150	150
DOC	mg/l	4	5,5	3
BSB ₅ (ohne Nitrifikationshemmung)	mg/l	4	3,5	2
Summe Kohlenwasserstoffe	mg/l	0,1	0,1	0,1
Phenolindex	mg/l	0,01	0,005	0,005
Summe anionischer und nicht-ionogener Tenside	mg/l	0,2	0,2	0,2
Adsorb.org.geb. Halogene (AOX)	mg Cl/l	0,05	0,05	0,05

Zur Klärschlammverordnung des Landes Steiermark

Ein für die landwirtschaftliche Nutzung zugelassener Klärschlamm wird betreffend seines Chlorgehaltes durch die Klärschlammverordnung des Landes Steiermark mit 500 mg/kg Trockensubstanz (TS) limitiert. Regelwerke anderer Bundesländer (Verordnungen in Niederösterreich, Oberösterreich und Vorarlberg, Richtlinien in Salzburg, Tirol und Burgenland) begrenzen den Chromgehalt auf die gleiche Höhe.

II.1 LEDERFABRIK SCHMIDT & CO GES.M.B.H. WOLLSDORF/STMK.

II.1.1 WASSERRECHTLICHE AUFLAGEN

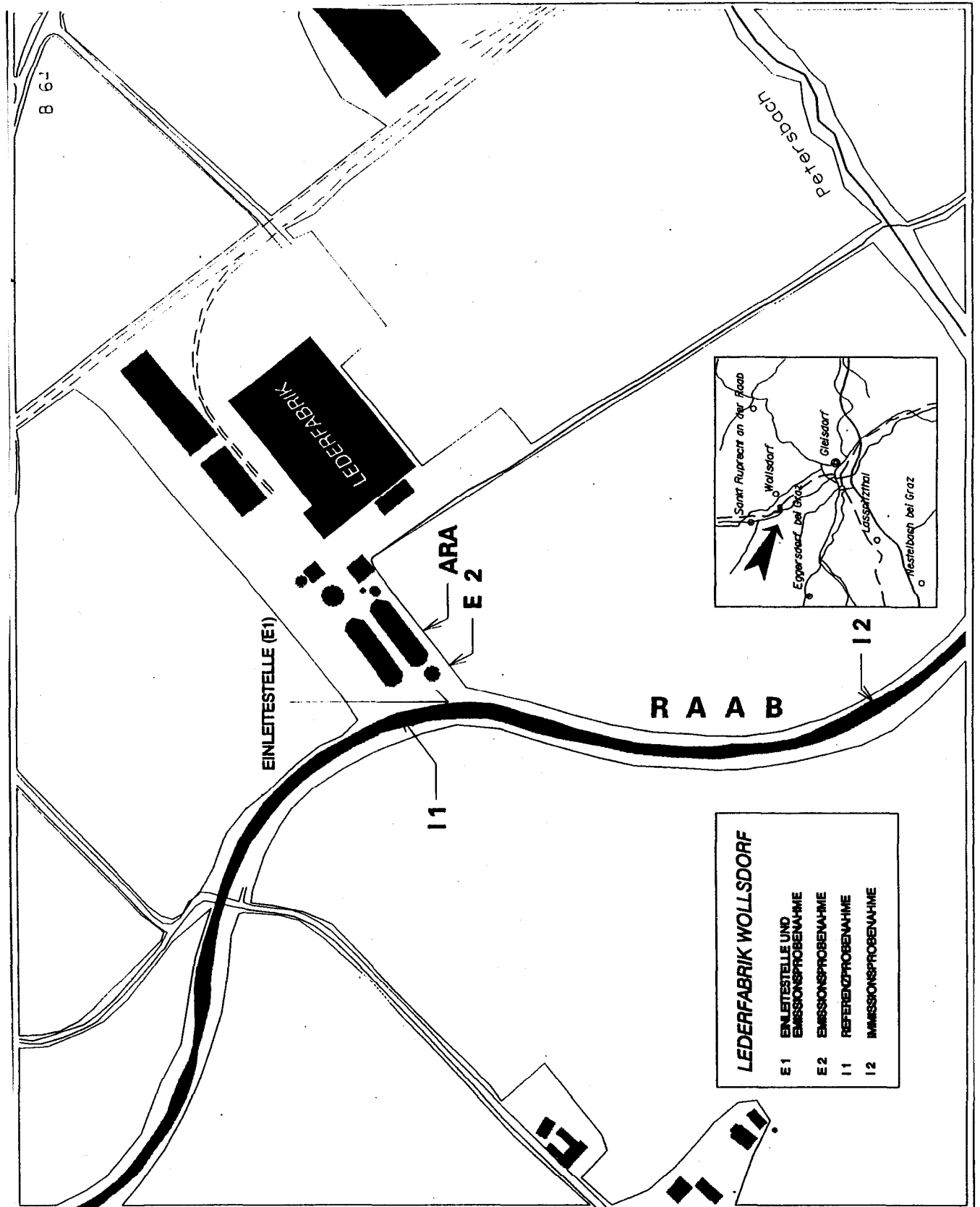
Für die Emission der in die Raab eingeleiteten Abwässer gilt der Bescheid vom 31. Juli 1986 (GZ 03-33 Schi 21-86/113). Darin werden neben der Erteilung bautechnischer Auflagen die Emissionen wie folgt begrenzt: Der Abwasserreinigungsanlage darf nur das Schmutzwasser von höchstens 60.000 EGW (bezogen auf einen BSB₅ von 60 g/EW.d) bzw. von höchstens 90.000 EGW (bezogen auf einen COD [CSB] von 100 g/EW.d) zugeleitet werden. Die Beschaffenheit des Abwassers hat folgenden Grenzwerten zu entsprechen:

- a) Absetzbare Stoffe: höchstens 0,3 ml/l nach zwei Stunden im Imhofftrichter
- b) pH-Wert: 6,5 bis 8,5
- c) Temperatur: max. 25 Grad °C
- d) Sulfide: höchstens 0,1 mg/l
- e) Gesamtchrom: höchstens 2 mg/l, davon als Chromat höchstens 0,5 mg/l
- f) Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB₅): höchstens 50 mg/l
- g) Chemischer Sauerstoffbedarf : höchstens 200 mg/l
- h) Toxizität: Das Abwasser darf bei zehnfacher Verdünnung auf Versuchsfische innerhalb von 24 Stunden nicht toxisch wirken.

Bei den Grenzwerten für BSB₅ bzw. CSB ist eine vorübergehende Überschreitung zulässig, wenn dabei für BSB₅ ein Abbaugrad von mindestens 95 %, für CSB von mindestens 90 % eingehalten wird.

Ferner wurde auferlegt, daß nach Inbetriebnahme der ARA eine Untersuchung des Wirkungsgrades derselben durch einen Sachverständigen oder eine geeignete Anstalt erfolgen muß. Weiters muß die Abwasserreinigungsanlage jährlich durch einen Sachverständigen oder eine geeignete Anstalt überprüft werden.

Abb. 4: Lageskizze der Probenahmestellen bei der Schmidt & Co Ges.m.b.H., Wollsdorf



II.1.2 PROBENAHMEN

Folgende Entnahmestellen wurden ausgewählt:

Probenahmestelle W / I1 (Referenzstelle)

Die Entnahmestelle befindet sich ca. 10 m oberhalb der Einleitung der Lederfabrik in Wollsdorf (Flußkilometer 69,0).

Probenahmestelle W / I2

Die Auswirkung der Abwassereinleitung in die Raab wurde an einer Probe, die etwa 200 m unterhalb der Einleitung gezogen wurde, untersucht.

Die Immissionsstichproben wurden als Schöpfproben knapp unter der Wasseroberfläche entnommen.

Probenahmestelle W / E (Emission der Lederfabrik Schmidt / Wollsdorf)

Die Proben wurden unmittelbar beim Ablauf der Kläranlage der Firma Schmidt/Wollsdorf genommen.

Die Probenahmen erfolgten am

- | | |
|--------------------------------|---|
| (1) 13./14. Jänner 1992 | Emissionsproben (Stichproben W / E 13.1.92, W / E 14.1.92)
Immissionsprobe (W / I1 14.1.92)
Immissionsprobe (W / I2 14.1.92)
Klärschlammprobe (W / KS 13.1.92) |
| (2) 25. Februar 1992 | Emissionsprobe (Stichprobe W / E 25.2.92)
Immissionsproben (W / I1 25.2.92, W / I2 25.2.92) |
| (3) 27. April 1992 | Emissionsprobe (Stichprobe W / E 27.4.92)
Klärschlammprobe (W / KS 27.4.92) |
| (4) 9. November 1992 | Emissionsprobe (Stichprobe W / E 9.11.92) |

II.1.3 ANALYSENERGEBNISSE - IMMISSIONEN

In nachstehenden Tabellen wurde den Immissionskonzentrationen des Vorfluters die geplanten Grenzwerte des Entwurfes der ImV als Orientierungshilfe gegenübergestellt.

Tabelle 8: Analysenergebnisse der Immissionsproben von Entnahmestelle W / I1 (Referenzproben) und von Entnahmestelle W / I2 (Immissionsproben)

Parameter	Einheit	W I1		W I2		ImVF Flach- / Berg- landgewässer	
		14.1.92	25.2.92	14.1.92	25.2.92	< 143 mg/l	> 143 mg/l
Durchflußmenge	m ³ /s	2,46	2,35	--	--	--	--
pH-Wert	--	6,38	8,3	8,3	8,3	6,5-9,0	6-5-8,5
Temperatur	°C	3,7	4,0	3,2	4,0	25	21
Leitfähigkeit	µS/cm	448	430	474	453	--	--
Gelöster Sauerstoff	mg/l	12,2	12,2	11,5	12,0	> 6,5	> 7,5
Aluminium	mg/l	0,03	0,04	0,07	0,04	--	--
Chrom-gesamt	mg/l	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,025/0,05	0,005/0,025
Arsen	mg/l	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	--	--
Eisen	mg/l	0,11	0,09	0,20	0,07	--	--
Natrium	mg/l	5	6	19	37	--	--
Kalium	mg/l	2,2	2,2	2,7	2,9	--	--
Ammonium-Stickst.	mg N / l	0,17	0,40	0,34	1,55	0,5	0,3
Lösl.Orthophosphat	mg/l P	0,038	0,059	0,040	0,050	--	--
Sulfat	mg/l	20,7	20,1	33,6	47,7	150	150
Chlorid	mg/l	9,0	8,6	27,6	51,2	100	100
Nitrat-Stickstoff	mg N / l	2,43	10,8	3,99	10,9	6	6
Nitrit-Stickstoff	mg N / l	0,018	0,288	0,010	0,038	0,05	0,02
Fluorid	mg/l	0,106	0,075	0,104	0,073	1	1
CSB	mg O ₂ / l	< 15	< 15	< 15	29	--	--
BSB ₅	mg O ₂ / l	< 10	< 10	< 10	< 10	3,5	2
AOX	mg Cl/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,007	0,05	0,05
TOC	mg/l	1,5	2,2	1,7	3,0	--	--
DOC	mg/l	1,0	1,6	1,7	1,8	5,5	3
Acetat	mg/l	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	--	--
Formiat	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	--	--
EDTA	mg/l	--	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	0,01
NTA	mg/l	--	n.n.	n.n.	n.n.	0,05	0,05
BiAS	mg/l	--	n.n.	n.n.	< 0,2	0,2 **	0,2 **
Spektr.Abs.Koeff. (436 nm)	m ⁻¹	0,05	0,23	0,10	0,30	--	--
MBAS	mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,2 **	0,2 ***
LAS	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	--	--

** = Summe von MBAS und BiAS

n.n. = nicht nachweisbar

II.1.4. BESCHREIBUNG DER IMMISSIONSSITUATION DER RAAB IM BEREICH DER LEDERFABRIK SCHMIDT/WOLLSDORF

Neben einer orientierenden Probenahme am 14. Jänner 1992 erfolgte eine weitere Probenahme am 25. Februar 1992. Die Raab zeigte im Bereich vor und nach der Einleitung der Lederfabrik zu den Zeitpunkten der Probenahmen keine organoleptischen Auffälligkeiten.

1. Probenahme (14. Jänner 1992)

Die Parameter Sulfat, Chlorid und Natrium stiegen in der I2 sichtlich an. Sämtliche gemessenen Parameterwerte liegen unter den jeweiligen, in dem Entwurf der Immissionsverordnung vorgesehenen Grenzwerten.

2. Probenahme (25. Februar 1992)

Bereits die Referenzprobe zeigte bei Ammonium-Stickstoff eine Vorbelastung. Während an der Bezugsprobe (ca. 10 m oberhalb der Einleitstelle entnommen) ein Ammoniumwert von 0,4 mg Ammonium-Stickstoff/l und ein Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) von < 15 mg O₂/l gemessen wurde, waren in der ca. 200 m unterhalb der Abwassereinleitungsstelle entnommenen Probe 1,55 mg Ammonium-Stickstoff/l sowie 29 mg O₂/l CSB nachzuweisen. Die im Entwurf der Immissionsverordnung des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft genannten Grenzwerte bzw. die Richtwerte der derzeit gültigen Immissionsrichtlinie von Ammonium-Stickstoff und Nitrat-Stickstoff waren überschritten. Der Einfluß der Emissionen auf die Immissionen im Vorfluter zeigte sich auch u.a. im Ansteigen der Parameter Natrium, Chlorid, Sulfat und gesamter organischer Kohlenstoff (TOC).

II.1.5 ANALYSENERGEBNISSE - EMISSION

In nachstehender Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse der Abwasserstichproben den Grenzwerten des damals geltenden Bescheides und jenen der EmVG bzw. jenen der allgemeinen EmV (Klammerwerte) gegenübergestellt. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, daß die meisten Grenzwerte der EmVG bzw. der AEmV bei Tagesmischproben gelten!

Tabelle 10: Ergebnisse der Abwasserstichproben der Fa. Schmidt / Wollsdorf

Parameter	Einheit	13.1.92	14.1.92	25.02.92	27.4.92	9.11.92	Bescheid	EmVG (AEmV)
pH-Wert	--	6,3	6,4	6,4	6,2	7,2	6,5-8,5	6,5-8,5
Temperatur	°C	12,5	13,5	17,0	23,7	17,2	25,0	30,0
Leitfähigkeit	µS/cm	9800	7930	10500	11700	12240	--	--
Gelöster Sauerstoff	mg/l	5,5	5,0	5,0	5,0	3,5	--	--
Aluminium	mg/l	0,04	--	0,05	0,06	0,04	--	2,0
Arsen	mg/l	< 0,002	--	< 0,002	< 0,002	< 0,002	--	0,1
Chrom-gesamt	mg/l	0,06	--	0,05	0,1	0,07	2	1,0
Eisen	mg/l	0,2	--	0,2	0,3	0,2	--	2,0
Natrium	mg/l	1300	--	1940	2270	2210	--	--
Kalium	mg/l	53	--	47	75	57	--	--
Ammonium-Stickst.	mg N/l	7,96	0,94	144	51,8	11,5	--	30
Lösl.Orthophosphat	mg/l P	0,615	0,070	0,095	0,480	< 0,005	--	--
Ges.lösl.Phosphor	mg/l P	--	--	--	--	0,17	--	--
Gesamt-Phosphor	mg/l P	--	--	--	--	0,28	--	1,0
Sulfat	mg/l	972	30,9	1856	1540	1729	--	--
Chlorid	mg/l	1924	60,4	2621	2666	2804	--	--
Nitrat-Stickstoff	mg N/l	138	5,55	93,3	192	190	--	--
Nitrit-Stickstoff	mg N/l	0,026	0,143	0,939	1,26	--	--	(1,0)
Fluorid	mg/l	0,539	0,118	0,110	0,294	0,192	--	(10)
Sulfid	mg/l	--	--	< 0,1	--	--	0,1	0,5
CSB	mg O ₂ /l	94	--	327	72	140	200	200
BSB ₅	mg O ₂ /l	< 10	--	< 10	< 10	< 10	50	25
AOX ber. als Cl	mg Cl/l	< 0,05	--	0,5	0,5	0,05	--	0,5
Summe C-H	mg/l	< 0,1	--	< 0,1	--	< 0,1	--	10
TOC	mg/l	31	--	45	51	40	--	(25)
DOC	mg/l	25	--	35	41	35	--	--
Acetat	mg/l	< 0,20	< 0,20	0,66	< 0,20	< 0,20	--	--
Formiat	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,07	< 0,05	< 0,05	--	--
EDTA	mg/l	0,52	--	0,088	0,24	0,03	--	--
NTA	mg/l	n.n.	--	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
BIAS	mg/l	n.n.	--	n.n.	n.n.	0,23	--	(1) **
MBAS	mg/l	0,04	0,06	--	--	0,61	--	(1) **
LAS	mg/l	< 0,01	< 0,01	--	--	< 0,01	--	--
Spektr.Abs.Koeff. 620 nm)	m ⁻¹	--	--	--	--	0,4	--	--
Spektr.Abs.Koeff. 525 nm)	m ⁻¹	--	--	--	--	0,9	--	--
Spektr.Abs.Koeff. 436 nm)	m ⁻¹	2,41	0,56	3,02	--	2,4	--	--
Nonylphenol	mg/l	--	--	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
Alkylphenol- Ethoxylate	mg/l NP	--	--	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
Fischtoxizität	G _F	--	--	--	< 3	< 2	10	< 4

** = Summe von MBAS und BIAS

n.n. = nicht nachweisbar

II.1.6 VERGLEICH DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE MIT DEN GRENZWERTEWERTEN DES WASSERRECHTSBESCHIDES UND DER EMVG

1. Probenahme (Stichproben 13./14. Jänner 1992)

Zum Zeitpunkt der Beprobung am 13. Jänner 1992 lagen bei keinem Parameter die nachgewiesenen Konzentrationen über dem im Wasserrechtsbescheid festgelegten Grenzwert. Die Abwasserprobe entsprach bis auf den TOC-Wert auch hinsichtlich anderer Parameter den gesetzlichen Regelungen. Der in den Verordnungen nicht genannte und damit nicht limitierte Phosphatersatzstoff EDTA wurde in einer Konzentration von 0,52 mg/l nachgewiesen. Eine am 14. Jänner 1992 gewonnene weitere Stichprobe zeigte, verglichen mit den übrigen Stichproben, eine weit geringere Belastung mit anorganischen Salzen. Da diese Probenahme nach einem mehrtägigem Betriebsstillstand erfolgte, war die Kläranlage unterbelastet.

2. Probenahme (Stichprobe 25. Februar 1992)

Bei CSB (327 mg/l) lag die Konzentration in der Stichprobe sowohl über dem im Bescheid als auch in der EmVG genannten Wert von 200 mg O₂/l. Auch bei Ammonium-Stickstoff (144 mg/l) wurde gegenüber der EmVG ein erhöhter Wert festgestellt.

EDTA konnte ebenfalls, wenn auch in viel niedrigerer Konzentration (0,088 mg/l) als bei früheren Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Belastung durch adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) erreichte den in der Emissionsverordnung festgelegten Maximalwert. Die erhöhten Einträge von Ammonium-N sowie von organischen Stoffen (TOC, CSB, AOX, DOC) in den Vorfluter waren offensichtlich auf temporäre Konditionierungsprobleme der Abwasserreinigungsanlage zurückzuführen.

3. Probenahme (Stichprobe 27. April 1992)

Das Analysenergebnis für Ammonium-Stickstoff lag abermals über dem in der EmVG festgelegten Wert (51,8 mg/l Ammonium-Stickstoff). Nitrit-Stickstoff und TOC waren ebenfalls gegenüber den Werten im Jänner und Februar 1992 erhöht und damit über den in der EmVG bzw. in der AEmV geregelten Werten. In Hinblick auf die AOX-Emission zeigte sich dasselbe Erscheinungsbild wie am 25. Februar 1992. Das Abwasser wies, der Emissionsverordnung und dem geltenden Wasserrechtsbescheid entsprechend, bei der für den Fischtest vorgeschriebenen Maximalverdünnung keine fischtöxischen Eigenschaften auf.

4. Probenahme (Stichprobe 9. November 1992)

Das Abwasser entsprach bei den untersuchten Parametern den Regelungen der Emissionsverordnung und dem Wasserrechtsbescheid, lediglich der TOC-Gehalt bereitete Probleme (AEmV: 25 mg/l, gemessen: 40 mg/l)

II.1.7 KLÄRSCHLAMM

In der Lederfabrik Schmidt/Wollsdorf wird eine getrennte Teilstrombehandlung von chromhaltigen und "chromfreien" Abwässern vorgenommen. Die Analyse der entsprechenden Klärschlämme aufgrund einer Probenahme vom 13. Jänner 1992 ergab folgende Gehalte an Eisen, Chrom, Aluminium sowie extrahierbarer organischer Halogenverbindungen (EOX):

Tab. 11: Untersuchungsergebnisse der Klärschlämme der Fa.Schmid / Wollsdorf

Klärschlamm	Fe [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Al [mg/kg]	EOX [mg Cl/kg]
"chromhältig"	8.600	40.000	310	2,4
"chromfrei"	47.000	6.500	900	5,3

Auch der "chromfreie" Klärschlamm, der bei der gezogenen Stichprobe eine Cr-Konzentration von 6.500 mg/kg aufwies, entspricht nicht den Anforderungen der steiermärkischen Klärschlammverordnung. Für die landwirtschaftliche Nutzung zugelassener Klärschlamm wird betreffend seines Chlorgehaltes durch die Klärschlammverordnung des Landes Steiermark mit 500 mg/kg Trockensubstanz (TS) limitiert.

II.1.8 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Die im Betrieb angewandten Technologien entsprechen dem Stand der Technik. Dennoch wurden in zwei Stichproben Ammonium-Stickstoffkonzentrationen nachgewiesen, die über den in der EmVG festgelegten Grenzwerten lagen. In einem Fall konnte der Eintrag von Ammonium-Stickstoff in den an diesem Abschnitt noch sehr wenig vorbelasteten Vorfluter in der Immission nachgewiesen werden. Weiters wurden in einer Emissionsstichprobe am 25.2.1992 erhöhte CSB-, TOC- und Ammoniumgehalte festgestellt. Da bei der letzten, vom UBA untersuchten Stichprobe nur mehr der TOC-Gehalt zu hoch war, konnte angenommen werden, daß die zuvor aufgetretenen Abbaumängel der Kläranlage behoben werden konnten.

II.2 LEDERFABRIK SCHMIDT GES.M.B.H. & CO KG, FELDBACH

II.2.1 WASSERRECHTLICHE AUFLAGEN

Für den Betrieb der bestehenden Abwasserreinigungsanlage war zur Zeit der Probenahmen bis zum 30.3.1994 der Bescheid GZ 03-33 Schi 41-86/38 des Amtes der Steiermärkischen Landesregierung geltend. Dem Betrieb wurde die Einbringung einer Abwassermenge von 1.500 m³/d bzw. 2.200 kg CSB/d bei 80 % Reinigungsleistung der Kläranlage bis auf weiteres gestattet. Neben der Verschreibung baulicher und technischer Maßnahmen wurden in dem Bescheid u. a. folgende Grenzwerte für die Abwasseremissionen festgelegt:

Absetzbare Stoffe	0,3 mg/l
pH-Wert	6,5 bis 9,0
CSB	mind. 80 % Reinigungseffekt bez. auf abgesetztes Abwasser
BSB ₅	mind. 90 % Reinigungseffekt, jedoch höchstens 60 mg/l
Oberflächenspannung	< 6x10 ⁻⁴ N/cm bei 20 °C
Chrom (III)	4,0 mg/l Cr
Chrom (VI)	0,5 mg/l Cr
Sulfid	1,0 mg/l
Gesamte Kohlenwasserstoffe	10 mg/l
Temperatur	30 °C
Fischtoxizität	< 10

Aus dem am 30.3.1994 (GZ 3-33 Schi 41-94/157) erlassenen Bescheid der Steiermärkischen Landesregierung werden nachstehend folgende Grenzwerte und Auflagen zitiert:

1. Temperatur	< 30 °C
2. Fischgiftigkeit	< 4
3. Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l
4. Absetzbare Stoffe	0,3 ml/l
5. pH-Wert	6,5-8,5
6. Aluminium	< 0,2 mg/l
7. Arsen	< 0,1 mg/l
8. Cr-Gesamt	< 0,5 mg/l
9. Cr-VI	nicht nachweisbar (?)
10. Eisen	< 2 mg/l
11. Summe Ammonium u. Ammoniak	< 15 mg/l
12. Phosphat	< 1 mg/l
13. Sulfid	0,5 mg/l
15. CSB	400 mg/l
16. BSB ₅	25 mg/l
17. AOX	5 mg Cl/l
18. Schwerflüchtige lipophile Stoffe	< 5,0 mg/l
19. Summe d. Kohlenwasserstoffe	< 5,0 mg/l

Ferner wurde die tägliche Eigenüberwachung anhand qualifizierter Stichproben durch die Erfassung der Parameter

Menge (l/s, m³/h bzw. m³/d)
CSB (homogenisiert)
Cr-ges.
NH₄-N
N-ges.

für die Abläufe der chromhaltigen Teilstrombiologie, von der Leimlederverarbeitung und vom Nachklärbecken in den Meßschacht sowie vom Zulauf zum Pufferbecken (Hauptbiologie chromfrei) und die wöchentliche Eigenüberwachung des BSB₅ an den obigen Probenahmepunkten vorgeschrieben.

Ebenso hat eine Eigenüberwachung der Hauptbiologie sowie einmal jährlich eine Fremdüberwachung gemäß ÖAWV-Arbeitsbehelf Nr. 14 zu erfolgen.

II.2.2 PROBENAHMEN

Probenahmestelle FB / I1 (Referenzstelle)

Die Probenahmestelle befindet sich rechtsufrig, ca. 20 m flußaufwärts der Einleitung der Lederfabrik.

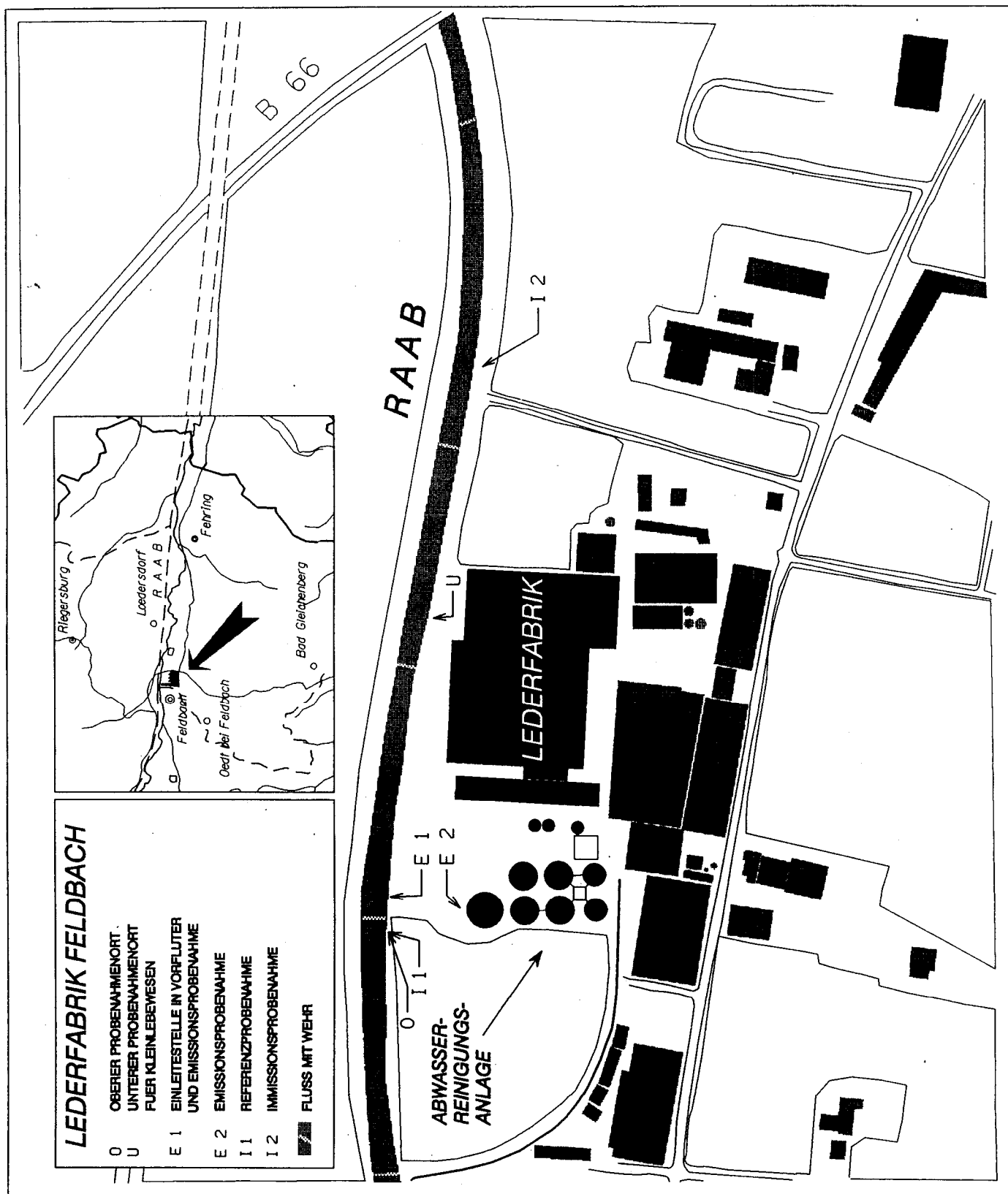
Probenahmestelle FB / I2

Etwa 200 m unterhalb der Einleitung der Lederfabrik Schmidt/Feldbach, nach Durchmischung der Abwasserfahne mit dem Vorfluter, wurden rechtsufrig Immissionsstichproben genommen.

Probenahmestelle FB / E (Emission der Lederfabrik Feldbach)

Die Probenahmen erfolgten am Ablauf der vollbiologischen Abwasserreinigungsanlage bei der Einleitungsstelle in die Raab (Fluß-km 36,1), ab dem 28.2.1994 im Abwasserabflussschacht auf dem Werksgelände.

Abb. 5: Lageskizze der Probenahmestellen Schmidt Ges.m.b.H. u.Co KG, Feldbach



Probenahmedaten Lederfabrik Schmidt/Feldbach

- | | | |
|-----|-------------------------|--|
| (1) | 14. Jänner 1992 | Klärschlammprobe (FB / KS 14.1.92) |
| (2) | 23. Jänner 1992 | Immissionsproben (FB / I1 23.1.92, FB / I2 23.1.92)
Emissionsprobe (Stichprobe FB / E 23.2.92) |
| (3) | 25. Februar 1992 | Immissionsproben (FB / I1 25.1.92,
FB / I2 25.2.92)
Emissionsprobe (Stichprobe FB / E 25.2.92) |
| (4) | 27. April 1992 | Emissionsprobe (Stichprobe FB / E 27.4.92)
Klärschlammprobe (FB / KS 27.4.92) |
| (5) | 9. November 1992 | Emissionsprobe (Stichprobe FB / E 9.11.92) |
| (6) | 19. April 1993 | Emissionsprobe (Stichprobe FB / E 19.4.93) |
| (7) | 28. Februar 1994 | Emissionsprobe (Stichprobe FB / E 28.2.94) |
| (8) | 15. März 1994 | Emissionsprobe (<u>Tagesmischprobe</u>
FB / E 15.3.94) |

II.2.3 ANALYSENERGEBNISSE - IMMISSIONEN

Tab. 13: Analysenergebnisse der Immissionsproben von Entnahmestelle FB / I1 (Referenzprobe und von Entnahmestelle FB / I2 (Immissionsprobe)

Parameter	Einheit	FB I1	FB I1	FB I2	FB I2	geplante ImVF Flach- / Berg- landgewässer	
		23.1.92	25.2.92	23.1.92	25.2.92	<143 mg/l	/ >143 mg/l
Durchflußmenge	m ³ /s	--	3,9	--	--	--	--
pH-Wert	--	8,1	8,0	8,2	8,0	6,5-9	6,5-8,5
Temperatur	°C	0,9	4,5	0,9	4,5	25	21
Leitfähigkeit	µS/cm	457	463	532	520	--	--
Gelöster Sauerstoff	mg/l	13,0	12,8	13,0	12,5	> 6,5	> 7,5
Aluminium	mg/l	0,04	0,10	0,09	0,05	--	--
Chrom-gesamt	mg/l	< 0,003	0,083	0,003	< 0,003	0,025/0,05	0,005/0,025
Eisen	mg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	--	--
Arsen	mg/l	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	--	--
Natrium	mg/l	13	13	27	14	--	--
Kalium	mg/l	2,7	2,4	3,1	2,4	--	--
Ammonium-Stickst.	mg N / l	0,63	0,30	0,99	0,21	0,5	0,3
Lösl.Orthophosphat	mg/l P	0,043	0,017	0,038	0,014	--	--
Sulfat	mg/l	28,3	19,7	36,6	26,6	150	150
Chlorid	mg/l	21	13,4	41,6	19,8	100	100
Nitrat-Stickstoff	mg N / l	2,7	7,4	2,7	10,8	6	6
Nitrit-Stickstoff	mg N / l	0,014	0,022	0,015	0,029	0,05	0,02
Fluorid	mg/l	0,119	0,095	0,125	0,098	1	1
CSB	mg O ₂ / l	19	19	< 15	23	--	--
BSB ₅	mg O ₂ / l	< 10	< 10	< 10	< 10	3,5	2
AOX	mg Cl/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,05	0,05
TOC	mg/l	1,8	2,5	1,8	2,4	--	--
DOC	mg/l	1,3	1,5	1,4	1,4	5,5	3
Acetat	mg/l	0,48	< 0,20	< 0,20	0,42	--	--
Formiat	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	--	--
EDTA	mg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	0,01
NTA	mg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,05	0,05
BiAS	mg/l	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2 **	0,2 **
Spektr.Abs.Koeff. (436 nm)	m ⁻¹	0,14	0,18	0,17	0,21	--	--
MBAS	mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,2 **	0,2 **
LAS	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	--	--

** = Summe von MBAS und BiAS

n.n. = nicht nachweisbar

II.2.4 BESCHREIBUNG DER IMMISSIONSSITUATION DER RAAB IM BEREICH DER LEDERFABRIK SCHMIDT/FELDBACH

Das Gewässer zeigte vor und nach der Einleitung schwache Trübung sowie Bewuchs an den im Flußbett und an den in Ufernähe befindlichen Steinen.

Die Raab entspricht in diesem Abschnitt laut Österreichischer Gewässergütekarte des BM für Land- und Forstwirtschaft (1990/91) der Güteklasse II/III und zeigt bereits vor der Lederfabrik eine BSB₅-Grundlast von 4 - 7 mg O₂/l. Abwässer werden ca. 1:200 bei Einleitung in die Raab verdünnt.

1. Probenahme (23. Jänner 1992)

Sowohl in der Referenz (I1) - als auch in der Immissionsprobe (I2) war der derzeit gültige Richtwert für NH₄-N überschritten. Zwischen der oberhalb der Emissionsstelle sowie der ca. 200 m unterhalb der Emissionsstelle gewonnenen Immissionsproben waren, abgesehen von diesem Parameter noch weitere Unterschiede zu bemerken: So stiegen Natrium und Chlorid auf das Doppelte, Sulfat um ca. ein Drittel an.

Die Durchflußmenge der Raab in Feldbach entspricht etwa der doppelten der im Bereich von Wollsdorf gemessenen.

2. Probenahme (25. Februar 1992)

Die teilweise massiven Emissionskonzentrationen zeigten ihren Einfluß auf die Immissionslage beim Parameter Nitrat, bei welchem der derzeit gültigen Richtwertes der ImRI und der geplante Grenzwert des Entwurfes der ImV überschritten wurde. Doch war auch die Referenzprobe mit Nitrat belastet.

II.2.5 ANALYSENERGEBNISSE - EMISSION

In nachstehender Tabelle werden die Untersuchungsergebnisse der Abwasserproben wiedergegeben. Ihnen sind die Grenzwerte des zum Zeitpunkt der Probenahme geltenden Wasserrechtsbescheides und jene der EmVG bzw. der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (in Klammern) gegenübergestellt:

Tab. 15: Analysenergebnisse der Abwasserstichproben der Lederfabrik Schmidt/Feldbach

Parameter	Einheit	23.1.92	25.2.92	27.4.92	9.11.92	19.4.93	Besch.86	EmVG (AEmV)
pH-Wert	--	7,8	7,9	8,1	7,3	6,0	6,5-9,0	6,5-8,5
Temperatur	°C	15,3	17,3	25,5	23,6	22,4	30,0	30,0
Leitfähigkeit	µS/cm	9270	10500	13120	17180	18900	--	--
Gelöster Sauerstoff	mg/l	6,4	5,0	1,5	5,0	1,5	--	--
absetzb. Stoffe	ml/l	115	17,0	--	--	--	--	(0,3)
Aluminium	mg/l	1,0	0,5	0,1	0,1	0,2	--	2
Arsen	mg/l	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	--	0,1
Chrom-gesamt	mg/l	0,4	4,8	0,8	1,0	0,5	4,5	1,0
Eisen	mg/l	0,8	3,6	0,7	0,9	1,4	--	2,0
Natrium	mg/l	1650	3250	2420	3170	3770	--	--
Kalium	mg/l	54	90	130	115	100	--	--
Ammonium-Stickst.	mg N / l	118	151	85	190	88	--	30
Lösl.Orthophosphat	mg/l P	0,020	0,055	0,075	n.n.	1,00	--	--
Gesamt-Phosphor	mg/l P	--	--	--	--	1,80	--	1,0
Sulfat	mg/l	2008	1635	1330	2076	1927	--	--
Chlorid	mg/l	5794	4127	3082	3689	4920	--	--
Nitrat-Stickstoff	mg N / l	< 0,02	9,52	< 0,02	36,7	405	--	--
Nitrit-Stickstoff	mg N / l	0,048	30,0	0,067	195	0,004	--	1,0
Fluorid	mg/l	--	--	< 0,005	0,212	---	--	(10)
CSB	mg O ₂ / l	250	820	407	465	521	--	200
BSB ₅	mg O ₂ / l	73	15	< 10	11	11	50	25
AOX ber. als Cl	mg Cl/l	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	--	0,5
Summe C-H	mg/l	< 0,1	< 0,1	--	< 0,1	< 0,1	10	10
TOC	mg/l	159	323	142	160	181	--	(25)
DOC	mg/l	65	86	117	133	156	--	--
Acetat	mg/l	--	--	< 0,20	1,05	--	--	--
Formiat	mg/l	--	--	< 0,05	< 0,05	--	--	--
EDTA	mg/l	0,465	0,305	0,140	0,115	--	--	--
NTA	mg/l	n.n.	n.n.	n.n.	0,075	--	--	--
BIAS	mg/l	n.n.	--	n.n.	1,98	4,83	--	(1) **
MBAS	mg/l	0,20	0,27	--	0,12	--	--	(1) **
LAS	mg/l	< 0,01	< 0,01	--	< 0,01	--	--	--
Spektr.Abs.Koeff. 620 nm)	m ⁻¹	--	--	--	0,9	--	--	--
Spektr.Abs.Koeff. 525 nm)	m ⁻¹	--	--	--	2,4	--	--	--
Spektr.Abs.Koeff. 436 nm)	m ⁻¹	12,3	10,1	--	11,6	--	--	--
Nonylphenole	mg/l	--	*	n.n.	n.n.	n.n.	--	--

Forts. v. Tab. 15: Analyseergebnisse der Abwasserstichproben der Lederfabrik Schmidt/Feldbach

Parameter	Einheit	23.1.92	25.2.92	27.4.92	9.11.92	19.4.93	Besch.86	EmVG (AEmV)
APEO 1	mg/l NP	--	*)	*)	n.n.	n.n.	--	--
APEO 2	mg/l NP	--	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
APEO 3	mg/l NP	--	*)	*)	n.n.	n.n.	--	--
APEO 4	mg/l NP	--	0,022	< 0,005	n.n.	n.n.	--	--
APEO 5	mg/l NP	--	0,022	0,027	n.n.	n.n.	--	--
APEO 6	mg/l NP	--	0,013	< 0,005	n.n.	n.n.	--	--
APEO 7	mg/l NP	--	0,008	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
APEO 8	mg/l NP	--	0,005	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
APEO 9	mg/l NP	--	< 0,005	n.n.	n.n.	n.n.	--	--
APEO 10	mg/l NP	--	< 0,005	< 0,005	n.n.	n.n.	--	--
APEO 11	mg/l NP	--	n.n.	0,005	n.n.	n.n.	--	--
Fischtoxizität	G _f	--	--	> 20	> 4	3	< 10	< 4

** = qualitativ nachweisbar

** = Summe von MBAS und BiAS

n.n. = nicht nachweisbar

Wie der vorstehenden Tabelle zu entnehmen ist, zeigten die bis zum 19.4.1993 gezogenen Proben vor allem bei NH₄-N, NO₂-N, CSB und TOC erhöhte Konzentrationen gegenüber den Forderungen der EmVG bzw. der AEmV.

Das Umweltbundesamt entschloß sich daher, seine Untersuchungen ab diesem Zeitpunkt auf einige signifikante Parameter einzuschränken.

Tab.15a: Analyseergebnisse der Abwasserstichproben der Lederfabrik Schmidt/Feldbach

Parameter	Einheit	28.2.94	15.3.94*)	Besch. 86	EmVG (AEmV)
pH-Wert	--	7,3	7,2	6,5-9	6,5-8,5
Temperatur	°C	20,3	25,0	< 30	< 30
Leitfähigkeit	µS/cm	13400	14190	--	--
gelöster Sauerstoff	mg/l	3,0	3,5	--	--
Sulfat	mg/l	2988	1780	--	--
AOX	mg Cl/l	0,17	--	--	0,5
CSB	mg O ₂ /l	426	420	--	200
BSB ₅	mg O ₂ /l	10	--	50	25
Fluorid	mg/l	0,85	--	--	(10)
Chlorid	mg/l	3650	3110	--	--
Cr-gesamt	mg/l	0,5	--	4,5	1,0
Eisen	mg/l	0,5	--	--	2,0
Aluminium	mg/l	0,05	--	--	(2)
Nitrat-Stickstoff	mg N /l	86,2	117	--	--
Nitrit-Stickstoff	mg N /l	27,0	1,8	--	(1,0)
Ammonium-Stickst.	mg N /l	72,0	2,0	15	30
TOC	mg/l	124	107	--	(25)
DOC	mg/l	110	--	--	--
MBAS	mg/l	0,118	0,119	--	(1,0) **
Summe C-H	mg/l	< 0,1	--	10	10
Fischtoxizität	G _F	> 4	--	< 10	< 4

* = Tagesmischprobe

** = Summe von MBAS und BiAS

II.2.6 VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT DEN GRENZWERTEN DES WASSERRECHTSBESCHIDES UND DER EMVG

1. Probenahme (Stichprobe 23. Jänner 1992)

Die Probe zeigte eine gegenüber der Emissionsverordnung für Gerbereien erhöhte NH_4^+ -N-Emissionskonzentration (118 mg/l) sowie eine Erhöhung der Gehalte von CSB (250 mg O_2 /l) und BSB₅ (73 mg O_2 /l). Im Betrieb wird EDTA eingesetzt. Das schlägt sich in einem Emissionswert von 0,465 mg/l nieder. In der Stichprobe wurde der TOC gegenüber der Forderung der AEmV in der Tagesmischprobe als erhöht nachgewiesen (159 mg/l).

2. Probenahme (Stichprobe 25. Feber 1992)

Bei dieser Probenahme wurde eine Erhöhung der Konzentration für Chrom (4,8 mg/l) gegenüber dem in EmVG festgelegten Grenzwert (1,0 mg/l) festgestellt. Laut Wasserrechtsbescheid ist die Chromkonzentration im Kläranlagenablauf mit 4,5 mg/l limitiert. Außerdem war die Emission mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 820 mg O_2 /l, 151 mg/l Ammonium-Stickstoff (NH_4^+ -N) sowie 30 mg/l Nitrit-Stickstoff (NO_2 -N) und 323 mg/l TOC belastet. Neben EDTA (0,305 mg/l) konnten auch Alkylphenoethoxyate (ca. 0,07 mg/l) nachgewiesen werden.

3. Probenahme (Stichprobe 27. April 1992)

Als auffällig erwiesen sich die Parameter Ammonium-N (85 mg/l), CSB (407 mg O_2 /l) und TOC (142 mg/l). EDTA konnte wie bei den vorigen Probenahmen nachgewiesen werden (0,140 mg/l). Die Probe wies eine hohe Fischtoxizität auf. Ihr Wert lag über dem Fünffachen des in der EmVG angeführten Grenzwertes. Im Vergleich zum Wasserrechtsbescheid liegt eine Grenzwertüberschreitung von mehr als 100 % vor.

Da aufgrund der Ergebnisse der chemischen Untersuchungen eine derartige Toxizität nicht erklärt werden konnte, kommen giftige mikrobielle Stoffwechselprodukte (z. B. Toxine) als Ursache in Frage (HUBER, 1992). Derartige, aufgrund der chemischen Parameter nicht erklärbare Toxizitäten werden häufig bei Abwässern von Tierkörperverwertungsbetrieben (TKV) gefunden. Wegen der Ähnlichkeit der in Gerbereien und bei der TKV behandelten Materialien sind ähnliche Abbauprodukte im Abwasser nicht auszuschließen. Ebenso könnten Farbstoffe als Ursache gedient haben.

4. Probenahme (Stichprobe 9. November 1992)

Das Abwasser entsprach wegen der Parameter Ammonium-N (190 mg/l), Nitrit-N (195 mg/l), CSB (465 mg O_2 /l), TOC (160 mg/l), Tenside (BiAS 1,98 mg/l) sowie einer letalen Wirkung auf Regenbogenforellen bei vierfacher Verdünnung nicht den Emissionsverordnungen. Die drastisch erhöhten Nitrit- und Ammonium-N-Werte weisen auf eine Funktionsstörung der Abwasserreinigungsanlage hin, d. h. auf eine unvollständige Überführung des NH_4^+ -Stickstoffes in elementarem Stickstoff bzw. in Nitrat, weil wahrscheinlich die Nitrifikation teilweise nur bis zum Nitrit erfolgte.

5. Probenahme (Stichprobe 19. April 1993)

Die Parameter pH-Wert (6,0), Ammonium-N (88 mg/l), Gesamtphosphor (1,8 mg/l), CSB (521 mg O_2 /l), TOC (181 mg/l) und Tenside (Bismutaktive Substanzen: 4,83 mg/l) entsprachen nicht der Emissionsverordnung. Der pH-Wert unterschritt auch den im Wasserrechtsbescheid festgelegten unteren Grenzwert. Das Abwasser entsprach diesmal der Emissionsverordnung in Hinblick auf den Parameter "Fischtoxizität".

6. Probenahme (Stichprobe 28. Februar 1994)

Die Stichprobe zeigte Konzentrationserhöhungen bei Ammonium-Stickstoff (72 mg/l) und bei Nitrit-Stickstoff (27 mg/l) sowie bei den organischen Summenparametern CSB (426 mg O₂/l) und TOC (124 mg/l).

7. Probenahme (Tagesmischprobe 15. März 1994)

Das für Abwässer von Gerbereien signifikante Problem der erhöhten Ammonium-Stickstoff Konzentration trat bei dieser Probe nicht mehr auf. TOC- und CSB-Gehalte waren jedoch noch immer zu hoch.

II.2.7 KLÄRSCHLAMM

Am 14. Jänner und am 27. April 1992 erfolgten Probenahmen entwässerten Klärschlammes an der Kammerfilterpresse. Folgende Gehalte wurden gefunden:

Tab. 16: Schadstoffgehalte des Klärschlammes von Schmidt/Feldbach

Parameter	14. Jänner 92	27. April 92
Al (mg/kg)	3.100	1.900
Cr (mg/kg)	7.300	6.100
Fe (mg/kg)	55.000	30.000
Zn (mg/kg)	n.b.	40.000
EOX (mg/kg)	n.b.	12,7

Auffällig ist der hohe Zinkwert vom 27. April 92.

Schlämme dieser Zusammensetzung sind von der Verwendung in der Landwirtschaft und für die Zwecke der Kompostierung ausgeschlossen. Demnach hat bis auf weiteres eine entsprechende Entsorgung zu erfolgen (derzeit Deponierung).

II.2.8 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Die im Betrieb eingesetzten Technologien entsprechen dem Stand der Technik bzw. geben teilweise sogar den Stand der Technik vor. Die während des größten Teiles des Beobachtungszeitraumes nachgewiesenen erhöhten Schadstoffkonzentrationen im Abwasser waren Ausfluß von Überlastung und mangelhafter Abstimmung der Kläranlage auf die betrieblichen Gegebenheiten.

An zwei Abwasserstichproben wurden Fischtoxizitäten nachgewiesen, die über den in der EmVG festgelegten Werten lagen, eine davon übertraf auch den Grenzwert des damals geltenden Wasserrechtsbescheides. In diesem Fall wurde sogar nach 20-facher Verdünnung des Abwassers noch Fischtoxizität nachgewiesen.

Beim letzten vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Fischtoxizitätstest wurde in Hinblick auf die Emissionsverordnung keine Auffälligkeiten festgestellt.

Die Unterschiede der Immissionskonzentrationen am Vorfluter vor und nach der Einleitungsstelle erwiesen sich als nicht auffällig. Dies war auf die große Verdünnung des emittierten Abwassers durch den Vorfluter und dessen Vorbelastung zurückzuführen.

Als weiterer Betrachtungsbereich interessierte das Umweltbundesamt die Chrombelastung der Hydrofauna im gegenständlichen Vorfluter. Als geeignete Untersuchungsmethode bot sich die Elektronenmikroskopie an. Über diese Untersuchung wird im Abschnitt III berichtet.

III. ABSCHNITT

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

III.1 ZUR CHROMBELASTUNG LIMNISCHER KLEINLEBEWESSEN

Vorbemerkung

Die röntgenenergiedispersive Mikroanalyse (EDX) ist als Methodik besonders geeignet, Schwermetallbelastungen in kleinsten Proben festzustellen. Es kann nicht nur das Vorhandensein einer Gesamtkontamination eines Organismus nachgewiesen werden, sondern auch die Verteilung von Schwermetallen innerhalb des Körpers. Im Unterschied von den (meist empfindlicheren) analytisch-chemischen Verfahren kann mittels EDX-Analyse eine evtl. vorhandene belastende Substanz mit der spezifischen Anatomie des Organismus (Nervensystem, Muskulatur, etc.) korreliert werden.

Die Aufnahme ökotoxikologisch relevanter Substanzen von im Freiland lebenden Organismen ist ein zur Zeit noch wenig bearbeiteter Bereich der Umweltüberwachung, dem jedoch steigende Bedeutung zukommt. Vergleichbare Studien wurden vor allem im marinen Bereich durchgeführt (NOTT, 1991). Von österreichischen Autoren existieren nur wenige ähnliche Untersuchungsberichte (DORNINGER, WITTMANN, 1991; GAUGLHOFER, 1984; HÖNLINGER, WITTMANN, 1991).

Eine wesentliche Voraussetzung für aussagekräftige Daten ist die Wahl eines geeigneten Modells, d.h., es sind möglichst weitgehende Kenntnisse über Art und toxikologische Wirkungsweise der Belastung und die Auswahl der Indikator-Organismen erforderlich.

Ein geeigneter Organismus sollte unter anderem die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- A) - weite Verbreitung, um an dem selben Tier Aussagen über einen möglichst großen Teil des Einflußgebietes treffen zu können;
- B) - ausreichende Lebensdauer, um Substanzen in einem für die Analyse zugänglichem Maß anzureichern;
- C) - relativ stationäre Lebensweise, um die evtl. vorhandene Belastung möglichst genau lokalisieren zu können.

Es wurde davon ausgegangen, daß sich Schwermetalle in bestimmten Zellen anreichern. Dieser Effekt kann unter Umständen auch bei einer relativ niederen Konzentration dieser Stoffe in der Umwelt (Nahrung, Substrat) selbst durch selektive Transportmechanismen eintreten. Zusätzlich wird durch die Nahrungskette eine für den Organismus nicht pathogene Konzentration von Stoffen unter Umständen stark angereichert, so daß es in der Folge zur umweltbedingten Schädigung anderer Lebewesen kommen kann.

Unabhängig von der in den letzten Jahren im allgemeinen rückläufigen Tendenz der Umweltbelastung durch Schwermetalle, können erhöhte Konzentrationen aus verschiedenen, auch natürlichen Ursachen entstehen. Von besonderem umweltbezogenem Interesse sind Industriebetriebe bei denen produktionsbedingt Schwermetallverbindungen erzeugt, einge-

setzt oder verarbeitet werden. In der lederherstellenden Industrie dient Chrom(III)-sulfat als Gerbstoff, der, wie auch der bei der Verarbeitung anfallende chromhaltige Lederstaub ins Abwasser gelangen kann. Dieses wird nach entsprechenden Aufbereitungs- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel in die Umwelt freigesetzt.

Belastung mit löslichen Chromverbindungen kann toxisch auf Zellen wirken, wobei das 6-wertige Chrom als 100 bis 1000 mal giftiger als das 3-wertige Ion eingestuft wird (siehe dazu z.B.: GAUGLHOFER, 1984). Abgesehen von möglichen mutagenen Effekten des Chroms kann besonders die oxidierende Wirkung von Chrom-VI akute Schädigungen bewirken. Es wurden durch akute Einwirkung von Chromat- und Dichromationen u.a. Hautschäden, bei Aufnahme in den Körper Störungen an inneren Epithelien (Darm, Niere, ...) beobachtet.

An chronischen Schäden sind u.a. Lungenkrebs, allergische Reaktionen und Hautreizungen (Ekzeme) besonders für Chrom(VI)-Verbindungen beschrieben. Sechswertige Chromverbindungen durchdringen biologische Membranen relativ gut und bewirken durch Oxidation von Zellbestandteilen intrazelluläre Schäden. Chrom(III)-Verbindungen können hingegen nur in wesentlich geringerem Ausmaß in Zellen eindringen. Die Ausscheidung aufgenommenen Chroms erfolgt vor allem durch die Nieren und in geringerem Maß durch den Darm.

In niederen Tieren (Kleinkrebse, Insektenlarven, ...) werden Schwermetalle vorwiegend in der Umgebung des Darms (Hepatopankreas, Mitteldarmdrüse, Darmdivertikel, ...) gespeichert. Wie oben bereits angedeutet, stehen Störungen an Epithelien (besonders der Kiemen) durch Chrom VI bei Wassertieren im Vordergrund. Chrom III wirkt hingegen in wesentlich geringerem Ausmaß schädigend.

Mit der gegenständlichen Untersuchung wurden Antworten auf folgende Fragen gesucht:

- *) Bewirkt die Einleitung von chromhaltigen Abwässern eine Schädigung aquatischer Kleinlebewesen?
- *) Zeigen einzelne Organe dieser Tiere eine deutliche Anreicherung von Chrom?
- *) Wird Chrom von diesen Tieren in einem Maß gespeichert, so daß in der weiteren Nahrungskette Schädigungen anderer Lebewesen zu befürchten sind?

Probenahmeort

Die Probenahme erfolgte im Oktober/November 1992 an der Raab (Feldbach, Stmk.). An der Unterseite des groben Flußschotters konnten Arthropoden, besonders Bachflohkrebse (Gammaroidea, Amphipoda, Malacostraca, Crustacea) und Larven von Köcherfliegen (Trichoptera, Insecta) gesammelt werden. Es wurden zwei Probestellen besammelt (s. Abb.9), eine ca. 200 m stromabwärts der Einleitstelle von Abwässern eines Gerbereibetriebes (U), die andere ca. 20 m oberhalb des Zuflusses (O). Der obere Entnahmeort ist durch ein ca. 30 cm hohes Wehr gegen Migration von Kleinlebewesen aus dem unteren Bereich teilweise abgeschirmt, so daß diese Tiere als Vergleichsgruppe verwendet werden konnten. Durch dieses Wehr wurde weiters eine gute Durchmischung der zugeleiteten Abwässer und daher eine relativ gleichmäßige Belastung der unteren Probestelle gewährleistet.

Untersuchungsmethode

Die Tiere wurden unmittelbar vor Ort in Formaldehydlösung (3,5 %) fixiert, in weiterer Folge präpariert, mit Alkohol entwässert und einer Kritisch-Punkt Trocknung (Aceton/CO₂) unterzogen. Die anschließende Vorbereitung der Präparate erfolgte mit elektronenmikroskopischer Standardmethodik (Montage, Sputter-Coating).

An Köcherfliegenlarven und Würmern (Tubificidae - Oligochaeta) wurden die Körperoberflächen und Querschnitte analysiert. Bei Bachflohkrebsen konzentrierte sich die Untersuchung auf jene Bereiche, an denen Auswirkungen bzw. Anreicherung von Chrom zu erwarten war. Es sind dies besonders der Bereich des Kopfes (Nervensystem, Exkretionssystem - Antennendrüse) und die Kiemen (Epipodite) am Hinterleib.

Die Untersuchungen erfolgten mittels einer LINK-AN 10 000 EDX Röntgenmikroanalyse-Anlage in Verbindung mit einem ZEISS DSM-950 Rasterelektronenmikroskop. Es wurden "elemental mappings" für Chrom (K α +K β peak: 5.2-5.62 und 5.72-6.18 keV; 25 Frames/Bild) angefertigt und gleichzeitig auch die Elemente Al, Si, Ca, Fe, Cu und Zn erfaßt. Bei dieser Methode werden die Proben durch einen Elektronenstrahl abgetastet. Die dabei entstehende Röntgenstrahlung wird im elementspezifischen Energiebereich gemessen und zur Bilderzeugung weiter verarbeitet. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit der Ergebnisse wurden die Verteilungsmuster mit einem Bild der Probe überlagert und durch ein herkömmliches Mikrofoto ergänzt.

Befunde

Die Untersuchung der äußeren Oberfläche der Objekte zeigte keine Auffälligkeiten (vgl. Abb.6). Verätzungen oder Schrumpfung konnte auch an den zarteren Teilen nicht festgestellt werden. Im Längsschnitt (Abb.8) wurde untersucht, ob und in welchem Ausmaß Chrom in die Gewebe aufgenommen wurde.

Interpretation

Chrom wird als Gerbstoff ausschließlich in der 3-wertigen Form (basisches Chromsulfat - Cr(OH)SO₄) verwendet.

Bei einer Auflösung der EDX - Methode von ca. 1000 ppm, die unter den gegebenen Voraussetzungen (Probenrelief, Coating, Kanteneffekte) deutlich niedriger lag, wurde festgestellt, daß Chrom-Verbindungen in wesentlichem Ausmaß von den untersuchten Kleinlebewesen aufgenommen und gespeichert werden. Am deutlichsten ist dieser Effekt in den oberflächlichen Strukturen (Panzer, Kutikula) erkennbar. Zusätzlich sind auch in inneren Organen (besonders in der Umgebung des Darms) Anreicherungen von Chrom festzustellen. Die Chromaufnahme über den Nahrungsweg muß hier angenommen werden. Zu der Frage, ob die Anreicherung von Chrom-Verbindungen in kleinen Wasserorganismen in der Folge zu Schäden an den Endkonsumenten (z.B. Fische, Vögel) führen kann, kann in der gegenständlichen Studie nicht Stellung genommen werden. Es steht jedoch außer Zweifel, daß Chromverbindungen in wesentlichem Ausmaß aus der Umgebung in die Nahrungskette aufgenommen werden.



PHOTOTEIL

PHOTOTEIL



Abb.6: Bachflohkrebs (Gammarus) in Übersicht (Vergr.:17x)

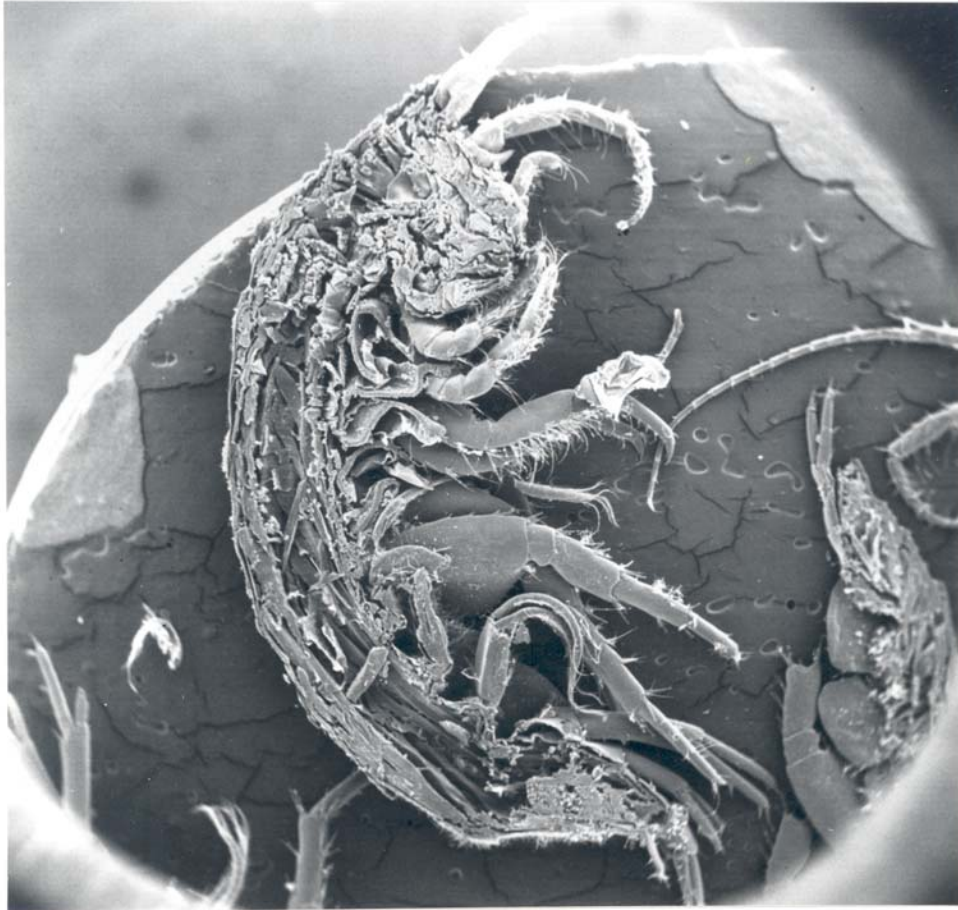


Abb.7: Bachflohkrebs im Langsschnitt (Vergr. 23x)

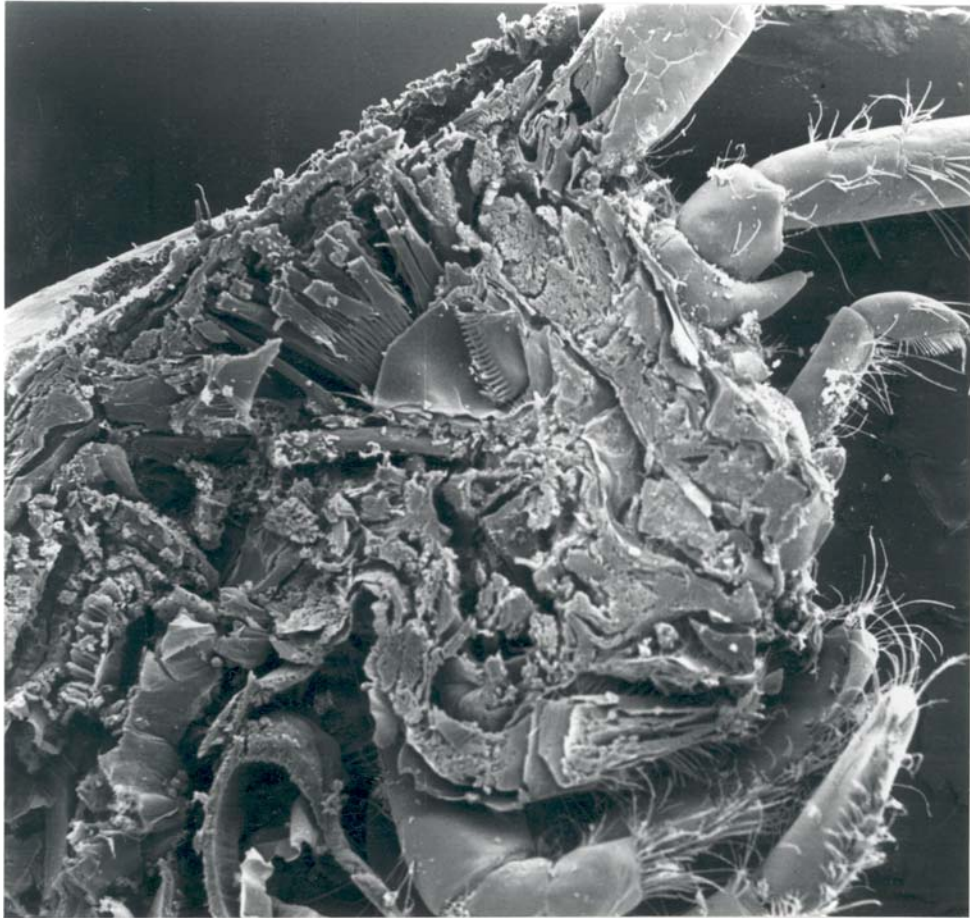


Abb.8a: Längsschnitt durch den Kopf eines Bachflohkrebses (Vergr.:70x).

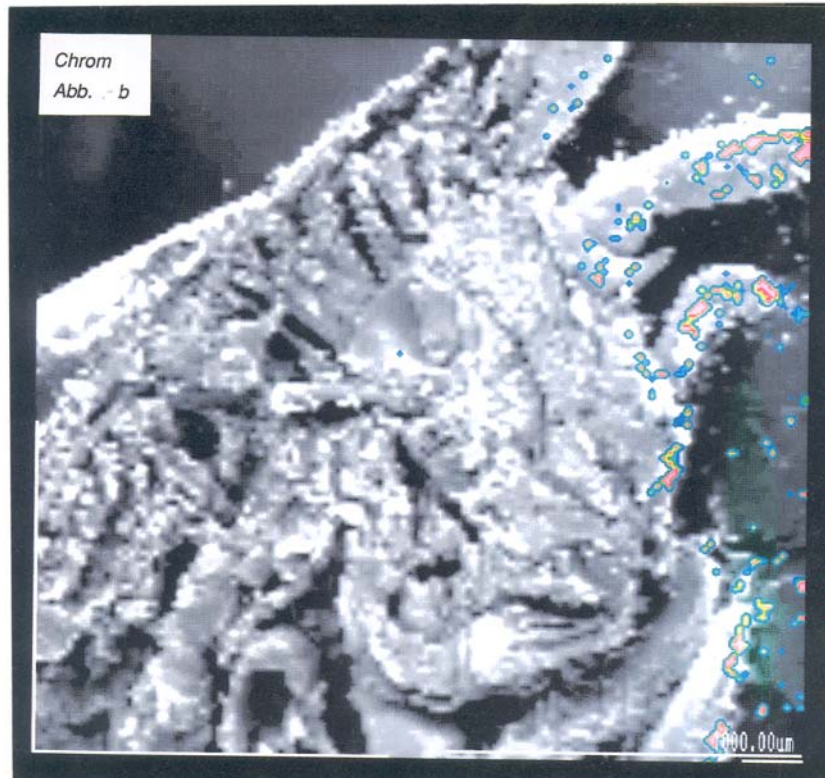


Abb.8b: Darstellung der Chromverteilung in Falschfarben

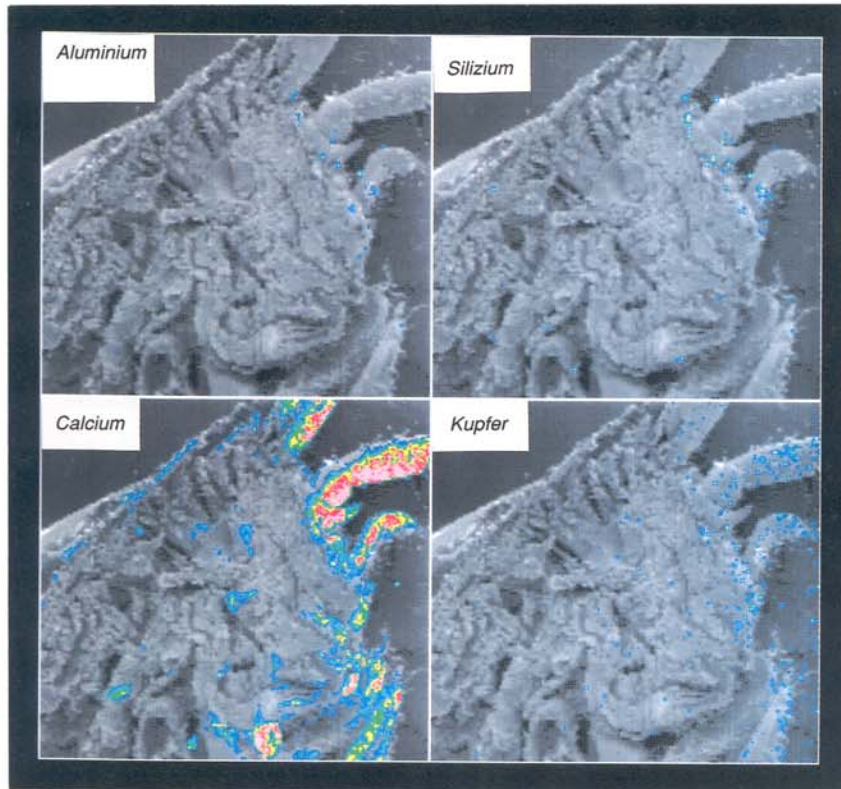


Abb. 8c: Vergleich der Verteilung der Elemente Aluminium (oben links), Silizium (oben rechts), Kalzium (unten links) und Kupfer (unten rechts).



Abb.9a: Aufsicht auf die Kiemensäckchen eines Bachflohkrebses (Pfeile, Vergr.: 80x).

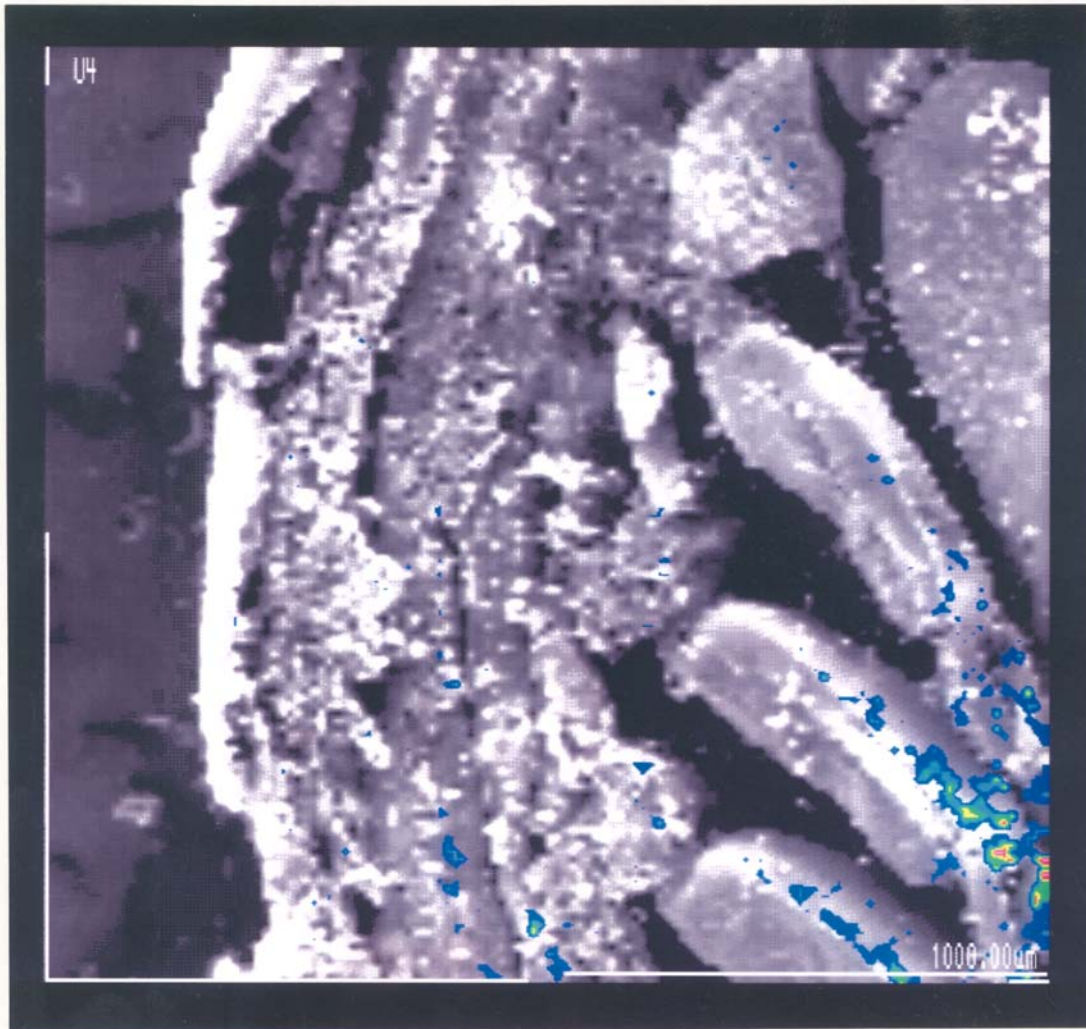
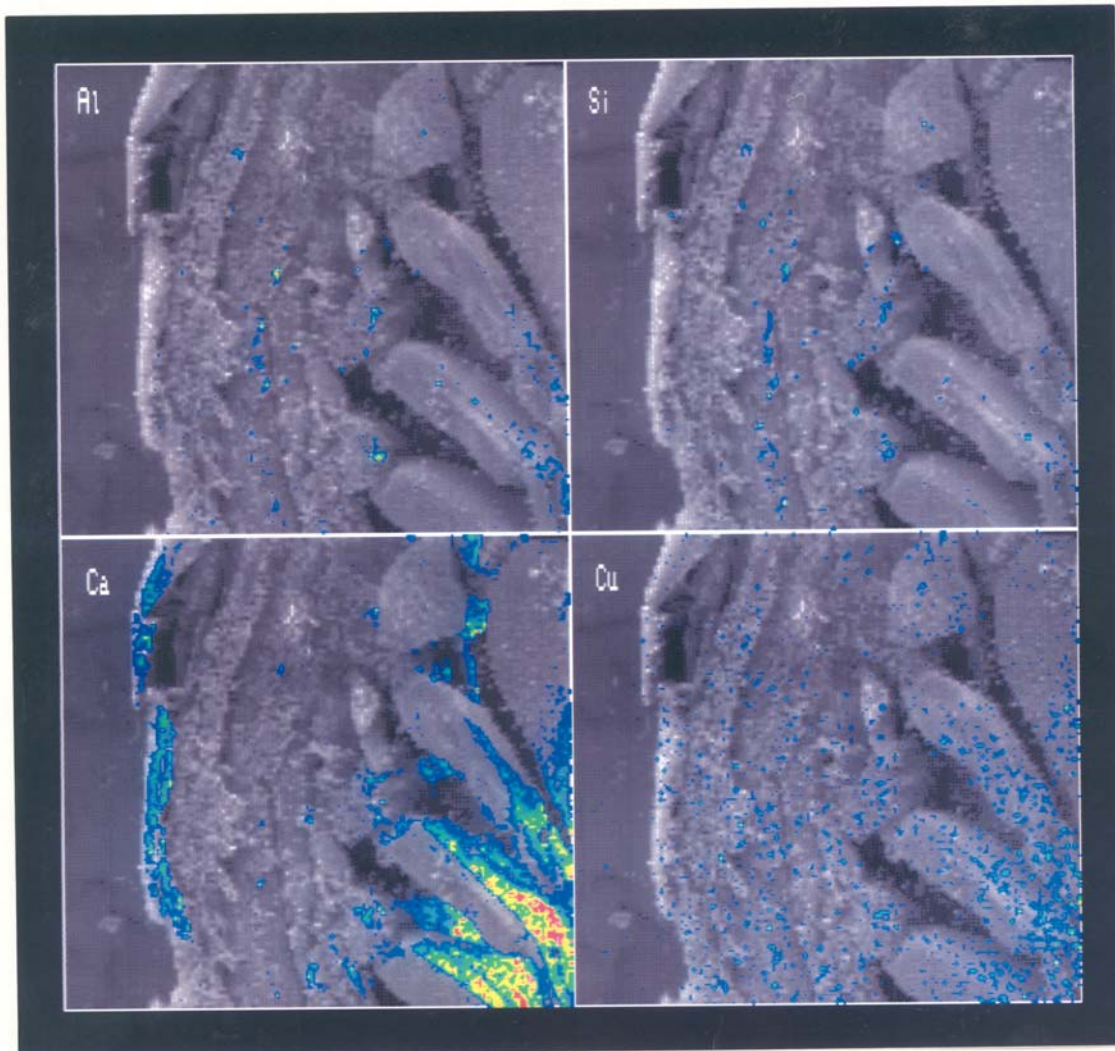


Abb. 9b: Darstellung der Chromverteilung in Falschfarben



Zum Vergleich: Darstellung (9c) der Elemente Aluminium (oben links), Silizium (oben rechts), Kalzium (unten links) und Kupfer (unten rechts).

Zu Abb. 9b-c: Im Bereich der Kiemen (Abb. 9b) konnten gleichfalls kutikuläre Auf- und Einlagerungen von chromhaltigem Material festgestellt werden. Eine Beurteilung eventuell aufgetretener äußerer Schäden war aus methodischen Gründen nicht möglich. Die Verteilung der anderen zum Vergleich untersuchten Elemente (Abb.9c) zeigt keine Besonderheiten. Kalzium ist als Bestandteil der Kutikula bei Krebstieren natürlich quantitativ vorherrschend. Aluminium und Silizium weisen eine praktisch identische Position auf. Kupfer, als Bestandteil des Blutfarbstoffs der untersuchten Krebstiere (Haemocyanin) ist in etwa gleichmäßig im Körper verteilt.

ANHANG 1: ANALYTISCHE VERFAHREN

Die Proben wurden gemäß den folgenden Verfahren stabilisiert und untersucht:

Parameter	Stabilisierungsverfahren
Aluminium	ÖNORM M6259
Arsen	ÖNORM M6259
Chrom gesamt	ÖNORM M6259
Eisen	ÖNORM M6259
Natrium	ÖNORM M6259
Kalium	ÖNORM M6259
Ammonium	ÖNORM M6259
Ortho- und Gesamtphosphat	ÖNORM M6259
Sulfat	ÖNORM M6259
Chlorid	ÖNORM M6259
Nitrat	ÖNORM M6259
Nitrit	ÖNORM M6259
Fluorid	ÖNORM M6259
Sulfid	DEV, D 26
CSB	ÖNORM M6259
BSB ₅	ÖNORM M6259
AOX	ÖNORM M6275
Summe C-H	ÖNORM M6259
EOX	ÖNORM M6275
DOC	ÖNORM M6259
Acetat	Kühlung 1-4°C
Formiat	Kühlung 1-4°C
NTA	DEV, P 3
EDTA	DEV, P 3
MBAS und LAS	ÖNORM M6259
Bias	ÖNORM M6259
APEO	--
Nonylphenol	DEV, P 3
Fischgiftigkeit	--

METHODEN MIT GEFORDERTEN BESTIMMUNGSGRENZEN

Parameter	Analysenvorschriften	Bestimmungsgrenze	Gerät
pH-Wert	DIN 38404	--	WTW pH 530
Leitfähigkeit	DIN 38404	--	WTW LF 91
O ₂ -gelöst	ÖNORM M6266	--	WTW OXI 196
Aluminium	ÖNORM M6279	20 µg/l	ICP, Jobin Yvon JY 38+
Arsen	DIN 38405/18	2 µg/l	AAS, Perkin Elmer, Mod.1100
Chrom-gesamt	ÖNORM M6279	3 µg/l	ICP, Jobin Yvon JY 38+
Eisen	ÖNORM M6279	3 µg/l	ICP, Jobin Yvon JY 38+
Natrium	ÖNORM M6279	4.000 µg/l	ICP, ISA Jobin Yvon JY 38+
Kalium	ÖNORM M6279	20 µg/l	ICP, ISA Jobin Yvon JY 38+
Ammonium	DIN 38406, Teil 5	10 µg/l	Perkin-Elmer, Lambda 15
Orthophosphat, Gesamt-Phosphor	ÖNORM M6237; modifiziert	2,5 µg P/l	Perkin-Elmer, Lambda 15
Sulfat	EPA 300.6	50 µg/l	Dionex JC-System 4000
Chlorid	EPA 300.6	30 µg/l	Dionex JC-System 4000
Nitrat	EPA 300.6	50 µg/l	Dionex JC-System 4000
Nitrit	ÖNORM M6282	5 µg/l	Perkin-Elmer, Lambda 15
Fluorid	EPA 300.0	5 µg/l	Dionex JC-System 4000
Sulfid	nach Quentin	100 µg/l	Perkin-Elmer, Lambda 1
CSB	ÖNORM M6265	15 mg O ₂ /l	Eltimeter 40 Ströhlein
BSB ₅	DIN 38409/52	5 mg O ₂ /l	Sapromat B 12 Voith
AOX	ÖNORM M6275	5 µg/l	Abimed TOX 10 Analyzer
Summe C-H	DIN 38408	100 µg/l	Perkin-Elmer IR 883
EOX	Soxhlett-Extraktion, Verbrennung, mikrocoulo-metr. Titration	500 µg/l	Abimed TOX 10 Analyzer
TOC	ÖNORM M6284	500 µg/l	Dohrmann DC 90
DOC	ÖNORM M6284	500 µg/l	Astro 2001

Parameter	Analysenvorschriften	Bestimmungsgrenze	Gerät
Acetat	Hausvorschrift *)	200 µg/l	Dionex IC-System 4000
Formiat	Hausvorschrift *)	50 µg/l	Dionex IC-System 4000
NTA	DEV, P 3	6 µg/l	Perkin-Elmer GC 8700
EDTA	DEV, P 3 modifiziert	10 µg/l	Perkin-Elmer GC 8700
MBAS	nach Abott	10 µg/l	Perkin-Elmer, Lambda 17
BIAS	ÖNORM M6253/T2	200 µg/l	Autotitrator Orion EA 960
Lineare Alkylbenzolsulfonate	Hausvorschrift	10 µg/l	HPLC (Waters)
Alkylphenoethoxylate, Nonylphenole	Hausvorschrift	5 µg/l	HPLC (HP 1050) Fluoreszenzdetektion
Spektraler Absorptionskoeffizient	DIN 38404, T3	--	--
Fischgiftigkeit	ÖNORM M6263/T2	--	--
*) Grundlage: J.Weiß, Handbuch der Ionenchromatographie			

ANHANG 2: QUELLENNACHWEIS**ANDERSON, R. A. (1981)**

Nutrition role of chromium. Sci. Total Environ. 17: 13-29

ANDRES, H., ELSINGER, F. und K. H. MUNZ (1987)

Umweltfreundliche und emissionsarme Lederherstellung in Österreich. 2. Zwischenbericht Juni 1987 (Forschungsprojekt im Auftrag der Arbeitsgemeinschaft für Lederwirtschaft, mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz)

ANDRES, H., ELSINGER, F. und K. H. MUNZ (1988)

Entsorgung von Maschinenleimleder unter gleichzeitiger Gewinnung von Talg und Eiweiß. DAS LEDER 39/6: 101-106

ANDRES, H., MUNZ, K. H. und F. NEUBACHER (1989)

Entsorgung von Maschinenleimleder unter gleichzeitiger Gewinnung von Talg und Eiweiß. Vortrag am "Internationalen Abfallkongreß", Berlin, November 1989

ANDRES, H. (1985) Erfahrungen mit Chromrecycling. DAS LEDER 36/2: 17-21**ANDRES, H., ELSINGER, F. und K. H. MUNZ (1984)**

Chromrecycling aus Gerbereiabwässern. Endbericht 1984 (Forschungsprojekt im Auftrag der Gumpoldskirchner Lederfabrik/Matyk Ges.m.b.H., mit finanzieller Unterstützung des BMWF)

BESSERER, D. (MÖLLER-WERKE Bielefeld)

Persönliche Mitteilung

BRANCHENKONZEPT DER LEDERERZEUGENDEN BETRIEBE ÖSTERREICHS

Bundesministerium f. Umwelt, Jugend und Familie 1992

DORNINGER, C., K.J. WITTMANN (1991):

Aquatische Gastropoden als Reaktions- und Akkumulationsindikatoren. VDI Berichte 901; 1231-1246.

FÜRST, E. (1991)

Untersuchung umweltrelevanter Parameter im Bereich eines lederherstellenden Betriebes. Umweltbundesamt, Reports, UBA-91-053

GAUGLHOFER, J. (1984): Chrom. In: E. Merian:

Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim, 409-424.

HÖNLINGER, M., K.J. WITTMANN (1991):

Terrestrische Isopoden als Indikatororganismen in der Stadtökologie. VDI Berichte 901; 1071-1081.

HUBER, L. (1992)

Die Rolle der chemischen Analytik für die Beurteilung von Industrieabwässern (Vortrag, UTEC-ABSORGA 1992)

JAHRESBERICHT DER ÖSTERREICHISCHEN LEDERINDUSTRIE, 1993**JEEJEEBHOY, K. N., CHU, R. C., MARLISS, E. B., G. R. GREENBERG und A. BRUCE-ROBERTSON (1977)**

Chromium deficiency, glucose intolerance and neuropathy reversed by chromium supplementation in a patient receiving long-term total parenteral nutrition. Am. J. Clin. Nutr. 30: 531-538

NOTT, J.A. (1991):

Cytology of pollutant metals in marine invertebrates: A review of microanalytical applications. Scanning Microsc.: 5; 191-205.

ÖSTERREICHISCHE GEWERBEORDNUNG, BGBl. 215/1959**OLIP, V.**

Persönliche Mitteilung

PICHLMANN, H.

Persönliche Mitteilung (Kongreß 1991/Italien)

SCHMIDT, H.

Persönliche Mitteilung

TKAC, J., PECHA, F., MANAS, M. und A. KOMAREK (1987)

Erfahrungen mit der Verarbeitung von geäschertem Maschinenleimleder zu Fett und Futtermittel. DAS LEDER 38: 105-111

U.S.E.P.A. (1980)

Ambient Water Quality Criteria for Chromium. EPA-440/5-80-035