

Walter Kölle

Wasseranalysen – richtig beurteilt

Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe,
Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und
EU-Trinkwasserrichtlinie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage



WILEY-
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

Walter Kölle

Wasseranalysen – richtig beurteilt

Alles vom und über das Wasser

Wasserchemische Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh,
in Gemeinschaft mit dem Normenausschuß Wasserwesen
(NAW) im DIN e.V. (Hrsg.)

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Loseblattwerk.
ISBN 3-527-28766-3 (Grundwerk)
www.wiley-vch.de/home/dev

Wasserchemische Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh (Hrsg.)

Vom Wasser

ISSN 0083-6915 (Schriftenreihe)
vomwasser.wiley-vch.de

Wasserchemische Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh (Hrsg.)

Acta hydrochimica et hydrobiologica

ISSN 0323-4320 (Zeitschrift)
www.wiley-vch.de/vch/journals/2047/index.html

Hans Hermann Rump

Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden

1998
ISBN 3-527-28888-0

Walter Kölle

Wasseranalysen – richtig beurteilt

Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe,
Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und
EU-Trinkwasserrichtlinie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage



WILEY-
VCH

WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA

Dr. Walter Kölle
Heesternwinkel 7
30657 Hannover
Germany

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Satz Kühn & Weyh Software GmbH, Freiburg

Druck Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach

Bindung J. Schäffer GmbH & Co. KG, Grünstadt

Umschlaggestaltung Michel Meyer, Weinheim

ISBN 3-527-30661-7

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XIII

Vorwort zur zweiten Auflage XV

1	Grundlagen	1
1.1	Maßeinheiten: Menge und Masse	1
1.2	Dezimalvorsilben	3
1.3	Reaktionstypen	4
1.3.1	Lösungs- und Fällungsreaktionen	4
1.3.2	Reduktions- und Oxidationsreaktionen („Redoxreaktionen“)	5
1.3.3	Ionenaustauschreaktionen	8
1.3.4	Neutralisationsreaktionen	8
1.3.5	Sorptionsreaktionen	8
1.3.6	Reaktionsgleichungen	10
1.4	Reaktionsgeschwindigkeiten und Hemmung von Reaktionen	11
1.4.1	Allgemeines	11
1.4.2	Reaktionskinetik	11
1.4.3	Radioaktiver Zerfall	12
1.4.4	Bakterienwachstum	12
1.4.5	Hemmung von Reaktionen	13
1.5	Titration	14
1.6	Ionenbilanz	15
1.6.1	„Klassische“ Ionenbilanz	15
1.6.2	Ionenbilanz unter Berücksichtigung der Komplexbildung	16
1.7	Aufbau eines Analysenformulars	17
1.7.1	Allgemeine Information	17
1.7.2	Gliederung der Parameterliste	18
1.7.3	Welche Datenträger?	19
1.8	Angabe von Analyseergebnissen	19
1.8.1	Angabe als Oxide	19
1.8.2	Angabe: „nicht nachweisbar“, „Spuren“	20
1.8.3	Angabe: „Konzentration = 0“	20
1.9	Angabe von Mischungsverhältnissen	20

1.10	Laboratorien, Analysenwerte, Grenzwerte	21
1.10.1	Gerundete Zahlenwerte	24
1.10.2	Nitrat-Grenzwerte	25
1.10.3	„Ausnahme-Grenzwerte“	25
1.10.4	Geogen oder anthropogen?	26
1.10.5	Grenzwerte für ungelöste Substanzen	27
1.11	Umgang mit großen Datenmengen und „Ausreißern“	28
1.11.1	Häufigkeitsverteilungen	30
1.11.2	Häufigkeitsverteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz	32
1.11.3	Arithmetischer Mittelwert	33
1.11.4	Geometrischer Mittelwert	34
1.11.5	Medianwert, Perzentile	34
1.11.6	Umgang mit Ausreißern und Fehlern	35
1.12	Umgang mit Kundenreklamationen	37
1.13	Datenverarbeitung, Datensicherung	39
1.13.1	Allgemeines	39
1.13.2	Datenverarbeitung	40
1.13.3	Datensicherung	42
2	Wasser-Typen, Identifizierung von Wässern	45
2.1	Destilliertes (vollentsalztes) Wasser	45
2.2	Regenwasser	46
2.2.1	Emissionen in die Atmosphäre	46
2.2.2	Beschaffenheit des Regenwassers	48
2.3	See- und Talsperrenwasser	49
2.4	Grundwasser	51
2.5	Flusswasser	51
2.6	Wasser in Wasserwerken	52
2.7	Wasser in Hallenbädern	54
2.8	Abwasser	54
2.9	Meerwasser	57
2.10	Identifizierung von Wässern	57
2.10.1	Unterscheidung individueller Wässer	57
2.10.2	Identifizierung reiner Wässer in Mischungen	58
2.10.3	Identifizierung von Sickerwässern in Gebäuden	59
3	Physikalische, physikalisch-chemische und allgemeine Parameter	61
3.1	Temperatur	61
3.1.1	Temperatur natürlicher Wässer	62
3.1.2	Temperaturänderungen	63
3.1.3	Ausschlusskriterien	64
3.1.4	„Falsche Temperaturen“	64
3.2	Elektrische Leitfähigkeit	65
3.2.1	Allgemeines	65
3.2.2	Anwendungsbeispiele	66

- 3.2.3 Typische Werte der elektrischen Leitfähigkeit 67
- 3.3 pH-Wert, Säure und Lauge in der Umwelt 67
 - 3.3.1 pH-Wert 67
 - 3.3.2 Rechnerischer Umgang mit dem pH-Wert 71
 - 3.3.3 Säure und Lauge in der Umwelt 72
 - 3.3.4 Beeinflussung des pH-Wertes auf der Rohwasserseite und bei der Wasseraufbereitung 74
- 3.4 Sauerstoff 75
 - 3.4.1 Allgemeines 75
 - 3.4.2 Herkunft 75
 - 3.4.3 Chemie 76
 - 3.4.4 Eckpunkte der Konzentration 76
 - 3.4.5 Ausschlusskriterien 77
 - 3.4.6 Konzentrationsänderungen im Rohwasser 77
 - 3.4.7 Konzentrationsunterschiede Roh-/Reinwasser 78
 - 3.4.8 Analytik 78
 - 3.4.9 Wirkungen 79
- 3.5 Kohlenstoffdioxid 81
 - 3.5.1 Allgemeines 81
 - 3.5.2 Geochemische Aspekte 81
 - 3.5.3 Wirkung auf den Menschen 82
 - 3.5.4 Historische Wortschöpfungen 82
- 3.6 Geruch 83
 - 3.6.1 Allgemeines 83
 - 3.6.2 Ursachen von Geruchsproblemen in der Praxis 85
- 3.7 Färbung 86
 - 3.7.1 Allgemeines 86
 - 3.7.2 Herkunft 87
 - 3.7.3 Eckpunkte des Parameterwertes 87
 - 3.7.4 Änderungen des Parameterwertes 88
 - 3.7.5 Analytik 88
 - 3.7.6 Wirkungen 89
- 3.8 Trübung 89
 - 3.8.1 Allgemeines 89
 - 3.8.2 Herkunft 89
 - 3.8.3 Eckpunkte des Parameterwertes 90
 - 3.8.4 Änderungen des Parameterwertes 91
 - 3.8.5 Analytik 91
- 3.9 Aufgegebene Parameter (Abdampfrückstand, Glührückstand) 92
 - 3.9.1 Allgemeines 92
 - 3.9.2 Abdampfrückstand, Glührückstand 93
- 4 Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Hauptkomponenten 95**
 - 4.1 Erdalkalimetalle, Härte 95
 - 4.1.1 Calcium 100

- 4.1.2 Magnesium 104
- 4.1.3 Strontium 107
- 4.1.4 Barium 108
- 4.2 Alkalimetalle 110
- 4.2.1 Natrium 112
- 4.2.2 Kalium 115
- 4.3 Eisen und Mangan 118
- 4.3.1 Eisen 119
- 4.3.2 Mangan 133
- 4.4 Anionen (außer Nitrit und Nitrat) 143
- 4.4.1 Chlorid 143
- 4.4.2 Sulfat, Sulfit, Schwefelwasserstoff 153
- 4.4.3 Carbonat, Hydrogencarbonat 161
- 4.4.4 Phosphat 162
- 4.4.5 Kieselsäure (Silicat) 170
- 4.5 Stickstoff und Stickstoffverbindungen 174
- 4.5.1 Nitrat 176
- 4.5.2 Nitrit 184
- 4.5.3 Ammonium 186
- 4.6 Chemische Verschmutzungsindikatoren 193

- 5 Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Spurenstoffe 197**
- 5.1 Datenbasis 198
- 5.2 Mobilisierungs- und Immobilisierungsprozesse 201
- 5.2.1 Prozesse in der Natur 201
- 5.2.2 Mobilisierung durch Korrosionsprozesse 203
- 5.2.3 Sonstige Mobilisierungsprozesse 203
- 5.2.4 Spurenstoffe in der Landwirtschaft 204
- 5.3 Parameter 205
- 5.3.1 Aluminium 205
- 5.3.2 Antimon 207
- 5.3.3 Arsen 208
- 5.3.4 Blei 210
- 5.3.5 Bor 214
- 5.3.6 Cadmium 216
- 5.3.7 Chrom 217
- 5.3.8 Cyanid 219
- 5.3.9 Fluorid 220
- 5.3.10 Kupfer 220
- 5.3.11 Nickel und Cobalt 222
- 5.3.12 Quecksilber 225
- 5.3.13 Selen 227
- 5.3.14 Silber 228
- 5.3.15 Zink 229

- 6 Organische Wasserinhaltsstoffe 233**
- 6.1 Allgemeines 233
 - 6.2 Substanzen, die aus Molekülen einheitlicher Beschaffenheit bestehen 234
 - 6.2.1 Eigenschaften einheitlicher organischer Substanzen 234
 - 6.2.2 Herkunft einheitlicher organischer Substanzen 235
 - 6.2.3 Wirkungen einheitlicher organischer Substanzen 235
 - 6.3 Refraktäre Substanzen 236
 - 6.3.1 Eigenschaften refraktärer organischer Substanzen 237
 - 6.3.2 Herkunft refraktärer organischer Substanzen 238
 - 6.3.3 Wirkungen refraktärer organischer Substanzen 243
 - 6.4 Organische Wasserinhaltsstoffe, Parameter 245
 - 6.4.1 Biochemischer Sauerstoffbedarf 246
 - 6.4.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (bestimmt mit Kaliumdichromat) 247
 - 6.4.3 Chemischer Sauerstoffbedarf (bestimmt mit Kaliumpermanganat), Kaliumpermanganatverbrauch 248
 - 6.4.4 Gelöster organischer Kohlenstoff („DOC“), gesamter organischer Kohlenstoff („TOC“) 249
 - 6.4.5 Geruch und Färbung 250
 - 6.4.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe („PAK“) 250
 - 6.4.7 Organische Chlorverbindungen 252
 - 6.4.8 Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (bzw. „organisch-chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich ihrer toxischen Hauptabbauprodukte, PBSM“ bzw. „Pestizide“) 253
 - 6.4.9 Polychlorierte und polybromierte Biphenyle und Terphenyle, PCB und PCT 256
 - 6.4.10 Trihalogenmethane („Haloforme“) 258
 - 6.4.11 Benzol 259
 - 6.4.12 Acrylamid, Epichlorhydrin und Vinylchlorid 260
 - 6.4.13 Aufgegebene Parameter (Kjeldahlstickstoff; mit Chloroform extrahierbare Stoffe; gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe, Mineralöle; Phenole; oberflächenaktive Stoffe) 261
 - 6.5 Methan (Gärung und Faulung) 265
 - 6.5.1 Allgemeines 265
 - 6.5.2 Methan 267
- 7 Calcitsättigung 269**
- 7.1 Einführung 269
 - 7.2 Kohlensäure 270
 - 7.2.1 Basekapazität bis pH 8,2 272
 - 7.2.2 Säurekapazität bis pH 4,3 272
 - 7.2.3 Säurekapazität bis pH 8,2 273
 - 7.3 Rolle des Calciums 274
 - 7.3.1 Wässer im Zustand der Calcitsättigung 276

7.3.2	Wässer, die vom Zustand der Calcitsättigung abweichen	277
7.3.3	Einfluss unterschiedlicher Parameter	279
7.3.4	Der pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung (Sättigungs-pH-Wert)	280
7.3.5	Calcitlösekapazität	280
7.4	Beurteilung eines Wassers im Hinblick auf die Calcitsättigung	281
7.4.1	Beurteilung nach TILLMANS und HEUBLEIN (1912)	282
7.4.2	Bestimmung der Calcitsättigung durch Marmorlöseversuch nach HEYER (1888) bzw. DIN 38404–10	283
7.4.3	Bestimmung der Calcitsättigung durch den pH-Schnelltest nach AXT (1968) bzw. DIN 38404–10	283
7.4.4	Kontinuierliche Messung mit dem Kalkaggressivitätsschreiber nach AXT (1966)	284
7.4.5	Berechnung der Calcitsättigung nach DIN 38404–10 vom Mai 1979	284
7.4.6	Berechnung der Calcitsättigung nach DIN 38404–10 vom April 1995	284
7.5	Analysenangaben	286
7.6	Schlussfolgerungen, Bewertung und Grenzwert	286
7.7	Ausschlusskriterien	289
7.8	Beeinflussung des Sättigungszustandes	291
7.8.1	Rohwasserseitige Beeinflussung, Stoffumsätze	291
7.8.2	Beeinflussung im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung	293
7.9	Bedeutung der Calcitsättigung	294
7.9.1	Korrosion von Blei	294
7.9.2	Die „Kalk-Rost-Schutzschicht“	295
7.9.3	Korrosion von Zink	295
7.9.4	Reaktionen mit Zementmörtel	295
7.9.5	Reaktionen mit Asbestzement	295
7.9.6	Calcitübersättigung	296
8	Mikrobiologische Parameter und Desinfektionsmittel	297
8.1	Bakteriologische Verschmutzungsindikatoren, Hygiene	298
8.1.1	Bakteriologische Verschmutzungsindikatoren	299
8.1.2	Infektionen über den Luftpfad	304
8.1.3	Interne Probleme	306
8.1.4	Bewertung	308
8.2	Desinfektionsmittel	308
8.2.1	Chlor („freies Chlor“)	308
8.2.2	Chloramin („gebundenes Chlor“)	310
8.2.3	Chlordioxid	312
8.2.4	Ozon	313
8.2.5	Wasserstoffperoxid	314
9	Radioaktivität	315
9.1	Vorbemerkung	315
9.2	Allgemeines	315

9.3	Radioaktive Spaltprodukte	318
9.4	Aktivierungsprodukte, Tritium	319
9.5	Maßeinheiten	319
9.6	Natürliche Hintergrundwerte	320
9.7	Erfahrungen	321
9.8	Trinkwasserverordnung vom Mai 2001: Grenzwerte	321
10	Chronik der gesetzlichen Rahmenbedingungen	323
10.1	Rechtlicher Rahmen	323
10.2	Entwicklung	324
11	Abkürzungsverzeichnis und Glossar	345
12	Tabellenanhang	359
13	Analysenanhang	370
14	Literatur	403
	Register	413

Vorwort

Der Impuls, ein Buch über die Beurteilung von Wasseranalysen zu schreiben, geht letztlich auf die Kunden des Wasserlaboratoriums zurück, das der Autor lange Jahre bei der Stadtwerke Hannover AG geleitet hat. Immer wieder war sinngemäß die gleiche Klage zu hören, nämlich dass man von einem echten Verständnis einer Wasseranalyse meilenweit entfernt sei. Dieses Buch soll dazu beitragen, diese Entfernung zu verringern.

Die Wasserversorgung blickt auf eine lange Tradition zurück. Früher wurden Begriffe geprägt, die den heutigen Anforderungen an eine eindeutige, logische und widerspruchsfreie Terminologie nicht mehr entsprechen und die daher aus dem Sprachschatz des Wasserchemikers gestrichen worden sind. Dafür gab und gibt es zwingende Gründe. Eine Ausarbeitung, wie sie hier vorliegt, könnte zum Anlass genommen werden, veraltete Begriffe ersatzlos auszumerzen. Der Autor ist zu dem Schluss gekommen, dass dies ebensowenig möglich ist, wie ein Beharren auf den alten Formulierungen. Ein wichtiger Grund dafür ist die Tatsache, dass auch alte Analysen interpretiert werden müssen. Oft sind gerade die alten Analysen besonders interessant, wenn Änderungen der Wasserbeschaffenheit über größere Zeiträume erfasst werden sollen. Der Autor hat versucht, strenge Maßstäbe an die Terminologie anzulegen, dabei aber die historische Entwicklung des Fachgebiets nicht aus den Augen zu verlieren.

Der Begriff „Wasseranalyse“ ist nicht genau definiert. Vor dem Jahr 1975 bestand eine Wasseranalyse hauptsächlich aus den Parametern, die ein Versorgungsunternehmen im Eigeninteresse analysierte oder analysieren ließ. Die Parameterauswahl war zum Teil recht unterschiedlich. Bei den Wasserwerken hing sie beispielsweise davon ab, ob das Rohwasser als Grundwasser, als Talsperrenwasser oder als Rheinfiterfiltrat gewonnen wurde. Die Gesundheitsämter ergänzten die jeweiligen Untersuchungsprogramme durch „hygienisch-chemische“ Analysen. Nach 1975 wurde der Parameterumfang einer Wasseranalyse zunehmend durch die Bestimmungen der Trinkwasserverordnung diktiert. Dies gilt besonders von 1986 an, als erstmals eine größere Zahl von Hauptkomponenten des Trinkwassers mit Grenzwerten belegt wurde.

Das vorliegende Buch ist nicht nach der Parameterstruktur von Verordnungen, sondern überwiegend nach allgemeinen chemischen Kriterien geordnet. Der

Bedeutung der Gesetzgebung wird dadurch Rechnung getragen, dass die Bestimmungen der EG-Trinkwasserrichtlinie vom 03.11.1998 als der jüngsten gesetzlichen Regelung in Fettschrift wiedergegeben sind. Daneben werden auch die Regelungen nach der Trinkwasserverordnung vom 12.12.1990 aufgeführt, weil sie der aktuellen Rechtslage in der Bundesrepublik Deutschland entsprechen und weil diese Verordnung die einzige ist, die Angaben darüber enthält, unter welchen Randbedingungen Zusatzstoffe zum Trinkwasser eingesetzt werden dürfen. Auf diese Angaben wird im Buch Bezug genommen.

Jedes Buch lebt vom Erfahrungsschatz des Autors. Dieser hofft, das Thema so vollständig abgedeckt zu haben, dass jeder Leser Nutzen daraus ziehen kann. Davon unabhängig ist der Autor für Anregungen dankbar, mit denen der Informationsgehalt des Buches auf eine breitere Basis gestellt werden kann.

Der Autor möchte es nicht versäumen, an dieser Stelle seinen Lehrern Prof. Dr. Josef Holluta und Prof. Dr. Heinrich Sontheimer zu danken. Besonderer Dank gebührt der Stadtwerke Hannover AG, besonders seinem Technischen Direktor Prof. Dr. Hans-Jürgen Ebeling, der dem Autor die Freiheit eingeräumt hat, Zusammenhänge zu hinterfragen und Erkenntnisse weiterzugeben. Der Autor dankt ferner der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, und der Interessengemeinschaft für Norddeutsche Trinkwasserwerke e.V., Meppen, für bereitwillige Unterstützung. Nicht zuletzt sei Herrn Dr. Bernd Schneider für die kritische Durchsicht des Manuskripts gedankt.

Hannover, Januar 2001

Walter Kölle

Vorwort zur zweiten Auflage

Bei der Drucklegung der ersten Auflage war die EG-Trinkwasserrichtlinie vom 03.11.1998 noch nicht rechtskräftig in deutsches Recht umgesetzt. Die auf der EG-Trinkwasserrichtlinie basierende Novelle der Trinkwasserverordnung wurde am 21.05.2001 im Bundesgesetzblatt verkündet und trat am 01.01.2003 in Kraft. Die in diesem Buch aufgeführten Parameter werden nun an Hand der Bestimmungen der Trinkwasserverordnung in ihrer Fassung vom 21.05.2001 diskutiert. Zahlreiche Grenzwerte haben eine wechselvolle Vorgeschichte. Wo es dem Verständnis dient, wird auf diese Vorgeschichte Bezug genommen. Ergänzt werden diese Ausführungen durch einen gesonderten Abschnitt „Chronik der gesetzlichen Rahmenbedingungen“.

Die Verwendung von Zusatzstoffen zur Trinkwasseraufbereitung ist nicht mehr in der Trinkwasserverordnung geregelt. Einige Reaktionsprodukte (Bromat, Trihalogenmethane) sind jedoch mit eigenständigen Grenzwerten in der novellierten Trinkwasserverordnung enthalten. Im Übrigen wird beim Umweltbundesamt eine Liste der zulässigen Zusatzstoffe geführt, die, falls erforderlich, schnell aktualisiert werden kann. Im Rahmen dieses Buches werden die Zusatzstoffe hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Bedeutung erörtert, Detailinformation wird man der jeweils aktuellen Liste des Umweltbundesamtes entnehmen müssen.

Mit der zweiten Auflage wurde auch die Gelegenheit wahrgenommen, alle Angaben zur Löslichkeit von Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe des Rechenprogramms PHREEQC zu überprüfen und gegebenenfalls zu aktualisieren. Die meisten Änderungen, die gegenüber der ersten Auflage eingetreten sind, sind zwar auf Grund der Korrektheit geboten, haben aber keine Auswirkungen auf die grundsätzlichen Inhalte der Argumentation. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass fast alle Feststoffphasen, mit denen das Wasser reagiert oder die sich aus dem Wasser abscheiden, mikroskopisch und fotografisch zugänglich sind. Das nächste Projekt des Autors besteht darin, seinen Bestand an diesbezüglichen Bildern aufzuarbeiten und der Öffentlichkeit verfügbar zu machen.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. Wolfgang Kühn, Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe (DVGW), für wertvolle Information über Oberflächengewässer und Herrn Professor Dr. Fritz H. Frimmel, Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe, für zahlreiche Anregungen zum Thema „Refraktäre Substanzen“. Die Ausführungen über organische Wasserinhaltsstoffe wurden um den Parameter „Methan“ ergänzt. In diesem Zusammenhang dankt der Autor Herrn Karl-Heinz Weber, Analytik Berkhöpen, für wichtige Hinweise. Die Abschnitte „Grundlagen“ und „Radioaktivität“ wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. Hans-Ulrich Fanger, GKSS Forschungszentrum Geesthacht, kritisch durchgesehen.

1 Grundlagen

1.1

Maßeinheiten: Menge und Masse

Dieser Abschnitt enthält keine Systematik über Maßeinheiten. Dies ist auch nicht erforderlich. Viele Maßeinheiten sind dem Leser geläufig. Andere Einheiten, wie z. B. diejenigen, in denen die Trübung von Wässern angegeben werden, sind so speziell, dass sie im Textzusammenhang erläutert werden. Zwei Einheiten, die der Menge und der Masse, sind jedoch besonders wichtig. Ihre Kenntnis ist eine unverzichtbare Voraussetzung dafür, die Sprache des Chemikers zu verstehen. Diese beiden Einheiten müssen daher vorab diskutiert werden.

Die Maßeinheit für die Menge ist das Mol (mol) bzw. Millimol (mmol) und für die Masse das Gramm (g) bzw. Milligramm (mg). Einheiten, die davon abgeleitet werden, sind beispielsweise die Konzentrationen (z. B. mmol/l und mg/l). Was bedeuten in diesem Zusammenhang Menge und Masse?

Im täglichen Leben ist die Unterscheidung von Menge und Masse jedem geläufig: im Supermarkt kauft man Eier nach ihrer Menge (z. B. 10 Stück). Eier sind offenbar leichter zu zählen als zu wägen. Das Vorhaben, in einem Laden 100 Gramm Eier zu kaufen, ist daher schon im Ansatz falsch.

Mehl kauft man dagegen nach seiner Masse (z. B. 500 g). Beim Mehl gibt es (unter realistischen Bedingungen) keine sinnvoll zählbaren Portionen. Also wird Mehl gewogen. Der Vorsatz, in einem Laden 10 Stück Mehl zu kaufen, ist daher ebenfalls im Ansatz falsch.

Wenn das Mol ein Maß für die Menge eines Stoffes ist, muss entsprechend den bisherigen Ausführungen das Mol ein Zahlwort sein, ebenso wie das Dutzend oder die Million. Der Zahlenwert des Mol liegt bei $6,02 \times 10^{23}$ (Loschmidt'sche Zahl). Es gilt die Übereinkunft, dass man die Bezeichnung „Mol“ nur für Atome, Ionen, Moleküle und Ladungen im atomaren bzw. molekularen Bereich anwendet.

Definitionsgrundlage für das Mol ist die relative Atommasse bzw. Molmasse (früher: „Atomgewicht“ und „Molekulargewicht“). Ein Mol einer Substanz hat eine Masse in Gramm, die der relativen Atommasse bzw. Molmasse dieser Substanz entspricht. Ursprünglich hat man dem Wasserstoff als dem leichtesten aller Elemente eine relative Atommasse von genau 1 zugeordnet. Die relative Atommasse von Sauerstoff lag bei 15,872 und die von Kohlenstoff bei 11,916. Später hat man aus

Gründen der Zweckmäßigkeit den Sauerstoff mit einer relativen Atommasse von genau 16 als Bezugsgröße gewählt. Die heutigen relativen Atommassen basieren auf dem Kohlenstoffisotop ^{12}C mit einer relativen Atommasse von genau 12. Jedes Mol einer Substanz enthält gleichviel Teilchen, nämlich $6,02 \times 10^{23}$.

Die relative Atommasse der Elemente und die relativen Molmassen der Verbindungen können überall nachgelesen werden, wo Aussagen über Elemente und Verbindungen gemacht werden, also nicht nur in einschlägigen Nachschlagewerken, sondern auch in Chemikalienkatalogen und oft auch auf den Etiketten von Chemikalienbehältnissen.

Chemiker und Nicht-Chemiker haben eines gemeinsam: sie neigen dazu, in Massen und in Massenkonzentrationen (z. B. Gramm pro Liter) zu denken. Das hat einen einfachen Grund: Das wichtigste Bindeglied zwischen der Materie und dem Menschen ist die Waage. Massen und Massenkonzentrationen sind daher sehr viel anschaulicher als Mengen und molare Konzentrationen. Dass die Neigung zum Gebrauch von Masseneinheiten nicht immer sinnvoll ist, soll das nächste Beispiel zeigen:

„Wie viele kg Reifen (= x) passen auf 80 kg Felgen?“ Wenn man von einer relativen Reifenmasse von 1,5 und von einer relativen Felgenmasse von 0,8 ausgeht, resultiert: $x = 1,5/0,8 \times 80 = 150$ kg. Wie man leicht nachprüfen kann, lässt sich das Ergebnis auch folgendermaßen schreiben: „ $150/1,5 = 100$ Mengeneinheiten Reifen passen auf $80/0,8 = 100$ Mengeneinheiten Felgen“.

Anmerkung: Die relativen Reifen- und Felgenmassen sind dimensionslos und entsprechen in der Chemie den relativen Atom- bzw. Molekülmassen. Die Mengeneinheit entspricht in der Chemie dem Mol. Die Stückzahl innerhalb einer Mengeneinheit spielt, ebenso wie die Loschmidt'sche Zahl in der Chemie, keine besonders wichtige Rolle.

Das Beispiel zeigt, dass Substanzen, die miteinander wechselwirken, nur über die beteiligten Mengen sinnvoll beschrieben werden können. Dies gilt für Reifen und Felgen ebenso wie für chemische Substanzen. Weil aber die Masseneinheiten anschaulicher sind, ist das häufige Hin- und Her-Rechnen zwischen Massen- und Mengeneinheiten in der Chemie, speziell in der Wasserchemie, an der Tagesordnung.

Die bisherigen Ausführungen haben deutlich gemacht, dass für den Chemiker und denjenigen, der ihn verstehen möchte, die molaren Einheiten unverzichtbar sind. Sie werden beispielsweise benötigt bei der Auswertung von Analyseergebnissen, bei der Beurteilung der Analysengenauigkeit, bei der Aufstellung von Reaktionsgleichungen und bei der Berechnung von Stoffumsätzen chemischer Reaktionen. Wenn unterschiedliche Wasserinhaltsstoffe (z. B. Calcium und Magnesium) zu einer übergeordneten Gruppe (z. B. „Wasserhärte“) zusammengefasst werden sollen, ist das nur in molaren Einheiten (z. B. „Summe Erdalkalien“ in mmol/l) sinnvoll möglich. Wichtig ist auch, dass der pH-Wert auf molarer Grundlage definiert ist. Molare Größen vom Typ „Kilomol pro Hektar“ (kmol/ha) sind daher auch Standard bei der Angabe von Umweltbelastungen durch Säuren, beispielsweise im Zusammenhang mit dem sauren Regen.

Natürlich haben auch Massen und Massenkonzentrationen als Einheiten eine Berechtigung. Bei manchen Wasserinhaltsstoffen sind molare Angaben nicht erforderlich, nicht sinnvoll und oft nicht einmal möglich. Der letztgenannte Fall gilt vor allem für Substanzen, die als Gruppe behandelt werden wie beispielsweise die „Kohlenwasserstoffe“ und die „oberflächenaktiven Stoffe“ und andere. Nicht erforderlich sind molare Angaben bei Stoffen, die im Trinkwasser schon im Spurenbereich unerwünscht sind und deren Konzentrationen üblicherweise nicht nur unterhalb der zulässigen Grenzkonzentrationen, sondern meist auch unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen liegen. Die Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 verwendet nur Massenkonzentrationen (mg/l). In allen älteren Fassungen der Trinkwasserverordnung wurden Konzentrationen, soweit sinnvoll möglich, zweigleisig in Massen- und in molaren Konzentrationen angegeben.

Tabelle 12.1 im Tabellenanhang enthält diejenigen relativen Atom- bzw. Molekülmassen, die zur Auswertung und zum Verständnis von Wasseranalysen häufiger benötigt werden. In Abschnitt 1.3.6 „Reaktionsgleichungen“ wird gezeigt, wie mit molaren Einheiten umzugehen ist.

1.2

Dezimalvorsilben

Die Konzentrationen, die in der Wasserchemie benutzt werden, bewegen sich über einen Bereich von ca. 9 Dezimalstellen, in Einzelfällen auch mehr. Es gibt gute Gründe dafür, auch bei großen Konzentrationsunterschieden die Konzentrations-einheit beizubehalten (in der Regel die Einheit mg/l) und unterschiedliche Konzentrationsbereiche durch das Dezimalkomma auszudrücken. Beispielsweise schreibt die Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) einen Grenzwert von 0,0001 mg/l (entsprechend 0,1 µg/l) vor. Mit einer solchen Schreibweise vermeidet man Fehler, die beim Wechsel der Maßeinheit entstehen können. Solche Fehler waren in der Vergangenheit vor allem dadurch vorprogrammiert, dass das Zeichen µ zum Schreiben der Einheit Mikrogramm auf vielen Schreibmaschinen nicht verfügbar war und z. T. auf abenteuerliche Weise zu Papier gebracht wurde.

Dieser Gesichtspunkt spielt heute keine Rolle mehr, sodass der Autor die Schreibweise mit entsprechenden Dezimalvorsilben vorzieht. Auf diese Weise vermeidet man Fehler beim Abzählen der Kommastellen. Solche Fehler sind vorprogrammiert durch eine Redeweise, bei der aus Bequemlichkeit Wörter oder Silben ausgelassen werden. Das gesprochene „null null eins“ kann (je nach Art der Auslassung) bedeuten: 0,01 oder 0,001. Bequemlichkeiten dieser Art dürfen unter keinen Umständen akzeptiert werden.

Es bedeuten:

10^{-12}	Pico	p	(1 pg = 1/1000 ng)
10^{-9}	Nano	n	(1 ng = 1/1000 µg)
10^{-6}	Mikro	µ	(1 µg = 1/1000 mg)
10^{-3}	Milli	m	(1 mg = 1/1000 g)

10^2	Hekto	h	(1 ha = 100 a = 10 000 m ²)
10^3	Kilo	k	(1 kmol = 1 000 mol)
10^6	Mega	M	
10^9	Giga	G	
10^{12}	Tera	T	

Einige dieser Vorsilben sind nur in speziellen Zusammenhängen gebräuchlich, z. B. bei der Angabe der Lichtwellenlänge in nm oder des jährlichen Strombedarfs einer Industriegesellschaft in Terawattstunden. Hohe Zahlenwerte bis in den 10^{12} -Bereich werden bei der Angabe von Radioaktivitätswerten in Becquerel und sehr niedrige bis in den 10^{-12} -Bereich bei der Angabe in Curie erreicht.

Die Dezimalvorsilbe Kilo ist in „Kilogramm“ gebräuchlich, im Zusammenhang mit molaren Einheiten dagegen ungewohnt. Mit der Einheit „Kilomol pro Flächen- und Zeiteinheit“ ($\text{kmol} \times \text{ha}^{-1} \times \text{a}^{-1}$) wird die Säurebelastung aus den sauren Niederschlägen pro Jahr (a) angegeben.

1.3

Reaktionstypen

Im Wasserfach ist es zweckmäßig, die folgenden Reaktionstypen zu unterscheiden:

1.3.1

Lösungs- und Fällungsreaktionen

Hierbei handelt es sich um Reaktionen, die auf Unterschieden der Löslichkeit von Substanzen beruhen. Als Auslöser einer solchen Reaktion kommen beispielsweise in Betracht: Änderungen der Temperatur, des pH-Wertes oder der Konzentration sowie die Zumischung anderer Substanzen, die mit den bereits vorhandenen Substanzen reagieren. Bekannte Beispiele sind die Auflösung von Kalk durch Kohlenstoffdioxid und die Abscheidung von Kalk durch Erwärmen des Wassers, durch CO_2 -Ausgasung oder durch Erhöhen des pH-Wertes.

Die Sättigungskonzentration einer Substanz ist nicht so eindeutig definiert, wie man glauben könnte: Über einem feinkörnigen Bodenkörper entsteht eine höhere Sättigungskonzentration als über einem grobkörnigen Bodenkörper. Große Kristalle müssen daher auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen. Außerdem können aus einer Lösung, die hinsichtlich größerer Kristalle übersättigt ist, keine Kristallisationskeime entstehen, solange für solche kleinen Kristallkeime die Lösung noch untermättigt ist. Daher kann, wenn kein „passender“ Bodenkörper vorhanden ist, eine Lösung lange Zeit in einem übersättigten Zustand verharren. Es darf also keineswegs überraschen, wenn man in der Natur übersättigte Wässer vorfindet.

Das Wasser zu Analysenbeispiel 12 ist im Hinblick auf Strontiumsulfat übersättigt. Dabei handelt es sich um einen Modellfall für ein übersättigtes Wasser, der in Abschnitt 4.1.3 diskutiert wird.

Ein weiteres Phänomen sei am Beispiel des Calciumphosphats erläutert: Aus einer wässrigen Lösung, die Calcium- und Phosphationen enthält, können drei verschiedene

Verbindungen auskristallisieren: Calciumhydrogenphosphat (CaHPO_4), Calciumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$). Jeder dieser Bodenkörper besitzt eine individuelle Sättigungskonzentration. In solchen Fällen ist es erforderlich, den Bodenkörper zu nennen, für den eine Aussage, z. B. zur Löslichkeit, gelten soll. Eine besonders niedrige Sättigungskonzentration hat der Hydroxylapatit. Damit Kristalle dieses Minerals entstehen können, muss ein Kristallgitter aufgebaut werden, das komplizierter ist als das von Calciumhydrogenphosphat. Dies könnte der Grund dafür sein, dass phosphathaltige Lösungen gegenüber Hydroxylapatit besonders stark zur Übersättigung neigen.

Zu beachten ist das Phänomen „unterschiedliche Bodenkörper“ auch für das Silicat und (zumindest theoretisch) für das Calciumcarbonat, das als Calcit und Aragonit auskristallisieren kann. Um allen Zweifeln vorzubeugen, wird im Zusammenhang mit der Calcitsättigung stets die genaue Mineralform, nämlich Calcit, genannt.

1.3.2

Reduktions- und Oxidationsreaktionen („Redoxreaktionen“)

Der Begriff „Redox-Reaktion“ drückt die Tatsache aus, dass an solchen Reaktionen zwei Reaktionspartner beteiligt sind, von denen einer reduziert und der andere oxidiert wird. Dies gilt auch für Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist. Dieser wird bei Redoxreaktionen (z. B. bei der Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III)) üblicherweise zu OH^- reduziert.

Anmerkung: Bei manchen Redoxreaktionen werden Wasserstoffionen freigesetzt (beispielsweise bei Reaktion 4.2). Wenn die Wasserstoffionen mit festem Calciumcarbonat als Komponente des Grundwasserleiters reagieren, steigt die Konzentration von CO_2 und von Hydrogencarbonat im Wasser an. Dadurch wird eine Reaktion vorgetäuscht, bei der organischer Kohlenstoff an den Redoxreaktionen teilnimmt und dabei oxidiert wird. Diese beiden möglichen Ursachen des Konzentrationsanstiegs von CO_2 und von Hydrogencarbonat sind völlig unterschiedlich zu bewerten (KÖLLE, 1999). In der Vergangenheit sind mehrfach Fehlinterpretationen vorgekommen. Als Faustregel kann formuliert werden: Bei der Denitrifikation ist organischer Kohlenstoff mit einem Anteil von maximal ca. 2 Prozent beteiligt, bei der Desulfurifikation mit einem Anteil von ca. 100 Prozent. Begründet wird diese Regel später, insbesondere in Abschnitt 6.

„Alle Energie-Umsätze bei Lebensprozessen beruhen auf Redoxreaktionen“. Diese Behauptung ist vor allem deswegen interessant, weil auch der Umkehrschluss zutrifft: „Alle Redoxreaktionen beruhen auf Energie-Umsätzen bei Lebensprozessen“. Allerdings gilt der Umkehrschluss nur für bestimmte Randbedingungen, nämlich für wässrige Lösungen, für kinetisch gehemmte Reaktionen und für Situationen, wie sie auch in der Natur auftreten können. Die Regel gilt also beispielsweise nicht für photochemische Prozesse in der Atmosphäre (weil sie nicht im Wasser ablaufen), nicht für die Oxidation von Eisen(II) durch Sauerstoff bei pH 9 (weil bei diesem pH-Wert die Reaktion auch ohne Mithilfe von Mikroorganis-

men extrem schnell abläuft) und nicht für Reaktionen mit freiem Chlor (weil dieses in der Natur nicht vorkommt).

Trotz dieser Einschränkungen hat es sich als sehr nützlich erwiesen, grundsätzlich hinter jeder Redoxreaktion einen Mikroorganismus zu vermuten, der diese Reaktion durchführt. Für den Chemiker handelt es sich dabei um einen (lebenden) Katalysator, den man vergiften kann oder dem man gestattet, unter optimalen Bedingungen zu arbeiten. Für die Trinkwasseraufbereitung hat dies eine sehr große Bedeutung, auch in wirtschaftlicher Hinsicht. Eine Vergiftung bedeutet z. B. das Spülen eines Filters mit gechlortem Wasser mit der Folge, dass die Nitrifikation und die Entmanganung zusammenbrechen.

Die optimale Arbeitsweise der Mikroorganismen beruht auf einem Rückkopplungseffekt: Dort, wo sich die meisten Mikroorganismen angesiedelt haben, ist der Umsatz der Redoxreaktionen am höchsten, und dort, wo der Umsatz am höchsten ist, können sich die meisten Mikroorganismen ansiedeln. Änderungen der Filtergeschwindigkeit verschieben die Lage der Arbeitszone in einem Filter und gefährden dadurch diesen Rückkopplungseffekt. Aus diesem Grund muss angestrebt werden, die Filtergeschwindigkeit nach Möglichkeit konstant zu halten.

In der Mikrobiologie ist eine ökologische Nische im Wesentlichen durch die Anwesenheit von Redoxpartnern und die mit ihnen möglichen Redoxreaktionen definiert. Daneben spielen natürlich auch andere Faktoren wie die Temperatur, der pH-Wert, die Spurennährstoffe und der Stofftransport (bzw. die Fließbedingungen) eine Rolle. Die Redoxreaktionen, die ein Organismus zur Aufrechterhaltung seiner Lebensfunktionen nutzt, sind so wichtig und charakteristisch, dass sie oft namengebend benutzt werden. So bedeutet beispielsweise der Name des „*Thiobacillus denitrificans*“ in freier Übersetzung „Nitratreduzierender Schwefeloxidierer“.

1.3.2.1 Biofilme

Die meisten Mikroorganismen bevorzugen eine sesshafte Lebensweise und bilden Biofilme. Diese können als dünne, schleimige Überzüge auf Feststoffoberflächen, als massive Makrokolonien, als Flocken und als Schlämme in Erscheinung treten. Eine wesentliche Komponente von Biofilmen ist die schleim- oder gelartige Matrix, in die die Mikroorganismen eingebettet sind und die aus „extrazellulären polymeren Substanzen“ („EPS“) besteht.

Biofilme sind erstaunlich robust und können sich den örtlichen Umweltbedingungen optimal anpassen. In der Wasserversorgung bilden sich Biofilme an allen Stellen, an denen Redoxreaktionen ablaufen können: Brunnen, in denen Verockerungs- oder Verschleimungsreaktionen ablaufen, Filterkorn von Enteisungs- und Entmanganungsfiltren, mikrobielle Teilprozesse bei der Korrosion von Stahl und Gusseisen sowie Makrokolonien, die sich in Behältern und Leitungen bilden können, wenn Spuren von Nährstoffen aus tieferen Bereichen des Werkstoffs in Richtung Wasser diffundieren. Sehr detaillierte Erläuterungen zum Thema „Biofilme“ findet man bei FLEMMING et al. (2001 und 2002).

Für denjenigen, der sich mit Wasser beschäftigt, ist nicht nur die Tatsache wichtig, dass für den Ablauf von Redoxreaktionen in der Regel Mikroorganismen verantwortlich sind, sondern dass man es in Wirklichkeit mit Biofilmen zu tun hat. Mit

Hilfe von Biofilmen können Mikroorganismen Effekte erzielen, die ganz unverfroren „gegen den gesunden Menschenverstand“ verstoßen.

Anmerkung: In einer Trinkwasserleitung aus Grauguss hatten sich Kristalle abgeschieden, die röntgendiffraktometrisch als Gips identifiziert wurden. Die Sulfatkonzentration des transportierten Wassers erreichte bestenfalls 20 Prozent des Wertes, der für die Abscheidung von Gips erforderlich gewesen wäre. In einem Gespräch mit Hans-Curt Flemming fiel in diesem Zusammenhang erstmals der Begriff „Biofilm“. Offenbar bildeten sich die Kristalle auf der Außenseite von Inkrustierungen, aber unterhalb eines einhüllenden Biofilms. Auf diese Weise konnte ein Konzentrationsgefälle aufrecht erhalten werden, das für die Abscheidung der Kristalle ausreichte. Da Biofilme zur Hauptsache aus Wasser bestehen, waren nach dem Trocknen der Inkrustierungen zwar die Gipskristalle, aber keine Hinweise mehr auf einen Biofilm erkennbar. In einem anderen Fall haben sulfatreduzierende Organismen zur Lochfraßkorrosion an der Wandung eines Stahlbehälters geführt. Bemerkenswert war in diesem Falle die Tatsache, dass es sich bei dem Behälter um einen Kalksättiger handelte. Der Biofilm hat sich offenbar erfolgreich gegen ein Milieu mit einem pH-Wert von ca. 12,5 abgeschottet.

Besonders interessant ist die Tatsache, dass sich bei der Entmanganung offenbar zwei Biofilme bilden, die beide tiefschwarz sind: ein flockiges Produkt, das beim Rückspülen der Filter als Filterschlamm abgeführt wird und ein widerstandsfähiger Überzug auf dem Filterkorn, der zum „Kornwachstum“ beiträgt. Dieser Überzug besteht im Wesentlichen aus stark wasserhaltiger extrazellulärer polymerer Substanz und wenig Mangan-dioxid. Durch das Trocknen entsteht ein poröses, manganhaltiges Produkt mit einer Dichte von ca. $0,9 \text{ g/cm}^3$, in dessen Zentrum das Quarzkorn des ursprünglichen Filtermaterials sitzt. Je dicker die Überzüge werden, desto widerstandsfähiger werden sie gegenüber Oxidations- bzw. Desinfektionsmitteln. Sollte dennoch (z. B. nach Reparaturarbeiten) eine Desinfektion eines Entmanganungsfilters erforderlich werden, wird sie zweckmäßigerweise mit Kaliumpermanganat durchgeführt.

Ein weiterer Punkt, an dem Mikroorganismen als Biofilme in Erscheinung treten, ist die Denitrifikation durch Eisendisulfide (bzw. die Oxidation von Eisendisulfiden durch Nitrat) im Grundwasserleiter. Dieser Prozess läuft in zwei mikrobiell katalysierten Teilreaktionen ab, die in den Abschnitten 1.3.6 und 4.3.1 erläutert werden. Die Reaktion, bei der Schwefel oxidiert und Eisen(II) freigesetzt wird, verläuft in einem Biofilm, der auf Feststoffoberflächen des Eisendisulfids angewiesen ist. Bei der Folgereaktion des gelösten Eisen(II) mit Nitrat handelt es sich formal um eine Reaktion in der homogenen wässrigen Phase. Auch für diese Reaktion wird sich irgendwo (im Grundwasserleiter, in der Kiesschüttung bzw. in den Filterschlitzten eines Brunnens oder in der Rohwasserleitung) ein Biofilm mit eisenoxidierenden Organismen bilden. Die räumliche Entflechtung der beiden Biofilme führt dazu, dass die beiden Reaktionen auch in thermodynamischer Hinsicht entflochten sind. Es gibt also beispielsweise keine thermodynamisch begründeten Ausschlussregeln, mit denen sie sich gegenseitig beeinflussen könnten. Im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeiten sind sie allerdings voneinander abhängig. So kann der

zweite Biofilm nicht mehr Eisen(II) oxidieren, als der erste Biofilm pro Zeiteinheit zur Verfügung stellt.

1.3.3

Ionenaustauschreaktionen

Bei diesen Reaktionen wird ein Ion gegen ein anderes Ion ausgetauscht. In der Natur können Fälle auftreten, in denen das Wasser sein gesamtes Inventar an zweiwertigen Kationen (Calcium und Magnesium) an Tonminerale abgibt und im Austausch dafür Natriumionen erhält (Analysenbeispiel 17). Sehr häufig beobachtet man Ionenaustauschreaktionen im Zusammenhang mit der Kalidüngung (Analysenbeispiele 2, 3 und andere). Kaliumionen werden an den Tonmineralen des Bodens festgehalten und üblicherweise gegen Calciumionen ausgetauscht. Geringe Ionenaustauschkapazitäten besitzen sehr viele Komponenten von Grundwasserleitern (MATTHESS, 1990).

In der öffentlichen Trinkwasserversorgung werden Ionenaustauscher nur selten eingesetzt, hauptsächlich zur Enthärtung, zur Entcarbonisierung und zur Elimination von Huminstoffen (BOHNSACK et al., 1989). Auch für den Privathaushalt werden Enthärtungsanlagen auf Ionenaustauscherbasis angeboten. Im kleineren Maßstab sitzt eine solche Anlage in jeder Geschirrspülmaschine.

1.3.4

Neutralisationsreaktionen

Bei der chemischen Synthese von Wasser wird sehr viel Energie frei. Man erkennt das bei der Explosion eines Gemischs von Wasserstoff und Sauerstoff („Knallgas“), beim Betrieb einer Knallgasflamme und bei der Neutralisation von Säure und Lauge. Die Neutralisationsreaktion entspricht einer Synthese von Wasser aus Wasserstoffionen und Hydroxidionen nach der Reaktionsgleichung:



Die frei werdende Energie führt zu einer Erwärmung der Lösung. Die sonstigen Ionen, die im Wasser enthalten sind (das Kation der Lauge und das Anion der Säure), nehmen am Neutralisationsvorgang nicht teil. Die entstehende Lösung entspricht einer Salzlösung. Beispielsweise entsteht bei der Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure eine Kochsalzlösung (Siehe auch Abschnitt 3.3 „pH-Wert...“).

1.3.5

Sorptionsreaktionen

Eine klassische Sorptionsreaktion im Grundwasserleiter ist die Sorption von Chlorkohlenwasserstoffen durch partikuläre organische Substanzen („Braunkohle“, „fossiles Holz“), die in reduzierenden Grundwasserleitern vorhanden sein können (CORNEL, 1983). Zu den klassischen Sorptionsreaktionen ist auch die Elimination organischer Substanzen in der Trinkwasseraufbereitung durch Aktivkohle zu rechnen.

Große Bedeutung haben Effekte, die man üblicherweise gar nicht bewusst wahrnimmt. Beispielsweise ist das Mangan(IV)-oxid, das sich bei der Entmanganung bildet, hilfreich, wenn es außer Mangan(II) auch andere Schwermetallionen, z. B. Nickel(II) festhält. Mangan(IV)-oxid, das sich in Wasserverteilungssystemen bildet, ist dagegen gefährlich, weil es organische Substanzen adsorbiert, die Anlass für Bakterienwachstum sein können. Eisen(III)-oxidhydrat ist ein schwaches Sorbens für Ammonium. Es ist davon auszugehen, dass die Sorption schneller verläuft als die Nitrifikation und so die Elimination des Ammoniums bei der Wasseraufbereitung unterstützt. Wichtig ist dieser Effekt deshalb, weil bei Gegenwart von Ammonium die Entmanganung gehemmt ist.

Sehr große Umsätze sind für Ionensorptionsreaktionen anzunehmen. Solche Reaktionen scheinen an verwitternde Silicate gebunden zu sein. Zu ihrer Erklärung kann eine Hypothese herangezogen werden, die auf den Ausführungen von SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL (1998) im Abschnitt „Bildung und Umbildung der Tonminerale“ beruht. Danach geben Silicate (z. B. Feldspäte, Glimmer...) bei der Verwitterung Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumionen an das Wasser ab. Unter bestimmten Bedingungen können diese Reaktionen auch rückwärts ablaufen, und zwar in dem Sinne, dass die entstandenen Zwischenprodukte die genannten Ionen wieder aufnehmen und erneut in die feste Matrix einbauen. Dieser Einbau kann nicht im Sinne des klassischen Ionenaustauschs erfolgen, da die Matrix keine austauschbaren Ionen mehr enthält. Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen daher auch Anionen aus dem Anioneninventar des Wassers an die feste Matrix gebunden werden. Auf diese Weise kann beispielsweise auch Nitrat im Untergrund gespeichert werden. Bei dieser rückwärts ablaufenden Verwitterung entstehen allerdings nicht wieder die Ausgangsstoffe, sondern Tonminerale (z. B. Smectit, Vermiculit...).

Wenn die Verwitterungsreaktionen bis zu ihrem Ende ablaufen, entstehen Endprodukte (Aluminiumsilicate sowie Oxide und Hydroxide des Aluminiums und Eisens), die im Hinblick auf Ionensorptionsreaktionen weitgehend „tot“ sind.

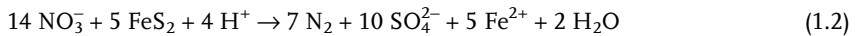
Die Tatsache, dass über diese Reaktionen nur geringe Kenntnisse verfügbar sind, ist wahrscheinlich auf die folgenden Probleme zurückzuführen: Die Zwischenprodukte der Silicatverwitterung, die zu Ionensorptionsreaktionen fähig sind, haben sich bisher der analytischen Aufklärung entzogen. Es existieren daher auch keine Kalibriermöglichkeiten oder Testsubstanzen, mit deren Hilfe man Analysemethoden entwickeln könnte. Es gibt daher auch keine verlässlichen Analysemethoden. Allerdings sind schon Untersuchungen durchgeführt worden, bei denen Ionensorptionsvorgänge unmittelbar beobachtet werden konnten. Auch ein Vergleich unterschiedlicher Sedimentproben im Hinblick auf ihr Verhalten bei Ionensorptionsprozessen ist möglich (KÖLLE, 1996 und 1999).

Für Wasser, die durch Ionensorptionsprozesse geprägt sind, können keine einfachen Erkennungsmerkmale angegeben werden. Ihr wichtigstes Erkennungsmerkmal ist die Tatsache, dass sie sich jedem Versuch einer klassischen stofflichen Bilanzierung (Einbeziehung der Stoffanlieferung aus den Niederschlägen und dem Boden, Berücksichtigung klassischer Redoxreaktionen und Ionenaustauschprozesse sowie Annahme eines plausiblen Alters des Wassers) widersetzen.

1.3.6

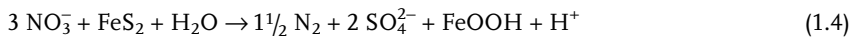
Reaktionsgleichungen

Die Anmerkungen zum Thema „Reaktionsgleichungen“ seien auf die folgenden Hinweise beschränkt: Reaktionsgleichungen folgen den gleichen logischen Gesetzmäßigkeiten wie mathematische Gleichungen. Der Reaktionspfeil bzw. der Doppelpfeil hat dabei die gleiche Funktion wie das Gleichheitszeichen in der Mathematik. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind im Folgenden zwei Reaktionen als Beispiele aufgeführt. Sie beschreiben die erste und die zweite Stufe der Denitrifikation durch Eisendisulfide („Pyrit“) im Grundwasserleiter (siehe auch: Abschnitt 4.3.1). Man vergewissere sich, dass rechts und links des Reaktionspfeils von jedem Element gleich viele Atome vorhanden sind und dass sich auch die Ionen-Ladungen auf beiden Seiten der Gleichung entsprechen. Es ist erlaubt, Gleichungen zu addieren. Hierbei müssen Komponenten links des Pfeils und solche rechts des Pfeils jeweils ihre Seite beibehalten.



Als Summe beider Gleichungen resultiert eine Gleichung für den Gesamtumsatz beider Reaktionen. Auf diese Gleichung können alle mathematisch erlaubten Additions-, Subtraktions- und Kürzungsregeln angewandt werden. Wenn auf einer Seite der Gleichung Ionen auftauchen, die miteinander reagieren, so wird diese Reaktion innerhalb der Formel vollzogen, beispielsweise werden H^+ - und OH^- -Ionen zu H_2O -Molekülen vereinigt.

Bei der Addition der Gleichungen 1.2 und 1.3 wird das folgende Ergebnis erhalten:



Wenn man wissen möchte, wie viel Sulfat entsprechend dieser Reaktionsgleichung durch eine bestimmte Menge Nitrat freigesetzt wird, benötigt man die relativen Molekülmassen, die in Tabelle 12.1 aufgeführt sind. Es resultiert die folgende Rechnung:

$$3 \times 62,0049 \text{ g Nitrat} \rightarrow 2 \times 96,0636 \text{ g Sulfat}$$

$$\text{oder: } 1 \text{ g Nitrat} \rightarrow 1,033 \text{ g Sulfat}$$

Dieses Ergebnis bedeutet: 1 g Nitrat setzt 1,033 g Sulfat frei. Ebenso gilt natürlich: 1 mg/l Nitrat setzt 1,033 mg/l Sulfat frei.

1.4**Reaktionsgeschwindigkeiten und Hemmung von Reaktionen**

1.4.1

Allgemeines

Die Kinetik befasst sich mit Geschwindigkeiten. Sehr viele Vorgänge in der Natur verlaufen mit Geschwindigkeiten, bei denen jede Änderung pro Zeit- oder Längeneinheit zu der aktuell vorhandenen Menge dessen, was sich ändert, proportional ist. Dieser Sachverhalt lässt sich durch eine Formel beschreiben, die so universell ist, dass sie genauso gut auf den radioaktiven Zerfall wie auf die Verzinsung eines Kapitals (sofern die Verzinsung stetig ist) anwendbar ist. In ihrer einfachsten Form lautet die Formel:

$$(-)dN/dx = k \times N \text{ oder: } N = N_0 \times e^{(-)kx} \quad (1.5)$$

Hierbei bedeutet „e“ die Basis der natürlichen Logarithmen. N_0 ist die Ausgangsmenge und N die aktuelle Menge dessen, was sich ändert, x ist die Einheit der Zeit oder Strecke, an der entlang die Änderungen eintreten, k ist eine Konstante. Der Exponent von e ist positiv, wenn N wächst (wie bei der stetigen Verzinsung) und negativ, wenn N abnimmt (wie beim radioaktiven Zerfall). Im Allgemeinen wird die Gleichung an die Erfordernisse des Einzelfalles angepasst, vor allem dadurch, dass man das System der natürlichen Logarithmen durch das der dekadischen Logarithmen ersetzt, wodurch sich der Zahlenwert von k ändert. Je nach Anwendungsfall und Abwandlung der Ausgangsformel findet man die Konstante in „Geschwindigkeitskonstanten“, „Halbwertszeiten“, „Verdoppelungszeiten“ oder „Zinsen“ wieder. Im Folgenden werden für diese Formel einige Anwendungsbeispiele aufgeführt.

1.4.2

Reaktionskinetik

Viele chemische Reaktionen verlaufen nach der in Abschnitt 1.4.1 diskutierten Gesetzmäßigkeit. Man nennt sie „Reaktionen erster Ordnung“. Am anschaulichsten lässt sich die Kinetik einer solchen Reaktion durch die Angabe einer Halbwertszeit charakterisieren:

$$\log C = \log C_0 - \log 2 \times t/t_{1/2} \quad (1.6)$$

oder – bei Auflösung der Gleichung nach t :

$$t = t_{1/2} \times \log (C_0/C) / \log 2 \quad (1.6a)$$

Dabei ist C_0 die Ausgangskonzentration, C die aktuell erreichte Konzentration, $t_{1/2}$ die Halbwertszeit und t die tatsächlich verstrichene Zeit. Die folgende Rechnung zur Denitrifikation von Nitrat in einem Grundwasserleiter, der Eisendisulfide enthält, möge als Beispiel dienen (GW = Grundwasser):

NO ₃ ⁻ -Konzentration bei GW-Neubildung (C ₀), mg/l:	128
Halbwertszeit (t _{1/2}), Jahre:	2
Verstrichene Zeit nach GW-Neubildung (t), Jahre:	10
Resultierende Konzentration (C), mg/l:	4

Reizvoll ist Gleichung (1.6a), weil man damit eine „chemische Stoppuhr“ in der Hand hat, vorausgesetzt, die Halbwertszeit und die Konzentrationen C₀ und C sind bekannt. Eine weitere „chemische Stoppuhr“ ist die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen(II), Eisen(III) und Sauerstoff in einer Wasserprobe. Die Zeiten, die damit zugänglich sind, liegen im Sekunden- bis Stundenbereich. Sie geben an, wie lange die Mischung eines eisen- und eines sauerstoffhaltigen Wassers zurückliegt. Erläuterungen hierzu sind in Abschnitt 4.3.1 („Eisen“) zu finden.

1.4.3

Radioaktiver Zerfall

Für den Zerfall radioaktiver Substanzen gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie für andere Reaktionen erster Ordnung. Statt der Konzentrationen C₀ und C werden in der Regel die Anzahl Atome N₀ und N in die Gleichung eingesetzt. Die auf diesen Gesetzmäßigkeiten basierenden „Stoppuhren“ sind von der radioaktiven Altersdatierung her bekannt.

1.4.4

Bakterienwachstum

Wenn Bakterien optimale Lebensbedingungen vorfinden, gelangen sie vorübergehend in eine „logarithmische Vermehrungsphase“, in der sie sich entsprechend den oben aufgeführten Gleichungen, jedoch mit positivem Vorzeichen des Exponenten, vermehren. Statt der Halbwertszeit t_{1/2} kann eine Verdoppelungszeit t₂ eingeführt werden. Die Gleichung lautet dann:

$$\log N = \log N_0 + \log 2 \times t/t_2 \quad (1.7)$$

Es sind nur wenige Beispiele für das Verhalten von Bakterien während ihrer logarithmischen Vermehrungsphase aus der Fachliteratur bekannt. WERNER (1984) hat in huminstoffhaltigem Wasser nach Ozonung Vermehrungsraten beobachtet, die Verdoppelungszeiten von 4 Stunden entsprechen. Der Autor hat in huminstoffhaltigem Wasser nach Chlorung und Aufzehrung des Chlors Verdoppelungszeiten von 5 bis 7 Stunden gemessen (KÖLLE 1981). In Wässern, die nicht mit Oxidations- bzw. Desinfektionsmitteln behandelt wurden, liegen die Verdoppelungszeiten erheblich höher.

Anmerkung: Auch in der Photometrie wird die diskutierte Gleichung angewandt. Hier ändert sich die Lichtintensität nicht entlang einer Zeitachse, sondern entlang einer Strecke, nämlich der Schichtdicke der durchstrahlten Probe. Die Gleichung lautet: $\log I = \log I_0 - \alpha x$. Dabei bedeuten I die Lichtintensität nach Durchqueren der Schichtdicke x, I₀ die Intensität des