

Instrumentierung in der Erfassung von Umweltsproblemen*

Von W. G. STOLL

CIBA-GEIGY AG, Basel

Summary

Analytical and physical chemists have made significant contributions in the field of monitoring water and air pollutants where very specialized and reliable instrumentation is required. Usually, as is shown on some examples, standard analytical methods are first developed into apparatus for series measurements. Most methods can, nowadays, be partly or fully automated and can be operated by unskilled personnel. The continuous large scale monitoring of air and water quality requires an integrated computerized surveillance system depending on the measurement of one or a few selected tracer pollutants. The difficulties of sampling and of detecting one particular pollutant at low concentration in the presence of a great number of other substances is pointed out. Internationalization of standards and of efforts to control emissions is particularly important.



Dr. W. G. STOLL bei der Eröffnung der 5. ILMAC

Der Ort, an dem wir uns heute zur Eröffnung der 5. ILMAC und gleichzeitig des «3. Schweizerischen Treffens für Chemie» versammelt haben, dient mit seinen Sälen und Hallen mehrmals im Jahre durch Tagungen, Ausstellungen und Messen zur Demonstration des Fort-

schrilles, eines Fortschrittes der Technologie und der Technik, der dazu beiträgt, das Leben breiter Schichten unserer Bevölkerung angenehmer und zum Teil sinnvoller zu gestalten. Nur wenige realisieren, daß der technische Fortschritt auch seine negativen Seiten mit sich bringt. Dazu gehört, was wir heute als Störung und Gefährdung unseres Lebensraumes, unserer Umwelt im weitesten Sinne bezeichnen. Der Begriff Umweltschutz ist bereits zu einem Schlagwort geworden. Noch vor wenigen Jahren war dieses Wort den meisten Menschen unbekannt, ja, es fehlte vollständig in unserem täglichen Sprachgebrauch, und in vielen Lexiken und Wörterbüchern ist dieses Wort noch gar nicht zu finden. Die Probleme um den Schutz unseres Lebensraumes beherrschen heute weitgehend die wissenschaftliche, politische und publizistische Szene, und es vergeht kaum ein Tag, an dem der Zeitungsleser nicht durch Berichte über Umweltgefährdung in Alarmzustand versetzt wird. Wir benötigen aber dringend eine sachliche Orientierung der Bevölkerung durch die verantwortlichen Fachgremien und Behörden. Mit Schlagworten wird keine Umwelt verbessert, sondern nur durch fundierte wissenschaftliche Arbeiten, sachliche Orientierung und aktive Mitarbeit eines jeden einzelnen von uns.

Was einige Pioniere des Naturschutzes vor Jahrzehnten als potentielle Gefahr vorausgesehen haben, diese Vision von verpesteter Luft und verschmutzten Gewässern ist heute an vielen Orten leider sichtbare Wirklichkeit geworden. Jedermann kennt die unschönen Bilder von brennenden und übelriechenden Schuttablagerungen, von schmutzigen und schäumenden Bächen und Flüssen, von amerikanischen, japanischen und europäischen Großstädten, wenn an Tagen mit ungünstiger Wetterlage sich der Smog bildet. Selbst bei uns können, wie eine Aufnahme (Abb. 1) aus der allernächsten Nachbarschaft von Basel zeigt, Dunstlocken auftreten, vor allem bei meteorologischen Inversionslagen.

Jedermann weiß auch, daß die Gefahr für unseren natürlichen Lebensraum mit der Bevölkerungsexplosion, mit der fortschreitenden Zivilisierung und der damit verbundenen Technisierung ständig zunimmt. Uns alle beschäftigt die Frage, wie lange die Lebenserhaltungskapazität unseres Raumes noch ausreichen wird und wie wir der weiteren Verschlechterung unserer Umweltbedingungen entgegenwirken können.

Als Angehörige eines Industriestaates müssen wir uns vor allem mit der Belastung unserer Umwelt durch die Folgen der Technologie auseinandersetzen. Mit der heute eingetretenen Ernüchterung bei der Betrachtung des entstandenen Schadens ist gleich auch die Frage nach

* Vortrag, gehalten am 13. September 1971 in Basel, zur Eröffnung der 5. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) und des 3. Schweizerischen Treffens für Chemie.



Abb. 1. Dunstschicht am Rhein in der Nähe von Basel

Schuldigen, nach Sündenböcken aufgetaucht. Leider stellt sich bei der Diskussion von Umweltfragen oft eine gefährliche und unfruchtbare Polarisierung ein, eine Unterscheidung in Opfer und Schuldige. Die Schuldigen sind in den Augen vieler einfach die Industrie und deren Technologie. In Wirklichkeit ist diese Formulierung jedoch nicht ganz richtig. Ein jeder von uns verlangt wohl die Segnungen der Technologie, kämpft aber gegen Verschmutzung im allgemeinen nur dann, wenn es seinen Selbstinteressen nicht entgegenläuft. Wer verzichtet z. B. auf das Auto, obwohl man weiß, daß der Automobilverkehr innerhalb unserer Städte in allererster Linie für die Luftverpestung verantwortlich ist? Schließlich ist also doch jeder einzelne von uns gleichzeitig Verursacher und Opfer der Verschmutzung. Aber auch die Industrie und die Technik können sich der Vorwürfe nicht entziehen, lange Zeit die Anliegen der Umwelt viel zu wenig beachtet zu haben; die Gefahren wurden teilweise bewußt oder unbewußt übergangen. Oft fehlten neben den technischen Voraussetzungen auch die Grundlagen zur Erkennung der Gefahren. Heute hat aber doch eine fortschrittliche Industrie ihre Ansichten weitgehend revidiert und trägt aus eigenem Antrieb viel zur Behebung des Unheils bei. Außerdem ist der neue Wissenschaftszweig der Ökologie, welcher sich mit dem Gleichgewicht der Ansprüche unserer Zivilisation und den lebenserhaltenden Elementen der natürlichen Umwelt befaßt, glücklicherweise im Begriffe, sich in die notwendige Breite zu entwickeln.

In diesem Zusammenhang ist es vielleicht ganz interessant, wieder einmal darauf hinzuweisen, welches die Hauptverursacher der Luft- und Gewässerverschmutzung sind. Die Zahlen der Tabelle 1 stammen aus der BRD. Wir wissen, daß Statistiken immer mit Vorbehalt zu interpretieren sind, besonders wenn die regionalen Unterschiede beträchtlich sein können. Im großen und ganzen werden diese Zahlen aber auch für Länder mit ähnlicher Industrialisierung und ähnlichem Lebensstandard stimmen. Am Gesamttotal der Luftverunreinigung ist demnach der Verkehr mit 54% beteiligt, thermische Kraftwerke und Hausbrand mit etwa 30% und die Industrie, allerdings ohne ihre eigenen thermischen

Tabelle 1. Emission luftfremder Stoffe im Jahre 1970 im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland

Luftfremde Stoffe	Verkehr		Kraftwerke und Hausbrand		Industrie ohne Kraftwerke		Gesamt Mio t
	Mio t	%	Mio t	%	Mio t	%	
Kohlenmonoxid	8	94	0,1	1	0,4	5	8,5
Schwefeldioxid	0,1	3		88	0,3	9	3,5
Kohlenwasserstoff	1,7	57	0,3	10	1,0	33	3
Stickoxide	0,9	36	1,3	52	0,3	12	2,5
Feststoffe	0,1	4	1,2	48	1,2	48	2,5
Gesamt	10,8	54	6,0	30	3,2	16	20

Energiezentralen, mit etwa 16%. Auffallend in dieser Tabelle ist auch, daß das hochgiftige Kohlenmonoxid praktisch nur aus dem Verkehr, d. h. aus den Abgasen der Automotoren, stammt.

Bei der Gewässerverschmutzung wurden ähnliche Untersuchungen angestellt. Nach Statistiken aus den USA werden dort jährlich etwa 200 Milliarden Liter verschmutztes Wasser erzeugt; in diesem Falle sind die Verursacher zu etwa 60% die Industrie, zu 25% die kommunalen Abwässer und zu 15% die Landwirtschaft. Die Proportionen dürften auch bei uns in ähnlichen Größenordnungen liegen.

Es ist klar, daß sowohl kurz- wie langfristig sehr große Investitionen für die Vorkehrungen zur Sauberhaltung unserer Umwelt erforderlich sind. Kosten, die schließlich größtenteils vom einzelnen Bürger getragen werden müssen in Form von Steuern oder höheren Preisen für Produkte der Technologie und der Intensivlandwirtschaft. In vielen Ländern, so auch in der Schweiz, ist die Bevölkerung (nach der Annahme der Ergänzung der Bundesverfassung durch den Umweltschutzartikel) entschlossen, dafür aufzukommen und dem Staat die notwendigen Kompetenzen zu geben, die Forschung auf diesem Gebiet zu fördern und Maßnahmen zur Verminderung bzw. Ausschaltung von Emissionsquellen zu erzwingen.

Es ist erstaunlich, wie außerordentlich wenig wir heutzutage noch über unser Umweltsystem wissen, ein System, welches aus einer großen Anzahl von Untersystemen zusammengesetzt ist, welche oft wieder, wenn auch nur entfernt oder nicht erkennbar, voneinander abhängen. Wir wissen z. B. sehr wenig Konkretes darüber, wie Lebewesen auf die langandauernde Einwirkung niedrig konzentrierter pollutierender Stoffe reagieren. Wir wissen praktisch noch nichts über die Verschiebung des Gen-Pools und ihrer Konsequenzen unter dem Einfluß der Umweltveränderung. Oder: wir wissen noch sehr wenig darüber, weshalb das Algenwachstum in einem See viel stärker von einem bestimmten Nährstoff abhängt als in einem anderen. Es wird noch einen immensen Aufwand von multidisziplinärer Forschung erfordern, bis auch nur die einfachsten Zusammenhänge klar dargestellt werden können.

Zuerst sollte man doch definieren können, was überhaupt eine «kontaminierende», eine «pollutierende» oder eine «gefährliche» Verschmutzung ist. Ein kontaminierender Stoff kann m.E. dann im Sinne des Umweltschutzes als pollutierend deklariert werden, wenn er etwas Bestimmtes, das von den Lebewesen geschätzt wird oder für sie lebensnotwendig ist, negativ beeinflusst und dazu in genügender Konzentration vorhanden ist. So wird z.B. Wasserdampf im allgemeinen kaum als Kontamination zu bezeichnen sein. Wird er dagegen in übergrößer Menge ausgestoßen und verursacht er lokale meteorologische Veränderungen, so wird auch harmloser Wasserdampf zu einer Pollution.

Um die Verunreinigung von Luft, Wasser und Boden unter Kontrolle halten zu können und auf ein für alle Lebewesen unschädliches und nicht belästigendes Maß herunterzudrücken, sind zwei Dinge Voraussetzung: erstens müssen die zulässigen Grenzen für alle in Betracht kommenden medienfremden Stoffe festgelegt sein; zweitens müssen betriebssichere, relativ billige und einfach zu handhabende Meßmethoden zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigung vorhanden sein.

Zu Punkt 1: Es bestehen in den meisten Industriestaaten bereits gewisse Normen, welche auf Grund der bisherigen Forschungsergebnisse aufgestellt wurden und welche in den meisten Ländern ziemlich ähnlich sind. In der Schweiz bestehen vorderhand auf eidgenössischer Ebene die «Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer» vom 1. September 1966 sowie die Richtwerte für den Schwefeldioxidgehalt der Luft der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene. Daneben existieren zum Teil verschärfte kantonale und Gemeindeverordnungen. Oft führt die derzeit geltende Gesetzgebung zu hartnäckigen Verfahren zwischen Industrie, regionalen Aktionskomitees und Behörden. Es darf erwartet werden, daß das «Revidierte Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer» und die nachfolgenden Ausführungsbestimmungen mehr Klarheit in bezug auf Normen und Kompetenzabgrenzungen bringen werden.

Zum Punkt 2, um zum eigentlichen Thema meines Referates zu kommen, möchte ich auf einen wichtigen Beitrag zur Lösung der Probleme hinweisen, der selten erwähnt oder als Selbstverständlichkeit vorausgesetzt wird. Es ist dies der Beitrag des analytischen und physikalischen Chemikers, seiner Instrumentation und seiner Arbeitsmethoden, welcher ohne Zweifel die Basis für das große Gerüst der Bewältigung der Probleme des Umweltschutzes bildet. Für die in Zukunft mindestens ebenso wichtigen Probleme der Lärmbekämpfung und der Bekämpfung der Gefahren durch radioaktive Strahlung braucht es in erster Linie den Einsatz der Physik, der Präventiv- und Arbeitsmedizin. Mit diesem Aspekt möchte ich mich hier nicht befassen.

Die Analytik mit ihren klassischen und modernen chemischen und physikalischen Methoden machte in den letzten Jahren gewaltige Fortschritte und ist heute in

der Lage, praktisch sämtliche Stoffe in äußerst geringer Konzentration nachzuweisen.

Sehr viel dazu beigetragen haben vor allem die Verbesserungen und Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Stofftrennung, speziell bei den chromatographischen Verfahren. Es ist heute beispielsweise möglich, mit Hilfe von Transfertechniken Strukturbestimmungen an Mikrogramm-Mengen von dünnschichtchromatographischen Flecken auszuführen. Durch die direkte Kopplung von Massenspektrometern an Gaschromatographen ist eine Strukturbestimmung sogar an etwa 10^{-12} g einer Komponente aus einem Substanzgemisch möglich. In der «industriellen Analytik» ist der Trend von der konventionellen, rein chemischen Analytik zur instrumentellen und schließlich stark automatisierten Analytik unverkennbar, sind doch die meisten rein chemischen Nachweismethoden viel zu aufwendig und arbeitsintensiv. Diesem Trend haben sich die Instrumentenhersteller durch die Entwicklung von teil- oder ganzautomatischen bzw. automatisierbaren Geräten angeschlossen, und in vielen industriellen Unternehmen mit größeren analytischen Abteilungen wurden eigene Spezialistengruppen zur Automatisierung von analytischen Geräten gebildet.

Die analytischen Probleme des Umweltschutzes sind sehr analog denen der Industrie, kompliziert einerseits durch die manchmal außerordentlich großen Verdünnungen der einzelnen Stoffe in teilweise aus vielen Komponenten bestehenden Gemischen, andererseits durch Einflüsse von weiteren Faktoren, z.B. von Wind und Wetter bei der Analyse der Luft. Eines der wichtigsten und gleichzeitig schwierigsten Probleme ist das der *Probenahme*, welche in jedem Falle repräsentativ und reproduzierbar sein soll. Eine noch so gute Messung führt bei falscher Probenahme oder falschem Standort des Meßwertgebers zu einer falschen Interpretation. So wäre z.B. eine Probenahme direkt aus der Abwasserfahne einer Einleitung nicht repräsentativ für die Wasserqualität eines gesamten Flusses oder eine Schwefeldioxidmessung durch nur *einen* Monitor nicht aufschlußreich für die Immission in einer geographischen Region.

Ein anderes wichtiges, mit der Analytik eng zusammenhängendes Problem betrifft die *Mengenmessung* von Abwässern wie von Abluft zur Bestimmung der totalen Lasten an emittierten Stoffen, welche in gewissen Fällen eine wichtigere Rolle spielen als die gesetzlich zulässigen Konzentrationen.

In meinen weiteren Ausführungen möchte ich mich zuerst mit der *Analytik des Wassers* befassen und mich dabei auf die Fragen des *Abwassers* beschränken, obwohl die Analyse des Frischwassers mindestens ebenso wichtige Probleme stellt. Die erwähnten eidgenössischen Richtlinien sind bei uns vorläufig noch die Grundlagen für die routinemäßigen Untersuchungen der Abwässer am Ort ihrer Einleitung in natürliche Wasserläufe, in der Fachsprache Vorfluter genannt. Die total 44 Anforderungen unterscheiden sich in eine Anzahl qualitativer und quantitativer Kriterien. Die rein *qualitativen Aspekte*

betreffen den Geruch, welcher zu keinen Unannehmlichkeiten Anlaß geben darf, die Farbe, welche den Vorfluter nicht sichtbar verfärben darf, und den Salzgehalt, welcher keine schädigende Wirkung auf Bauwerke ausüben soll.

Von den *quantitativen Richtwerten* lassen sich heute einige unspezifische Parameter mit einfachen Mitteln und mit genügender betrieblicher Sicherheit und Genauigkeit für die Kontrolle oder Überwachung eines Abwasserauslaufes bereits kontinuierlich erfassen; es sind dies:

- Temperatur
- pH-Wert
- Leitfähigkeit (Salzgehalt)
- Trübung
- Gehalt an gelöstem Sauerstoff

Hier ist im allgemeinen lediglich die Anpassung einer Datenerfassungsanlage an existierende, durchaus konventionelle Meßapparaturen notwendig. Wenn einmal eingerichtet, läßt sich die Wartung dieser Instrumente und die Auswertung der Resultate durch angelerntes Personal vornehmen, ein Postulat, welches im Interesse einer Rationalisierung für sämtliche umweltanalytischen Belange anzustreben ist.

In den meisten abwasseranalytischen Laboratorien von Industrieunternehmen und staatlichen Stellen müssen jedoch vorderhand die meisten andern erforderlichen Kennwerte wie

- ungelöste Stoffe
- absetzbare Stoffe
- biologischer Sauerstoffbedarf (B_{SB_5}) (BOD_5)
- chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) (COD)
- totaler Sauerstoffbedarf (TOD)
- organischer Kohlenstoff (TOC)
- Metallionen
- Anionen Cl^- , CN^- , NO_3^- , S^- , SO_4^- usw.
- Phosphate
- organische Lösungsmittel
- Öle und Fette
- Acidität
- Fischtoxizität

noch in speziell dazu eingerichteten Laboratorien zwischen mehrmals täglich bis einmal wöchentlich *diskontinuierlich* bestimmt werden. Die Skala der dazu notwendigen Meßmethoden reicht vom einfachen graduierten Imhoff-Trichter zur Bestimmung des absetzbaren Anteils über verschiedene Titrationsmethoden, z. B. für die Acidität, oder die Warburg-Methode (Abb. 2) für den biologischen Sauerstoffbedarf beim Abbau der organischen Schmutzstoffe durch besonders adaptierte Bakteriengemeinschaften bis zur Atomabsorption zum Spurennachweis von Metallionen. Elegant lassen sich neuerdings eine ganze Reihe häufig vorkommender Kationen und Anionen mit Hilfe von ionenspezifischen Elektroden bestimmen, welche Nachweisgrenzen bis zu

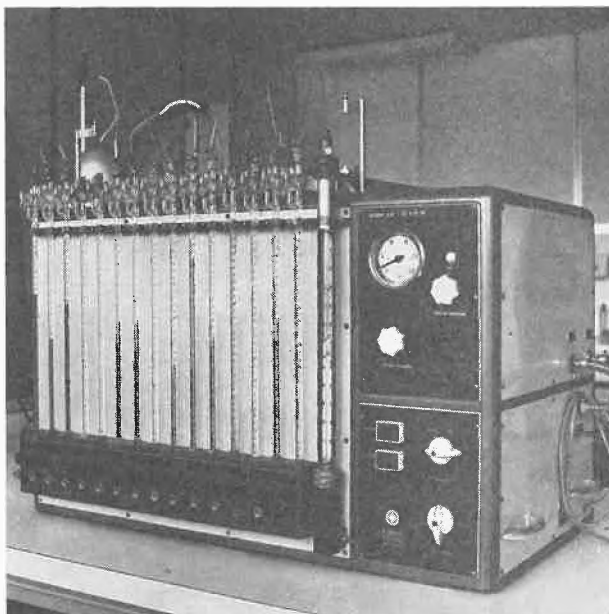


Abb. 2. Warburg-Apparat (für B_{SB_5})

10^{-7} Mol/Liter erreichen. Die Strukturbestimmung spezieller organischer Verunreinigungen benötigt oft den Einsatz kombinierter spektroskopischer Methoden wie Kernresonanz (NMR), Massenspektroskopie und Infrarotspektroskopie nach vorangegangener chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Im Prinzip können die meisten dieser Methoden bis zu einem gewissen Grade mechanisiert und automatisiert werden. Der damit verbundene arbeitsmäßige und finanzielle Aufwand wird sich vor allem dann lohnen, wenn ein Werk eine seiner Produktion entsprechende spezielle Abwasseranalytik betreibt und in kontinuierlicher Weise die Konzentration eines bestimmten Abfallstoffes, z. B.

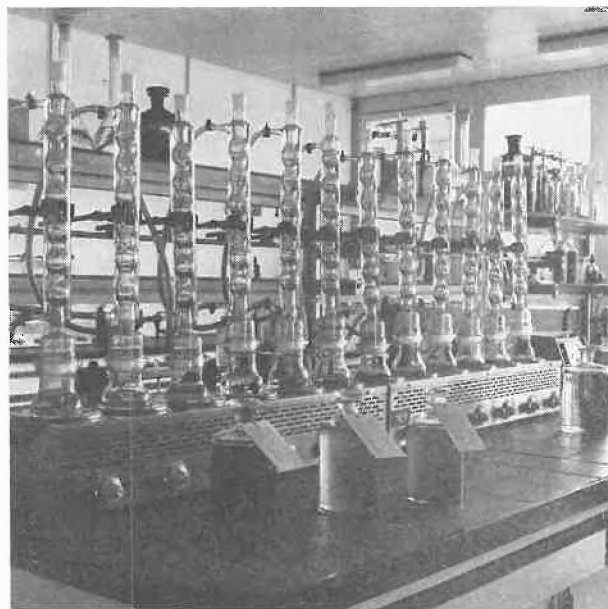


Abb. 3. Apparaturen für chemische Oxydation (CSB)

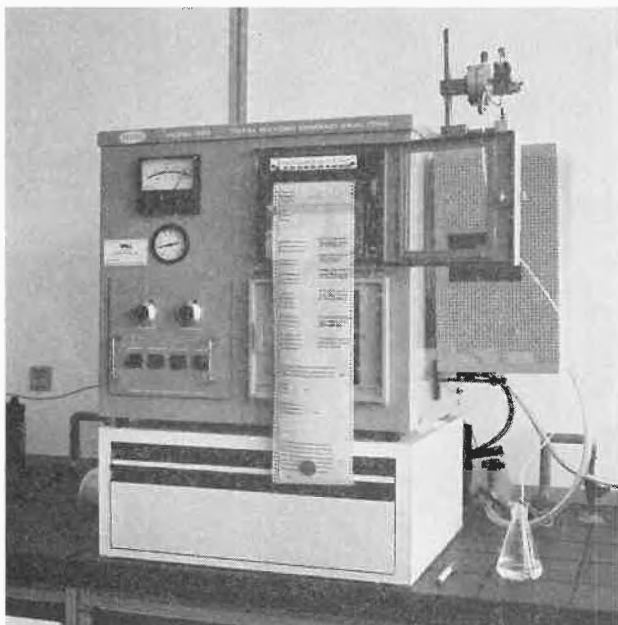


Abb. 4. Gerät zur Bestimmung des totalen Sauerstoffbedarfs (TOD)

die Mutterlauge aus einer Farbstoff-Fabrikation, im Abwasser mittels einer spektroskopischen Methode bestimmen will. Übrigens ist die Industrie – schon in ihrem eigenen Interesse – daran interessiert, zusätzlich zu den behördlichen Vorschriften eine solche produktespezifische Abwasseranalytik durchzuführen.

Der erste Schritt in Richtung Automatisierung einer Analysenmethode besteht meistens darin, die Messungen in Serien auszuführen. Abb. 3 zeigt ein solches Beispiel. Es ist eine Anordnung zur Reihenbestimmung der chemischen Oxydierbarkeit (COD, Chemical Oxygen Demand) der Abwasserinhaltsstoffe. In diesen Kolben mit Rücklaufkühlung werden gleichzeitig 12 Oxydationen mit Bichromat ausgeführt, anschließend wird das nichtverbrauchte Bichromat – vorläufig noch manuell – zurücktitriert.

Bereits etwas weiter entwickelt sind die Geräte zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffes und des totalen Sauerstoffbedarfes. Mit den in Abb. 4 gezeigten Automaten kann der totale Sauerstoffbedarf (TOD) zur Oxydation sämtlicher vorhandenen verbrennbaren Stoffe

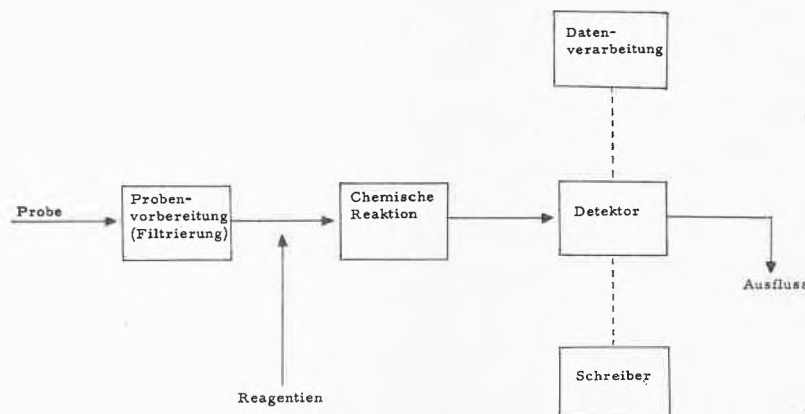
im Abwasser bestimmt werden. Die Probe wird automatisch angesogen, im Verbrennungsrohr in einem definierten Sauerstoff/Stickstoff-Strom verbrannt und der Restsauerstoff in einer Elektrolysezelle bestimmt und direkt registriert.

Der Traum des Abwasseranalytikers, ein Gerät zur Verfügung zu haben, welches kontinuierlich sämtliche Abwasserkennzahlen erfaßt, mobil, frei von Wartung und dazu noch billig ist, dürfte noch einige Zeit bis zur Realisation benötigen. Daß solche Geräte wünschenswert sind, zeigen die Erfahrungen der letzten Zeit, in der auch in Europa ausgedehnte Gewässervergiftungen durch ganz spezifische Quellen verursacht worden sind. Mit einer kontinuierlichen und gezielten Eigenüberwachung könnten derartige Unfälle weitgehend vermieden werden. Aber auch die staatlichen Organe benötigen derartige Instrumente zur lückenlosen Überwachung gefährdeter Flußläufe und Gewässer.

In letzter Zeit sind einige Geräte auf dem Markt erschienen, welche dieser idealen «black box» um einen großen Schritt näherkommen. Geräte, welche den quantitativen Nachweis von etwa 20 verschiedenen Faktoren erlauben. Damit lassen sich folgende Stoffe bzw. Werte erfassen:

- Ammoniak, Amine
- Nitrat, Nitrit
- Orthophosphat
- totale anorganische Phosphate
- Chrom, Kupfer, Eisen
- Acidität, Alkalinität, Härte
- Sulfat
- Phenol
- Cyanid
- Chemischer Sauerstoffbedarf (COD)
- Chlorid, Fluorid
- Silicat
- Farbe

Von den 20 möglichen Parametern können bei einem der erwähnten Geräte simultan deren 6 erfaßt werden, wobei die Probenahme entweder ganz kontinuierlich direkt aus dem Gewässer oder diskontinuierlich mittels Proberröhrchen erfolgt. Das Meßprinzip ist im nachfolgenden Schema dargestellt.



Die Wasserproben werden durch verschiedene Filter von Feststoffen befreit, in die 6 verschiedenen Meßkanäle aufgeteilt, dort dosiert mit spezifischen gelösten Reagentien versetzt, in Reaktionsgefäßen ausreagiert und kolorimetrisch nachgewiesen. Die Resultate können dann entweder direkt den Schreiberdiagrammen entnommen werden oder *via* Analog-Digital-Wandler irgendeiner Ausgangseinheit wie Lochstreifenstanzer oder Magnetband zur Weiterverarbeitung dem Computer zugeführt werden. Abb.5 zeigt die Außenansicht eines solchen Gerätes. Es ist möglich, solche Meßstationen in mobilen kleinen Laboratorien, z. B. in einem Anhänger, nach der Ingangsetzung und Eichung während über drei Tagen unbeaufsichtigt zu betreiben. Daß solche Geräte bereits in der Praxis eingesetzt werden, zeigt diese Aufnahme einer mobilen Meßstation an einem stark belasteten Fluß in New Jersey (Abb.6).

Um nun auf die Probleme der *Luft- und Abluftanalytik* überzugehen, möchte ich Sie an die bereits gezeigte Tabelle 1 erinnern, auf welcher die wichtigsten luftverunreinigenden Stoffe dargestellt sind. Obwohl tonnagemäßig das Kohlenmonoxid den weitaus größten Anteil der Verunreinigungen ausmacht, dürfen die in weniger großer Menge oder sogar nur in Spuren anfallenden Stoffe nicht übersehen werden, welche ebenso für unan-

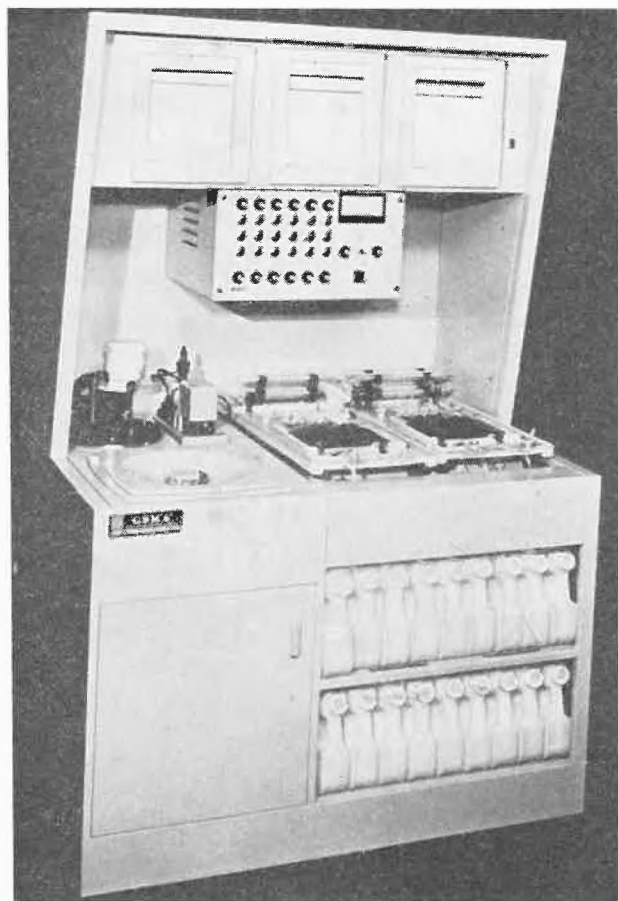


Abb. 5. Gerät zur vollautomatischen Bestimmung von Abwasserinhaltsstoffen

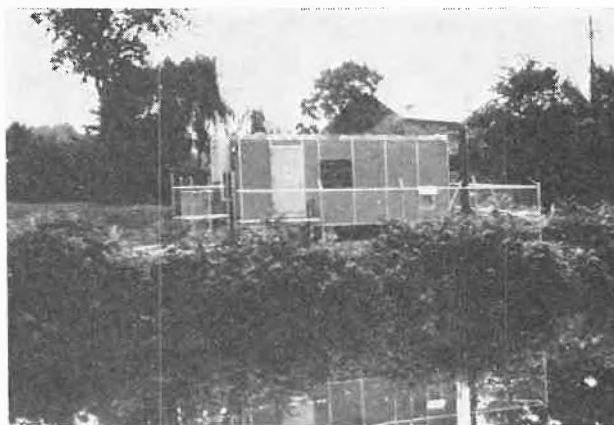


Abb. 6. Mobile Meßstation an einem Vorfluter

genehme oder gar gesundheitsschädliche Auswirkungen verantwortlich sind.

Unterteilen wir, allerdings ziemlich vereinfacht, die luftverunreinigenden Stoffe einerseits in die Kategorie *feste und flüssige Schwebestoffe* und andererseits in die Kategorie *Gase*. Es sind die Stoffe der ersten Kategorie, welche in der Hauptsache zu den sichtbaren Luftverunreinigungen beitragen. Zu den wichtigsten festen Aerosolen gehören Rauch und Staub, dann aber auch die festen Teer- und Bleiverbindungen aus Autoabgasen, Pollen usw. Unter den flüssigen Schwebestoffen sind zu nennen: Öl- und Lösungsmittelnebel und Aerosole, welche durch Versprühen von Spritzmitteln, Lacken und anderen Stoffen entstehen.

Ich möchte mich hier nicht eingehender mit der Messung der Aerosole befassen. Dafür gibt es heute neben der einfachen gravimetrischen Bestimmung von Filterrückständen eine ganze Anzahl von automatischen und registrierenden Geräten, welche auf verschiedensten Meßprinzipien beruhen. Die bekanntesten Methoden sind wohl die photoelektrische Trübungsmessung und die Messung der Arbeitsstromstärke einer elektrischen Ladung, welche dadurch entsteht, daß die Staubpartikel in einem Erregerrohr mittels turbulenter Strömung aufgeladen werden.

Sehr vielfältige Probleme stellen sich dem Analytiker und Meßtechniker bei der Erfassung der Stoffe der zweiten Kategorie, nämlich der *gasförmigen Verunreinigungen*. Hier gilt es, einerseits die verschiedenen Gaskonzentrationen in den *Emittenten* zu messen, um den Wirkungsgrad und die optimalen Betriebsbedingungen für Gasreinigungsanlagen zu ermitteln. Andererseits sind in der Atmosphäre, d. h. in der Außenluft, die *Immissionen* zu erfassen und nach Art und Konzentration zu analysieren. Dazu kommt noch, daß mit Hilfe von meteorologischen Daten Herkunft und Ausbreitungsverhältnisse festzustellen sind.

Neben den offiziellen Richtlinien über den Schwefeldioxidgehalt der Luft bestehen auch für die meisten andern gasförmigen Stoffe, welche heute als Luftverunreinigungen in Betracht fallen, Vorschriften und Richt-

Tabelle 2. MAK-Werte/Geruchsschwellen (1968)

Schadstoff	Formel	MAK-Wert mg/m ³	Geruchsschwelle mg/m ³
Brom	Br ₂	0,7	< 0,07
Chlor	Cl ₂	1,5	0,06 bis 0,15
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	60	3 bis 6
Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	870	17
Phosgen	COCl ₂	0,4	2
Benzol	C ₆ H ₆	32	200 bis 300
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	1750	2000
Kohlenmonoxid	CO	55	geruchlos
Kohlendioxid	CO ₂	9000	geruchlos

linien. Insbesondere gilt dies für gasförmige Stoffe, welche in gewerblichen und industriellen Betrieben häufig vorkommen. Für die maximal zulässigen Konzentrationen am Arbeitsplatz wurden die sogenannten MAK-Werte aufgestellt (MAK = Maximale Arbeitsplatz-Konzentration).

In Tabelle 2 werden einige Beispiele von solchen MAK-Werten gegeben. Ich möchte ganz speziell darauf hinweisen, daß bei manchen Stoffen, wie z. B. Benzol und Phosgen, die MAK-Werte sogar wesentlich unter den Geruchsschwellen des Menschen liegen.

Ein ganz besonderes Kapitel sind die übelriechenden Luftverunreinigungen, derentwegen vor allem auch die chemische Industrie oft angeklagt wird. Die Erfassung und Beseitigung an der Quelle gehört heute zum Pflichtenheft bei der Ausarbeitung eines jeden chemischen Produktionsverfahrens und bildet einen ganz wesentlichen Teil bei der Planung neuer und beim Betrieb von bereits existierenden chemischen Produktionsanlagen. Daß die Beseitigung übelriechender, gasförmiger Stoffe nicht immer ganz so einfach ist, liegt daran, daß gewisse Gase bereits in aller kleinsten Mengen von der menschlichen Nase erkannt werden. Dies gilt besonders für bestimmte Schwefelverbindungen (vgl. Tabelle 3). So hat z. B. Methylmercaptan eine Geruchsschwelle von 2 Millionstelgramm pro Kubikmeter. Das ist eine sehr weit unter jeder Schädlichkeitsgrenze liegende Konzentration. Die wissenschaftliche Geruchsforschung hat denn auch zeigen können, daß die biologisch-biochemische Signalübermittlung beim Menschen für gewisse Stoffe von derartiger Präzision ist, wie sie heute von der Tech-

nik noch nicht erreicht ist. Es gibt allerdings auch die umgekehrten Fälle, wie wir das bei den MAK-Werten, z. B. für Phosgen, gesehen haben.

Man darf ruhig sagen, daß oft geruchsbelästigende Stoffe, wenn sie in geringer Konzentration auftreten, für die Gesundheit von Mensch, Tier und Pflanze nicht gefährlich sind, sonst müßten eines Tages auch gewisse Küchendüfte, die ihren Ursprung zum Teil ebenfalls in organischen Schwefelverbindungen von Kraut- und Knollengemüsen oder von sehr geschätzten Gewürzpflanzen haben, unter die toxischen und zu beseitigenden Stoffe klassiert werden.

Das Instrumentarium des Luft- und Abluftanalytikers muß demnach in der Lage sein, eine außerordentlich weite Spanne von Aerosolen und gasförmigen Stoffen abzudecken, von der Emissionsmessung eines in großer Menge ausgestoßenen Rauches oder eines Gases wie Kohlenmonoxid bis zur Immissionsmessung eines in geringsten Spuren vorkommenden Geruchsstoffes.

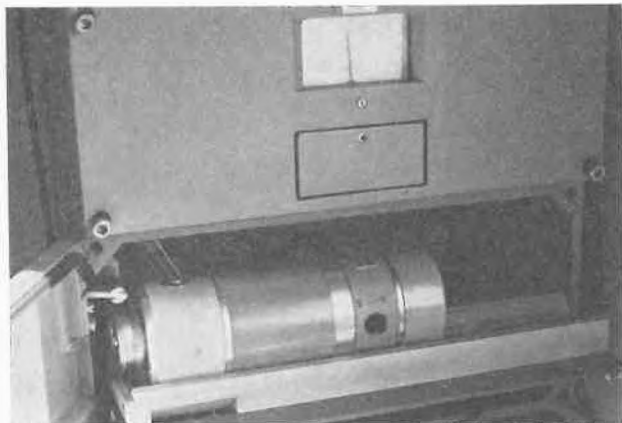
Wie bei der Analytik des Abwassers gilt auch hier, daß ein Nachweis mit genügend großem Aufwand grundsätzlich für jede und auch in sehr geringer Konzentration auftretende Luftverunreinigung möglich ist. In Einzelfällen, wo es z. B. um die Ermittlung eines ungewöhnlichen, luftfremden Stoffes geht, dürfte ohne Rücksicht auf irgendwelche Wirtschaftlichkeit ein Großeinsatz von Analytikern und deren Instrumentarium gerechtfertigt sein. Für die Erstellung von Katastern oder für eine routinemäßige Luftüberwachung kann diese Art der aufwendigen Einzelanalyse jedoch bestimmt nicht in Betracht gezogen werden. Allein schon die Zeitspanne vom Moment der Probenahme bis zum Vorliegen des Analysenergebnisses ist so groß, daß z. B. das Ergreifen von Maßnahmen zur Abwehr einer akuten Verschmutzung unmöglich wäre.

Sowohl für Emissionsmessungen an der Quelle als auch für die Immissionsmessungen im Rahmen einer gezielten Luftüberwachung oder zur Erstellung eines regionalen Luftkatasters ist es zweifellos nicht nur rationeller, sondern auch wirkungsvoller und sicherer, automatisch arbeitende Geräte einzusetzen. Für Immissionsmessungen, d. h. das Messen von Konzentrationen in bodennahen Luftschichten, muß ein automatisches Gerät transportsicher und robust sein. An die Betriebssicherheit solcher Geräte werden Anforderungen gestellt, wie sie kaum in irgendeinem andern Bereich heute verlangt werden. Daneben ist eine bedeutend höhere Meßempfindlichkeit und Selektivität als für Emissionsmessungen erforderlich. Für beide Meßaufgaben stehen heute automatisierfähige Verfahren zur Verfügung, wobei die ihnen zu Grunde liegenden Meßprinzipien im allgemeinen folgenden drei Gruppen angehören:

1. Physikalische Analysenmethoden
2. Physikalische Analysenmethoden einer chemischen Hilfsreaktion
3. Elektrochemische Analysenmethoden

Tabelle 3. ⁸«Geruchsintensive Stoffe»

Name	Formel	Geruch nach	MAK mg/m ³	Geruchsschwelle mg/m ³
Methylmercaptan	CH ₃ SH	faulem Kohl, Meerrettich	1	0,002 bis 0,004
Dimethylsulfid	(CH ₃) ₂ S		?	
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	faulen Eiern	15	0,15
Methylamin	CH ₃ NH ₂	Fischen	12	0,03
Dimethylamin	(CH ₃) ₂ NH		18	

Abb. 7. Infrarot-Detektor für CO-, CO₂-, SO₂-Emissionsmessungen

Geräte der ersten Gruppe brauchen normalerweise wenig Wartung und benötigen keine chemischen Hilfssubstanzen. Dafür ist ihre Meßempfindlichkeit im allgemeinen geringer als bei Geräten der zweiten und dritten Klasse. Daher werden die rein physikalischen Instrumente vorwiegend für Emissionsmessungen verwendet, wo die Konzentrationen luftfremder Gase in der Regel doch noch im Bereich von Promillen liegen. Eine der wichtigsten unter den physikalischen Analysemethoden ist die *Photometrie*, insbesondere im infraroten Bereich. Die üblichen Handelsgeräte sind sehr einfach und robust ausgelegt und benützen optische Filter statt eines Monochromators. Abb. 7 zeigt die Innenansicht eines breit verwendeten Infrarotdetektors, der hauptsächlich zur kontinuierlichen Emissionsmessung von Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxid (SO₂) eingesetzt wird; er ist aber doch empfindlich genug für Immissionsmessungen von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) bei höheren Konzentrationen, z. B. an städtischen Verkehrsknotenpunkten, wo der Kohlenmonoxidspiegel durchaus 100 ppm erreichen kann.

Entscheidend für die Richtigkeit der Ergebnisse sind bei optischen Geräten die Probenahme und die Aufarbeitung des Meßgases. Erst müssen Staubpartikel durch Grob- und Feinfilter entfernt werden. Für eine Schwefeldioxidbestimmung z. B. muß die störende Querempfindlichkeit von Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefeltrioxid beseitigt werden; für Wasser geschieht dies durch Feuchteausgleich, für Kohlendioxid durch optische Filterküvetten und für Schwefeltrioxid durch Bindung an Calciumcarbonat.

Eine weitere, ebenfalls rein physikalische Meßmethode welche insbesondere zur Messung des Gesamtkohlenwasserstoffes benützt wird, beruht auf dem Prinzip des Flammenionisationsdetektors. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂) und Schwefelkohlenstoff (CS₂) die Meßresultate nicht beeinflussen. Die kleinsten Erfassungskonzentrationen bei Dauermessungen liegen im Bereich von 0 bis 1 ppm Methan. Auch für nitrose Gase und

Chlor können für die Emissionsüberwachung direkte photometrische Methoden, vorwiegend im ultravioletten und sichtbaren Bereich, verwendet werden.

Für *Immissionsmessungen*, bei denen manchmal Fremdstoffe in Konzentrationsbereichen bis zu 1 ppm, ja sogar bis zu 1 ppb (1 : 1 Milliarde) erfaßt werden müssen – ich erinnere an die vorher erwähnten Geruchsstoffe –, sind die eben erwähnten rein physikalisch-optischen Methoden um einige Größenordnungen zu unempfindlich. Hier kommt der Luftanalytiker nur noch mit Geräten von extremer Meßempfindlichkeit durch. Da am Meßort oft auch mehrere Fremdstoffe gleichzeitig auftreten, wird zudem eine hohe Selektivität gefordert. Es wurden in den letzten Jahren verschiedene Gasspuren-Meßgeräte entwickelt, welche diesen Forderungen recht nahe kommen. Solche Meßgeräte registrieren vorwiegend die Änderung physikalischer Konstanten von Lösungen, mit denen die zu messenden Gaskomponenten zur Reaktion gebracht worden sind.

Abb. 8. SO₂-Monitore

Abb. 8 zeigt links ein solches Gerät für den Schwefeldioxidnachweis, welches einen konduktometrischen Effekt verwendet. Die schwefeldioxidhaltige Luft wird im Gegenstrom durch eine wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung geperlt, in der das Schwefeldioxid zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die dabei entstehenden Ionen führen zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, welche in einer Durchlaufzelle gemessen und registriert wird. Spurenmessungen sind damit bis in einen Bereich von 0 bis 0,3 ppm Schwefeldioxid möglich. Ein Vorteil dieses Gerätes ist, daß es nach dem Baukastenprinzip aufgebaut ist. Unter Verwendung derselben Elektronik kann das ganze Meßsystem ausgetauscht werden, um mit anderen elektrochemischen Effekten andere Gase

nachzuweisen. Für Schwefelwasserstoff und Stickstoffdioxid z. B. werden Nernstsche Konzentrationsketten verwendet, welche für den Spurennachweis generell außerordentlich hohe Meßempfindlichkeiten besitzen.

Das Gebiet der elektrochemischen Detektoren befindet sich zur Zeit in vollster Entwicklung. Unter Verwendung organischer, fester Elektrolyten versucht man den Forderungen nach Kompaktheit, Stör- und Wartungsfreiheit nachzukommen. Es werden bereits kofferradiogroße, batteriebetriebene Gasspurenmeßgeräte auf dem Markt angeboten. Gegenwärtig lassen sich mit konduktometrischen und elektrochemischen Methoden neben den bereits erwähnten Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Stickstoffdioxid auch Chlor, Chlorwasserstoff, Fluor, Sauerstoff, Ozon, Phosgen und Blausäure nachweisen und quantifizieren.

Die Forderung nach Vollautomatisierung, die ich schon im Zusammenhang mit der Abwasseranalytik erwähnte, trifft natürlich genauso auf die Meßinstrumente der Luftanalytik zu. Andere als weitgehend automatisch arbeitende Geräte ließen sich insbesondere für einen wirtschaftlichen Einsatz in integrierten Systemen für die Großraumüberwachung von Immissionen kaum denken.

Solche Großraumüberwachungen, wie sie in Industriegebieten der USA und Europas bereits in Betrieb genommen worden sind, bezwecken erstens, kurzfristige, kritische Pollutionskonzentrationen festzustellen, zweitens, bevorstehende übermäßige Immissionen aus der Beobachtung des Konzentrationsverlaufes und der Wetterlage vorauszusagen, und drittens, langzeitige Trends in der Luftverschmutzung zu ermitteln. Ein solches System wurde in Holland im Industriegebiet von Rijnmond bei Rotterdam bereits eingerichtet und ist bei uns im Raume Stein-Laufenburg vorgesehen. Anstatt Analysen einer Großzahl möglicher Verunreinigungen vorzunehmen, was bis zur beendigten Auswertung oft Stunden benötigen würde, zieht man es in beiden Systemen vor, den allgemeinen Stand der Luftverunreinigung anhand eines einzigen, repräsentativen Gases, nämlich Schwefeldioxid, festzustellen. Schwefeldioxid kommt in allen Industriegebieten vor, und man setzt voraus, daß einer Zunahme der Schwefeldioxidkonzentration, z. B. bei stabilisierender Wetterlage oder bei einer Inversionslage, auch eine Erhöhung sämtlicher anderer, vielleicht nur in Spuren vorhandener Stoffe entspricht.

Der Schwefeldioxidmonitor (Abb. 9), der sowohl im holländischen wie im vorgesehenen Fricktaler Überwachungssystem verwendet wird, beruht ebenfalls auf einem elektrochemischen Effekt. Die schwefeldioxidhaltige Luft wird nach Vorfiltration durch Staubfilter durch eine schwefelsaure Lösung geleitet, welche molekulares Brom (Br_2) und Bromidionen enthält. Schwefeldioxid wird nach bekannten Analyseverfahren mit Brom (Br_2) titriert, wobei jedoch die verbrauchte Br_2 -Menge elektrochemisch durch Oxydation von Bromidionen nachgeliefert wird. Der zur Aufrechterhaltung einer konstanten Br_2 -Konzentration notwendige Strom ist pro-

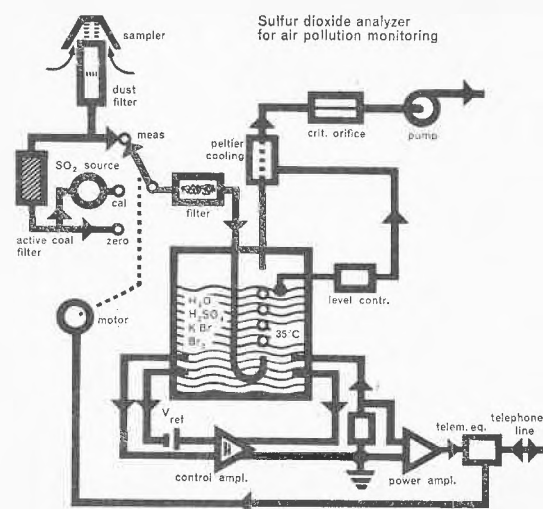


Abb. 9. Schema: SO_2 -Monitor für Immissionsmessungen

portional der Schwefeldioxid-Konzentration im eintreffenden Gasstrom. Das Gerät enthält zusätzlich fest eingebaut und fernbedienbar eine Schwefeldioxid-Quelle zur Eichung und einen Schwefeldioxid-Absorber zur Ermittlung des Null-Stromes.

Der ganze Monitor befindet sich in einem kleinen wetterfesten Gehäuse und ist verbunden mit der etwas erhöht montierten Ansaugvorrichtung, welche die Staubfilter enthält (Abb. 10).

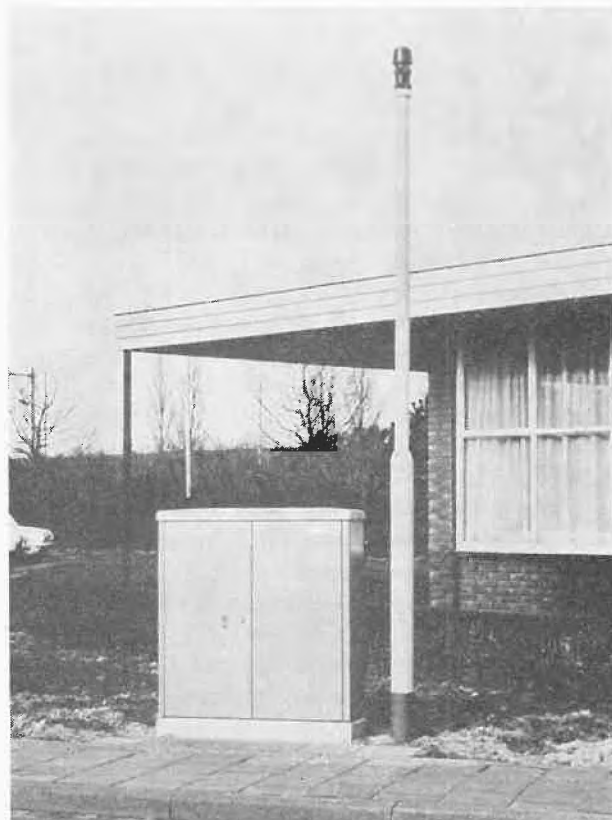


Abb. 10. Einzelne Meßstation für SO_2 -Überwachung

Der von der elektrochemischen Zelle erzeugte Gleichstrom von etwa 20 Milliampère wird verstärkt und in ein moduliertes Pulssignal verwandelt, dessen Pulsfrequenz proportional der Konzentration ist (Abb.11). Diese Signale werden auf gemieteten Telefonleitungen über verschiedene Interfaces zum zentralen Computer geleitet, welcher die einzelnen Stationen in z. B. einminütigem Rhythmus abfragt. Windmeßstationen liefern gleichzeitig Daten über Windrichtung und -geschwindigkeit. Der Computer berechnet aus den aktuellen Daten die stündlichen Mittelwerte für jeden Monitor und vergleicht diese z. B. mit dem Jahreszeitdurchschnitt desselben Monitors bei gleichen Windverhältnissen.

plinen berufen sind, in der neuen «Wissenschaft vom Überleben» eine wesentliche und verantwortungsvolle Rolle zu spielen.

Die Resultate des Umweltanalytikers werden zwar lange nicht so spektakulär sein wie ein Spaziergang auf dem Mond, sie werden auch in den meisten Fällen zu keinem wirtschaftlichen Groß Erfolg führen, aber sie werden zur Erhaltung der Menschheit in einem lebenswürdigen Raum dienen.

Ich möchte aber auch vor einer unwissenschaftlichen Interpretation der Resultate warnen: Die heute bereits erreichte Verfeinerung der Methoden und insbesondere die noch zu erwartende Empfindlichkeitssteigerung

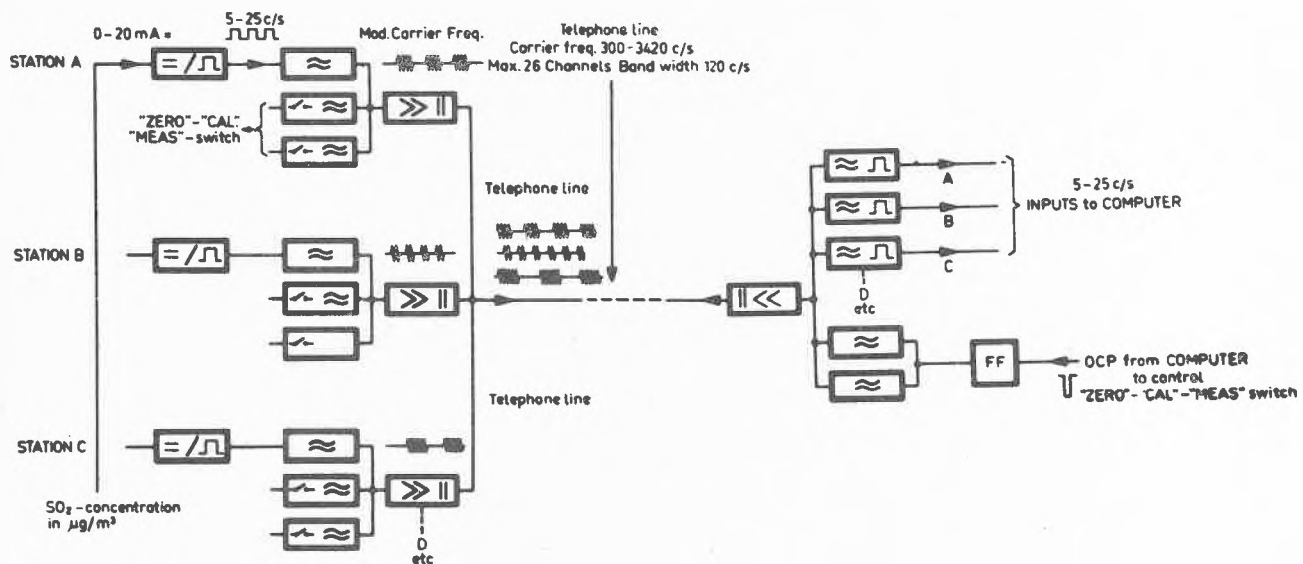


Abb. 11. Schema einer vollautomatischen Luftüberwachung

Übersteigt diese Differenz einen bestimmten Schwellwert, wird in der Zentrale und von der Zentrale Alarm ausgelöst.

Im Raume von Rijnmond bei Rotterdam sind 31 solche Schwefeldioxidmonitoren verteilt, deren Standorte auf Grund statistischer und meteorologischer Überlegungen gewählt wurden.

Ich habe versucht, die Fortschritte der Analytik und deren Methoden als Grundlagen für die Bewältigung eines der größten Gegenwartsprobleme in sehr vereinfachter Form und mit wenigen Beispielen darzustellen. Nicht erwähnt habe ich die Methodik der Rückstandsanalyse und die Erforschung der Metabolisierung von Stoffen in Pflanzen, Tieren und Boden. Auch dies ist ein sehr wichtiges Aufgabengebiet der Ökologie. Ich bin überzeugt, daß die Analytiker der verschiedensten Diszi-

plinen dar nicht zum Anlaß genommen werden, immer höhere Reinheitsforderungen zu stellen, ohne daß die entsprechenden, gesicherten Schadenfeststellungen für die Umwelt so weit als möglich erbracht werden. Denn jede geforderte Steigerung der Reinhaltung bedeutet einen immensen technischen Aufwand und erheischt ebenso immense Kosten. Auch in dieser Beziehung mag der Ausspruch von PARACELUS heute noch seine Berechtigung haben: «Allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist.»

Zum Schluß möchte ich noch zwei Mitarbeitern, die mir beim Zusammentragen und kritischen Schichten des Materials zu diesem Referat sehr geholfen haben, herzlich danken; es sind dies die Herren Dr. PETER MOSER aus unserer Physikalisch-Chemischen Abteilung und Dr. FRITZ MARITZ, Leiter unserer Entwicklungslaboratorien für Ökologie.