

# Die Verunreinigung des Oberflächenwassers, Bedeutung der chemischen Komponenten und ihr Nachweis

Autor(en): **Märki, Erwin**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Plan : Zeitschrift für Planen, Energie, Kommunalwesen und  
Umwelttechnik = revue suisse d'urbanisme**

Band (Jahr): **22 (1965)**

Heft 1

PDF erstellt am: **01.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-782825>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

557.481/482: 543,3  
o. l. R

## Die Verunreinigung des Oberflächenwassers, Bedeutung der chemischen Komponenten und ihr Nachweis

Von Dr. Erwin Märki, Abteilungsleiter an der Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH, Zürich

### 1. Einleitung

Bekanntlich werden die Gewässer fast ausschliesslich mit Wasser beliefert, das irgendeinmal in Form von Niederschlägen, als Regen oder Schnee, auf die Erd- und Wasseroberflächen gelangte. Auf dem Wege dorthin fällt der Regen durch mächtige Luftschichten von einigen hundert Metern und nimmt entsprechend den atmosphärischen Verhältnissen Gase und feste Bestandteile auf.

Auf der Erdoberfläche stehen für Niederschläge drei Wege offen: Verdunstung, Versickerung und oberflächlicher Abfluss. Auf den letztgenannten Wegen kommt das Niederschlagswasser mit festen, flüssigen und gasförmigen chemischen Substanzen in Berührung, die unter den gegebenen Lösungsbedingungen ins Wasser übertreten können.

Es ist nun zu definieren, was als Verunreinigung oder Verschmutzung im Sinne des Gewässerschutzes zu bezeichnen ist, von all denjenigen Substanzen, die auf den erwähnten Wegen ins Oberflächenwasser gelangen.

### 2. Niederschläge

#### 2.1 In der Luft

In der Schweiz werden seit rund 100 Jahren die Niederschlagsmengen gemessen und registriert. Das Hochgebirge wird am stärksten mit Schnee und Regen (1500 bis 4500 mm/Jahr) versorgt, während das Mittelland rund 1000 mm bekommt. Trockengebiete wie der Kanton Wallis (Sion) haben z. B. eine Niederschlagszufuhr in den Monaten Mai bis Oktober 1962 von nur 136 mm von total 577 mm. Die Höchstwerte im Säntismassiv steigen auf über 4000 mm an.

Die Luft besteht aus  $\frac{4}{5}$  Stickstoff,  $\frac{1}{5}$  Sauerstoff, Spuren von Argon und Kohlendioxyd. In grossen Höhen kommt noch Ozon hinzu. Auf der Beobachtungsstation Arosa werden mit dem Spektrophotometer Ozonschichten von 2,5 bis 4,6 mm gemessen. Bei Gewitterlagen, Blitzschlag, werden auch Stickoxyde produziert. Die genauen Konzentrationsangaben sind aus *Tabelle 1* ersichtlich.

Tabelle 1

	Vol.-%	Gew.-%	g/l
Stickstoff	78,14	75,57	1,25
Sauerstoff	20,89	23,09	1,43
Argon	0,94	1,30	1,78
Kohlendioxyd	0,03	0,04	1,97
Andere Gase: Spuren Helium, Neon, Krypton, Xenon und Wasserstoff.			

Was die Löslichkeiten der Gase in Abhängigkeit der Temperatur des Wassers betrifft, weist das Schwefeldioxyd mit Abstand die beste Löslichkeit im Wasser auf, während die natürlichen Luftgase relativ schlecht löslich sind. Neben diesen natürlichen Gasen enthält die Luft mehr oder weniger hohe Mengen an fremden Gasen und Stäube. Diese Gase entstehen in erster Linie als lästige Abgase bei Verbrennungs- und Veredelungsprozessen und gelangen in mehr oder weniger konzentrierter Form in die Luft und breiten sich dort entsprechend den meteorologischen Bedingungen unter gleichzeitiger Verdünnung aus. Um welche Gas-typen handelt es sich dabei?

Bei *Hausheizungen* entstehen vorwiegend folgende Gase: Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Schwefeldioxyd. *Raffinerien*, die mit Oel betrieben werden, werfen die gleichen Gase aus.

Aus der Vielfalt der *Industrie* können nun praktisch alle bekannten Verbindungen, die bei atmosphärischen Verhältnissen gasförmig sind, in die Luft abgegeben werden: Kohlenwasserstoffe, Benzin, Benzoldämpfe, Methan, Butan, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Stickoxyde, Fluor, Chlor und etwas Brom, dann organische Zwischenprodukte bei der Erdölgewinnung, Merkaptane usw.

Daneben schweben die Stäube und Aerosole und werden durch die Niederschläge mehr oder weniger quantitativ aus der Luft entfernt.

Die Zusammensetzung dieser Fremdkörper, die durch Wind und Kaminauftrieb in recht grosse Höhen gelangen können, ist derart vielgestaltig, dass der Raum nicht ausreicht, um darauf erschöpfend einzutreten. Zementfabriken scheiden Flugasche aus, die vorwiegend aus anorganischen Verbindungen besteht.

Kraftwerke mit Kohlenfeuerung emittieren Stäube, die der Zusammensetzung der Asche von Kohle entsprechen.

Metallurgische Betriebe (Hochofenwerke) entlassen grosse Mengen Eisenoxyd und andere Schwermetalloxyde.

Automobile stossen Bleioxyd aus, das durch Verbrennung im Motor aus dem Bleitetraäthyl zu PbO verbrennt. Pro Tonne Fahrzeug und Kilometer Fahrstrecke gelangen 28 bis 100 mg Blei in die Luft, neben den übrigen giftigen Abgasen.

Gechlorte Kohlenwasserstoffe (Perchloräthylen) gelangen in der Metallindustrie — Entfettungsabteilungen — über Ventilatoren in die Atmosphäre.

Uns allen sind die stickigen Atmosphären in dichten Siedlungsgebieten bekannt.

Die landwirtschaftliche Produktion bringt ebenfalls Gase in die Luft. Bei der Vergärung und Ausbringung der Jauche gelangen Ammoniak und Kohlensäure, aus Siloanlagen flüchtige organische Säuren, bei der Insekten- und Schädlingsbekämpfung werden Spritzmittel in die Luft zerstäubt.

Schliesslich wollen wir trotz Abkommen über Atomtest-Stopp die Emission der Atombomben nicht vergessen, Vorgänge, bei denen riesige Gasmen gen erzeugt werden, und wenn die Explosionen in Bodennähe erfolgen, verdampfen bei diesen ungeheuren Temperaturen auch die festen Bestandteile der Erdoberfläche.

Wir müssen also alle diese Fremdstoffe, Gase wie Stäube, als Luftverunreinigungen ansehen, die entweder durch die Niederschläge herausgelöst auf die Erde gelangen oder schliesslich nach längerer Verweilzeit sedimentieren.

Um welche Gas- und Staubmengen es sich handelt, mögen die folgenden Angaben darlegen.

Thermische Kraftwerke betreiben mit Erdgas, Heizöl und Kohle Dampfturbinen. Dabei werden z. B. für 300 000 kW Stromerzeugung rund 66 Tonnen Oel pro Stunde oder 92 Tonnen Kohle verfeuert. Die Verbrennungs- und Rauchgase enthalten je nach Schwefelgehalt der Brennstoffe 1,5 bis 4 Tonnen SO<sub>2</sub>/h oder 0,1 bis 0,3 g Staub/Nm<sub>3</sub> Gas, was für oben erwähnte Produktion 80 bis 240 kg Staub/h ergibt.

Die Niederschläge sind sehr unterschiedlich mit Luftverunreinigungen belastet. Nach einer grösseren Trockenperiode ist die Luft derart mit Staub- und Rauchpartikeln beladen, dass der nächstfolgende Regen ganz erheblich Schmutzstoffkonzentrationen erreichen kann.

Tabelle 2

Ammoniak	74	mg N/l
Nitrit	8	mg N/l
Oxydierbarkeit	163	mg KMnO <sub>4</sub> /l
Freie Kohlensäure	40	mg CO <sub>2</sub> /l
pH	3,7	

Es gelangten pro Jahr und Hektare Fläche in Zürich und Umgebung (10 000 m<sup>2</sup>) aus der Luft auf die Erde:

Tabelle 3

	Ammoniak	Nitrite	Nitrate	Oxydierbare Stoffe, gemessen am KMnO <sub>4</sub>
	kg	kg	kg	kg
1958 (Sept.- Dez-)	3,3	0,5		48,8
1959	2,4 — 10,8	0,045 — 0,20		51,0 — 126
1960	6,72 — 14,6	0,037 — 0,256	2,64 — 5,45	64,73 — 175,6
1961	7,8 — 9,6	0,16 — 0,29	1,14 — 3,1	72,6 — 125
1962	4,3 — 11,7	0,20 — 0,28	1,76 — 3,68	42,8 — 218
1963	6,1 — 10,5	0,12 — 0,21	2,36 — 3,27	50,4 — 124

### 2.2 In Oberflächengewässern

Die zeitweise recht hohen Konzentrationen an Ammoniak und andern Stoffen im Regen sind durchaus in der Lage, die Konzentrationen in kleinen Gewässern (Gebirgsbächen) merklich zu erhöhen. Bei der Beurteilung von Wasserproben aus solchen Bächen

sind daher die Witterungsverhältnisse zu berücksichtigen.

### 2.3 Im Boden

Wir betrachten noch das Verhalten des Niederschlagswassers auf dem Boden und beim Versickern. Wasser, das oberflächlich abfliessen muss, verfrachtet dank seiner Schleppkraft loses Material der Erdoberfläche. Dieses Schwebematerial oder Geschiebe besteht in unseren Gegenden in erster Linie aus anorganischem Material und erst in zweiter Linie aus zum Teil organisch fäulnisfähigen Stoffen, das in der Strömung noch weiter zerrieben wird.

Wiegner [22] teilt die Bodenarten nach ihren Korngrössenzusammensetzungen ein, die folgende abschlämmbare Anteile aufweisen:

	Bestandteile 20 μ in %
Sand	bis 10
lehmiger Sand	10—20
sandiger Lehm	20—30
milder Lehm	30—40
schwerer Lehm	40—50
Ton	50—75
schwerer Ton	75

Auf die gleiche Weise gelangen lösliche Verbindungen z. B. in Form von Dünger mit dem oberflächlich abfliessenden Wasser in unsere Gewässer, auch wenn die Schleppkraft des Wassers noch nicht ausreichen würde, Material abzuschleppen.

Ueber diese Schlemmwässer können alle Stoffe, die irgendwo auf der Erdoberfläche lagen, ins offene Gewässer gelangen. Es erübrigt sich deshalb, eine Aufzählung vorzunehmen.

Wesentlich komplizierter werden die chemisch-physikalischen Verhältnisse beim Versickern von Wasser im Boden. Man muss streng unterscheiden zwischen Wasser, das in vegetationslosen Gebieten, z. T. Hochgebirge versickert und solchem, das in den Regionen mit Vegetation in den Untergrund gelangt.

Die Böden besitzen eine ausserordentliche, unterschiedliche chemisch-physikalische Zusammensetzung und üben damit einen entsprechenden Einfluss auf das versickernde Wasser aus.

Der Boden stellt die oberste Verwitterungsschicht dar. Es ist ein durch das Klima bedingtes biogenes und heterogenes Umwandlungsprodukt der festen Erdrinde, bestehend aus mechanisch und chemisch veränderten Mineralbruchstücken, das mehr oder weniger stark mit zersetzten und noch fäulnisfähigen organischen Bestandteilen vermischt ist. Die Klimafaktoren Wasser, Kohlensäure, Sauerstoff, Temperaturwechsel, Strahlung usw. sind in der Lage, instabile Gesteine in stabile Endprodukte zu verwandeln. Der Boden schützt die tiefer liegenden Gesteinsschichten vor dem Angriff der Aussenfaktoren und damit vor weiterer Zersetzung und Umwandlung.

Die anorganischen Bestandteile des Bodens entstammen den Gesteinen der Erdrinde, die folgende durchschnittliche chemische Zusammensetzung aufweist (16 km Tiefe):

Tabelle 4

SiO <sub>2</sub>	59,09 %	K <sub>2</sub> O	3,13 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,35 %	Na <sub>2</sub> O	3,84 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	6,8 %	H <sub>2</sub> O	1,14 %
MgO	3,49 %	TiO <sub>2</sub>	1,05 %
CaO	5,08 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30 %
	99,35 %		

Diese chemischen Verbindungen als Oxyde dargestellt, lassen sich auch nach mineralogischen Gesichtspunkten gruppieren.

Silikate Quarz	12 %	
Feldspäte	59 %	Orthoklas
Hornblenden und Augite	17 %	
Glimmer	4 %	
alle übrigen Minerale	8 %	

Einige Vertreter dieser Mineralgruppen weisen folgende chemische Zusammensetzung auf:

Quarz	SiO <sub>2</sub>	
Feldspat	Orthoklas [(SiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> AlO <sub>2</sub> ]K	Silikat-Typ (Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Hornblende	[(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> · (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / (Mg, Fe, Al, Fe) <sub>3-6</sub> [(Ca, Na, K) <sub>2</sub> (O, OH) <sub>2</sub> ]	
	Silikat-Typ [(SiAl)O <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> - (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
Glimmer	Muskovit [(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub> · SiO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> ]K	
	Silikat-Typ [Si, Al)O <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> · SiO <sub>4</sub>	OH-haltig

Diese in grosser Vielfalt vorkommenden Erstarungs- oder magmatischen Gesteine verwittern im Laufe der Jahrtausende, werden durch Wasser, Eis und Luft verfrachtet, lagern sich an anderer Stelle wiederum ab und bilden dort die als Sedimente bezeichneten Schichtfolgen. Sand, Ton zählen zu den mechanischen, Gips und Steinsalz zu den chemischen und die meisten Kalksteine zu den organogenen Sedimenten.

Das Versickern von Lösungen von Kieselsäure, Eisenverbindungen und Calciumbikarbonat in diese lockeren Sedimente bedingt eine Verfestigung und die Entstehung von Sandsteinen, Schiefertönen und Kalksteinen. Nur 12,6 % der Erdoberfläche (bis 16 km Tiefe) bestehen aus Sedimenten.

Die Minerale Kalkspat bzw. Aragonit (CaCO<sub>3</sub>) und Dolomit (CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>) sind Hauptbestandteile der Kalksteine und Mergel, die ganze Gebirgszüge bilden und sind sowohl für die Bodenbildung als auch für die Charakterisierung der Gewässer sehr wichtig. In tonigen und kalkigen Zonen kommt oft Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) vor. Eisensilikate (Glaukonit) verfärben die Sande grün. Die Tonminerale (Kaolinit, Montmorillonit, glimmerartige Minerale und andere) haben eine besondere Bedeutung für die Fruchtbarkeit der Böden.

Unter dem Einfluss der Klimafaktoren und des organischen Lebens erfahren die Gesteine und die Minerale starke Veränderungen, die zu einem mechanischen Zerfall der Gesteine und Zersetzung der Minerale führen. Diesen Vorgang bezeichnet man mit Ver-

witterung, und man unterscheidet zwischen mechanisch-physikalischer, chemischer und biologischer Verwitterung. Sie führt zur Bildung der Böden, die völlig andere physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen als das Ausgangsgestein. Bei der mechanischen Verwitterung erfährt das Gestein keine chemische Aenderung. Es zerfällt in kleine Bruchstücke, entsprechend seiner Kristallstruktur. Der Temperaturwechsel bedingt unterschiedliche Ausdehnung der Mineralbestandteile im Gesteinsgefüge (dunkle Mineralien) und daher gegenseitige Lockerung. Wasser, das in Risse eintreten kann, gefriert und bedingt eine Sprengung (Frostverwitterung). Ferner sind Winderosionen, Flusserosionen, Gesteinsschlag zu erwähnen.

Für unsere Betrachtungen steht aber im Vordergrund die chemische Verwitterung. Sie greift stets an der Oberfläche des Gesteins an und ist deshalb um so intensiver, je grösser die Angriffsfläche den Agenzien der chemischen Verwitterung ausgesetzt ist. Das Wasser nimmt bei diesen Vorgängen die zentrale Stellung ein. Neben der einfachen Lösung kann es auf Grund der Hydrolyse auch schwerlösliche Verbindungen zersetzen, unterstützt durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs und durch anorganische und organische Säuren.

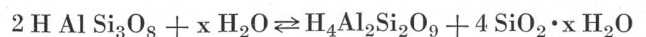
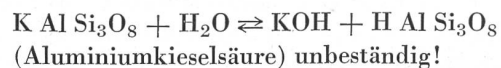
Einfach gelöst werden Alkalisalze und Erdalkaliverbindungen wie Gips und Kalziumkarbonat (Höhlenbildung). Die Aggressivität des Wassers wird durch gelöste Kohlensäure erheblich erhöht.

Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> bei verschiedenen CO<sub>2</sub>-Partialdrucken (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>)

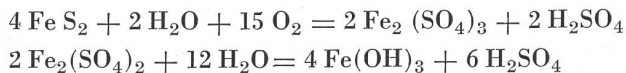
P <sub>CO<sub>2</sub></sub> in	3,8.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	1.10 <sup>-1</sup>	1
cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /						
100 cm <sup>3</sup> Luft	0,000038	0,032	0,1	1	10	100
mg CaCO <sub>3</sub> /						
1000g H <sub>2</sub> O	1,59	25	78	170	390	900

Gipslöslichkeit 2,6 g CaSO<sub>4</sub>/1000 g Wasser.

Bedeutend wichtiger sind aber die Vorgänge, die sich bei der hydrolytischen Zersetzung der Silikate abspielen. Nur wenige Mineralien, wie Quarz widerstehen der Zersetzung. Die Hydrolyse ist eine Folge der Dissoziation des Wassers in H- und OH-Ionen. Da die Silikate schwer wasserlöslich sind, wird der Vorgang der Hydrolyse stark verlangsamt. Dass trotzdem die Zersetzung ein hohes Ausmass erreicht hat, ist darauf zurückzuführen, dass das Wasser während Jahrtausenden in grossem Ueberschuss wirksam war. Am Beispiel des Feldspates sei die chemische Verwitterung durch Hydrolyse dargelegt.



In der Natur wird dieses Gleichgewicht gestört, indem das Wasser die gebildete KOH ständig wegführt und neue Feldspatmoleküle angegriffen werden können. Pyrit unterliegt der Verwitterung unter Einwirkung des Luftsauerstoffs



Neben der Schwefelsäure kann auf mikrobiellem Wege bei der Nitrifizierung von  $\text{NH}_3$  Salpetersäure intermediär entstehen. Bei der Zersetzung pflanzlicher und tierischer Abfallstoffe bilden sich in grossem Umfang Huminsäuren. Sie spielen bei der chemischen Verwitterung der Gesteine die weitaus grösste Rolle, da sie mengenmässig gegenüber den Mineralsäuren stark überwiegen.

Die chemische Verwitterung ist massgehend temperaturabhängig und ruht bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$ .

Unter der biologischen Verwitterung fasst man solche Verwitterungserscheinungen zusammen, die ihren Ursprung im Pflanzenwachstum haben; ihre Auswirkungen fallen jedoch letzten Endes in das Gebiet der mechanischen und chemischen Verwitterung. Niedere Pflanzen dringen in feine Risse des Gesteins ein und zermürben es (Stoffwechselprodukte). Der Entzug von Nährstoffen (Kationen) verschiebt das chemische Gleichgewicht der Steine.

Tabelle 5

Löslichkeit der Huminsäure und Humate in mg pro 100 ml Wasser:

Huminsäure	11,6	Mg-Humat	45,5
Na-Humat	> 100	Ca-Humat	21,1
K-Humat	> 100	Ba-Humat	9,7
$\text{NH}_4$ -Humat	> 100		

Es würde zu weit führen, im Rahmen dieser Uebersicht im Detail auf die komplizierten Austauschvorgänge von Ionen in den Humuskolloiden und den Tonmineralien einzugehen. Es sei auf die einschlägige Literatur der Bodenkunde verwiesen.

Neben den durch die Verwitterung zugänglich gemachten löslichen Mineralstoffen nimmt das Wasser beim Durchsickern durch die Vegetations- und Humusschicht gemäss den Löslichkeits- und Ionenaustauschbedingungen neben anorganischen Salzen auch organische Verbindungen, Zersetzungs- und Stoffwechselprodukte der Pflanzendecke und auch Kohlensäure, die in den Poren des Bodens zurückgehalten wird, auf.

Die Zusammensetzung des Sickerwassers vermittelt wertvolle Informationen über den Weg, den das Wasser genommen hat, und über den chemischen Aufbau der durchflossenen Gesteinsschichten.

Neben den aus den Humuskolloiden herauslösbaren organischen Verbindungen enthält ein natürliches Wasser praktisch nur mineralische Stoffe. Sie stammen aus den Verwitterungsprodukten der Gesteine, so dass die natürliche Zusammensetzung des Salzgehaltes des Wassers regional sehr verschieden sein kann. Das folgende Beispiel möge diese Darlegung beleuchten:

Tabelle 6

		Mortersatschbach	Spöl
Calcium	mg/l	2	30
Magnesium	mg/l	0,6	10
Kieselsäure	mg/l	1,5	3,5
Chlorid	mg/l	0,2	0,3
Sulfate	mg/l	1,0	38,0

### 3. Die Stoffe im Wasser

#### 3.1 Natürliche Verunreinigungen

Ohne menschlichen Eingriff verändern seit Jahrtausenden gewisse Gewässerstrecken und Seen ihren Zustand. Die Geschiebefracht, bestehend aus Geröll und Feinstmaterial, füllt Vertiefungen aus, sedimentiert im Unterlauf bei schwacher Strömung der Gewässer, führt zu Seesedimenten im Mündungsgebiet. Diese Geschiebefracht besteht aber nicht nur aus mineralischen Anteilen, sondern beim herbstlichen Laubfall gelangen grosse Mengen Pflanzenmaterial in unsere Gewässer, das in den Sedimenten einer langsamen Zersetzung anheimfällt. Wasserpflanzen (Plankton und Makrophyten) geben ihre Stoffwechselprodukte ans Wasser ab und nach ihrem Absterben bleiben die in der Pflanze investierten organischen Stoffe quantitativ im Wasser und zersetzen sich (Moore, Deltasedimente mit Methangasentwicklung).

#### 3.2 Durch die Landwirtschaft verursachte Verunreinigungen

Die intensive Kultivierung der landwirtschaftlich genutzten Landflächen verlangt den Einsatz von grossen Mengen Düngemittel und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Die bei der Viehwirtschaft anfallenden, als natürliche Dünger bezeichneten Jauche und Stallmist sollen so gestapelt und aufs Feld gebracht werden, dass sie voll und ganz der Vermehrung von Pflanzensubstanz (Nahrungsmittel) zugutekommen. Leider kommt dieser Idealfall sehr selten vor. Bei der Stapelung rinnt Jauche aus undichten oder überfüllten Gruben weg, die Stallmisthaufen werden durch Niederschläge ausgelaut. Auch beim Verlad dieser Produkte in Wagen und Zisternen gehen gewisse Mengen verloren und schliesslich bei unsachgemässer Aufbringung auf Feld können direkt und über die Auslaugung durch Niederschläge Düngstoffe in die Gewässer abgeführt werden.

Werden Kunstdünger verwendet, so gelangen lediglich die Mengen ins Gewässer, die durch die Auslaugung bei Niederschlägen abgeschwemmt werden. Wesentlich gefährlicher sind die Stoffe — Gifte —, die in der Schädlingsbekämpfung in Feld und Stall verwendet werden. Einerseits gelangen bei der Reinigung der Spritzgeräte solche hochgiftige Substanzen ins Abwasser und andererseits besteht die Möglichkeit, dass bei der technischen Anwendung im Feld Wolken von Spritzmitteln mit Bachwasser in Berührung kommen können. Die zunehmende Verwendung von Silofutter ist von einem neuen Abwasserproblem der Landwirt-

schaft begleitet. Die hochkonzentrierten Silagewässer führen zu massiven Stoffbelastungen der meist kleinen Gewässer in der Nähe von Bauernhöfen.

Die zunehmende Motorisierung der Landwirtschaft bringt im vermehrten Masse auch die Benzin-, Petrol-, Diesel- und Schmieröleprobleme aufs Land. Die Abgänge dieser «Pferdestärken» können nicht, wie früher, dem Miststock zugeführt werden.

### 3.3. Künstliche Verunreinigungen

#### 3.3.1. Häusliche Abwässer:

Wir dürfen voraussetzen, dass die Zusammensetzung der häuslichen Abwässer bekannt sei. Ein Einwohner bringt heute mit seiner Lebensweise (Exkremente, Küchenabwasser, Bad) die folgenden Stoffmengen (Gruppen) bei einem Wasserverbrauch von 150 bis 500 l/Tag, ins Abwasser:

organische Stoffe, die einen biochemischen Sauerstoffbedarf von . . . . .	75	g/Tag aufweisen,
Stickstoffverbindungen aus Eiweissen . . . . .	12	g N/Tag
Phosphorverbindungen . . . . .	3	g P/Tag
Kochsalz . . . . .	30	g NaCl/Tag
Schlamm von 95 % Wassergehalt . . . . .	1,5	l/Tag

Die organischen Stoffe, die durch die Verdünnung nicht oder unvollständig abgebaut werden, sind zu rund  $\frac{2}{3}$  wasserlöslich, aber weiterhin stark fäulnisfähig.

#### 3.3.2. Gewerbliche und industrielle Abwässer:

Auf Grund der zu verarbeitenden Rohstoffe und ihrer Ausnützung bei der Fabrikation lassen sich die Stoffgruppen, die ins Abwasser und in die Vorflut gelangen, ziemlich genau ermitteln. Man unterscheidet zwei grosse Gruppen: Abwasser mit vorwiegend anorganischer Verunreinigung und solchen mit organischen Stoffen. Letztere Gruppe ist vielgestaltiger und z. T. auch unübersichtlicher dort, wo aus der organisch-chemischen Produktion unbekannte Gemische von Zwischenprodukten weggeworfen werden.

Anorganische Abwässer liefern:

Industrie der Erden (Zementfabrikation, Kieswäschereien), Metallveredlungsindustrie, anorganisch-chemische Industrie.

Organische Abwässer liefern:

Lebensmittelindustrie, Textilindustrie, Lederindustrie, organisch-chemische Industrie, usw.

Ueber die Fabrikationsbetriebe können praktisch alle vorkommenden Stoffe ins Abwasser und in den Vorfluter gelangen.

Durch die verschiedenen z. T. spezifischen Abwasserreinigungsstufen werden grosse Anteile der Abwasserstoffe zurückgehalten oder in unschädliche Verbindungen umgesetzt. Doch existieren praktisch keine hundertprozentig wirksamen Anlagen, so dass stets mehr oder weniger grössere Stoffmengen in die Vor-

fluter gelangen. Es gilt nun in den nachstehenden Ausführungen diese Gruppen zu charakterisieren. (Tab. S. 17)

## 4. Bedeutung der einzelnen Stoffgruppen für die Gewässerkunde

Recht ausführlich sind wir auf die Herkunft der im Oberflächenwasser vorhandenen Stoffe eingegangen. Im Gewässer selber kann deren Vorkommen nur durch Untersuchungen ermittelt werden, während in Fabrikbetrieben auf Grund der Kenntnisse der Rohstoffe und des Fabrikationsvorganges auf die stoffliche Zusammensetzung der Abgänge geschlossen werden kann und bei häuslichen Abwässern können aus der Erfahrung weitgehende Rückschlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden. Die Wasseranalytik hat im Laufe der letzten 50 Jahre eine sehr grosse Ausweitung erfahren. Wenn man während der «Pfahlbauerzeit» der chemischen Wasseruntersuchung noch mit groben analytischen Methoden gearbeitet hat, die bei den Analysen von «Kiloprodukten» gut und recht sind, so hat sich doch die Erkenntnis durchgerungen, dass für die Analyse des Wassers spezifische Methoden benötigt werden. Gleich hier muss man darauf aufmerksam machen, dass innerhalb der Wasseranalytik nochmals spezifiziert werden muss. Abwassermethoden müssen sich nicht unbedingt auch für die Analyse von Gebirgsbachwasser eignen, oder umgekehrt. Es muss betont werden, dass jede Methode ihren optimalen Anwendungsbereich besitzt. In der Wasseranalytik verwenden wir gemäss den vorkommenden Stoffkonzentrationen die folgenden Verfahren:

etwa < 0,5 mg/l geringste Konzentrationen (Spuren):

Kolorimetrie, Papierchromatographie,

etwa 0,5 bis etwa 20 mg/l mittlere Konzentrationen:

Titrimetrie,

etwa > 20 mg/l hohe Konzentrationen: Gravimetrie.

Es hat deshalb wenig Sinn, z. B. den Phosphorgehalt von 2,5 % eines Schlammes kolorimetrisch bestimmen zu wollen, wenn eine gravimetrische Methode zur einwandfreien Bestimmung des Phosphors zur Verfügung steht (Verdünnung auf < 0,5 mg P/l) oder wenn man die zu bestimmende Komponente so anreichern muss, damit eine gravimetrische Methode gebraucht werden kann, obschon auch eine titrimetrische oder kolorimetrische Methode besteht. Voraussetzung ist allerdings stets die Frage, ob die Methode, die zur Verfügung steht, uns die benötigten Informationen in genügend grosser Genauigkeit liefert.

Vor jeder Untersuchung ist daher die Frage abzuklären, mit welcher Genauigkeit gearbeitet werden muss und was die Auswertung mit den entsprechenden Zahlenstellen anzufangen weiss.

### 4.1 Der Sauerstoff

Dem Sauerstoff kommt in der Gewässerüberwachung die zentrale Bedeutung zu. Jedes reine Ober-

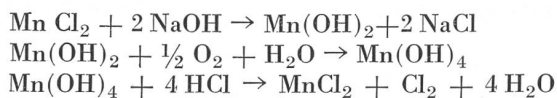
flächenwasser sollte theoretisch an Sauerstoff gesättigt sein. Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Die wichtigsten, die Temperatur und der Luftdruck, finden im allgemeinen bei der Berechnung der Sauerstoffsättigung Berücksichtigung. Der Salzgehalt spielt ebenfalls eine Rolle, die aber bei den in Mitteleuropa auftretenden Konzentrationen im Süßwasser vernachlässigt wird.

Nach Imhoff [16] wird im salzfreien Wasser bei einer Temperatur von 10 °C ein Sauerstoffgehalt von 11,3 mg/l und im Meerwasser (20 g Salz/l) von 9,0 mg/l erreicht.

Wohl die wichtigste Bedeutung des Sauerstoffs im Oberflächenwasser ist jene für die Biologie und dann bei der Oxydation von organischem Material (aerobe Zersetzung). Die tierischen und pflanzlichen Organismen benötigen zur Atmung Sauerstoff. Sie sind mehr oder weniger anspruchsvoll. Bakterien und niedere Tiere benötigen z. B. bei der Abwasserreinigung mindestens 0,5 mg/l. Bestimmte Bakterien sind streng anaerob orientiert und benötigen keinen gelösten Sauerstoff (Faultürme).

Der Sauerstoffgehalt eines Gewässers kann auch ein Gradmesser seines Zustandes sein, sofern die ständige Sauerstofferneuerung aus der Luft die Zehrung nicht erreicht.

Im allgemeinen hat sich die Sauerstoffbestimmungsmethode nach Winkler durchgesetzt.



In speziellen Fällen wird auch die Methode Alsterberg angewandt, die zur Absättigung der jodzehrenden Substanzen das Wasser vorgängig mit Brom behandelt. Auch das Joddifferenzverfahren nach Ohle wird bei stark verunreinigtem Wasser gebraucht.

Es gibt Fälle, bei denen der Sauerstoff mit Hilfe eines inerten Gases aus dem Wasser ausgetrieben werden muss, der durch Absorption ermittelt werden kann.

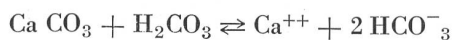
In neuerer Zeit entstehen immer bessere Sauerstoffmessgeräte auf dem Prinzip der Polarographie und Potentiometrie. Ueber diese Methoden arbeitet eine Spezialkommission der FEG (Strakegerät, Oxytester nach Ambühl). Diese Messtechnik ist sicher sehr geeignet, in der Flussüberwachung Eingang zu finden. Sie ist heute eingesetzt zur Steuerung der Sauerstoffzufuhr bei der biologischen Abwasserreinigung nach dem Belebtschlammverfahren. Die Praxis benötigt neben dem Sauerstoffwert auch noch den Wert des Sauerstoffdefizites. Dies ist der Sauerstoff-Fehlbetrag zwischen dem tatsächlich ermittelten Sauerstoffgehalt und dem theoretischen Sauerstoff-Sättigungswert.

Viel Druckerschwärze ist für die Berechnungsweise der Sauerstoffsättigung verbraucht worden. Es wird Aufgabe der neuen Kommission der FEG zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden sein, hierüber zu diskutieren. Im allgemeinen werden bei den Sättigungsberechnungen für Oberflächengewässer die

schon früher erwähnten physikalischen Bedingungen berücksichtigt, nicht aber der Salzgehalt und der hydrostatische Druck. Sicher ist, dass der Sauerstoff aus der Luft über die Wasseroberfläche in ein Gewässer eingetragen wird. Dort herrscht der hydrostatische Druck 0 mm. Anders verhält es sich bei der Beurteilung des Sättigungsgrades, wenn durch die Phytoplankter und Makrophyten in der Tiefe des Wassers (6 bis 20 m Tiefe) während der Assimilationstätigkeit Sauerstoff produziert wird. Dieser Sauerstoff entstand aus dem Stoffwechsel der Pflanzen, die unter einem bestehenden Druck leben. Diese Sauerstoffmenge erreicht unter bestimmter Populationsbedingung der Pflanzen ein Mehrfaches dessen an O<sub>2</sub>, was über die Wasseroberfläche aufgenommen und in die erwähnten Produktionstiefen verfrachtet werden kann. Welche Form schliesslich die Sättigungsberechnung annehmen wird, können wir heute noch nicht diskutieren.

#### 4.2 Kalk-Kohlensäureverhältnisse

Einerseits enthalten die Sedimente der Erdrinde sehr viel Karbonate als Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat und andererseits enthält die freie Atmosphäre und die Bodenluft bestimmte Mengen freier Kohlensäure und schliesslich wird beim bakteriellen Abbau, bei der Zersetzung, der organischen Stoffe im Wasser ebenfalls Kohlensäure produziert. Dort wo nun kohlensäurehaltiges Wasser mit Kalk in Berührung kommt, geht Kalk unter Bildung von Calciumbicarbonat nach folgender Reaktionsgleichung in Lösung:



Gemäss dieser Reaktionsgleichung ist bei einem bestimmten Gehalt des Wassers an Calciumionen und Bicarbonationen in Anwesenheit von festem CaCO<sub>3</sub> eine bestimmte Konzentration an Kohlensäure notwendig, damit die Reaktion weder von rechts nach links noch umgekehrt verlaufen kann. Wenn mehr Kohlensäure vorhanden ist, dann wird Kalk aufgelöst. Ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration aber kleiner, so wird CaCO<sub>3</sub> ausgeschieden.

1. *Fall*: Im reinen ruhenden Wasser stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Das fliessende Wasser eines Bergbaches, das intensiv belüftet wird, verliert einen Teil der freien Kohlensäure, so dass das Gleichgewicht gestört wird. Der Nachschub von CO<sub>2</sub> aus der Luft ist geringer als die Elimination des CO<sub>2</sub> mit Luft, so dass dieses Wasser zur Kalkausscheidung neigt. Die Kalktuffbildung bei Quellaustritten ist auf diesen Prozess zurückzuführen. Die Tuffe besiedeln sich sehr rasch mit Algen, die diesen Prozess noch verstärken.

2. *Fall*: Die Gase sind bei höherer Temperatur des Wassers schlechter löslich als bei tieferer Temperatur. Durch die Erwärmung eines im Gleichgewicht stehenden Wassers kann CO<sub>2</sub> entweichen und Kalk ausfallen.

3. Fall: Der Assimilationsprozess benötigt zu seinem Ablauf Kohlensäure. Die Wasserpflanzen bauen mit dem  $\text{CO}_2$  unter Mithilfe von Chlorophyll und Enzymen ihre Körpersubstanz auf. Während die Landpflanzen die atmosphärische Kohlensäure zur Verfügung haben, entnehmen die Wasserpflanzen die Kohlensäure aus dem Wasser, wobei die Calciumbikarbonate bei ihrem Zerfall neue Kohlensäure nachliefern und Kalk ausfällt. Dieser Vorgang, biogene Entkalkung genannt, nimmt in unseren planktonreichen Seen gewaltige Ausmasse an. Die Makrophyten schlagen den Kalk auf ihrem Blattwerk nieder, die Mikrophyten erzeugen sehr kleine Kalkkristalle, die als Seekreide sich auf dem Grund absetzen. Im Epilimnion des Zürichsees, eines Sees von 80 km<sup>2</sup> Fläche, wird die Karbonathärte im Sommer von 12 auf 8 fr. H<sup>o</sup> durch die biogene Entkalkung reduziert, was pro Jahr für den ganzen See etwa 27 000 t Kalk ausmacht, oder eine mittlere Bodenerhöhung von 0,5 cm. Viele der heutigen Kalkformationen unserer Gebirge sind die Folgen dieser biogenen Prozesse.

Die Ermittlung der Karbonathärte kann auch sehr instruktive Aufschlüsse über Infiltrationsverhältnisse um ein Gewässer ergeben, die für das Studium der Hydrologie unerlässlich sind. Kalk und Kohlensäure bestimmen weitgehend die Wasserstoffionenkonzentration des Wassers. Zur Analytik der Kohlensäurebestimmung ist folgendes zu bemerken: Weit verbreitet ist die Neutralisierung der  $\text{CO}_2$  mit NaOH oder Soda auf Phenolphthaleinalkalinität. Neuerdings wird der Titrationsendpunkt mit Hilfe des pH-Meters erfasst, doch zeigen alle diese Methoden mehr oder weniger grosse Schwächen. Der Titrationsendpunkt ist offenbar vom Gehalt an Bikarbonat abhängig. Die Methodik der  $\text{CO}_2$ -Bestimmung bedarf daher einer erneuten seriösen Ueberprüfung.

Die Karbonathärte oder Alkalinität (vorübergehende Härte) wird im allgemeinen mit Salzsäure auf Methylorange-acidität ermittelt. Während diese alte Methode sich heute noch gut bewährt, sind die Gesamthärtebestimmungsmethoden in den letzten Jahren sehr stark modernisiert worden.

Mit der Entdeckung der komplexbildenden Eigenschaften der Nitrilotriessigsäure und der Methylendiaminotetraessigsäure durch Schwarzenbach [17] sind der Analytik weite neue Gebiete erschlossen worden. Nachdem die Indikatoren zum Nachweis der Titrationsendpunkte gefunden waren, konnten die verschiedenen Gesamthärtemethoden nach Blacher, Boudron & Boudet und Clark mit gutem Gewissen verlassen werden. Die Differenz Gesamt- und Calciumhärte, oder die Resthärte (permanente Härte) ergibt für die Gewässer unserer Breitengrade in erster Linie den Gehalt an Gips und Bittersalz ( $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$ ) wieder. Andere Calciumverbindungen kommen nur im Abwasser aus Sodafabriken und dem Bergbauggebiet als  $\text{CaCl}_2$  vor.

Die Bedeutung des Problems der Bestimmung der Kalk-Kohlensäureverhältnisse im Oberflächenwasser liegt aber eindeutig bei der Erfassung der biogenen Entkalkung.

#### 4.3 Stickstoffkomplex

Neben dem gasförmigen Stickstoff, der im Wasser gelöst ist, können noch Stickstoffverbindungen aus der Zersetzung von Pflanzen und Holz ins Wasser gelangen. Diese Konzentrationen erreichen aber lediglich Werte von etwa 0,5 mg Gesamtstickstoff pro Liter Wasser. Wenn mehr Stickstoff in einem Oberflächenwasser festgestellt wird, so ist dieser durch die Zufuhr von Abwässern aus Siedlungen und Industrie bedingt. Die Stickstoffverbindungen im Oberflächenwasser stellen einen Teil der Nährstoffbasis für Tier- und Pflanzenwelt dar. Die Kenntnis des Stickstoffkreislaufs im Wasser ist deshalb für die ökologischen Studien unerlässlich und gibt uns wertvolle Hinweise über den Zustand eines Gewässers, über seine Dynamik und seine Produktivitätsverhältnisse.

Der Kreislauf des Stickstoffs möge zeigen, wie kompliziert die Verhältnisse im Wasser sich äussern. Viele Vorgänge verfließen ineinander, überdecken sich und entziehen sich daher der Analytik. Es ist deshalb unmöglich, anhand einiger Kennziffern den Ablauf der Stickstoffprozesse zu verfolgen. Mit der Ermittlung der einzelnen Komponenten hält man lediglich einen Zustand fest, mit dem gewisse Interpretationen des Geschehens vorgenommen werden können.

Neben den biologisch-limnologischen Fragen nehmen die Stickstoffverbindungen bei der Beurteilung der hygienischen Verhältnisse eine wichtige Stellung ein. Grundwasservorkommen zur Nutzung als Trinkwasser wird Mangelware. Die Oberflächengewässer, Seen und Flüsse werden immer mehr zur Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser herangezogen. Somit spielen die noch nicht abgebauten, löslichen organischen Reststickstoffverbindungen für die Aufbereitung (Fäulnisfähigkeit) eine grosse Rolle.

Üblicherweise werden folgende Komponenten ermittelt:

1. Ammoniak
2. Nitrit
3. Nitrat
4. Kjeldahl-Stickstoff

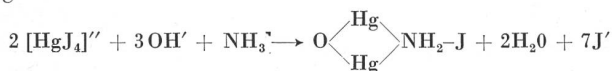
Aus diesen vier Bestimmungen errechnet man den organisch gebundenen Stickstoff durch die Differenzbildung zwischen Kjeldahl-Stickstoff und Ammoniak. Den Gesamtstickstoff erhält man durch Addition der Werte 2 bis 4.

Bei der Analyse und Beurteilung der Werte muss berücksichtigt werden, dass die Werte 1 bis 3 nur im Filtrat gemessen werden dürfen, damit bei der Vorbereitung der Proben nicht ungelöste organische N-Verbindungen hydrolysiert werden und damit das Ergebnis verfälschen. Es ist daher vorteilhaft, die Proben aus Oberflächengewässern zu membranfiltrieren und den Rückstand mit Säure aufzuschliessen. Dies ergibt

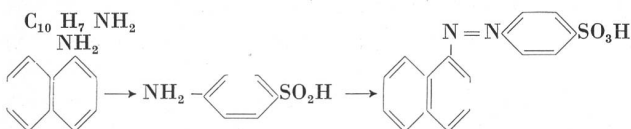


den organisch gebundenen Stickstoff der Schwebestoffe. Im Filtrat wird der organisch gebundene gelöste Stickstoff ebenfalls im Kjeldahlkolben aufgeschlossen und als Ammonium titriert oder kolorimetriert.

Der *Ammoniak* in geringen Konzentrationen (unter 0,5 mg/l) wird mit dem Nessler-Reagens nachgewiesen.



Das *Nitrit* kann mit der sehr empfindlichen Diazoreaktion mit Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin nachgewiesen werden.



Die Jodzinkstärkereaktion gilt nur für qualitative Nachweise. Das Nitration kann entweder durch Reduktion mit Wasserstoff zu Ammoniak umgewandelt und als solcher bestimmt werden, oder man baut damit einen Nitrokörper auf z. B. mit Natriumsalicylat und misst die dadurch im alkalischen Milieu entstandene Gelbfärbung.

#### 4.4 Phosphorverbindungen

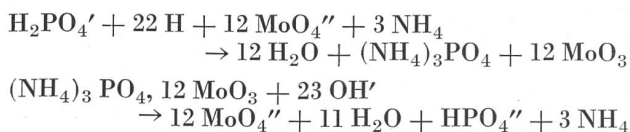
Phosphor, das Schlagwort des Jahrzehnts 1960 bis 1970! Ueber die Bedeutung des Phosphors wird so viel gesprochen und geschrieben, dass wir uns in diesem Zusammenhang kurz fassen können. Phosphor, ein Kernnährstoff, kann aus Mineralien, Apathit ins Wasser gelangen. Züllig [27] hat im Sediment des Zürichsees Mengen an Gesamtposphor gefunden, die in den verschiedenen Epochen des Sees zwischen 0,1 und 0,25 %  $\text{PO}_4'''$  oder 0,03 und 0,08 % P betragen. Die Phosphate sind Anionen, die sich sehr leicht an Bodenmineralien festlegen lassen. Je alkalischer das Milieu, desto schneller wird das Phosphat als Hydroxylapathit gebunden. Eisen- und Aluminiumionen können die Phosphorsäure ebenfalls zu schwerlöslichen Verbindungen blockieren.

Für die Beurteilung der Bedeutung der Phosphatmengen für die Planktonentwicklung in Gewässern müssen sehr genaue Nachweismethoden geschaffen werden, denn der Phosphor kommt sowohl in anorganisch gelöster und ungelöster Form als auch in organisch gelöster und ungelöster Form im Wasser vor. Welche Phosphoranteile für die Pflanzenwelt mobilisierbar sind, diese Frage muss erst noch durch Kulturversuche im Detail abgeklärt werden.

Erschwerend für die Beurteilung fällt in Betracht, dass innerhalb der Biozöosen in einem See ein interner Phosphorkreislauf stattfindet, d. h. Phosphorverbindungen treten aus Zellen aus und sind für andere Organismen sofort verfügbar. In der trophogenen Schicht entwickelt sich die aus Tieren und Pflanzen bestehende Lebensgemeinschaft in Abhängigkeit der Konzentration der zur Verfügung stehenden Nähr-

stoffe. Diese Entwicklung dauert so lange, bis ein Nährfaktor verschwindet. Die relativ kurzlebigen Organismen fallen im sauerstoffreichen Wasser der aeroben Zersetzung durch Bakterien zum Opfer oder sie werden z. T. auch autolytisch zerfallen. Verschiedene Autoren erwähnen, dass die im internen Kreislauf (intrabiozönotischer Kreislauf) erzeugten Phosphatmengen genügen, um Massenerkrankungen von Algen zu erzeugen.

Die Kenntnis des Phosphorkreislaufs ist daher für die Beurteilung eines Gewässers aus der Sicht des Limnologen sehr wichtig, weniger wichtig für Wasserwerke, die das Wasser zu Trinkwasser aufzubereiten haben. Nach allen Versuchen hat sich die Nachweismethode für Phosphor mit Ammonmolybdat durchgesetzt und bewährt. Wesentlich ist, dass beim Nachweis geringer Phosphatmengen sehr vorsichtig gearbeitet wird. Die chemische Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Reduktion mit Zinnchlorür  $\text{MoO}_2$  dunkelblau violett.

Die Reduktion des gelben Phosphormolybdatkomplexes zur Molybdänblausstufe verursacht vielerorts noch Schwierigkeiten. Neben Zinnchlorür wird auch Amino-Naphtol-Sulfonsäure (ANS) und Ascorbinsäure gebraucht. Doch existieren heute Verfahren, mit denen man 1  $\gamma$  P/l einwandfrei nachweisen kann. Die Proben sind allerdings mit besonderer Sorgfalt zu bearbeiten. Die Glasflaschen sind peinlich genau zu reinigen und zwar ohne phosphathaltige Waschmittel. Um Verluste von P durch Adsorption an den Gefäßwandungen zu vermeiden, müssen die Proben möglichst schnell nach der Probenahme untersucht werden. Bei der Verwendung von Photometern zur Bestimmung der Extinktion kann man durch die Wahl grosser Schichtdicken (bis 200 mm Cuvetten beim Leitzphotometer) sogar Konzentrationen von < 1  $\gamma$  P/l ermitteln.

#### 4.5 Die Oxydierbarkeit

Die Ermittlung der organischen Substanz ist wohl neben den Nährstoffbestimmungen eines der wichtigsten Postulate zur Beurteilung der Verunreinigung eines Oberflächenwassers, denn anorganische Verunreinigungen sind nie derart vielgestaltig und können mit relativ guten und wenig zeitraubenden Methoden gezielt nachgewiesen werden. Beim Nachweis der organischen Verunreinigungen stehen wir vor einem kaum lösbaren Problem. Vor einigen Jahren hat ein berühmtes Laboratorium am Rhein im Auftrag eines Wasserwerkes die Analyse der organischen Substanzen im Rheinwasser im Ruhrgebiet vorgenommen. Nur diese Spezialisten konnten mit Hilfe spezieller moderner Methoden die angereicherten Substanzen in mühevoller Arbeit identifizieren. Um doch auf eine relativ einfache Weise eine Information über den Ge-

halt an organischen Verunreinigungen zu erhalten, wurde der *Kaliumpermanganatverbrauch* in verschiedenen Variationen und die Chlorzahl mit mehr oder weniger gutem Erfolg angewandt. In der Trinkwasseranalytik (Lebensmittelbuch) und in der Beurteilung des Aqua dest. (Pharmacopöa) wird nach der  $\text{KMnO}_4$ -Methode festgestellt, ob die Wasser den gestellten Anforderungen genügen.

Es ist bekannt, dass viele organische Körper durch  $\text{KMnO}_4$  nicht angegriffen werden, weshalb verantwortungsvolle Chemiker nie mehr aus diesen konventionellen Methoden herauslesen sollen, als sie gestattet. Sie gibt aber in vielen Fällen über die Grössenordnung der Verunreinigung rasch eine wertvolle Information.

Als Ersatz für diese Methode wurde die Methode des CSB, chemischen Sauerstoffbedarfs, empfohlen. Sie beruht darauf, dass das Wasser mit Chromsäure oxydiert und der Chromsäureverbrauch bestimmt wird, oder aus speziellen Apparaturen wird die produzierte Kohlensäure ausgetrieben und in KOH absorbiert. Mit dieser, durch einen viel grösseren Zeitaufwand verbundenen Methode kann man leider auch keine vollständige Oxydation aller in verunreinigten Gewässern vorhandenen Substanzen erreichen. Somit bleibt nur die direkte Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes, wenn man über reproduzierbare Werte über das quantitative Vorkommen des Kohlenstoffes im Oberflächenwasser genaue Informationen besitzen möchte. Es existieren verschiedene Methoden, voran natürlich die Methoden der Elementaranalyse, wie sie in der Mikrochemie angewandt werden. Dann existieren Methoden nach van Slyke, Ströhlein und neuestens die Oxydation mit Perchlorsäure.

Man muss sich aber bewusst sein, dass auch mit diesen Methoden nicht immer die Informationen erhältlich werden, die wir anstreben. Wenn wir den Gehalt an organischer Verunreinigung kennen wollen, so deswegen, um zu erfahren, welcher Anteil sich im Gewässer durch Zersetzung innert nützlicher Frist unangenehm bemerkbar macht. Wir können diesen Wert als biologisch mobilisierbar bezeichnen. Schwer abbaubare Stoffe wie Mineralöle, Huminsäuren u. a. m. werden zusammen mit den leicht abbaubaren eben auch erfasst, so dass diese Information noch mit einem biologischen Test, der die abbaubare Substanz misst, zu ergänzen ist, damit sie überhaupt einen wesentlichen Wert für die Limnologie besitzt.

Nach wie vor ist jede Methode mit Nachteilen behaftet. Wir glauben jedoch, dass mit dem weiteren Ausbau der papierchromatographischen Methoden gewisse Leitsubstanzen für die Beurteilung der Verunreinigung mit der Zeit rasch und sicher ermittelt und damit diese konventionellen Methoden nach und nach ersetzt werden können.

#### 4.6 Chloride, Sulfate, Kieselsäure, Kalium, Eisen, Mangan

Als steter Begleitstoff der häuslichen Abwässer kommt den *Chloriden* in der Beurteilung der Ober-

flächengewässer grosse Bedeutung zu. Die sehr leicht löslichen Chloride verhalten sich bei biologischen Vorgängen praktisch indifferent. Sie nehmen an der Zersetzung nicht teil und erfahren daher keine Veränderungen. Somit können sie als Masstab der Kumulierung von Verunreinigungsprozessen dienen, denen die Oberflächengewässer dauernd ausgesetzt sind.

Ein besonders eindrückliches Bild bietet der Rhein. Man muss aber die natürliche Zufuhr von Kochsalz berücksichtigen, die mitunter recht beträchtlich sein kann. In küstennahen Gebieten kann das Regenwasser 3 bis 4 mg  $\text{Cl}^{\prime}/\text{l}$  aufweisen. Im Innern der Kontinente dagegen sind Konzentrationen unter 0,5 mg/l zu erwarten. Gewässer, die Formationen von Meeressedimenten und Salzlagerstätten durchfliessen, reichern sich naturgemäss an Chloriden an. Der Mensch benötigt pro Tag etwa 30 g Kochsalz, das quantitativ ins Abwasser gelangt, da auch die Physiologie des menschlichen Körpers den Kochsalzhaushalt sinnvoll reguliert und im Körper keine «Salzpolster» oder «Salzsichten» gebildet werden. Chloridbestimmungen sind relativ schnell, zuverlässig und einfach auszuführen. Die modernen Methoden beruhen auf dem Prinzip der Bildung von schwerlöslichen Schwermetallchloriden (Silber- oder Quecksilberchlorid). Mit Hilfe von Salzungsversuchen wird auch häufig der Verlauf von Wasserströmungen verfolgt, da sich das Kochsalz mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung sehr schnell und sicher in verschiedenen Gewässertiefen registrieren lässt.

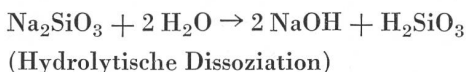
*Sulfate* in den Gewässern sind meistens natürlichen Ursprungs. Nur wenige industrielle Abwässer enthalten wesentliche Mengen Sulfate und erhöhen damit den Anteil der bleibenden Härte. Nach Ohle beteiligen sich Sulfate beim Stoffkreislauf gewisser Wasserpflanzen (Plankton).

Sowohl bei Chloriden als auch bei Sulfaten spielt deren Konzentration eine gewisse Rolle, wenn das Oberflächenwasser zur Trinkwasserversorgung herangezogen werden soll. Ueber 200 mg  $\text{Cl}^{\prime}/\text{l}$  und 500 mg  $\text{SO}_4^{\prime\prime}/\text{l}$  können sich unangenehm bemerkbar machen (Aggressivität und Verdauungsstörungen). Die Bestimmung der Sulfate führt fast bei allen Methoden über die Bildung des schwerlöslichen Bariumsulfates.

Im Stoffhaushalt von vielen Seen spielt die *Kieselsäure* eine grosse Rolle. Eine sehr bedeutende Algengruppe, die Diatomeen oder Kieselalgen, bauen ihre Schalen mit Hilfe der im Wasser gelösten Kieselsäure auf. Die Kieselsäurekonzentration in einem Gewässer hängt sehr stark vom momentanen Entwicklungszustand der Algen ab, sie stammt aber praktisch ausschliesslich aus den durchflossenen geologischen Formationen und ist sehr selten Bestandteil von Abwässern häuslicher Art. Gewisse Industrien der Erden können kieselsäurehaltige Abwässer liefern. Sie sind aber unbedeutend.

Bei der Untersuchung des Wassers auf Kieselsäure muss man berücksichtigen, dass das übliche Verfahren der beständigen Gelbfärbung mit Ammonmolybdat nur die gelöste Kieselsäure erfasst und dass die

kolloidale Kieselsäure nur mit der Bestimmung der Gesamtkieselsäure ermittelt werden kann.



Als dritter Kernnährstoff gilt das *Kalium*. Seine quantitative Bestimmung in geringer Konzentration bot gewisse analytische Schwierigkeiten, die heute aber mit dem Einsatz von modernen Flammenspektrographen behoben sein dürften. Wir finden deshalb in früheren Analysen recht selten Angaben über den K-Gehalt von Wasserproben. Die meisten natürlichen Wässer enthalten sehr wenig Alkalien. Kalium soll in grösseren Mengen nur in nitratreichen Wässern vorkommen. Da organisch stickstoffhaltige Abfallprodukte reichlich Kaliumverbindungen enthalten, ist zur Feststellung einer Verunreinigung die Kenntnis des Kaliumgehaltes von normalen Wässern erforderlich.

*Eisen* und *Mangan* sind im sauerstoffhaltigen Oberflächengewässer stets nur als schwerlösliche Verbindung vorhanden (Hydroxyde oder an Huminsäuren gebunden). Sobald aber die Sauerstoffverhältnisse in einem Tiefenwasser eines Sees prekär werden, indem die Zufuhr an organisch abbaubarem Material das Sauerstoffangebot übersteigt, so treten für Eisen und Mangan günstige Löslichkeitszustände auf. Eisen- und Mangankonzentration im Tiefenwasser von 0,1 bis 0,5 mg/l sind dann keine Seltenheit. Eisen spielt eine grosse Rolle im Phosphatkreislauf des Tiefenwassers, indem das gelöste Eisen äquivalente Mengen Phosphor in der Tiefe blockieren kann. Wenn Eisen in einem fliessenden Oberflächengewässer vorkommt, so deutet diese Erscheinung darauf hin, dass Wasser aus Sumpfgebieten, Drainagen, zugeleitet wird, oder dass eisenhaltige Abwässer in die Vorflut gelangen. Methodische Schwierigkeiten der Bestimmung von Eisen und Mangan bestehen keine.

Das Rhodanid-,  $\alpha\alpha$ -Dipyridyl-, Phenantrolin- und Kaliumpermanganatverfahren haben sich gut bewährt.

#### 4.7 Detergentien und Gifte

Ueber die Bedeutung und die Analytik der Detergentien und Phenole wird gesondert berichtet. Wir können uns daher auf das Vorkommen der Schwermetallionen aus galvanischen Betrieben in Oberflächengewässern beschränken.

Von Bedeutung sind folgende Gifte: Cyanide, Chromsäure, Kupfer-, Nickel-, Zink-, Arsen- und Bleiverbindungen.

Diese Verbindungen und Elemente sind samt und sonders starke Organismengifte und sollten daher nicht ins Gewässer gelangen. 25 % aller Fischvergiftungen in den Gewässern sind aber auf die Ableitung von Giften aus Industrie und Gewerbe zurückzuführen. Die Bedeutung der Ermittlung der Ursachen ist daher unbestritten und die Analysentechnik muss daher dem Praktiker schnelle und zuverlässige Methoden in die Hand geben können. Die Zuverlässigkeit der Arbeitsmethoden entscheidet in vielen Fällen, ob

### Resultate der chemischen Untersuchungen verschiedener Wassertypen

Datum der Probenahme	Bernina- bach 5.7.63	Limmat Auslauf 20.3.63	Limmat Industrie 20.3.64	Abwasser der Stadt 20.3.64
Tageszeit	15.00	14.15	14.30	15.15
Temperatur	°C 4,8	5,0	5,2	10,4
Sinnenprüfung	trüb	klar	l. trüb	trüb
pH	6,9	7,8	7,8	7,6
el. Leitfähigkeit $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1} 10^{-6}$	38	251	289	718
Schwebestoffe	mg/l 28	1,8	105	192
Absetzbare Stoffe	ml/l 15'	0	0,5	3,4
	30'	0	1,0	3,8
	60'	0	1,2	4,0
	120'	0	0,8	4,0
Gesamthärte	frz. H° 2,25	13,0	14,25	24,0
Karbonathärte	frz. H° 1,75	12,1	12,5	23,25
Permanente Härte	frz. H° 0,50	1,0	1,75	0,75
Calciumhärte	frz. H° 1,50	11,0	11,25	19,0
Magnesiumhärte	frz. H° 0,75	2,0	3,0	5,0
Kohlensäure, freie	mg $\text{Co}_2/\text{l}$ 1,8	2,3	2,2	—
Marmorlösungsversuch	1,75	12,0	12,5	—
nach Heyer	frz. H°			
$\Delta$ Karbonathärte	frz. H° 0	0	0	—
Sulfat	mg $\text{SO}''/4\text{l}$ 5,5	13,0	14,5	42,5
Chlorid	mg $\text{Cl}'/\text{l}$ 0,1	0,53	0,80	0,14
Nitrat	mg $\text{N}/\text{l}$ 0,4	2,3	7,2	69,8
Nitrit	mg $\text{N}/\text{l}$ 0,002	0,005	0,019	0,204
Ammoniak	mg $\text{N}/\text{l}$ 0,00	0,07	0,45	5,0
Kjeldahl-N	mg $\text{N}/\text{l}$	0,3	1,5	17,7
Phosphat-Phosphor	mg $\text{P}/\text{l}$ 0,021	0,083	0,176	1,100
Gesamtposphor	mg $\text{P}/\text{l}$	0,091	0,274	2,232
Kieselsäure	mg $\text{SiO}_2/\text{l}$ 3,0	2,0	3,5	10,0
Eisen	mg $\text{Fe}/\text{l}$ 0,00	0,00	0,01	0,10
Mangan	mg $\text{Mn}/\text{l}$ 0,00	0,00	0,00	0,00
Oxydierbarkeit	mg $\text{KMnO}_4/\text{l}$ 2,8	4,8	30,3	270
Sauerstoff	mg $\text{O}_2/\text{l}$ 11,2	9,6	9,6	5,0
% $\text{O}_2$ -Sättigung	112	82	83	50
BSB <sub>5</sub>	mg $\text{O}_2/\text{l}$ 1,8	2,2	22,3	176
Trübung % Durchlässigkeit	79,9	96,4	70,4	31,4

ein Deliquent dem Gericht zur Strafverfolgung überwiesen werden kann.

Es wird daher eine vornehme Aufgabe des zu bildenden Analysenausschusses sein, für diese Gruppe von Verunreinigungen die besten Arbeitsvorschriften möglichst bald zu bereinigen, damit der Praktiker ein wirksames Instrument der Ueberführung von Gewässersündern in die Hand bekommt.

Wir sind der Meinung, dass mit der Anreicherungstechnik über Ionenaustauscher ungeahnte Möglichkeiten bestehen, um bisherige unvollkommene analytische Methoden zu vervollkommen.

#### 5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurde versucht, die natürlichen Verunreinigungsquellen im Oberflächenwasser zu erläutern und auf die Möglichkeiten landwirtschaftlicher Kontamination hinzuweisen. Die künstlichen Verunreinigungen

gen dürften als weitgehend bekannt vorausgesetzt werden.

Die Hinweise auf die Analytik beschränkten sich auf wenige Angaben, da es nicht Aufgabe dieses Aufsatzes war, die Methodik im Detail zu erläutern.

Es wurde daher in erster Linie darauf hingewiesen, aus welchen Gründen die einzelnen Bestimmungen vorgenommen werden und welche Bedeutung den einzelnen Komponenten bei der Beurteilung des Zustandes eines Gewässers zukommt.

1. Die Ausarbeitung von bereinigten Methoden für die Wasseranalytik in den FEG-Ländern wird Aufgabe eines Gremiums sein, das sich im Anschluss an die Tagung in Milano konstituieren wird.
2. Bei der Beurteilung der Bedeutung von Verunreinigungen muss berücksichtigt werden, welche Komponenten auf natürliche Weise ins Oberflächen-gewässer gelangen.
3. Jede Komponente und jeder Konzentrationsbereich erfordert eine spezifische Anpassung der Arbeitsvorschrift.
4. Mutmassungen über die Bedeutung gewisser Zahlenwerte sollen nicht in Spekulationen ausarten.
5. Der Analytiker ist kein Zauberer. Seine Instrumente sind die ihm bekannten Arbeitsmethoden. Die ermittelten Werte weisen bestimmte Streubereiche auf, die bei der Bewertung berücksichtigt werden müssen.
6. Der gewissenhafte Analytiker arbeitet ständig an der Verbesserung und Verfeinerung der Nachweismethoden, damit den Biologen und Ingenieuren noch besser fundierte Werte zur Verfügung gestellt werden können.

### Literaturverzeichnis

- [1] *Ambühl H.*: Die Nährstoffelimination aus der Sicht des Limnologen. Schweiz. Z. Hydrol. (im Druck).
- [2] *Ambühl H.*: Die praktische Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Wasser. III. Teil. Schweiz. Z. Hydrol., 22 (1960), Fasc. 1.
- [3] Annalen der Schweiz. Meteorologischen Zentralanstalt, 99 (1962).
- [4] *Axt G.*: Die Kohlensäuregleichgewichte in Theorie und Praxis. Vom Wasser, Jb. f. Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, 28 (1961), Verlag Chemie, Weinheim-Bergstrasse.

### Pollution des eaux de surface — présence et importance des éléments chimiques

E. Märki

La pénétration de substances chimiques solides, liquides ou gazeuses dans l'eau s'effectue par le passage dans l'atmosphère, par le contact avec le sol et par l'infiltration. En plus des sources naturelles de pollution, nous connaissons un

grand nombre de sources artificielles. Il est possible de déceler par des analyses la présence de substances polluantes dans les eaux. L'auteur souligne les raisons des déterminations particulières et l'importance des éléments utiles à l'évaluation de l'état des eaux de surface. Un groupe d'experts élaborera prochainement des méthodes unifiées d'analyse des eaux dans les pays membres de la FEPE. Lors de l'évaluation d'une pollution, il faut tenir compte des éléments qui parviennent de façon naturelle dans

- [5] Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser. Verlag Oldenbourg, München, 1951.
- [6] Die Untersuchung von Wasser. Herausgeg. von Fa. E. Merck AG, Darmstadt, 4. Auflage.
- [7] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstrasse (1960).
- [8] Ergebnisse der täglichen Niederschlagsmessungen auf den meteorologischen und Regenmessstationen der Schweiz (1962).
- [9] *Fair G. M.* und *Geyer J. C.*: Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. Deutsche Uebersetzung von B. Dieterich. Verlag Oldenbourg, München (1957-1961).
- [10] Handbuch der Lebensmittelchemie, VIII. Band, Springer-Verlag, Berlin (1940).
- [11] Handbook of Chemistry and Physics, herausgeg. von Ch. D. Hodgman, Cleveland, Ohio (1945).
- [12] *Högger D.*: Die Verunreinigung der Atmosphäre und ihre hygienische Bedeutung. Mitt. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg., 53 (1962), H. 6.
- [13] *Höll K.*: Untersuchung, Beurteilung und Aufbereitung von Wasser. Verlag W. Gruyter & Co., Berlin (1960).
- [14] *Hörler A.*: Die Intensitäten der Starkregen in der Schweiz. Schweiz. Bauzeitung, 79 (1961), H. 32.
- [15] Hydrograph. Jahrb. d. Schweiz. Eidg. Amt f. Wasserwirtschaft, Bern (1962).
- [16] *Imhoff K.*: Taschenbuch der Stadtentwässerung, 17. Aufl., Verlag Oldenbourg, München, 1958.
- [17] Komplexon. Titration mit Hilfe von Komplexon nach Prof. Schwarzenbach. Herausgeg. von Fa. Siegfried AG, Zofingen.
- [18] *Meinck F., Stooff H.* und *Kohlschütter H.*: Industrieabwässer. 3. Aufl., Verlag G. Fischer, Stuttgart (1960).
- [19] *Minder L.*: Ueber biogene Entkalkung im Zürichsee. Verh. internat. Ver. Limnol. II, Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1923.
- [20] *Ohle W.*: Sulfat als «Katalysator» des limnischen Stoffkreislaufes. Vom Wasser, Jb. f. Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, 21. Verlag Chemie, Weinheim-Bergstrasse (1954).
- [21] *Rodier J.*: L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau. Verlag Dunod, Paris (1960).
- [22] *Scheffer F.* und *Schachtschabel P.*: Bodenkunde. Verlag Enke, Stuttgart (1952).
- [23] *Sierp F.*: Gewerbliche und industrielle Abwässer. Springer-Verlag, Berlin (1959).
- [24] Standard Methods for the Examination of Water. Sewage and Industrial Wastes. Amer. Publ. Health Assoc. (1960).
- [25] *Wuhrmann K.*: Stickstoff- und Phosphorelimination. Schweiz. Z. Hydrol. (im Druck).
- [26] *Zehender F., Stumm W.* und *Fischer H.*: Freie Kohlensäure und pH von Wasser in Calciumkarbonatlöslichkeitsgleichgewicht. Monatsbull. Schweiz. Ver. v. Gas- u. Wasserfachmännern (1956), Nr. 11.
- [27] *Züllig H.*: Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers. Schweiz. Z. Hydrol., 18 (1961), Fasc. 1.

les eaux de surface. Tout élément et toute concentration appellent une adaptation spécifique des règlements établis. Les estimations faites quant à l'importance de certaines valeurs ne doivent pas dégénérer en spéculations. Les valeurs obtenues présentent certains domaines de dispersion dont il faut tenir compte dans l'évaluation. Tout expert consciencieux travaille au perfectionnement des méthodes de détection, afin d'offrir aux biologistes et ingénieurs des chiffres établis sur des bases de plus en plus solides.