

Sigrid SCHARF

Gerhard HOBIGER

Peter SEIF

Reports

UBA-95-105

LAS IN DER UMWELT

**Literaturstudie und Untersuchung
zu Waschmittelinhaltsstoffen**

Wien, Juni 1995

Bundesministerium für Umwelt



Autoren: Sigrid Scharf (Projektleitung)
Gerhard Hobiger, Peter Seif (Kapitel 8)

Analytik: LAS (HPLC) Peter Reisinger
MBAS (UV) Herwig Holztrattner, Alfred Poller, Sabine Stapleton,
Renate Viktorik, Helmut Weber

Textgestaltung: Evelyn Neuhold
Werner Hartl

Graphiken & Layout: Felix Andreaus
Roman Glorius

Edit. Betreuung: Johannes Mayer

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5
Druck: Riegelnik, 1080 Wien

© Umweltbundesamt, Wien, Juni 1995
Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-208-5

LAS in der Umwelt (Report UBA-95-105 – Zusammenfassung)

Waschmittel stehen in der Öffentlichkeit im Spannungsfeld zwischen nicht nachlassendem Wohlstandsanspruch und wachsendem Umweltbewußtsein der Bevölkerung. Nach bestimmungsgemäßem Gebrauch gelangen die Inhaltsstoffe der Waschmittel vollständig in den Abwasserpfad und müssen in den Kläranlagen biologisch abgebaut oder durch Adsorption und Fällung aus dem Abwasser eliminiert werden.

Die wichtigste Gruppe der Waschmittelinhaltstoffe stellen die Tenside dar. In den fünfziger Jahren wurden die Seifen in Wasch- und Reinigungsmitteln durch synthetische Tenside ersetzt. Bis in die sechziger Jahre waren Tetrapropylenbenzolsulfonate die wichtigsten Tenside, die zu etwa 65 Prozent den gesamten Tensidbedarf der Industriestaaten deckten. Dadurch gelangten große Mengen dieser Substanzen in die Umwelt. Infolge ihrer unzureichenden biologischen Abbaubarkeit verursachten sie damals unter anderem Schaumberge in Kläranlagen und Gewässern und verdeutlichten auf diese Weise, wie wichtig es war, den Verbleib der eingetragenen Tenside zu verfolgen. Die Abbaubarkeit synthetischer Tenside in Kläranlagen und die Auswirkung dieser Stoffe auf Gewässer und auf die darin lebenden Organismen werden seither intensiv untersucht. Ab 1964 wurden die Tetrapropylenbenzolsulfonate durch lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) ersetzt, die sich außer durch ihre vielseitigen anwendungstechnischen Eigenschaften auch durch gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen.

Die Tensidrückstände wurden in den verschiedenen Medien lange Zeit nur unspezifisch als Summe der anionischen bzw. der nichtionischen Tenside erfaßt. Im letzten Jahrzehnt bemühten sich einige Forschergruppen verstärkt um stoffspezifische Nachweismethoden dieser synthetischen Waschmittelinhaltstoffe.

Seit über zwanzig Jahren werden lineare Alkylbenzolsulfonate in ganz Europa in großem Umfang in Haushaltswaschmitteln verwendet. Sie sind gegenwärtig die Basistenside in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln für Haushalt, Gewerbe und Industrie und stellen neben Seife weltweit die wichtigste Tensidgruppe dar.

Der vorliegende Bericht befaßt sich mit dem Verhalten und der Untersuchung auf lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) in der Umwelt. Es wird das Abbauverhalten von LAS in der Kläranlage und im Klärschlamm, im Boden und im Wasser diskutiert. Die akute und langfristige Toxizität dieser Tensidgruppe auf aquatische Organismen bzw. auf Pflanzen werden aufgezeigt. Für den Nachweis dieser Substanzgruppe wird einerseits der Summenparameter MBAS (Methylenblauaktive Substanzen), andererseits eine direkte Methode zur Bestimmung der LAS herangezogen. Die Vorteile der Untersuchung auf den Einzelparameter LAS gegenüber dem Summenparameter MBAS werden besprochen. (In den derzeit gültigen Emissionsverordnungen bzw. in der geplanten Immissionsverordnung für Wasser wird die Summe der anionischen Tenside – erfaßt durch MBAS – und der nichtionischen Tenside begrenzt).

Anhand von Immissions- und Emissionsproben aus österreichischen Flüssen und Bächen werden LAS- mit MBAS-Daten verglichen. In den ausgewählten Proben wurden bei sehr kleinen Vorflutern teilweise richtwertüberschreitende Immissionsbelastungen festgestellt.

LAS in the Environment (Report UBA-95-105 – Summary)

In today's public opinion detergents do not only have to satisfy the continuous demands of our prosperous society but also have to correspond to the growing environmental awareness of the population. After usage the contents of the detergents are discharged into the municipal sewage system and have to be biologically degraded in sewage treatment plants or eliminated from the waste water by adsorption.

The most important group of detergent contents are surfactants. In the fifties soaps in detergents and cleansing agents were replaced by synthetic surfactants. Until the sixties the most important surfactants were tetrapropylbenzenesulfonates, covering 64% of the entire need for surfactants in industrial countries. Large amounts of these substances were released into the environment causing mountains of lather in sewage treatment plants and surface waters due to their lack of biological degradation. Thus the importance of determining the flux of surfactants became clear. Since that time the degradation of synthetic surfactants in sewage treatment plants and the effects of these materials on the surface waters and the organisms living in them have been examined. As of 1964 tetrapropylbenzenesulfonates were replaced by linear alkylbenzenesulfonates (LAS). Due to their properties these LAS can be used for a great variety of different purposes and are also very well biologically degradable.

For a long time surfactant residues were not registered separately but only as the sum of anionic and nonionic surfactants. During the last decade scientists have been trying to find material-specific determination methods for these synthetic detergent contents. For more than twenty years large amounts of LAS have been used in detergents all over Europe. Now they form the basic surfactants for detergents, washing-up liquids and cleansing agents used in households, commerce and industries and are worldwide the most important surfactant group along with soap.

This report presents the properties of LAS in the environment and describes the degradation properties of LAS in sewage treatment plants, sludges, soils and surface waters as well as their short and long term toxic influence on aquatic organisms and plants. In order to demonstrate the existence of this substance group the MBAS (Methylene Blue Active Substances) method on the one hand and a direct method to determine the LAS on the other hand are used. This report compares LAS to MBAS and highlights the advantages of LAS. (Today's emission standards in Austria as well as the planned federal ordinance for surface waters limit the general amount of the anionic surfactants – measured by MBAS – and the nonionic surfactants.) With the help of samples of ambient pollution and emission samples from Austrian rivers and streams LAS data are compared to MBAS data.

For small surface waters the selected samples sometimes showed too high concentrations of pollutants.

Inhaltsverzeichnis

1	Tenside – ein Überblick	1
2	Tensidverbrauch	3
3	Abbauverhalten von LAS	5
3.1	Wasser	5
3.2	Kläranlage und Klärschlamm	7
3.3	Boden	8
4	LAS in der Abwasserentsorgung	9
4.1	Kanalisation	9
4.2	Kläranlage	9
4.3	Klärschlamm	11
4.4	Eintrag von LAS in den Boden und Einfluß auf die Pflanzen	12
5	Toxizität von LAS	13
6	Allgemeine analytische Betrachtungen	16
6.1	Summenparameter MBAS	17
6.2	Verbesserungen bei der Probenaufarbeitung	19
6.3	Einzelparameter LAS	21
7	LAS-/MBAS-Werte in österreichischen Fließgewässern	24
7.1	Vergleich von LAS- und MBAS-Gehalten in Proben aus dem Zu- und Ablauf von kommunalen Kläranlagen und Emissions- proben von Gerbereien und Textilveredlungsbetrieben	24
7.2	Vergleich von LAS- und MBAS-Gehalten von Immissionsproben verschiedener Oberflächengewässer	27
8	Arbeitsvorschriften und Verfahrenskenndaten für LAS und MBAS	31
8.1	Bestimmung der MBAS in Wasser	31
8.1.1	Warn- und Sicherheitshinweise	31
8.1.2	Zweck und Anwendungsbereich	32
8.1.3	Referenzen	32
8.1.4	Grundzüge des Verfahrens	32
8.1.5	Reagenzien und Materialien	32
8.1.6	Geräte	34
8.1.7	Probenkonservierung	34
8.1.8	Durchführung	34
8.1.9	Qualitätssichernde Maßnahmen	35

8.2	Bestimmung von LAS in Wasser mit der HPLC mit UV–Detektion	37
8.2.1	Warn– und Sicherheitshinweise	37
8.2.2	Zweck und Anwendungsbereich	38
8.2.3	Referenzen	38
8.2.4	Grundzüge des Verfahrens	38
8.2.5	Reagenzien und Materialien	38
8.2.6	Geräte	39
8.2.7	Probenkonservierung	39
8.2.8	Durchführung	39
8.2.9	Qualitätssichernde Maßnahmen	41
9	Literaturliste	43
10	Liste der Tabellen und Abbildungen	45
10.1	Tabellen	45
10.2	Abbildungen	47

1) **TENSIDE - EIN ÜBERBLICK**

Der Einsatz der Tenside ist mannigfaltig. Tenside finden hauptsächlich in Wasch- und Reinigungsmitteln, ferner als Netzmittel, Schaumbildner und Reinigungsverstärker, Textilhilfsmittel, Antistatika, Emulgatoren und Demulgatoren Verwendung. Weiters werden sie unter anderem als Zusatz zu Lötmitteln, Frostschutzbädern, galvanischen Bädern, Schneid- und Bohrölen, Bitumen und Schädlingsbekämpfungsmitteln gegeben. Tenside werden auch zur Herstellung gleichmäßiger Emulsionen* in der Margarine-, Backwaren- und Schokoladeindustrie, in der Papier-, Leder-, Klebstoff-, Gummi- und Kunststoffindustrie verwendet und zur Lösungsvermittlung in der Kosmetik- und Arzneimittelindustrie eingesetzt (RÖMPPS-CHEMIE LEXIKON, 1988).

Die Bestandteile eines Waschmittels müssen beim Waschprozeß spezielle Aufgaben erfüllen, wobei moderne Waschmittel aus folgenden großen Substanzgruppen bestehen:

- - Waschaktive Substanzen (Tenside)
- - Waschmittelaufbaustoffe (Gerüstsubstanzen, Builder)
- - Sonderzusätze (Bleichmittel, Enzyme,.....)
- - Hilfsstoffe (Pulverfeuchte,.....)

Tenside - obwohl dem Mengenanteil nach den Buildern unterlegen - sind die wichtigste Gruppe der Waschmittelinhaltsstoffe. Sie sind gut wasserlösliche Substanzen, die eine langgestreckte unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit wasserabweisenden (hydrophoben) Eigenschaften haben und eine wasserfreundliche (hydrophile) funktionelle Gruppe aufweisen.

Diese Verbindungen sind daher einerseits gut wasserlöslich, zeigen aber auch eine hohe Affinität zu Fetten. Art und räumliche Anordnung der Moleküle, sowie das Verhältnis der Gruppen im Molekül bestimmen die grenzflächenaktive Wirksamkeit.

Wir unterscheiden anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside. Diese Begriffe sind eine Grobeinteilung, denn sie geben nur Auskunft über die Ladung der Tensidmoleküle in der Wasserlauge:

- **Anionische** (A-) Tenside sind negativ geladen.
- **Nichtionische** (N-) Tenside tragen keine Ladung.
- **Amphotere** Tenside tragen in der alkalischen Lauge eine negative Ladung, in der sauren Lösung eine positive.
- **Kationische** (K-) Tenside sind positiv geladen.

Die waschaktiven Substanzen in den heutigen Waschmitteln sind vorwiegend eine synergetisch wirkende Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden, die gute Waschwirkung gegenüber Synthefasern, Fasermischungen und hochveredelter Baumwolle aufweisen.

Nach Anzahl und produzierter Menge ist die Gruppe der A-Tenside die größte.

Infolge ihrer breiten Anwendung sind Tenside und deren Abbauprodukte im aquatischen Ökosystem in meßbaren Konzentrationen zu finden.

Tabelle 1: Einteilung der Tenside nach ihrer chemischen Struktur

ANIONISCHE TENSIDE (z.B.):

Seife

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)

Olefinsulfonate (AOS)

Alkansulfonate (SAS)

Fettalkoholethersulfate (FAES)

Fettalkoholsulfate (FAS)

Fettsäureestersulfonate (ES)

KATIONISCHE TENSIDE (z.B.):

quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV)

NICHTIONISCHE TENSIDE (z.B.):

Fettalkoholpolyglykoether (FAE)

Oxoalkoholpolyglykoether (OAE)

i-Alkylphenolpolyglykoether (APE)

AMPHOTERE TENSIDE (z.B.):

Alkylsulfobetain

Alkylpolyglucoside (APG)

Quelle:

ATV-ARBEITSBERICHT (1992), BERTH (1988), KRAUSMANN (1993)

Viele der in Tabelle 1 genannten Stoffe sind Isomeren- und/oder Homologengemische. Das ist zum einen durch die heterogene Zusammensetzung der Rohstoffe bedingt, andererseits liefern die Reaktionen, in denen die Rohstoffe umgesetzt werden, immer nur Gemische von verschiedenen Reaktionsprodukten.

Zur quantitativen Analyse der Tenside in der Umweltanalytik greift man in der Regel auf Normen oder DIN-Verfahren zurück, welche die Tenside als summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen erfassen, und zwar als:

- * methylenblauaktive Substanzen (MBAS) für die anionischen,
- * bismutaktive Substanzen (BiAS) für die nichtionischen
- * und disulfinblauaktive Substanzen (DSBAS) für die kationischen Tenside.

Parameter	ÖNORM	DIN	ISO
MBAS	M-6253/1	38409-H23	7875-01
BiAS	M-6253/2	38409-H23	7875-02; 2268
DSBAS		38409-H20	

Das MBAS-Bestimmungsverfahren erfaßt die anionischen Tenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate, das BiAS-Verfahren die nichtionischen Tenside vom Typ der Alkylphenol-Alkoholalkylenoxid-Addukte und das DSBAS-Verfahren die kationischen Tenside vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen, der Imidazolium- und der Aminsalze (ATV-ARBEITSBERICHT, 1992).

Wie erwähnt, ist der unsymmetrische Molekülaufbau der Tenside maßgebend für ihre speziellen Eigenschaften in wässriger Lösung. Durch ihren speziellen Aufbau reichern sich die Tensidmoleküle in der Oberfläche der Lösung und an festen und an flüssigen Grenzflächen in bestimmter Weise an, wodurch zahlreiche physikalisch-chemische Erscheinungen, insbesondere die Erniedrigung der Grenz- und Oberflächenspannung, ausgelöst werden. Unter anderem wird dadurch die Wirkung der Tenside beim Waschen, Benetzen, Emulgieren, Reinigen und Dispergieren bedingt.

2) TENSIDVERBRAUCH

In den westlichen Industriestaaten werden jährlich 5,3 Mio Tonnen Tenside (ohne Seife) verbraucht, das entspricht 75 Prozent der Weltproduktion. Der durchschnittliche Waschmittelverbrauch (pro Kopf) liegt in den Industrieländern bei 10 kg/Jahr. Die europäische Tensidproduktion wurde 1992 auf 1.694.000 t geschätzt, wobei der Haushaltsbereich der wichtigste Markt für Tenside ist (KRAUSMANN, 1993).

Laut Statistischem Zentralamt wurden in Österreich 1992 3700 Tonnen Tenside hergestellt. 900 Tonnen Tenside wurden nicht zu Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet, sondern einer anderen Verwendung zugeführt (z.T. der Textil- und Kosmetikindustrie).

Der Großteil der im Inland verwendeten Tenside wird jedoch aus dem Ausland bezogen; im Jahre 1992 waren dies 28.826 Tonnen. Über 32.500 Tonnen Tenside wa-

Der Großteil der im Inland verwendeten Tenside wird jedoch aus dem Ausland bezogen; im Jahre 1992 waren dies 28.826 Tonnen. Über 32.500 Tonnen Tenside waren daher 1992 auf dem österreichischen Markt. Davon wurden rund 25.000 Tonnen Tenside (das sind ca. 70 %) zu etwa 188.000 Tonnen Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet (GERHOLD, 1994).

Die gesamte importierte Menge an Tensiden ist in den letzten drei Jahren in Österreich um zehn Prozent gestiegen, dieser Zuwachs ist aber ausschließlich auf vermehrten Bezug von anionischen Tensiden (17 %) zurückzuführen, während die Einfuhr der schlechter abbaubaren kationischen Tenside (die in Österreich nicht erzeugt werden) reduziert wurde.

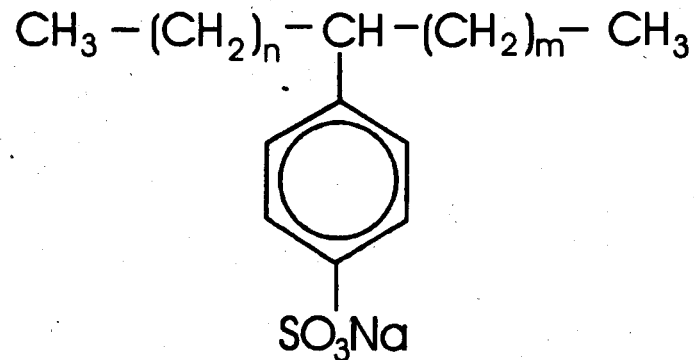
Nach DRESCHER-KADEN (1990) verteilen sich die Marktanteile der Tenside auf etwa:

- 65-70 % anionische,
- 25 % nichtionische,
- 5 % kationische und
- 1-2 % amphotere Tenside

LAS sind - nach Seife - die wichtigsten Einzeltenside mit einem Marktanteil von etwa 30 Prozent und einer Weltproduktion von zur Zeit etwa 1,5 Mio. Tonnen pro Jahr. Sie werden hauptsächlich in pulverförmigen, aber auch in flüssigen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

LAS ist kein Einzelstoff, sondern ein Stoffgemisch aus linearen Alkylbenzolsulfonaten. Die Alkylkette der für Waschmittel verwendeten LAS liegt meist zwischen zehn und dreizehn C-Atomen. In diesem Bereich hat das Produkt sein Optimum im Waschverhalten und der biologischen Abbaubarkeit (KRAUSMANN, 1993). Der mengenmäßig größte Anteil der LAS in Waschmittel hat eine Kettenlänge von zwölf C-Atomen.

LAS sind aufgrund ihrer Verwendung als eine "Massenchemikalie" zu betrachten, die bestimmungsgemäß und zielgerichtet über den Abwasserpfad entsorgt werden.

Abbildung 1: Chemische Strukturformel von LAS

$$n + m = 7 \text{ bis } 10$$

3) ABBAUVERHALTEN VON LAS**3.1) WASSER**

Nach ihrem Gebrauch gelangt der größte Teil der Haushalts-, Gewerbe- und Industriewaschmittel und damit die darin enthaltenen Tenside direkt in das Abwasser.

LAS sind biologisch unter aeroben Bedingungen gut und rasch, unter anaeroben Bedingungen nicht abbaubar. Der Abbau von freien LAS wird überwiegend, wenn auch nicht vollständig, von Mikroorganismen bewerkstelligt. Es kann davon ausgegangen werden, daß komplexierte LAS (z.B. durch kationische Tenside) biologisch schlechter abbaubar sind als die reinen LAS. Die in Abbautests ermittelten Abbauraten und die meisten Angaben zur Elimination beziehen sich auf unkomplexierte und nicht adsorbierte LAS. Die Abbauraten von komplexierten oder adsorbierten LAS sind noch relativ wenig untersucht.

Mit dem **Primärabbau** von Tensiden ist der mit einer substanzklassischen Analyse-methode (MBAS-, BiAS-, DSBAS-Analyse) bestimmte Verlust spezifischer Substanzeigenschaften (z.B. Grenzflächenaktivität) gemeint. Dieser Verlust ist die Folge der biochemischen Oxidation des Tensidmoleküls. Der österreichische Gesetzgeber

fordert eine Mindestabbaubarkeit von 90 Prozent. Im 19-tägigen OECD-Screeningtest wird die Abbaubarkeit von anionischen Tensiden anhand der Abnahme von MBAS bestimmt.

Mit der **Totalabbaubarkeit** ist die Degradation der Prüfsubstanz zu CO₂, H₂O, gegebenenfalls SO₄ und - für die Zellsubstanz-Synthese der Mikroorganismen verwendet - zu oxidierten energieärmeren Abbauprodukten gemeint. Dieser Abbau wird mit einer Summenparameter-Analysenmethode verfolgt (z.B. DOC-, BSB-, CO₂-Analyse). Gut abbaubare Tenside sollten unter diesen Bedingungen einen Abbau-/Eliminierungsgrad von mindestens 60 Prozent erreichen (SCHÖBERL et.al., 1988). Im geschlossenen Flaschentest ("GF-Test") wird die Abbaubarkeit des Tensids durch BSB und CSB bestimmt. Wird nach 31 Tagen ein biologischer Abbau - entsprechend den Quotienten aus BSB und CSB von 60 Prozent überschritten, kann man schließen, daß die Probe in der Umwelt schnell und letztlich vollständig abgebaut wird.

Laut Literatur (WOLTERING, 1988) kann die wegen des biologischen Abbaus beobachtete Abnahme der LAS-Konzentrationen in Flußwasser und Sedimenten mit zunehmendem Abstand zur flußaufwärts liegenden Kläranlage durch Modellberechnungen ziemlich gut vorausgesagt werden.

Als "Näherungswert" zitieren WOLTERING et al (1988) aus der Literatur folgende Halbwertszeiten für den biologischen Abbau von LAS in verschiedenen Umweltbereichen:

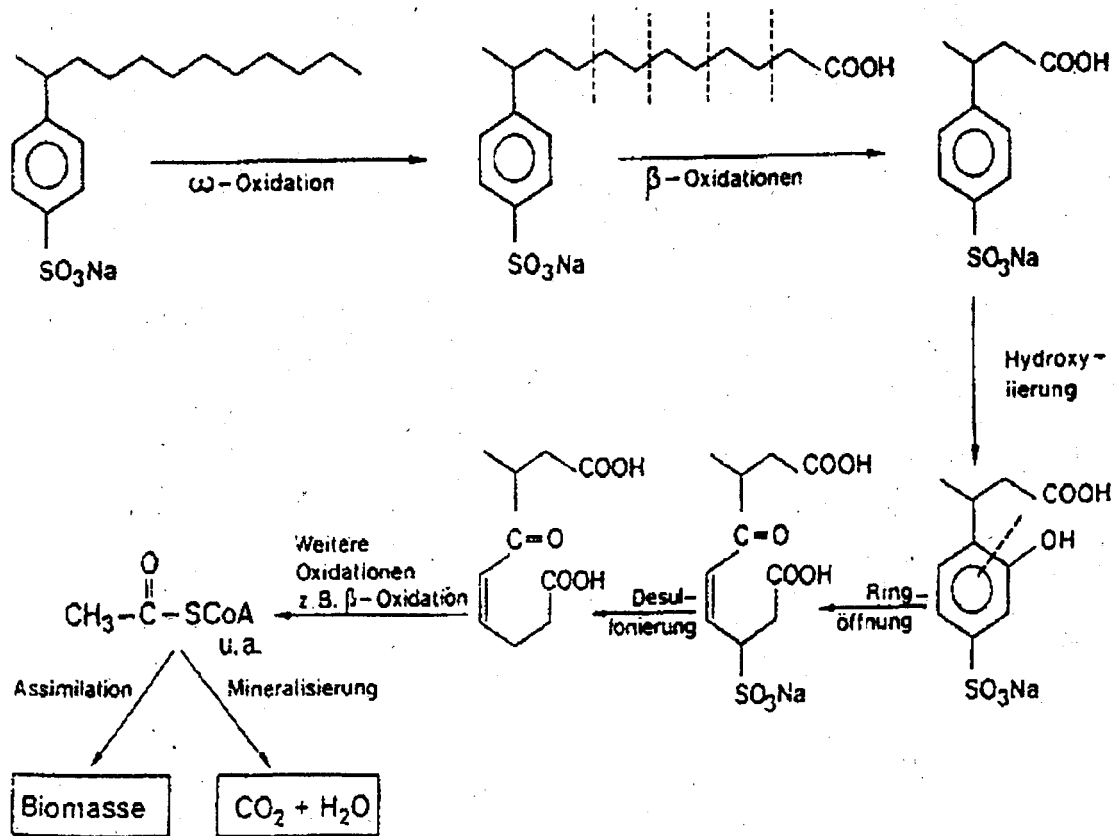
- Flußwasser	1 d
- Sediment	>1 d
- Boden	15 d
- Grundwasser	2 d

Im Bereich einer Kettenlänge von zehn bis vierzehn C-Atomen liegen laut Literatur keine signifikanten Unterschiede in den Halbwertszeiten vor.

Es verschiebt sich während des Verweilens in der Kläranlage die Zusammensetzung der Fraktion der A-Tenside (LAS) gegenüber den technischen Ausgangsprodukten. Die relative Abnahme der Kette C₁₂ und C₁₄ gegenüber C₁₁ spiegelt entweder einen selektiven Abbau oder eine verstärkte Adsorption längererkettiger LAS wieder.

Die LAS zählen zu denjenigen synthetischen Verbindungen, die in Hinblick auf ihre biologische Abbaubarkeit am gründlichsten untersucht worden sind:

Der enzymatisch-biologische Abbau setzt an drei Stellen an: der Alkylkette, der Sulfonatgruppe und dem aromatischen Ring. Die Abbauschritte bestehen in abwechselnden ω -Oxidationen und β -Spaltungen der Alkylkette. Sobald die Seitenkette größtenteils abgebaut ist, geschieht in der nächsten Phase die Ringöffnung und die Desulfonierung. Die weiteren Oxidationsschritte führen zu Verbindungen, die in zentrale Stoffwechselwege der Zelle einmünden (Tricarbonsäure- und Glyoxylat-Zyklus).

Abbildung 2: Hauptabbauweg der LAS

Der Verteilungskoeffizient Feststoff-/Wasserphase der komplexierten LAS liegt sehr viel höher als die für reine LAS. Bei einer direkten Einleitung von ungeklärten Abwässern ist daher auch mit einer starken Sorption der LAS an die Sedimente im Vorfluter zu rechnen. Inwieweit diese an Sedimente gebundene LAS für biologischen Abbau zur Verfügung stehen, ist noch nicht bekannt. Sofern in den Sedimenten Nitrat und Sulfat als Sauerstoffquellen vorhanden sind, kommt es auch in den Sedimenten zu einem LAS-Abbau.

3.2) KLÄRANLAGE UND KLÄRSCHLAMM

Die im Abwasser enthaltenen organischen Stoffe unterliegen in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung physikalisch-chemischen Verteilungsprozessen und biochemischen Abbauvorgängen. Viele organische Schmutzstoffe werden vollständig abgebaut, während ein kleinerer Teil mit dem Kläranlagenablauf in die Ge-

wässer eingetragen und ein weiterer Teil der organischen Substanzen im Klärschlamm zurückgehalten wird.

Die LAS-Fraktion, welche aus dem Abwasser in die Kläranlage transferiert wird, ist erheblich größer als diejenige, welche im gereinigten Abwasser verbleibt. Keine der Schlammbehandlungen (aerob-thermophil, anaerob-mesophil, anaerob-thermophil) kann die Fracht an LAS im Schlamm wesentlich verringern. Die einmal im Schlamm sorbierten LAS werden in den untersuchten Stabilisierungsverfahren von Mikroorganismen nur noch wenig abgebaut (GIGER, 1987 und Kapitel 4.2).

Grundsätzlich werden die längerkettigen LAS im Wasser biologisch besser abgebaut. Diese Gesetzmäßigkeit hat eine positive Konsequenz:

Bei Passage durch eine Kläranlage werden die längerkettigen LAS und diejenigen, bei welchen der Benzolkern endständiger inseriert ist (siehe Abbildung 1), das sind die toxischeren Isomere, bevorzugt abgebaut. Daher hat das im Ablauf einer Kläranlage noch vorhandene Restisomerengemisch eine geringere summarische Toxizität als das Ausgangstensid.

3.3) BODEN

Als Hauptbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln gelangen LAS über die Kläranlagen, in denen sie nur zum Teil abgebaut werden, und dem Klärschlamm - bei dessen landwirtschaftlicher Verwertung - in den Boden. Es ist bekannt, daß praktisch alle organischen Umweltchemikalien durch die Mikroorganismen des Bodens abgebaut werden können, allerdings in sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit, da nicht alle Mikroorganismen-Spezies eine bestimmte Chemikalie als Substrat verwerten können. Das beste Maß für den totalen Abbau ist das aus der Umweltchemikalie freigesetzte Kohlendioxid (GRIESHAMMER, 1991). Der größte Teil von LAS wird über Pflanzen und Boden zu CO₂ umgesetzt, welches an die Atmosphäre abgegeben wird. Ein kleiner Teil (LAS-Bruchstücke und nicht zersetzte LAS) bleibt im Boden, ein paar Prozent sind in unvollständig zerlegter Form in den Pflanzen wieder zu finden.

Der Abbau organischer Stoffe durch Mikroorganismen im Boden ist abhängig von der Art und den Eigenschaften des Testsystems. Ergebnisse aus Abbaueversuchen von Tensiden in Flußwasser, Nährmedium oder Belebtschlamm lassen sich daher nur hinsichtlich der Abbauprodukte auf Böden übertragen. Die angegebenen Halbwertszeiten in der Literatur variieren für LAS zwischen ein und dreiunddreißig Tagen. Im Winter ist der Abbau von LAS aufgrund niedrigerer Bodentemperaturen verlangsamt. So wurden für diese Jahreszeit Halbwertszeiten von 68 bis 117 Tagen ermittelt (KOWALZCYK, 1992).

LAS werden in Böden nicht gleichmäßig abgebaut. MARCOMINI (1989) verfolgte den Abbau von LAS nach Ausbringung von 2,5 Tonnen pro Hektar tensidbelastetem Klärschlamm auf Grünland über 330 Tage. Er unterteilte den Abbau in eine Initialphase von ca. 10 Tagen, eine Übergangsphase von ca. 90 Tagen und eine Phase

sehr langsamen Abbaus danach. Bei einem Ausgangsgehalt von 45 mg LAS/kg waren nach 330 Tagen noch 5 mg LAS/kg im Boden. Er geht davon aus, daß LAS allmählich in die Bodenaggregate wandern und/oder fester an die organische Substanz gebunden werden, so daß diese Fraktionen nicht mehr bioverfügbar sind. Er verwies in diesem Zusammenhang auf die Ergebnisse von anderen Autoren, die fünf Prozent LAS in der Fulvosäurefraktion der von ihnen untersuchten Klärschlämme identifizierten.

4) **LAS IN DER ABWASSERENTSORGUNG (NACH GRIESHAMMER, 1991)**

4.1) **KANALISATION**

LAS werden, wie bereits in Kapitel 3 behandelt, nur aerob abgebaut. Es kommt jedoch bereits in der Kanalisation zu "physiko-chemischen" Eliminationsprozessen, die die Konzentration von gelösten LAS im Rohabwasser verringern.

LAS reagieren in der Kanalisation zum Teil mit kationischen Tensiden zu Anion-Kation-Komplexen und mit Calcium-Ionen zu schwerlöslichen Ca-LAS, sodaß sie in drei verschiedenen Salzen (mit jeweils verschiedenen Kationen und sehr unterschiedlichen Eigenschaften) in das Abwasser gelangen.

Abhängig von der Wasserhärte kommt es zur **Ausfällung von Ca-LAS**. BERNA et al. (1989) kamen aufgrund von Untersuchungen in spanischen Abwasseranlagen zu folgenden Ergebnissen: Die auf Ausfällung beruhende **LAS-Eliminierung** lag in weichem Wasser unter 10 Prozent, in hartem Wasser bis zu 35 Prozent. Hinzu kommen noch Sorptionsvorgänge an Schlammpartikel.

Bei Kanalleckagen ist damit zu rechnen, daß es aufgrund der hohen Konzentration an sauerstoffzehrenden Substanzen im aufnehmenden Grundwasser zu anaeroben Zuständen kommt. Da LAS wie auch die Komplexe aus LAS unter anaeroben Bedingungen nicht mehr weiter abgebaut werden, ist allenfalls mit Adsorptionseffekten an Bodenpartikel zu rechnen.

4.2) **KLÄRANLAGE**

Die Kläranlage ist der Ort, an dem LAS abgebaut werden. Für die Entfernung von LAS aus dem Abwasser ist die Art und Weise der Abwasserreinigung bestimmend:

a) **Aerob arbeitende Anlagen**

WOLTERING et al. (1988) zitieren aus der Literatur folgende Eliminierungsraten für LAS:

- Erste Klärstufe 29 %
- Tropfkörper 73-87 %
- Belebtschlamm 96-99 %

GIGER (1989) hat anhand der Züricher Kläranlage versucht, das Eliminierungsverhalten der LAS zu eruieren:

Nach seinen Untersuchungen gelangt ein beträchtlicher Teil der zufließenden LAS-Fracht erst gar nicht in die biologische Reinigungsstufe: 27 Prozent werden bereits in der mechanischen Reinigungsstufe mit dem Primärschlamm abgezogen. (Laut Procter & Gamble findet auch schon in der Vorklärung ein biologischer Abbau von etwa fünf Prozent statt.) In dem anaerob ausgefaulten Schlamm waren noch 22 Prozent der LAS-Zulaufmenge enthalten. 80 Prozent der LAS, die in die biologische Reinigungsstufe gelangen, werden dort aerob abgebaut. Ins Gewässer gelangen weniger als zwei Prozent. Da über ein Viertel der zulaufenden LAS-Fracht bereits in der Vorklärung adsorptiv eliminiert wird, ist in Kläranlagen ohne Vorklärung die LAS-Belastung des Klärschlammes erheblich geringer. Es wird nämlich wegen der fehlenden Vorklärung ein höherer LAS-Anteil dem biologischen Abbau im Belebtschlammbecken zugeführt.

Daß LAS die biologische oder chemische Phosphor-Eliminierung stören könnte, ist bislang nicht bekannt. Bei der chemischen Phosphor-Eliminierung kann damit gerechnet werden, daß besonders bei der Variante der nachgeschalteten Phosphor-Fällung "partikulär-gebundene" LAS (bzw. LAS-Bruchstücke und -Komplexe) mitgefällt werden, so daß es auch hierdurch zu einer weiteren LAS-Abnahme im Kläranlagenablauf kommen kann. Sand-Filtration und Flockungsverfahren als noch weitergehende Reinigungsstufen würden die LAS-Konzentration im Ablauf aus dem gleichen Grund ebenfalls herabsetzen.

Der Gesamt-Eliminierungsgrad für die LAS liegt bei einer biologischen dreistufigen Abwasserreinigungsanlage (Belebtschlammverfahren) in der Regel über 99 Prozent. Weniger als ein bis zwei Prozent der Zulaufmenge (Originalsubstanz) ist im Ablauf wiederzufinden.

Insgesamt spricht vieles dafür, daß freie LAS im aerob arbeitenden Belebtschlammverfahren tatsächlich weitestgehend eliminiert werden können. Dies trifft selbst für überlastete Belebtschlammmanlagen sowie für niedrige Wintertemperaturen zu (GILBERT UND KLEISER, 1988). Zu beachten ist allerdings, daß die Eliminierung nicht mit dem biologischen Abbau gleichgesetzt werden darf.

Der biologisch nicht abgebaute Rest im Kläranlagenabfluß könnte unter Umständen auf schlecht abbaubare technische Verunreinigungen zurückgeführt werden. Diese Auffassung wird durch Äusserungen von Procter & Gamble differenziert: demnach wiesen die Verunreinigungen einen schnelleren Primärabbau als die LAS auf. Der Totalabbau soll allerdings mehr Zeit benötigen als der Abbau der reinen LAS-Substanzen. Die des öfteren geäußerte Vermutung, daß die nicht abgebauten Reste auf den Benzolkern der LAS zurückgeführt werden könnten, hat STEBER (1979) durch Untersuchungen zum biologischen Abbau von Ring-¹⁴C-markierten, technisch repräsentativen LAS in praxisrelevanten Systemen widerlegen können.

Bei Tropfkörper-Anlagen wurden deutlich geringere Eliminierungsraten als bei Belebtschlammmanlagen gefunden (laut Procter & Gamble: 76 bis 80 Prozent).

Bei großdimensionierten unbelüfteten Teichkläranlagen kann vermutet werden, daß partikulär gebundene LAS sowie LAS-Komplexe ins Sediment absinken und dort unter anaeroben Bedingungen nicht mehr weiter abgebaut werden. Bei belüfteten Anlagen wird wohl ein aerober Abbau stattfinden. In der geringen Belebtschlamm- und Biomasse in belüfteten Klärteichanlagen stellt sich allerdings die Frage, in welchem Umfang dieser Abbau stattfindet.

b) Anaerob arbeitende Verfahren

Da eine ω -Oxidation als erster Abbauschritt erfolgt, können LAS in allen anaerob arbeitenden Klärverfahren nicht abgebaut werden. Dies gilt ebenso für die anaeroben Schlammbehandlungsverfahren, denen die Klärschlämme aus aerob arbeitenden Kläranlagen unterworfen werden. Bei der anaeroben Stabilisierung (entweder im "Faulturm" oder im Sediment von Teichkläranlagen) erfahren LAS keinen weiteren Abbau. Dies liegt laut Literatur zum einen an der anaeroben Biozönose, zum anderen aber auch an der Tatsache, daß der Abbau von adsorbierten LAS ohnehin (selbst unter aeroben Bedingungen) inhibiert ist. Daß der Abbau von LAS im adsorbierten Zustand nur gebremst verlaufen soll, wird aber von manchen Tensidchemikern als fragwürdige Behauptung eingestuft.

Bei Dreikammer-Gruben und verwandten Systemen, die vielfach als Hauskläranlagen fungieren, findet kaum ein aerober Abbau statt. Da in diesen Gruben überwiegend anaerobe Verhältnisse herrschen, kann demzufolge auch nicht mit einem Abbau der LAS gerechnet werden. Wird das in Dreikammergruben "gereinigte" Abwasser in den Untergrund eingeleitet, gilt das Gleiche wie bei Kanalleckagen. Da LAS sowie die Komplexe aus Anion- und Kationtensiden unter anaeroben Bedingungen nicht mehr weiter abgebaut werden, ist allenfalls mit Adsorptionseffekten an Bodenpartikel zu rechnen. Gelangen LAS mit dem verschmutzten Grundwasserstrom wieder in aerobe Verhältnisse, wäre aufgrund der niedrigen Konzentrationen von Bakterien-Biomasse im Grundwasser ein biologischer Abbau nur in geringem Ausmaß zu erwarten.

4.3) KLÄRSCHLAMM

Die Klärschlamm-trockensubstanz besteht zu ca. 35 Prozent aus anorganischen und zu ca. 65 Prozent aus organischen Stoffen. Die organischen Verbindungen im Klärschlamm sind gegenüber dem gut untersuchten anorganischen Anteil (die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor und als Schadstoffe besonders Schwermetalle) vergleichsweise schlecht bekannt (GIGER, 1987).

Meßwerte aus dem Jahr 1986 von 29 ostschweizerischen Kläranlagen zeigen LAS-Gehalte von 0,05 bis 11,9 Gramm LAS/Kilogramm Trockensubstanz Klärschlamm (GIGER, 1987). DRESCHER-KADEN et al. (1989) berichten aufgrund von Untersuchungen aus der Schweiz und der BRD von LAS-Konzentrationen im Klärschlamm, die zwischen 0,015 und 16 Gramm/Kilogramm Trockenmasse streuten. Nach DE HENAU UND MATTHIJS (1986) kann man aufgrund von Messungen in acht bundesdeutschen Kläranlagen von durchschnittlich 6,2 Gramm LAS/Kilogramm Trockensubstanz ausgehen (ausgefaulter Klärschlamm).

Nach heutigem Wissen sind die beiden Substanzen LAS und Nonylphenol (das Abbauprodukt der Nonylphenoethoxylate, einer nichtionischen Tensidgruppe) die mengenmäßig wichtigsten xenobiotischen organischen Substanzen im Klärschlamm. (DRESCHER-KADEN, 1990)

4.4) EINTRAG VON LAS IN DEN BODEN UND EINFLUSS AUF DIE PFLANZEN

Pflanzenbehandlungsmittel enthalten neben dem eigentlichen Wirkstoff noch andere Zusatzstoffe wie Trägermaterial, Lösungsmittel, Emulgatoren und ähnliches. Tenside dienen als Formulierungshilfsmittel und sind in 10 bis 20 Prozent der Wirkstoffkonzentration in Pflanzenschutzmitteln enthalten.

Weitere Eintragungswege für LAS in Böden sind neben der Verwendung von Pflanzenschutzmitteln die Ausbringung von Klärschlamm, die Abwasserverrieselung, Überschwemmungen in Flußauen sowie defekte Abwasserleitungen in Böden.

Bei der Abwasserreinigung in den Klärwerken erfolgt eine Anreicherung der oberflächenaktiven organischen Substanzen im Klärschlamm. Mit der Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Nutzflächen gelangen sie in den Boden. Kenntnisse über das Abbauverhalten der Tenside im Boden sind wichtig, zum einen wegen der hohen Eintragsmenge, zum anderen wegen ihrer oberflächenaktiven Eigenschaft, die Löslichkeit anderer schwerlöslicher Verbindungen zu erhöhen (PFLUG-MACHER, 1992).

Die Tenside zeigen im Boden, abhängig von ihrem chemischen Aufbau, völlig unterschiedliches Verhalten (GEBEFÜGI, 1993):

- das kationische Tensid Distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC) adsorbiert sehr stark an die Bodenbestandteile und trägt somit zu einer Anreicherung des organischen Kohlenstoff-Gehalts des Bodens bei. Es bewirkt in weiterer Folge eine erhöhte Adsorption der im Bodenwasser gelösten Huminstoffe.
- anionische lineare Alkylbenzolsulfonate werden in den Testböden zu ca. 80 Prozent adsorbiert, wobei es sich überwiegend um schwache Wechselwirkungen mit der Bodenoberfläche handelt. Der organische Kohlenstoffgehalt der Bodenlösung, der durch TOC-Messungen bestimmt wurde, liegt deutlich über dem aufgrund des LAS-Gehalten erwarteten Wert und deutet darauf hin, daß durch anionische Tenside verstärkt organisches Material des Bodens (vermutlich Huminstoffe) in Lösung geht.
- die nichtionischen Nonylphenoethoxylate bewirkten in zwei Böden, die vergleichsweise hohe organische Kohlenstoff- und Sandgehalte und dementsprechend sehr niedere Ton- und Schluffgehalte aufwiesen, eine starke Freisetzung von organischem Bodenmaterial.

PFLUGMACHER (1992) schließt aus Untersuchungen, daß LAS bei normaler mikrobieller Aktivität und ausreichender Belüftung vergleichbar gut abgebaut werden

wie natürlich vorkommende Stoffe. Unter diesen Konditionen (aerob, unsteril) werden 90-95 % der LAS in einer Zeitspanne von 4-5 Halbwertszeiten (das entspricht 30-35 Tagen) abgebaut. Diese Ergebnisse gelten jedoch nur für die oberste Schicht des Bodens; die Zeit für einen Abbau von ca. 90 % erhöht sich unter anaeroben, sterilen Laborbedingungen - dieses Milieu gleicht eher den Verhältnissen in tieferen Bodenschichten (mit geringerem Anteil an Bodenluft und eingeschränkter mikrobieller Aktivität) - auf ca. 15 Monate.

5. TOXIZITÄT VON LAS

Die Gewässertoxizität von LAS wird beeinflusst durch:

- die Zusammensetzung des Produktes hinsichtlich der Verteilung der Kettenlängen (je länger, desto giftiger)
- die Wasserhärte (je härter, desto giftiger; hohe Wasserhärte gegenüber destilliertem Wasser bewirkt eine bis zu zehnfache Toxizitätsteigerung)
- die Konkurrenz um die hydrophobe Wechselwirkung (adsorbierte LAS sind weniger giftig)

Die aquatische Toxizität wurde anhand der Mortalität von in der Natur vorkommenden Bakterien und von Daphnien sowie mit Hilfe des Microtoxtests abgeschätzt (VIVES-REGO, 1991): Die aquatische Toxizität ist bei linearen Alkylbenzolsulfonaten - festgestellt bei Daphnien und mit Hilfe des Microtox-Tests- direkt proportional der Kettenlänge; die Mortalität der Bakterien wird von linearen Alkylbenzolsulfonaten nicht erhöht.

BERTH (1988) stellt fest: **Je länger die C-Kette im hydrophoben Teil der Tenside ist, desto höher ist die aquatische Toxizität; Verzweigungen in der C-Kette vermindern die Toxizität.** Je länger und je weniger verzweigt die C-Kette der Tensiden ist, desto besser ist aber ihre biologische Abbaubarkeit. **Dabei liegt die Zunahme der aquatischen Toxizität z.B. bei LAS bei ein bis zwei Zehnerpotenzen, wenn die C-Kette um zwei bis drei C-Atome verlängert wird.** Bei LAS ist jedoch ab achtzehn C-Atomen aufgrund der abnehmenden Löslichkeit wieder eine Abnahme der aquatischen Toxizität zu verzeichnen.

In Tabelle 3 sind wichtige ökotoxikologische Daten von LAS enthalten:

Tabelle 3: Ökologisch relevante Daten von LAS		
Testbedingungen	Resultat	analytische Parameter
OECD Screening Test	95 %	MBAS-Abnahme
OECD Confirmatory Test (Primärabbau)	90 - 95 %	MBAS-Abnahme
GF - Test	65 %	BSB / CSB
Mod. OECD Screening Test	73 %	DOC - Abnahme
Coupled Units Test (Endabbau)	73 ± 6 %	DOC - Abnahme
Metabolitentest	94,9 ± 1,2 %	DOC - Abnahme
Quelle: BERTH, 1988		

Da die Oberflächenaktivität der Tenside für das Leben im Wasser von großer allgemeiner Bedeutung ist, können alle Ökosysteme, die mit Wasser zusammenhängen, von LAS beeinflusst werden. So sind zum Beispiel von der Oberflächenspannung zahlreiche Tiere und Pflanzen abhängig. (GRIESHAMMER, 1991)

Die nachfolgenden Tabellen 4 und 5 geben LD₅₀- und NOEC-Werte für LAS an:

Tabelle 4: Akute Toxizität von LAS für aquatische Organismen	
Organismus	LD ₅₀
Fisch (<i>Salmo gaidneri</i>)	96 Std 1,7 mg/l
Wirbellose (<i>Daphnia magna</i>)	48 Std 8,5 mg/l
Algen (<i>Chlorella vulgaris</i>)	72 Std 7,3 mg/l
Quelle: GILBERT, 1988	

Tabelle 5: Langfristige Toxizität von LAS für aquatische Organismen

Test	NOEC no observed effect-concentration)
Fisch-Embryo-Larval-Test (Pimephales Promelas)	0,5 mg/l
Wirbellose Lebenszyklus Test (Daphnia magna)	2,5 mg/l
Quelle: GILBERT, 1988	

LAS sind für eine breite Palette aquatischer Organismen im Konzentrationsbereich 1 bis 10 mg pro Liter akut toxisch, wobei Fische am empfindlichsten sind. Durch anionische Tenside wird bei Fischen die Aufnahme lipophiler Substanzen gefördert. So führt die Anwesenheit von Detergentien zu einer erhöhten Phenolkonzentration in Fischen. LAS erhöht auch den Cadmiumtransfer in die Kiemen, indem es zu Interaktionen zwischen LAS und dem beim Cd-Transport beteiligten Proteinen kommt. Weiters führt LAS bei Fischen zu Kiemenveränderungen und Schädigungen des Kiemenepithels. Es gibt deutliche Hinweise auf eine Abwehrschwäche gegenüber Parasiten bzw. eine verminderte Schwimmkapazität (maximale Schwimmleistung). Die bei Ammoniak bzw. LAS-Exposition nachgewiesenen mäßigen bis leichten pathologischen Veränderungen in der Leber und in der Niere verhalten sich nicht additiv; das Wachstum der Fische war bei gleichzeitiger Einwirkung von 0,2 mg/l LAS und 70 µg NH₃/l etwas verändert (HOFER, 1993).

Die durchschnittlichen Tensidkonzentrationen liegen in den österreichischen Flüssen meist um bis zu zwei Zehnerpotenzen unterhalb der meisten LD₅₀-Werte für in Wasser lebende Organismen. Die unterste Grenze für beginnende chronische Schäden durch LAS liegt für eine Reihe von Organismen, die typisch für mit Abwässern belastete Unterläufe von Flüssen sind, zwischen 0,25 und 0,6 mg/l. Dies gilt z.B. für die Wasserpflanze Potamogeton und eine Vielzahl anderer Organismen. Diese ökologischen Gefahren, die von LAS ausgehen können, zeigen daher die Notwendigkeit einer Abwasserbehandlung auf.

Phytotoxizitätsuntersuchungen von LAS sind nur wenige bekannt:

Die indirekte Tensidwirkung auf die Pflanzen in Erdkultur beruht auf der Beeinflussung des Bodengefüges und des Wassergehaltes. Hierbei sind Bodentyp und Ionenität zu berücksichtigen. Langfristig können durch die dispergierende Wirkung der Tenside lösliche Salze leicht in tiefere Bodenschichten ausgewaschen werden. Die direkte Wirkung der Tenside erfolgt über die Wurzeln der Pflanzen. Es wird neben Feinstrukturveränderungen und Wirkungen auf physiologische Prozesse wie

die Photosynthese - die Wurzelmembran geschädigt und die Membranpermeabilität verändert.

Die von der Pflanze aufgenommenen LAS werden nur langsam von der Pflanze abgebaut. Die Effekte durch die anionischen Tenside werden je nach Konzentration als wachstumhemmend oder - stimulierend beschrieben. Bei niederen Konzentrationen können LAS wachstumsfördernd wirken, weil verstärkt Stickstoff, Phosphor, Calcium, Magnesium und Eisen aufgenommen werden. Gleichzeitig wird aber auch eine Verschiebung der Nährstoffverhältnisse und eine Verringerung der Kaliumaufnahme beobachtet. Bei ansteigender Konzentration werden die Zellmembranen vermutlich in dem Maße geschädigt, daß Nährstoffleaching eintritt, biologische Prozesse gestört werden und Wachstumsminde rung einsetzt. Aus diesen Arbeiten von MARSCHNER (1992) geht hervor, daß für empfindliche Pflanzenarten auf mit Klärschlamm behandelten landwirtschaftlichen Flächen eine kritische phytotoxische Konzentration erreicht werden kann.

Hingegen stellen PESTEMER et.al. (1990) fest, daß bei in vitro Keimtests in wässriger Lösung mit Gartenkresse die Schädigung durch LAS erst bei 3200 mg/l einsetzt. Diese Konzentration wird bei der Ausbringung von Klärschlamm in Boden bei weitem nicht erreicht, so daß PESTEMER keine Gefahren für die Samenkeimung in Ackerkulturen nach den jetzigen Erkenntnissen sieht.

6.) ALLGEMEINE ANALYTISCHE BETRACHTUNGEN

Für die summarische Erfassung der drei bekannten Tensidgruppen, nämlich der anionischen, nichtionischen und kationischen Tenside, wurden drei Methoden entwickelt:

- * MBAS = für die anionischen Tenside die Extraktion mit Methylenblau (MBAS) nebst photometrischer Bestimmung
- * BIAS = für nichtionische Tenside die Ausfällung mit Tetraiodobismutat (BIAS) und Bestimmung des Bismuts durch Titration, AAS oder UV-Detektion
- * DSBAS = für kationische Tenside die Extraktion mit Disulfinblau (DSBAS) und photometrische Bestimmung

6.1) SUMMENPARAMETER MBAS

Der Summenparameter MBAS (Methylenblauaktive Substanzen) ist ein Summenparameter, der sich als Screeningparameter eignet, jedoch nicht nur synthetische anionische Tenside, sondern auch oberflächenaktive Substanzen natürlichen Ursprungs erfaßt. Zwischen Ö-Norm, DIN und Abbott gibt es keine wesentlichen Unterschiede.

Prinzip der Bestimmung nach Abbott:

Das anionische Tensid verbindet sich mit dem stark gefärbten Methylenblau-Kation und bildet einen Ionenassoziationskomplex, der mit Chloroform extrahiert werden kann und photometrisch quantitativ bestimmt wird.

Tabelle 6 : Leistungsmerkmale der Abbott-Methode und der modifizierten Abbott-Methode

1) zu bestimmende Substanz	synthetische anionische Tenside und andere oberflächenaktive Substanzen natürlichen Ursprungs	
2) Art der Probe	Ablaufwässer, Oberflächen- und Trinkwasser	
3) Grundlagen der Methode	spektrophotometrische Messung des mittels Chloroform gewonnenen methylenblauanionischen Tensidkomplexes	
4) Arbeitsbereich	20 - 100 µg/l modif.: 10 - 100 µg/l	
5) Kalibration	linear	
6) Nachweisgrenze	10 µg/l	modif.: 3 µg/l
7) Bestimmungsgrenze	20 µg/l	modif.: 10 µg/l

Umfang und Grenzen (einschließlich Störungen):

Die in der Waschmittelindustrie zur Prüfung der Abbaubarkeit von anionischen Tensiden verwendete Methylblaureaktion wird seit vielen Jahren auch für die Analytik von Abwässern und Oberflächenwässern herangezogen.

Bei einem in destilliertem Wasser gelösten synthetischen Tensid ermöglicht die beschriebene Methode die genaue Bestimmung der Konzentration des anionischen Tensids. Bei Wasserproben unbekannter Zusammensetzung z.B. Abwasser, Ablauf- und Oberflächenwässer erfaßt man mit dieser Summenmethode eine Vielzahl anio-

nischer oberflächenaktiver Substanzen und nicht ausschließlich das synthetische anionische Tensid.

Denn es kann theoretisch jede Verbindung mit einer einzigen anionischen Gruppe (z.B. Sulfat oder Sulfonat) und einem hydrophoben Anteil mit dem Methylenblau-Kation eine extrahierbare Ionenassoziationsverbindung bilden und deshalb bei dieser Bestimmung positiv reagieren. Organische Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phenole, einfache anorganische Anionen, wie Cyanat, Nitrat, Thiocyanat und Sulfid können methylenblauaktiv sein. (Man erhält dann Mehrbefunde - zu hohe MBAS-Werte).

Obwohl negative Störungen als Folge einer Reaktion mit anderen kationischen Substanzen z.B. Eiweißstoffen und quaternären Ammoniumverbindungen mit dem anionischen Tensid auftreten, werden diese im allgemeinen als wenig bedeutend erachtet.

Die Reaktionsbedingungen bei der Abbott-Methode sind so ausgewählt worden, daß einige der oben genannten Störungen ausgeschaltet bzw. minimiert werden. Das gilt vor allem für eiweißähnliche Substanzen und anorganische Anionen, die zu negativen bzw. positiven Störungen führen. Bestandteile, die sowohl in Abwässern als auch in Ablaufwässern vorkommen, wie Harnstoff, Ammoniak und Nitrat, sowie Formaldehyd, verursachen bis 100 mg/l keine Störung. Es können jedoch nicht alle natürlichen Störsubstanzen ausgeschaltet werden, was eine direkte Methylenblau-Bestimmung der synthetischen anionischen Tenside in Umweltproben gestatten würde. Man bezeichnet daher die durch diese Methode bestimmten Substanzen als methylenblauaktive Substanzen (MBAS).

Bei Proben mit niederen Gehalten an Tensiden, wie Oberflächenwässer, Sedimenten und Böden wird zunehmend deutlich, daß natürlich vorkommende Verbindungen existieren, die ebenfalls mit dem Summenparameter erfaßt werden.

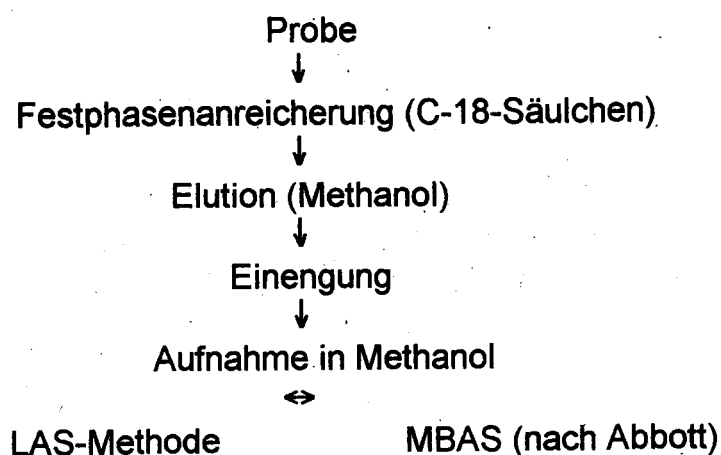
Der bedeutendste Störeffekt ist deshalb in Erhöhung der Analysenwerte durch meist biogene Stoffe von jeweils ähnlichem Reaktionsverhalten zu sehen. Weiters werden durch den analytischen Nachweis mit Methylenblau die schwerlöslichen Niederschläge nicht miterfaßt, die sich aus anionischen und kationischen Tensiden bilden können. Den guten analytischen Eigenschaften der Methylenblau-Methode (rasch, genau, empfindlich) muß man also einige Nachteile gegenüberstellen, wobei der größte die mangelnde Spezifität darstellt.

Diese mangelnde Methodenspezifität ist bei sehr geringen Tensidmengen in biologisch aktivem Milieu am größten, z.B. in allgemein belasteten Oberflächengewässern (HELLMANN, 1991). Bei einer Direktbestimmung der methylenblauaktiven Substanzen hat man also mit Minder- und/oder Mehrbefunden zu rechnen.

6.2.) VERBESSERUNGEN BEI DER PROBENAUFARBEITUNG

Es gibt Bestrebungen, die MBAS-Methode zu modifizieren: Positive Störungen werden teilweise vermieden, wenn die Wasserprobe vorher über eine organische Festphase säulenchromatographiert wird. In der nachfolgenden Tabelle ist eine Probenvorbereitung, die sowohl für die LAS- als auch für die MBAS-Analysen herangezogen werden kann, dargestellt.

Tabelle 7: Probenvorbereitung MBAS (modifiziert) und LAS



Die MBAS-Probe wird folgendermaßen weiterbehandelt:

Ein aliquoter Teil des Methanolextraktes wird in 100 ml destilliertem Wasser gelöst, nach Abbott mit einer alkalischen Methylenblaulösung umgesetzt und mit Chloroform extrahiert. Anschließend wird die Chloroformphase mit einer angesäuerten Methylenblaulösung rückextrahiert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Die gesammelten Chloroformphasen werden dann bei 650 nm mit einem UV-Spektralphotometer gemessen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung verschiedener anionischer Tenside (in destilliertem Wasser gelöst), die nach der Abbott- bzw. der modifizierten Abbott-Methode analysiert worden sind.

Bei allen anionischen Tensiden wurde angenommen, daß die Wiederfindungen - analysiert mit der Abbott-Methode - 100 % betragen. Vertreter von anionischen Tensidgruppen, deren Einsatz relativ groß ist, wurden ausgewählt.

Es wurden zweimal je 100 µg Substanz/l nach der modifizierten Abbott-Methode analysiert.

Tabelle 8: Anionischaktive Tenside-Vergleich der Analyseergebnisse nach der modifizierten Probenvorbereitung

Substanz	modif. Abbott
Tetrapropylenbenzolsulfonat	97 % Wiederfindung
Marlon A techn.	100 % - " -
n-Dodecylsulfat	100 % - " -
Dodecylbenzolsulfonat	90 % - " -
Dodecansulfonat	93 % - " -

Aus diesem Ergebnis ist abzuleiten, daß nicht nur mit dem von uns verwendeten Standard für die MBAS-Methode (Tetrapropylenbenzolsulfonat) sondern auch mit den anderen wichtigen anionischen Tensiden gute Übereinstimmungen zwischen der Abbott- und der modifizierten Abbott-Methode erzielt werden.

In Tabelle 9 wird aufgezeigt, daß mit der modifizierten Abbott-Methode zu hohe Mehrbefunde in belasteten Oberflächengewässern deutlich verringert werden.

Tabelle 9: Vergleich der MBAS-Analytik und der IAS-Untersuchung anhand natürlicher Proben

	nach Abbott/MBAS	modif. Abbott/MBAS	LAS
belastetes Oberflächenwasser	211 µg/l 314 µg/l	164 µg/l 98 µg/l	43 µg/l 27 µg/l

Die Fehlergröße der MBAS-Methode hängt wie aus der Tabelle 9 ersichtlich und aus den obigen Erklärungen verständlich von der Zusammensetzung und Herkunft der Probe (Oberflächen-, Grund-, Abwasser) sowie der Probenaufbereitung (Abbott, modif. Abbott-Methode...) ab.

Durch ein zweites clean-up-Verfahren könnte auch der negative Störeffekt - Komplexierung der anionischen Tenside durch Kationen (z.B. kationische Tenside) minimiert werden (HELLMANN, 1989). Manche Tensidchemiker vertreten jedoch bereits die Meinung, daß es keinen Sinn hat, geringste Gehalte anionischer Tenside durch weitere mögliche Modifikationen der Methylenblaumethode mit großem personellen und zeitlichen Aufwand einigermaßen präzise zu erfassen, wenn völlig unklar ist, was dabei überhaupt erfaßt wird (HUBER, 1991). Da jedoch vermehrt andere anionische Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie z.B. Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate eingesetzt werden, kann auf den Summenparameter

nicht verzichtet werden, solange nicht die mengenmäßig wichtigsten anionischen Tensidgruppen einzelnanalytisch erfaßt werden können.

6.3) EINZELPARAMETER LAS

Wenn wir den Einfluß synthetischer Tenside auf die Umwelt erfassen wollen, müssen wir zumindest teilweise die Methoden ändern und auf Einzelparameter untersuchen. Für die Analytik von linearen Alkylbenzolsulfonaten wurde eine Methode von MATHIJS UND DE HENAU (1987) übernommen und teilweise modifiziert, da LAS bzw. die Isomeren aus den jeweiligen LAS-Gemischen mit dem Summenparameter MBAS nicht im Einzelnen erfaßt werden können. Auf die Bedeutung eines spezifischen LAS-Nachweis hat HUBER (1988) hingewiesen:

Quantifizierbare Aussagen über die Homologen- und Isomerenverteilung sind „umsomehr von Bedeutung, weil zukünftig ökotoxikologische Aussagen über LAS dessen Isomeren- und Homologenverteilung zu berücksichtigen haben, vor allem dann, wenn technisches LAS nach Kläranlagenpassagen ein anderes Kettenlängenverteilungsmuster ausweist, also „abbaubereinigt“ ist“.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung dieser in großen Mengen verwendeten waschaktiven Substanzen und deren wichtigsten Abbauzwischenprodukten wurden daher chromatographische Methoden entwickelt, die die routinemäßigen Messungen von LAS in flüssigen und festen Proben erlauben.

Die alte MBAS-Methode wird jedoch ihre Bedeutung auf jeden Fall beibehalten, bis genügend Daten für Trendanalysen mit einer genormten Einzelparametermethode vorliegen. Es wird jedoch auch in Zukunft nicht möglich sein, sofort für jede von der Waschmittelindustrie neu favorisierte Tensidgruppe eine Bestimmungsmethode, die in der Umweltanalytik angewandt werden kann, im Labor zu adaptieren.

Die Probe wird für die LAS-Bestimmung dem gleichen Reinigungsschema wie bei der modifizierten MBAS-Methode unterworfen (siehe Tabelle 7). Nach einer chromatographischen Trennung mittels HPLC mit Gradientenprogramm werden die Konzentrationen der LAS-Gehalte durch UV-Detektion bei 230 nm ermittelt. Die in dieser Studie angewandte Methode ist in Kapitel 8 ausführlich beschrieben.

Tabelle 10: Leistungsmerkmale der HPLC-Methode (nach MATTHIJS, 1987)

1) zu bestimmende Substanz:	LAS; man erhält eine komplette Verteilung der LAS-Homologen entsprechend ihrer Alkylkettenlänge ohne wesentliche Matrixstörung
2) Art der Probe	jede Probenart, in der Gegenwart anderer UV-aktiver Substanzen
3) Grundlagen der Methode	Anreicherung und selektive Abtrennung mittels Festphasenextraktion, HPLC-Analytik mit Gradientenprogramm
4) Arbeitsbereich	10 - 100 µg/l
5) Kalibration	linear
6) Nachweisgrenze	2 µg/l
7) Bestimmungsgrenze	10 µg/l

Typische HPLC-Chromatogramme sind in den zwei folgenden Abbildungen zu sehen.

Nach MATTHIJS (1987) liefern gleiche Konzentrationen der einzelnen Homologen gleiche Flächensignale. Daher kann für die Bestimmung von LAS über die Summe der Flächen integriert werden.

Abbildung 3: Chromatogramm einer LAS-Kalibrierlösung (50 µg/l), Homologe (gekennzeichnet durch Pfeile) und Stellungs-Isomere

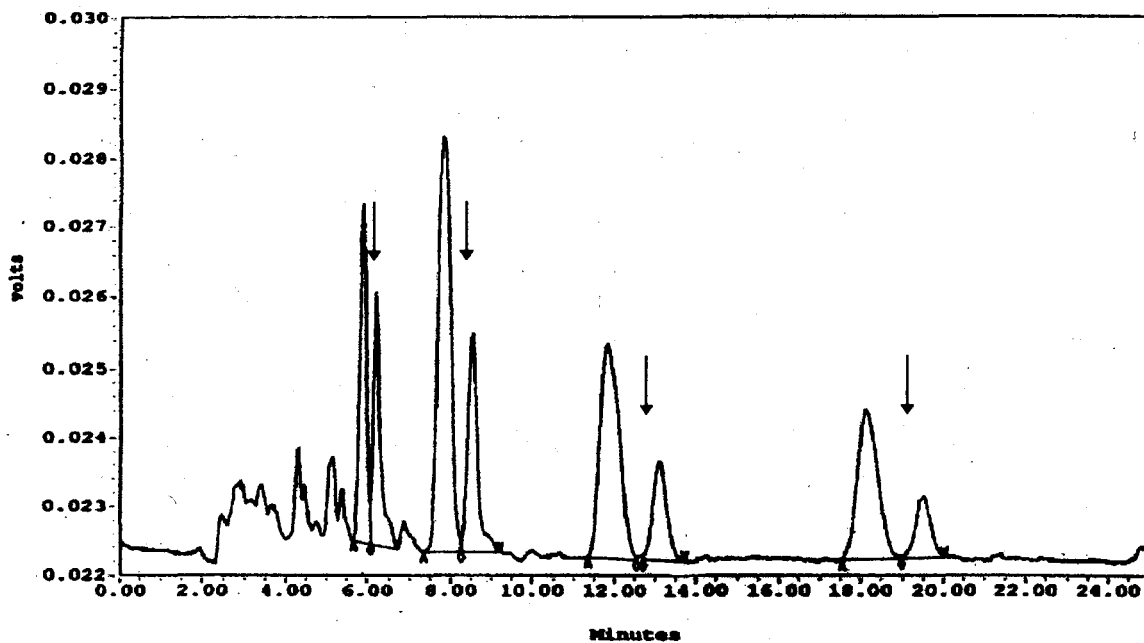
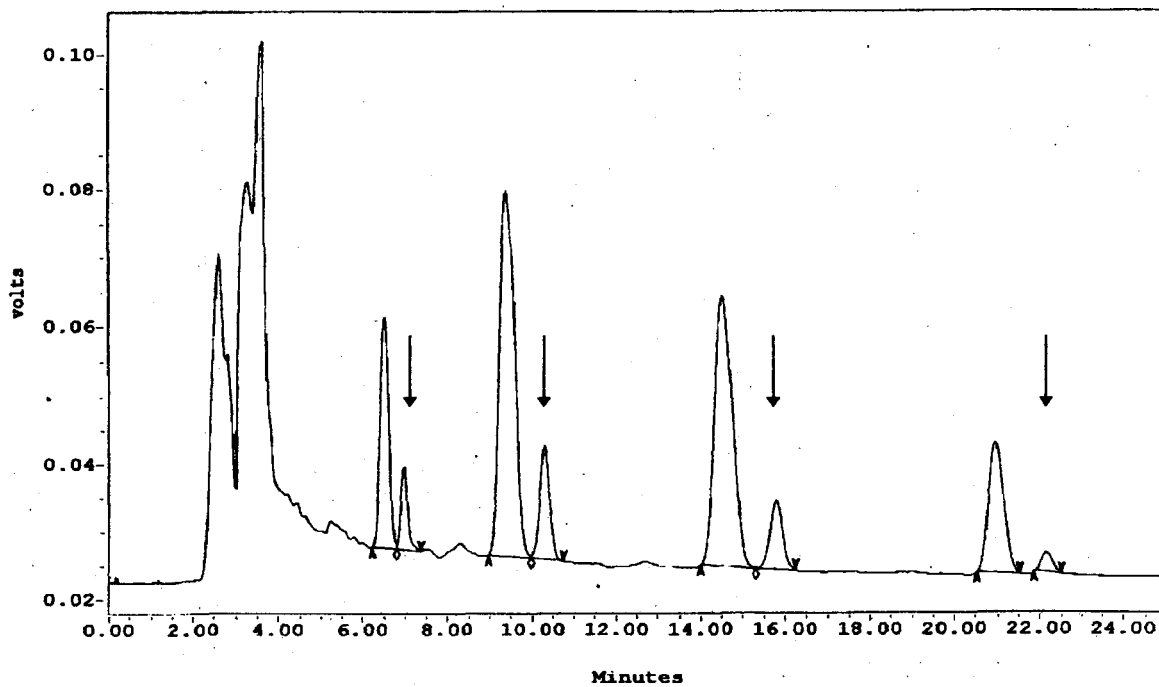


Abbildung 4: HPLC-Chromatogramm einer belasteten Oberflächenwasserprobe



7) **LAS/MBAS-WERTE IN ÖSTERREICHISCHEN FLIESSGEWÄSSERN**

In den nachfolgenden Tabellen und Diagrammen sind vergleichsweise MBAS- und LAS-Werte von Immissionsproben verschiedener österreichischer Gewässer und von Emissionsproben von Kläranlagen, von Gerbereien und von Textilveredlungsbetrieben gegenübergestellt.

Die Wasserproben wurden über C18-Säulchen gereinigt, um andere organische Substanzen abzutrennen und anschließend einer HPLC-Analytik zugeführt, um LAS zu bestimmen.

Die MBAS-Werte wurden nach der Abbott-Methode ermittelt. Die mit der nicht modifizierten Probenvorbereitung erhaltenen MBAS-Werte sind mit einem Sternchen * versehen.

Für LAS, der derzeit wichtigsten anionischen Tensidgruppe, gibt es noch keinen eigenen Grenzwert. Begrenzt werden in der geplanten Immissionsverordnung und den geltenden Emissionsverordnungen für Wasser lediglich die Summe der anionischen und nichtionischen Tenside. In der Immissionsrichtlinie für Fließgewässer des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft (ImRI, Stand Februar 1987) wird für die Summe der Detergentien ein Richtwert von 0,2 mg/l festgelegt.

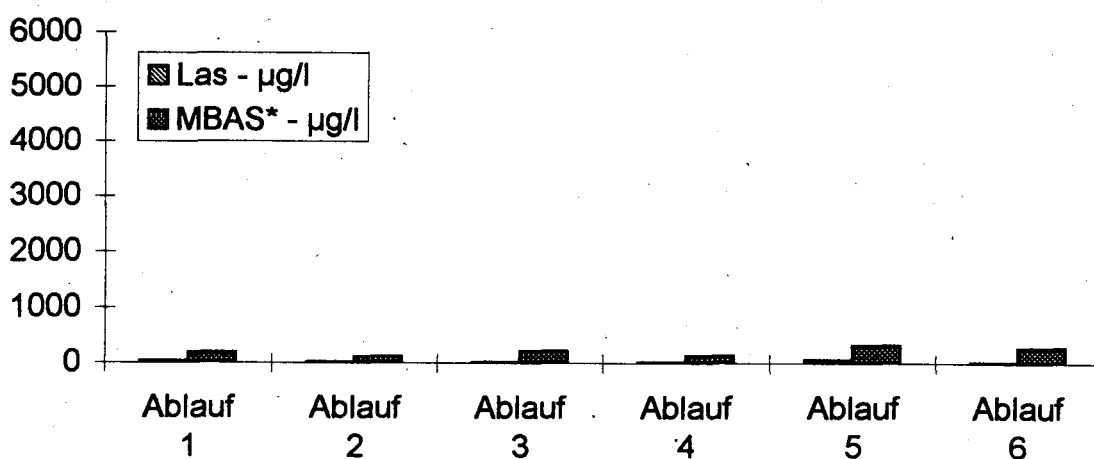
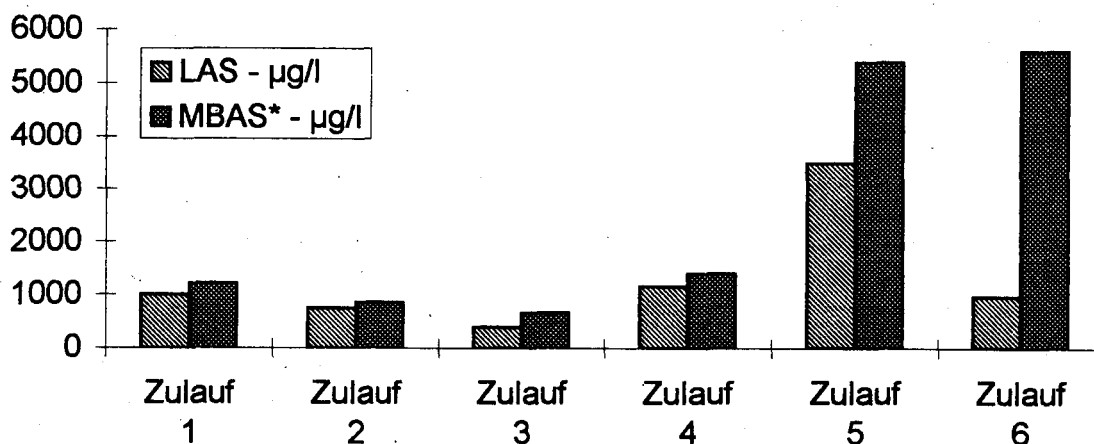
7.1) **VERGLEICH VON LAS- UND MBAS-GEHALTEN IN PROBEN AUS DEM ZU- UND ABLAUF VON KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN UND IN EMISSIONSPROBEN VON GERBEREIEIN UND TEXTILVEREDLUNGSBETRIEBEN**

Im Rahmen dieser Studie soll weder auf die unterschiedlichen Abwasserreinigungstechnologien der Betriebe noch auf die technische Ausstattung der untersuchten Kläranlagen eingegangen werden. Vielmehr wird das Vorfinden von LAS in Emissionen verschiedenster Herkunft aufgezeigt und mit den gleichzeitig analysierten MBAS-Gehalten der Wässer verglichen.

Für den Ablauf von kommunalen Kläranlagen gilt der Grenzwert aus der allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (BMLF, BGBl 179/1991) von 1 mg/l (1000 µg/l) für die Summe der anionischen und nichtionischen Tenside, da diese Parameter in der Emissionsverordnung für kommunales Abwasser (BMLF, BGBl 180/191) nicht angeführt sind. Die zwei Kläranlagen wurden in einem Zeitraum beprobt, in dem Kläranlagen optimal arbeiten sollten (Juli bis September). LAS werden - wie ausführlich im Kapitel 4 diskutiert, in Kläranlagen biologisch abgebaut bzw. im Klärschlamm angereichert. Die LAS-Gehalte waren daher im Ablauf wesentlich geringer als im Zulauf. Zwischen den LAS-Gehalten im Zulauf und im Ablauf der Anlagen kann kein Zusammenhang festgestellt werden. Für die Entfernung von LAS aus dem Abwasser ist - wie bereits diskutiert - die Art und Weise der Abwasserreinigung bestimmend. In den Emissionsproben sind LAS nur mehr in geringen Mengen vorhan-

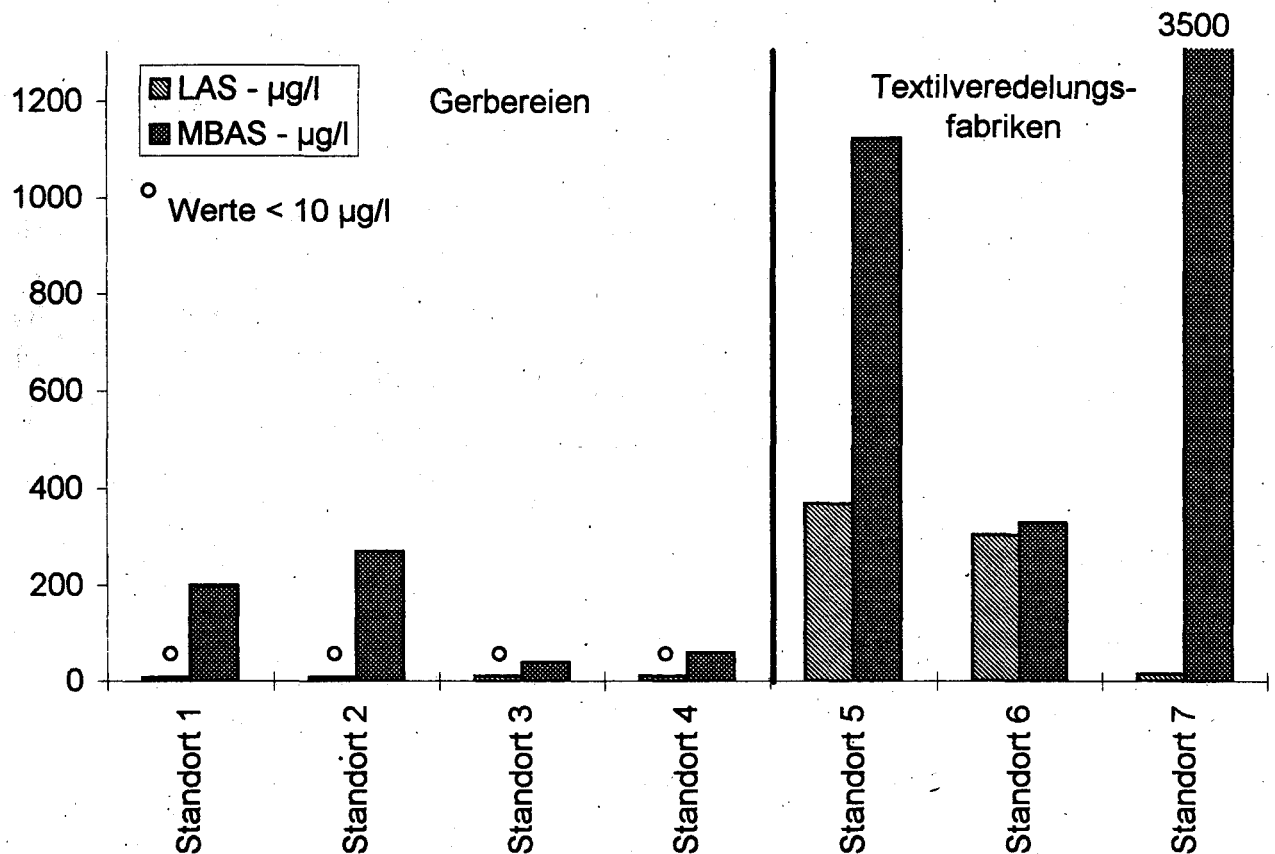
den: Die auch im Abfluß noch immer deutlich erhöhten MBAS-Werte- nach der nicht modifizierten Screeningmethode erhalten- zeigen deutlich die Schwächen dieses Screeningverfahrens auf (Mehrfbefund aufgrund organischer anionischer Substanzen natürlichen Ursprungs).

Tabelle 11 und Abbildung 5: Kommunale Kläranlagen



	Zulauf 1	Zulauf 2	Zulauf 3	Zulauf 4	Zulauf 5	Zulauf 6
LAS - µg/l	1000	748	400	1160	3500	967
MBAS* - µg/l	1200	856	665	1400	5400	5600
	Ablauf 1	Ablauf 2	Ablauf 3	Ablauf 4	Ablauf 5	Ablauf 6
LAS - µg/l	20	15	15	11	55	15
MBAS* - µg/l	184	120	216	136	320	280

Tabelle 12 und Abbildung 6: Vergleich von LAS- und MBAS-Gehalten in Emissionen von Gerbereien und Textilveredlungsbetrieben



	Standort 1 Jän-92	Standort 2 Feb-92	Standort 3 Jän-92	Standort 4 Feb-92	Standort 5 Aug-92	Standort 6 Apr-93	Standort 7 Okt-92
LAS µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	370	304	15
MBAS µg/l	200	270	40	60	1125	330	3500

In den branchenspezifischen Abwasseremissionsverordnungen für „Gerbereien, Lederfabriken und Pelzzurichtereien“ und für „Textilveredlungsbetriebe“ werden die Tenside nicht begrenzt. Daher gilt auch für Emissionsproben dieser Branchen der Grenzwert von 1 mg/l für die Summe der anionischen und nichtionischen Tenside aus der allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (BGBl 179/1991). Alle Proben stellen Emissionsstichproben von direkt einleitenden Betrieben dar, die im Zeitraum Jänner 1992 bis April 1993 genommen wurden. Die Emissionsproben zeigen deutlich, daß die Gerbereien zum Zeitpunkt der Untersuchung keine Schwierigkeiten

hatten, den Emissionsgrenzwert für Tenside einzuhalten. Bei direkteinleitenden Textilveredelungsbetrieben können jedoch sehr wohl Probleme bei der Einhaltung des Tensidgrenzwertes auftreten. Dies kann man aus den vorliegenden Untersuchungen von Emissionsstichproben ableiten, auch wenn die Grenzwerte für Tagesmischproben gelten.

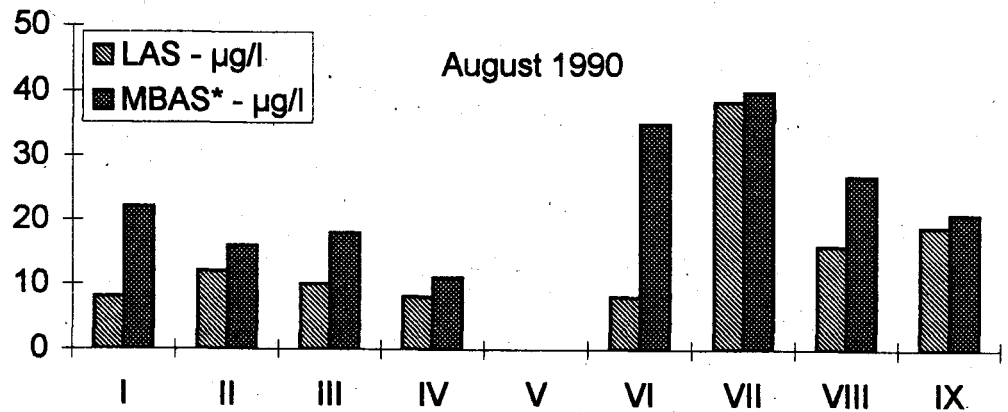
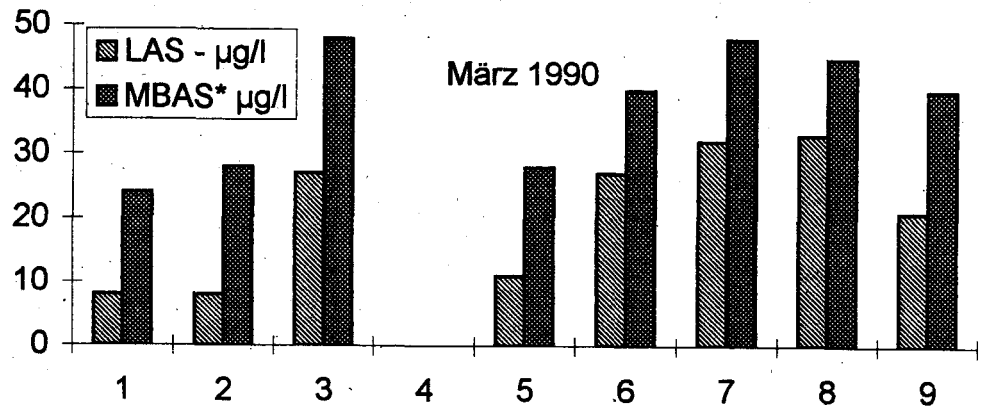
Auffällig ist weiters der große Unterschied zwischen den LAS- und den MBAS-Werten, obwohl die MBAS-Gehalte nach der modifizierten Abbott-Methode erhalten worden sind, und Mehrbefunde dadurch teilweise vermieden werden können. Die mangelnde Methodenspezifität wirkt sich jedoch bei der sehr komplexen Zusammensetzung eines Abwassers deutlicher aus als bei Immissionsproben. Mit großem analytischen Mehraufwand - Ausblasen der Tenside aus der Wasserphase - hätte man die Mehrbefunde noch reduzieren können.

7.2) VERGLEICH VON LAS- UND MBAS-GEHALTEN VON IMMISSIONSPROBEN VERSCHIEDENER OBERFLÄCHENGEWÄSSER

Folgend sind in den Punkten 1 bis 9 und I bis IX die Probenahmestellen des Inns aufgeschlüsselt, an denen im März und August 1990 Wasserproben entnommen und auf MBAS und LAS untersucht wurden.

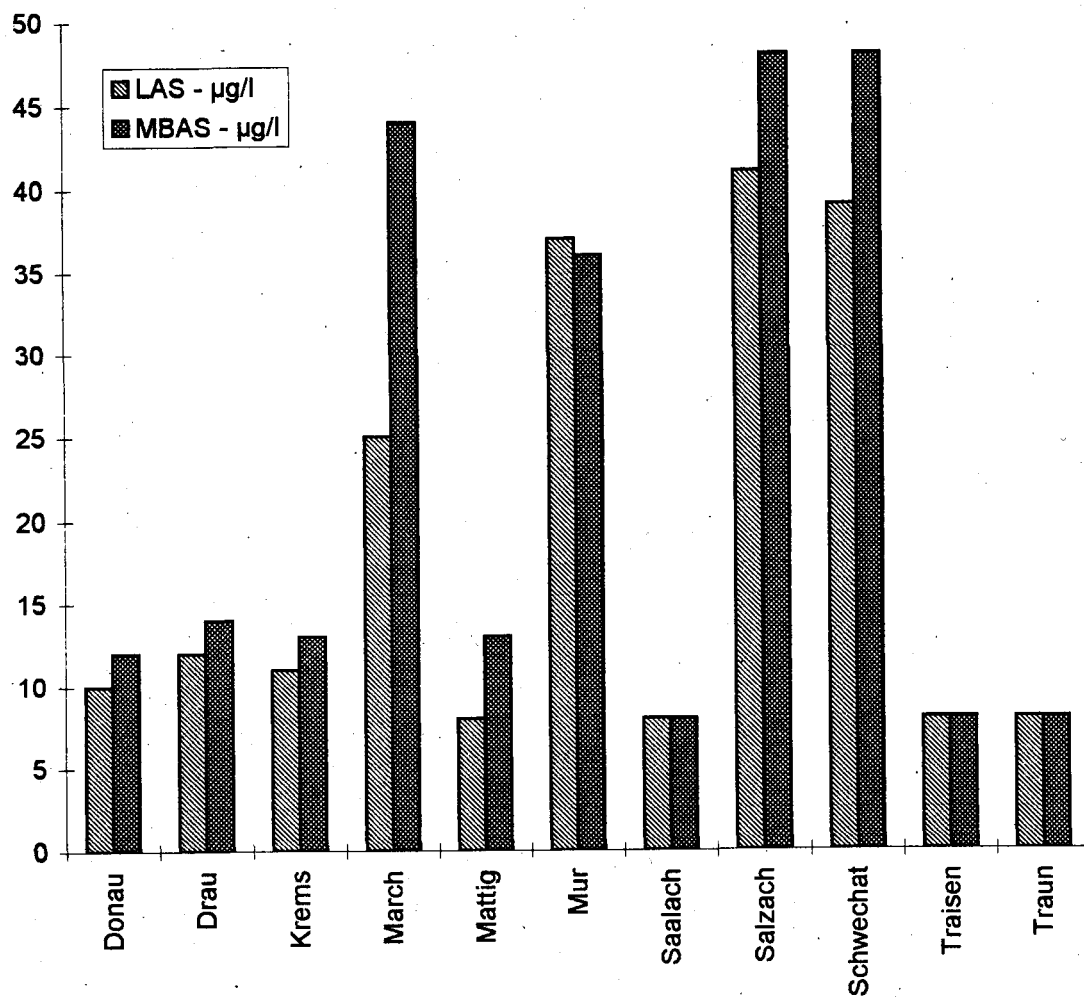
1 Inn, Kajetanbrücke (26.3.)	I Inn, Kajetanbrücke (21.8.)
2 Inn, Prutz (26.3.)	II Inn, Prutz (21.8.)
3 Inn, Perjen (26.3.)	III Inn, Perjen (21.8.)
4	IV Pitze (22.8.)
5 Inn, Kufstein (28.3.)	V
6 Inn, Innsbruck (27.3.)	VI Inn, Innsbruck (22.8.)
7 Inn, Pill/Vomp (27.3.)	VII Inn, Pill/Vomp (22.8.)
8 Inn, Rotholz (27.3.)	VIII Inn, Rotholz (22.8.)
9 Inn, Niederndorf (28.3.)	IX Inn, Niederndorf (23.8.)

Tabelle 13 und Abbildung 7 : Immissionsproben aus dem Inn, Probenahme März und August 1990



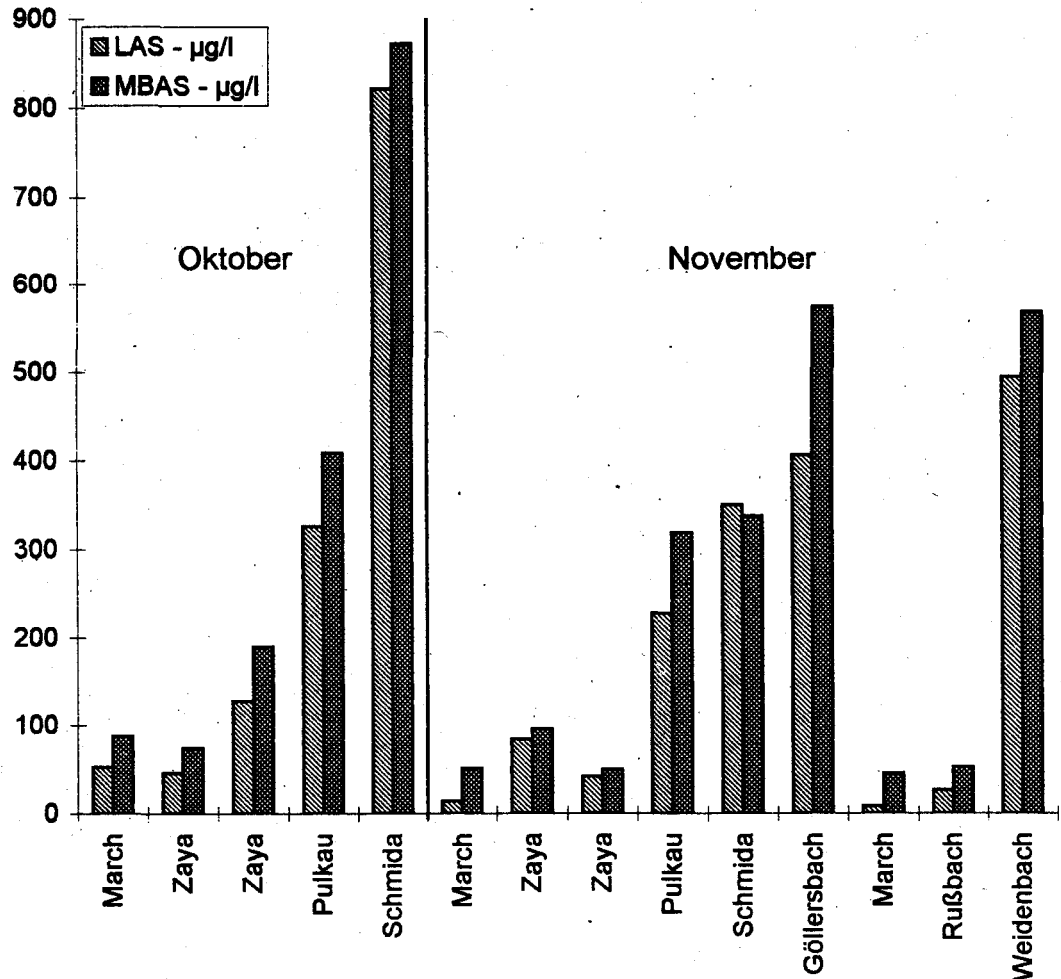
		März 1990								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
LAS - µg/l		<10	<10	27		11	27	32	33	21
MBAS* - µg/l		24	28	48		28	40	48	45	40
		August 1990								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
LAS - µg/l		<10	12	10	<10		<10	38,5	16	19
MBAS* - µg/l		22	16	18	11		35	40	27	21

Tabelle 14 und Abbildung 8: div. Flußuntersuchungen; Probenahme: Jänner 1993



	Donau	Drau	Krems (OÖ)	March	Mattig	Mur	Saalach	Salzach	Schwechat	Traisen	Traun
LAS - µg/l	10	12	11	25	<10	37	<10	41	39	<10	<10
MBAS - µg/l	12	14	13	44	13	36	<10	48	48	<10	<10

Tabelle 15 und Abbildung 9: LAS- und MBAS-Werte in Vorflutern des Weinviertels; Probenahmen: Oktober und November 1994



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	24.10	24.10	24.10	24.10	24.10	3.11	3.11	3.11	3.11	3.11	3.11	3.11	3.11	7.11
LAS-µg/l	52	46	128	326	822	14	84	41	228	350	407	n.n.	26	495
MBAS-µg/l	88	74	190	409	872	51	96	49	319	338	575	45	52	569

In der geplanten Immissionsverordnung ist für die Summe der anionischen und nichtionischen Tenside ein Grenzwert von 0,2 mg/l vorgesehen (Immissionsverordnung Fließgewässer im Entwurf, Stand Juli 1993). In der derzeit gültigen Immissionsrichtlinie für Fließgewässer (Stand Februar 1987) ist ebenfalls ein Richtwert von 0,2 mg/l für die Summe der Detergentien festgelegt. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß große österreichische Flüsse wie zum Beispiel Inn, Donau, Drau, March, Mattig, Saalach, Salzach und Traun zum Zeitpunkt der Probennahmen (März 1990 bis Jänner 1993) keinerlei Probleme mit der Einhaltung des Richtwertes hatten. Bei kleinen Bächen kann diese Aussage jedoch nicht immer getroffen werden. Dies wird aus der Abbildung 9 ersichtlich. Waschmittelinhaltsstoffe wurden im Weinviertel, einem der niederschlagsärmsten Regionen Mitteleuropas, teilweise richtwertüberschreitend nachgewiesen. In diesem Gebiet ist nicht nur der Anschlußgrad der Haushalte an öffentliche Kanalisationen gering, die Vorfluter führen auch wenig Wasser und sind größtenteils begradigt. Es wurden hier teilweise Konzentrationen an LAS nachgewiesen, die für manche Wasserorganismen bereits langfristig toxisch sind.

8) ARBEITSVORSCHRIFTEN UND VERFAHRENSKENNDATEN FÜR LAS UND MBAS

Auf den nachfolgenden Seiten sind die im Labor des Umweltbundesamtes adaptierte, modifizierte MBAS- und die LAS-Methode beschrieben. Verfahrenskennndaten liegen bei.

8.1) BESTIMMUNG DER METHYLENBLAUAKTIVEN SUBSTANZEN (MBAS) IN WASSER

8.1.1) Warn- und Sicherheitshinweise

Methylenblau ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken (R22)

Chloroform kann Mißbildungen hervorrufen (R47), ist gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken (R20/22), reizt die Haut (R38), irreversibler Schaden (R40), Gefahr ernsterer Gesundheitsschäden bei längerer Exposition (R48)

Methanol ist leicht entzündlich (R11) und giftig beim Einatmen und Verschlucken (R22) und reizt die Augen und die Haut (R36/38)

Schwefelsäure verursacht schwere Verätzungen (R35)

Formaldehyd ist giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut (R23/24/25) und verursacht Verätzungen (R34). Irreversibler Schaden (R40) und Sensibilisierung durch Hautkontakt (R43) ist möglich

Ethanol ist leicht entzündlich (R11)

Salzsäure reizt die Augen und die Haut (R36/38)

8.1.2) Zweck und Anwendungsbereich

Mit dieser Methode können 10 - 100 µg MBAS/l in Grund- und Oberflächenwasser bestimmt werden.

8.1.3) Referenzen

D.C.ABOTT: The Colorimetric Determination of Anionic Surface-active Materials in Water. Analyst 87 (1962), S. 286 ff
ÖNORM M 6253-01

8.1.4) Grundzüge des Verfahrens

- 1) Anreicherung der MBAS an einer C18-Festphase
- 2) Elution mit Methanol
- 3) Umsetzen mit Methylenblau
- 4) Ausschütteln des Methylenblaukomplexes mit Chloroform
- 5) Photometrische Bestimmung

8.1.5) Reagenzien und Materialien

Reinstwasser (hergestellt mit Milli-Q-plus.) (Millipore)
Festphasenextraktionssäule Isolute C18(EC), 1 g (IST 221-0100-C)
Methylenblau DAB (Merck 6040)
Chloroform p.A. CHCl_3 (Merck 2445)
Methanol gradient grade CH_3OH (Merck 6007)
Titrisol Schwefelsäure 0,5 mol/l H_2SO_4 (Merck 9981)
di-Natriumtetraborat-Decahydrat p.A. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Merck 6308)
Natriumhydroxyd-Plätzchen p.A. NaOH (Merck 6498)
Tetrapropylbenzolsulfonatlösung (Merck 8202)
Formaldehydlösung mind. 37 % p.A. (Merck 4003)
Ethanol p.A.
Salzsäure 25 % p.A.

8.1.5.1) Herstellung der Reagenzien

8.1.5.1.1) Alkalische Boratlösung

19 g di-Natriumtetraborat-Decahydrat werden analytisch genau in einem 1000 ml Meßkolben in cirka 500 ml Reinstwasser gelöst. Anschließend fügt man 4 g Natriumhydroxyd-Plätzchen hinzu und füllt mit Reinstwasser auf 1000 ml auf.

8.1.5.1.2) Methylenblaulösung

8.1.5.1.2.1) Methylenblaustammlösung

250 mg Methylenblau werden in 1000 ml Reinstwasser gelöst.

8.1.5.1.2.2) Methylenblaureagenzlösung (gereinigte Methylenblaulösung)

Pro Probe werden 10 ml Methylenblaustammlösung, 10 ml alkalische Boratlösung, 100 ml Reinstwasser und 60 ml Chloroform in einen Scheidetrichter gegeben und mindestens 2 Minuten händisch ausgeschüttelt. Anschließend wird die Chloroformphase abgelassen und die wässrige Phase weitere 2 x mit je 60 ml Chloroform extrahiert (⇒ 180 ml Chloroformlösung pro Probe).

8.1.5.1.3) 0,5 molare Schwefelsäure

Die Titrisol-Ampulle wird nach der vom Hersteller angegebenen Vorschrift verdünnt.

8.1.5.1.4) Standardlösungen

8.1.5.1.4.1) Stammlösung (50 mg/l Tetrapropylbenzolsulfonat)

Die 5 %ige Merck-Lösung wird im Ultraschallbad auf Zimmertemperatur gebracht. Davon wird 1 ml in einem 1000 ml Meßkolben gegeben, anschließend 10 ml Formaldehydlösung hinzugefügt und mit Reinstwasser auf 1000 ml aufgefüllt.

8.1.5.1.4.2) Standardlösung 5 mg/l

100 ml der Stammlösung und 10 ml Formaldehydlösung werden mit Reinstwasser in einem Meßkolben auf 1000 ml verdünnt.

8.1.5.1.5) Reinigungslösung

In einem 2,5 l Meßkolben werden 500 ml Salzsäure 25 % p.A. und 1000 ml Ethanol p.A. gegeben, gemischt und zur Marke mit deionisiertem H₂O aufgefüllt.

8.1.6) Geräte

- Reinstwasseraufbereitungssystem Milli-Q-plus (Millipore)
- Automatisches Festphasenextraktionssystem: AutoTrace SPE Workstation (Zymark)
- Spektralphotometer Lambda 17 (Perkin-Elmer)
- Überkopfschüttler für 1000 ml Scheidetrichter (Dinkelberg)
- Rotationsvakuumkonzentrator (Christ Alpha RVC)

8.1.7) Probenkonservierung

1000 ml unfiltrierte Probe werden mit 10 ml Formaldehydlösung stabilisiert. Die Aufbewahrung der Probe erfolgt bei 4° C unter Lichtschutz.

8.1.8) Durchführung

8.1.8.1) Festphasenextraktion

Während des gesamten Vorgangs darf die Isolute-C18(EC)-Festphasenextraktionssäule nicht trockenlaufen!

Die Extraktion der MBAS wird mit dem automatischen Festphasenextraktionssystem AutoTrace SPE Workstation (Zymark) durchgeführt.

8.1.8.1.1) Vorbehandlung der C18-Festphasenextraktionssäule

Die C18-Säule wird 2 x mit je 10 ml Methanol und 2 x mit je 10 ml Reinstwasser bei einem Fluß von 4 ml/min. gereinigt und aktiviert.

8.1.8.1.2) Extraktion und Anreicherung

1000 ml stabilisierte Probe werden mit einem Fluß von 4 ml/min. über die C18-Säule gepumpt.

Die Säule wird mit 10 ml Reinstwasser und anschließend mit 3 ml Reinstwasser/Methanol (70/30 V/V) beim selben Fluß nachgewaschen. Dann wird sie 15 min. im Stickstoffstrom getrocknet.

8.1.8.1.3) Elution und Aufnahme in Methanol

Die MBAS werden mit 3,5 ml und 0,5 ml Methanol bei einem Fluß von 1 ml/min. eluiert. Danach wird das Lösemittel im Rotationsvakuumkonzentrator (Druck: 10 mbar, Temperatur: 40° C) entfernt und der Trockenrückstand in 1 ml Methanol aufgenommen (=Eluat).

8.1.8.2) Extraktion des Methylenblaukomplexes

500 µl Eluat werden in einem Scheidetrichter auf ca. 100 ml mit Reinstwasser verdünnt, 60 ml gereinigte Methylenblaulösung und 15 ml Chloroform hinzugegeben und mind. 2 Minuten am Überkopfschüttler geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die Chloroformphase in einen 2. Scheidetrichter gegeben, wo 50 ml Reinstwasser, 3 ml 0,5 M Schwefelsäure und 60 ml gereinigte Methylenblaulösung vorgelegt wurden. Nun wird der 2. Scheidetrichter wieder mind. 2 Minuten am Überkopfschüttler geschüttelt. Nach abermaliger Phasentrennung wird die Chloroformphase über mit Chloroform getränkter Watte in einen 50 ml Meßkolben abgelassen.

Die gesamte Extraktion wird noch zweimal mit der im 1. Scheidetrichter verbleibenden Phase und je 15 ml Chloroform durchgeführt.

Der Meßkolben mit den vereinigten Chloroformphasen wird auf 50 ml mit Chloroform aufgefüllt.

8.1.8.3) Messung

Die Extinktion des Methylenblaukomplexes wird mit dem Spektralphotometer Lambda 17 (Perkin Elmer) in 5 cm Glasküvetten bei 650 nm gemessen.

8.1.9) Qualitätssichernde Maßnahmen

8.1.9.1) Validierung über das Gesamtverfahren

In je einem 1000 ml Meßkolben werden je 2, 5, 10, 15 und 20 ml der Standardlösung 5 mg/l und jeweils 10 ml Formaldehydlösung gegeben und auf 1000 ml mit Reinstwasser verdünnt. Diese Kalibrierlösungen werden wie die Wasserproben behandelt und entsprechen 10, 25, 50, 75 und 100 µg MBAS/l.

Die Validierung wird erstellt, indem je 6 Kalibrierlösungen mit einer MBAS-Konzentration von 10 µg/l und 100 µg/l, sowie je 3 Kalibrierlösungen mit einem MBAS-Gehalt von 25 µg/l, 50 µg/l und 75 µg/l analysiert und die Daten zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten in die Qualitätssicherungssoftware ValiData eingegeben werden.

8.1.9.1.1) Verfahrenskenndaten

Tabelle 16: Kenndaten der Validierung über das Gesamtverfahren

Arbeitsbereich: 10 µg/l bis 100 µg/l

Kalibrierfunktion 1. Grades ($y = a + bx$)

Steigung		0,022475 Ext. / (µg/l)
VB (Steigung)	0,021904	0,023046 Ext. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-0,012976 Ext.
VB (Achsenabschnitt)	-0,048034	0,022083 Ext.
Reststandardabweichung		0,033421 Ext.
Verfahrensstandardabweichung		1,49 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung		2,86 %

Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991) - mittels Kalibrationsmethode erhalten

Nachweisgrenze	1,99 µg/l
Bestimmungsgrenze	7,03 µg/l

Errechnet wurden die Werte mit Hilfe des Excel-Makros „ValiData“ von Ch. Rohrer und W. Wegscheider, © 1993

8.1.9.2) Kontrollmessungen

8.1.9.2.1) Blindproben

Zur Überprüfung der Reinheit der eingesetzten Reagenzien, Materialien und Geräte werden vor jeder Meßserie mindestens 2 Blindwerte und während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben, sowie nach Herstellung neuer Reagenzlösungen (Punkt 8.1.5.1) mindestens 1 Blindwert bestimmt. Dafür werden 1000 ml Leitungswasser nach der Arbeitsvorschrift analysiert.

8.1.9.2.2) Laufende Kontrolle durch Standards

Die laufende Kontrolle des Gesamtverfahrens erfolgt durch die Analyse von mindestens zwei verschiedenen Konzentrationsstufen eines Standards (=Wiederfindungsstandard)

- bei auftretender Auffälligkeit
- während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben
- bei einer neuen Charge von Reagenzien
- nach einem Geräteservice

8.1.9.2.3) Doppelbestimmungen

Proben, deren Gehalt an MBAS über der Bestimmungsgrenze liegt, werden ein zweites Mal aufgearbeitet und analysiert (Doppelbestimmung).

8.1.9.3) Reinigung

8.1.9.3.1) Reinigung der Methylenblaulösung

Ist die alkalische Methylenblaulösung nach der dritten Extraktion mit Chloroform noch lila gefärbt, so muß der pH-Wert des Boratpuffers überprüft werden.

8.1.9.3.2) Lagerung und Reinigung der in Verwendung stehenden Glasgeräte

In die verwendeten Glasgeräte gibt man 20 ml Reinigungslösung, füllt mit Reinstwasser auf und läßt sie mit der Lösung über Nacht stehen. Für die nächste Verwendung werden die Glasgeräte mit Reinstwasser gespült und können sofort weiterverwendet werden.

8.2.) BESTIMMUNG VON LINEAREN ALKYL BENZOLSULFONATEN (LAS) IN WASSER MIT DER HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE (HPLC) MIT UV-DETEKTION

8.2.1) Warn-und Sicherheitshinweise

Acetonitril ist leichtentzündlich (R11) und giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut (R23/24/25).

Methanol ist leichtentzündlich (R11) und giftig beim Einatmen und Verschlucken (R23/25).

Dodecylbenzolsulfonsäure ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken (R22) und reizt die Augen und die Haut (R36/38).

Formaldehyd ist giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut (R23/24/25) und verursacht Ätzungen (R34). Irreversibler Schaden (R40) und Sensibilisierung durch Hautkontakt (R43) ist möglich.

Natriumperchlorat ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken (R22). Es besteht Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen (R9).

8.2.2) Zweck und Anwendungsbereich

Mit dieser Methode können aus Grund- und Oberflächenwasser 10-100 µg LAS/l bestimmt werden.

8.2.3) Referenzen

E. Matthijs, H. De Henau: Determination of LAS. Determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous samples, sediments, sludges and soils using HPLC. Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 4, 193-199.

8.2.4) Grundzüge des Verfahrens

- 1) Anreicherung der LAS an einer C18-Festphase (1:1000)
- 2) Elution mit Methanol
- 3) Entfernen des Elutionsmittels
- 4) Aufnahme des Trockenrückstandes in Methanol
- 5) Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion

8.2.5) Reagenzien und Materialien

Acetonitril, gradient grade (z. B.: Merck 30)
Methanol, gradient grade (z. B.: Merck 6007)

Dodecylbenzolsulfonsäure Natriumsalz 80 - 85 % (Fluka 44200)

Formaldehydlösung mind. 37 %, p.A. (z. B.: Merck 4003)

Natriumperchlorat-Monohydrat $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.A. (z. B.: Merck 6564)

Reinstwasser (z. B.: hergestellt mit Milli-Q-Plus)

Festphasenextraktionssäule Isolute C18(EC), 1 g (IST 221-0100-C)

HPLC-Vorsäule: Reversed-Phase, 75 mm x 2.1 mm ID (Chrompack 28603)

HPLC-Trennsäule: ChromSpher C8, 5 µm, 250 mm x 4.6 mm ID (Chrompack 28503)

8.2.6) Geräte

Reinstwasseraufbereitungssystem Milli-Q-plus (Millipore)
Automatisches Festphasenextraktionssystem AutoTrace SPE Workstation (Zymark)
Rotationsvakuumkonzentrator Alpha RVC (Christ)

HPLC-System (Waters):

- Delta Prep 4000
- Autosampler 717
- Tunable Absorbance Detector 486
- System Controller 4000
- Gerätesteuer- und Auswertesoftware Maxima 825

8.2.7) Probenkonservierung

1000 ml unfiltrierte Probe werden mit 10 ml Formaldehydlösung stabilisiert.
Die Probe wird bei 4° C aufbewahrt.

8.2.8) Durchführung

8.2.8.1) Probenvorbereitung

Die Extraktion der LAS wird mit dem automatischen Festphasenextraktionssystem AutoTrace SPE Workstation (Zymark) durchgeführt.
Während des gesamten Vorgangs darf die Isolute-C18(EC)-Festphasenextraktionssäule nicht trockenlaufen!

8.2.8.1.1) Vorbehandlung der C18-Festphasenextraktionssäule

Die C18-Säule wird 2 x mit je 10 ml Methanol und 2 x mit je 10 ml Reinstwasser bei einem Fluß von 4 ml/min. gereinigt und aktiviert.

8.2.8.1.2) Extraktion und Anreicherung

1000 ml stabilisierte Probe werden mit einem Fluß von 4 ml/min. über die C18-Säule gepumpt.

Die Säule wird mit 10 ml Reinstwasser und anschließend mit 3 ml Reinstwasser/Methanol (70/30 V/V) beim selben Fluß nachgewaschen. Dann wird sie 15 min. im Stickstoffstrom getrocknet.

8.2.8.1.3) Elution und Aufnahme in Methanol

Die LAS werden mit 4 ml (3.5 ml plus 0.5 ml) Methanol bei einem Fluß von 1 ml/min. eluiert. Danach wird das Lösemittel im Rotationsvakuumkonzentrator (Druck: 10 mbar, Temperatur: 40° C) entfernt und der Trockenrückstand in 1 ml Methanol aufgenommen (= Probenextrakt).

8.2.8.2) Analyse

Vorsäule: Reversed-Phase, 75 mm x 2.1 mm ID (Chrompack 28603)

Trennsäule: ChromSpher C8, 5 µm, 250 mm x 4.6 mm ID (Chrompack 28503)

Gradientenelution: Linearer Gradient

Zeit (min.)	0.15 M NaClO ₄ .H ₂ O in Wasser	0.15 M NaClO ₄ .H ₂ O in Acetonitril/Wasser (70/30 V/V)
0.0	30	70
25.0	10	90
35.0	30	70
40.0	30	70

Flußrate: 1 ml/min.

Injektionsvolumen: 50 µl Probenextrakt

Detektion: UV bei 230 nm

8.2.8.3) Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards auf der Gerätesoftware. Als Referenzsubstanz wird Natriumdodecylbenzolsulfonat verwendet, eine Mischung von LAS-Homologen. Für die Kalibrierung wird die Gesamtfläche dieser Homologen herangezogen. Die Ergebnisse werden mit dem Anreicherungsschritt von 1:1000 sowie mit der mittleren Wiederfindungsrate korrigiert.

- Arbeitsbereich: 10 - 100 µg/l
- Kalibrierpunkte: 5
- Bezugsfunktion: linear
- Meßwert: Peakfläche

8.2.8.3.1) Herstellen der Stammlösung

1 g Natriumdodecylbenzolsulfonat wird eingewogen, 1 ml Formaldehydlösung dazugegeben und mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt.

Diese Stammlösung enthält 10 g LAS / l Reinstwasser

8.2.8.3.2) Herstellung der Kalibrierlösungen

In je einem 100 ml Meßkolben werden je 100 µl, 200 µl, 500 µl, 750 µl und 1 ml der Stammlösung mit Methanol auf 100 ml verdünnt.

Diese Kalibrierlösungen enthalten 10 mg, 20 mg, 50 mg, 75 mg und 100 mg LAS / l Methanol.

Beim vorliegenden Anreicherungsschritt von 1:1000 entsprechen sie 10 µg, 20 µg, 50 µg, 75 µg und 100 µg LAS / l Wasserprobe.

8.2.8.3.3) Bestimmung der mittleren Wiederfindungsrate

Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten werden 1000 ml Leitungswasser mit LAS-Gehalten von 10 µg - 100 µg versetzt. Es werden je 2 Zumischproben mit einer LAS-Konzentration von 100 µg/l, 90 µg/l, 75 µg/l, 60 µg/l, 50 µg/l, 40 µg/l und 20 µg/l sowie eine Zumischprobe mit einer LAS-Konzentration von 10 µg/l nach der Arbeitsvorschrift analysiert und der Gehalt an LAS bestimmt.

Die mittlere Wiederfindungsrate (MWFR) wird aus den Wiederfindungsraten der 15 Zumischungen bestimmt.

	MWFR %	(+/- s %)
LAS	97.6	(3.9)

MWFR % = mittlere Wiederfindungsrate aus 15 Meßwerten in %
 +/- s % = Standardabweichung in %

8.2.9) Qualitätssichernde Maßnahmen**8.2.9.1) Grundvalidierung**

Die Grundvalidierung wird erstellt, indem je 4 Kalibrierlösungen mit einer LAS-Konzentration von 10 mg/l und 100 mg/l sowie je 2 Kalibrierlösungen mit einem LAS-Gehalt von 20 mg/l, 40 mg/l, 50 mg/l, 60 mg/l, 75 mg/l und 90 mg/l mit der HPLC analysiert werden und die Daten zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten in die Qualitätssicherungssoftware ValiData eingegeben werden.

8.2.9.1.1) Verfahrenskenndaten**Tabelle 17: Kenndaten der Grundkalibrierung****Arbeitsbereich: 10µg/l bis 100µg/l****Kalibrierfunktion 1. Grades ($y = a + bx$)**

Steigung		10243 Fl. / (µg/l)
VB (Steigung)	10129	10357 Fl. / (µg/l)
Achsenabschnitt		-1281 Fl.
VB (Achsenabschnitt)	-8673	6111 Fl.
Reststandardabweichung		8131 Fl.

Fortsetzung Tab. 17: Kenndaten der Grundkalibrierung

Verfahrensstandardabweichung	0,79 µg/l
rel. Verfahrensstandardabweichung	1,43 %
Nachweisgrenze (nach DIN32645 Vorentwurf Dezember 1991) - mittels Kalibrationsmethode errechnet	
Nachweisgrenze	1,14 µg/l
Bestimmungsgrenze	4,10 µg/l

Errechnet wurden die Werte mit Hilfe des Excel-Makros „ValiData“ von Ch. Rohrer und
W. Wegscheider, © 1993

8.2.9.2) Kontrollmessungen

8.2.9.2.1) Blindproben

Zur Überprüfung der eingesetzten Reagenzien, Materialien und Geräte werden vor jeder Meßserie mindestens 2 Blindwerte und während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben, sowie beim Einsatz einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen mindestens ein Blindwert bestimmt. Dafür werden 1000 ml Leitungswasser nach der Arbeitsvorschrift analysiert.

8.2.9.2.2) Wiederfindungsproben

Während einer Meßserie nach jeweils 10 Proben sowie beim Einsatz einer neuen Charge von Festphasenextraktionssäulen wird die Wiederfindungsrate durch Analyse von mindestens einer Zumischprobe kontrolliert.

8.2.9.2.3) Doppelbestimmungen

Proben, deren Gehalt an LAS über der Bestimmungsgrenze liegt, werden ein zweites Mal aufgearbeitet und analysiert (Doppelbestimmung).

9) LITERATURLISTE

Abbott, D. C. : "The Colorimetric Determination of Anionic Surface-active Materials in Water" in: *Analyst*, Bd.87(1962), S. 286 ff.

ATV-Arbeitsbericht: "Synthetische Tenside" in:
Korrespondenz Abwasser, 8/92; 39. Jhg., S. 1168 ff.

Berna, J.L., Moreno A., Ferrer, A.: "An Assessment of the Ultimate Biodegradation of LAS" in: *Tenside Surfactants Detergents* 30 (1993) 3, S. 217 ff.

Berth, P., Gerike, P., Gode, P., Steber J.: "Zur ökologischen Bewertung technisch wichtiger Tenside", in: *Tenside Surfactants Detergents* 25/ (1988), S. 108 ff.

De Henau, Matthijs, E: "Linear Alkylbenzene Sulfonates in Sewage Sludges, Soils and Sediments", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 26, 1986, S. 279 ff

Dörfler U., Adrian P., Schennert J.: "Prüfung der biologischen Abbaukapazität von Böden in Abhängigkeit von jahreszeitl. Bedingungen" in: *Forschungsbericht* 106 02 052; GSF - Institut f. Bodenökologie, Neuherberg

Drescher-Kaden, U., Matthies, M. und Brüggemann, R.: "Organische Schadstoffe in Klärschlamm" in *GWF-Wasser, Abwasser* 130.Jhg, 12/89, S.613 ff.
Verlag R. Oldenbourg, München

Drescher-Kaden, U., Brüggemann, R., Matthies, M., Matthes B.: "Organische Schadstoffe im Klärschlamm" in *Rippen-Handbuch Umweltchemikalien- 6.Erg.Lfg. 5/90.*
Ecomed, Landsberg, BRD

Fabry, B.: "Tenside in Chemie in unserer Zeit", 25. Jhg., 1991/Nr. 4

Gebefügi, I., Lienert, D., Lörinci, G., Kowalczyk, T., Kreß, K.: "Einflüsse der Formulierungshilfsstoffe von Pflanzenschutzmitteln auf Böden" in *Bericht* 93-127, TU Berlin, Inst. für Landschaftsbau (1993)

Gerhold, S.: "Stromrechnung: Wasch- und Reinigungsmittel - Aktualisierung bis 1992" in: *Statistische Nachrichten* 3/1994 (43.Jhg, Neue Folge), S. 236 ff.

Giger, W., Brunner, P.H., Ahel, M., Mc Evoy J., Marcomini A., Schaffner C.: "Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm" in: *Gas-Wasser-Abwasser*, 67.Jhg., 1987, Nr. 3, S. 111 ff.

Gilbert, P.A., Kleiser, H. H.: "Beurteilung der Umweltverträglichkeit von LAS" in: *Tenside Surfactants Detergents* 25 (1988) 2, S. 128 ff.

Grieshammer, R., Schmincke, E., Fendler, R., Geiler, N., Lütge, E.: "Entwicklung eines Verfahrens zur ökologischen Beurteilung und zum Vergleich verschiedener

Wasch- und Reinigungsmittel" in Forschungsbericht 102 06 113, UBA-FB 91-015, Inst. für Angew. Ökologie, Freiburg, im Auftrag von UBA Berlin

Hauthal, H.G.: "Moderne Waschmittel" in: Chemie in unserer Zeit/26. Jhg., 1992/Nr. 6

Hellmann, H.: "Aluminiumoxid als Ionenaustauscher bei der Analyse von Kationensiden und Alkylbenzolsulfonaten (LAS) in Klärschlamm" in: Z. Wasser-Abwasser-Forschung 22, (1989) S. 4 ff; Verlag Weinheim

Hellmann, H.: "Tenside und Pseudotenside in Oberflächengewässern und Abwässern" in: Tenside Surfactants Detergents 28.(1991) 2, S. 111 f.

Hofer, R., Bucher, F., Schlotzko, N., Parson, W., Jeney, Z., Lackner, R., Sonntag, G., Gatumu, E.: "Wirkung von Abwässern aus Kläranlagen auf Fische" (Forschungsbericht), im Auftrag von BMLF und BMUJF, 1993

Huber, W.: "Analytik von Tensiden in Wässern, Böden und Schlämmen" in: Tenside Surfactants Detergents 28 (1991), S. 106 ff.

Kowalczyk, T.: "Auswirkungen verschiedener synthetischer Tenside auf die mikrobielle Aktivität von Böden" Schriftenreihe des Fachbereichs Landschaftsentwicklung der TU Berlin, 87, Verlag: Berlin, Techn. Univ., 1992

Krausmann, F.: "Erhebung des landwirtschaftlichen Potentials in Österreich zur Bedeckung alternativer Produkte" im Auftrag der Umweltberatung Österreich mit Unterstützung des BMUJF, September 1993

Litz, N., Doering, H. W., Thiele, M., Blume, H.-P.: "The behaviour of linear Alkylbenzenesulfonate in different soils: A comparison between field and laboratory studies" in: Ecotoxicol. Environ. Safety, 14, S. 103 ff.

Marcomini, A., Filipuzzi, F., Giger W.: "Aromatic Surfactants in Laundry Detergents and Hard-Surface Cleaners: Linear Alkylbenzenesulphonates and Alkylphenol polyethoxylates" in: Chemosphere, Vol. 17, (5), 1988 f, 853 ff

Marcomini, A., Capel, P.D., Lichtensteiger, T., Brunner, P.H. und Giger, W.: "Behaviour of Aromatic Surfactants and PCB's in Sludge Treated Soil and Landfills" in: 1. Environ.Qual. 18. S 523 ff.

Marschner, A.: "Phytotoxizitätsuntersuchungen mit zwei anionischen Detergentien (TPBS, LAS) und einem Herbizid (Atrazin) in: WaBolu 89, Gustav-Fischer Verlag, Stuttgart, 1992, S. 459 ff.

Matthijs, E., De Henau H. : "Determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous samples, sediments, sludges and soils using HPLC" in: Tenside, Surfactants Detergents 24 (1987) 4, S. 193 ff.

ÖNORM M6253-01: „Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Substanzen mit der spektrophotometrischen Methode mittels Methylenblau“ (1.Nov. 1985)

Pestemer, W., Günther, P., Wick, B.: "Einfluß von Tensiden auf Pflanzenwachstum und Schadstoffverfügbarkeit im Boden" in: Forschungsbericht 116 08 079., Inst. f. Unkrautforschung, Biolog. BA für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, im Auftrag des UBA Berlin, 1990.

Pflugmacher, J.: "Abbau von Linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS)" in: UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (6), 1992, S. 329 ff., ecomed Verlag Landsberg-Zürich

Römpps-Chemie Lexikon, 8. Auflage, 1988, S. 4153 ff

Schöberl, P., Bock K. J., Huber, L.:
"Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln" in: Tenside Surfactants Detergents 25 (1988) 2, S. 86 ff.

Steber, J.: "Untersuchungen zum biologischen Abbau von ¹⁴C-ringmarkiertem linearen Alkylbenzolsulfonat in Oberflächenwasser - und Kläranlagenmodellen", in: Tenside Detergents 16 (1979), 3, S. 140 ff.

Swisher, R.D.: "Surfactant Biodegradation" (2nd Edition), Marcel Dekker, "Surfactant Sciences Series 18, Inc.N.Y. (1987).

Vives-Rego, J., Martinez J., Calleja A.: "Aquatic Toxicity of LAS" in: Tenside Surfactants Detergents 28 (1991) 1, S. 31 ff.

Woltering, D.M., Larson, R.J., Hopping, W.D., Jamieson, R.A, De Oude, N.T.:
"Verbleib und Wirkungen von Waschmittelchemikalien in der Umwelt" in: Tenside Surfactants Detergents 25 (1988) 2, S. 116 ff.

10) LISTE DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN

10.1) TABELLEN

Tabelle 1: Seite 2
„Einteilung der Tenside nach ihrer chemischen Struktur“

Tabelle 2: Seite 3
„Wichtige Verfahren zur Bestimmung der Summenparameter“

Tabelle 3: Seite 14
„Ökologisch relevante Daten von LAS“

Tabelle 4: Seite 14

„Akute Toxizität von LAS für aquatische Organismen“

Tabelle 5: Seite 15

„Langfristige Toxizität von LAS für aquatische Organismen“

Tabelle 6: Seite 17

„Leistungsmerkmale der Abbott-Methode und der modifizierten Abbott-Methode“

Tabelle 7: Seite 19

„Probenvorbereitung MBAS (modifiziert) und LAS“

Tabelle 8: Seite 20

„Anionischaktive Tenside - Vergleich der Analyseergebnisse nach der modifizierten Probenvorbereitung“

Tabelle 9: Seite 20

„Vergleich der MBAS-Analytik und der LAS-Untersuchung anhand natürlicher Proben“

Tabelle 10: Seite 22

„Leistungsmerkmale der HPLC-Methode (nach Matthijis, 1987)“

Tabelle 11: Seite 25

„Kommunale Kläranlagen“

Tabelle 12: Seite 26

„Vergleich von LAS- und MBAS-Gehalten in Emissionen von Gerbereien und Textilveredlungsbetrieben“

Tabelle 13: Seite 28

„Immissionsproben aus dem Inn, Probenahme März und August 1990“

Tabelle 14: Seite 29

„Div. Flußuntersuchungen; Probenahme Jänner 1993“

Tabelle 15: Seite 30

„LAS- und MBAS-Werte in Vorflutern des Weinviertels; Probenahmen Oktober und November 1994“

Tabelle 16: Seite 36

„Kenndaten der Validierung über das Gesamtverfahren“

Tabelle 17: Seite 41/42

„Kenndaten der Grundkalibrierung“

10.2) ABBILDUNGEN

Abbildung 1: Seite 5
"Chemische Strukturformel von LAS"

Abbildung 2: Seite 8
"Hauptabbauweg der LAS"

Abbildung 3: Seite 24
"Chromatogramm einer LAS-Kalibrierlösung (50 µg/l), Homologe (gekennzeichnet durch Pfeile) und Stellungs-Isomere"

Abbildung 4: Seite 24
"HPLC-Chromatogramm einer belasteten Oberflächenwasserprobe"

Abbildung 5: Seite 26
„Kommunale Kläranlagen“

Abbildung 6: Seite 27
„Vergleich von LAS- und MBAS-Gehalten in Emissionen von Gerbereien und Textilveredlungsbetrieben“

Abbildung 7: Seite 28
„Immissionsproben aus dem Inn, Probenahme März und August 1990“

Abbildung 8: Seite 29
„Div. Flußuntersuchungen; Probenahme Jänner 1993“

Abbildung 9: Seite 30
„LAS- und MBAS-Werte in Vorflutern des Weinviertels; Probenahmen Oktober und November 1994“

