

## Detergentien und ihr Einfluß auf Trinkwasser, Flußwasser und Abwasser

Die Tagung wurde veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe Wasserchemie, der Arbeitsgruppe „Abwasser“ im Verband Deutscher Seifenfabrikanten, der Abwassertechnischen Vereinigung und dem Westdeutschen Wasserwirtschaftsverband.

**F. MALZ**, Essen: *Physikalisch-chemisches Verhalten der Detergentien im Wasser und Abwasser.*

Trotz der Vielfalt der chemischen Strukturen zeigen die Detergentien in wässriger Lösung übereinstimmende physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, Adsorption an hydrophilen und hydrophoben Grenzflächen, Hemmung der Koagulation, Stabilisierung von Emulsionen und Schaumbildung. Die synthetischen Detergentien werden auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften als Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel in Industrie und Haushalt verwendet. Nach dem Gebrauch gelangen sie zu ca. 80–90 % in das Abwasser. Sie passieren die mechanischen und biologischen Kläranlagen mit im günstigsten Fall 30 % Abnahme ihrer Konzentration. Im Kreislauf des Wassers gelangen sie aus der Kläranlage über das Oberflächen- und Grundwasser, soweit dieses zur Trinkwassergewinnung herangezogen wird, wieder an die Stellen des Verbrauches. In den Kläranlagen verursachen sie vor allem durch die Hemmung der Koagulation und durch starke Schaumentwicklungen Störungen in den Belebtschlammbecken und Faulräumen. Es bieten sich Wege zur Reinigung des Wassers von Detergentien, die auf deren physikalisch-chemisches Verhalten abzielen, z. B. die Adsorption an aktiven Oberflächen von Oxyhydrat-Gelen des Eisens und Aluminiums sowie der Aktivkohle. Die Verwendung von Ionenaustauschern wird nur bei der Trinkwasserbereitung wirtschaftlich möglich sein. Eine weitere Möglichkeit ist die Abtrennung des Schaumes bei starker Belüftung des Wassers.

**H. O. HETTCHE**, Hamburg-Volksdorf: *Detergentien vom biologischen Standpunkt.*

Die von den Waschmitteln mit synthetischen Detergentien verursachten Störungen, wie Schädigung des Fischbestandes, Behinderung der Trink- und Abwasserreinigung, besonders aber die Frage, ob diese Netzmittel für den Menschen schädlich sind, waren Anlaß einer am 26. Januar 1960 an die Bundesregierung gerichteten Anfrage.

Die kationischen Detergentien sind bekannte Desinfektionsmittel, die anionischen machen 85 % unserer Waschmittel aus und von letzteren enthalten 70 % das Tetrapropylbenzolsulfonat (I) als Wirkstoff. Es zersetzt sich im Bach- und Teichschlamm langsamer als der Keryl-Typ, wohl wegen des Gehaltes an einem Isomeren mit quaternärem C. Langzeitige Belüftung von Abwasser in Belebungsbecken beseitigt daher nur 80 %. Bodenbakterien werden schon durch schwache Lösungen gestört, Champignon-Mycel vernichtet. Protozoen wie *Daphnia* werden von 5 mg/l getötet; Fische verlieren in 5–15 mg/l ihre Schleimschicht; Blutungen aus den Kiemen führen schließlich zum Tode. Die Ratte wird von 2 bis 3 g/kg getötet, 0,3 g/kg verträgt sie für lange Zeit. Futter mit 0,2 % I fördert das Ferkelwachstum; bei uns ist dieser Zusatz verboten, da u. a. Organschäden auftreten sollen. An Menschen waren tägl. 0,1 g über 4 Monate ohne sichtbare Wirkung. Bedenklich ist, daß zu Trinkzwecken aufbereitetes Flußwasser Detergentien zusammen mit Motorenölen usw. enthalten kann, die erstere als Schlepper durch die Trinkwasserreinigung geschleust haben. Die laufende Überwachung der Flüsse scheint daher geboten. Mit einem von Fa. Bran & Lübbe, Hamburg 39, entwickelten Gerät lassen sich jetzt die Detergentien in Fluß- und Trinkwasser registrieren; in letzterem hat man schon 1,5 mg/l nachweisen können.

**H. REPLOH**, Münster/Westf.: *Detergentien und Trinkwasser.*

Bei unbestrittenen hygienischen Vorteilen als Reinigungshilfen hat der steigende Verbrauch von Detergentien zu Auswirkungen geführt, die zu Sorgen Anlaß geben. Da in Kläranlagen kein zuverlässiger Abbau dieser Stoffe zu erreichen ist, wird die Klärwirkung beeinträchtigt. Schon hierdurch ergeben sich hygienische Bedenken. Durch die heute so enge Verbindung von Oberflächenwasser und Trinkwasserversorgung kommen zudem synthetische Reinigungsmittel auch in das Trinkwasser, u. U. in recht erheblichen Mengen, da sie die Langsamfiltration und Aufbereitung passieren. Die Erfahrungen des Jahres 1959 lassen das deutlich erkennen.

Außer der Aufnahme von Detergentien mit dem Trinkwasser und mit damit zubereiteten Nahrungsmitteln ist mit weiteren

Möglichkeiten der Resorption durch schäumende Zahnpasten, Kosmetika, Speiseeis und dgl. zu rechnen. Das Ausmaß ist heute noch nicht zahlenmäßig zu erfassen.

Die Frage nach den Folgen einer solchen Dauereinwirkung kann nicht generell für „die Detergentien“ beantwortet werden, da die einzelnen Präparate in ihren biologischen Wirkungen durchaus unterschiedlich sind. Eine besondere Bedeutung hat die Schlepperwirkung der Detergentien, wenn das Eindringen gütiger oder schädigender Stoffe begünstigt und die Toleranz des Organismus gegenüber solchen Stoffen herabgesetzt wird. Auch die Begünstigung des Eindringens von Geruchs- und Geschmacksstoffen in das Grundwasser (Öl, Benzin) ist zu bedenken.

Der Hygieniker muß fordern, die Grundsätze der Lebensmittelgesetzgebung auch auf den Gebrauch von Detergentien anzuwenden, nämlich solche Produkte herzustellen, deren Unschädlichkeit mit Sicherheit nachgewiesen wurde oder die einem raschen Abbau zugänglich sind und sich nicht im Vorfluter und damit im Trinkwasser anreichern können. Es sollte auch hier unser Ziel sein, die Zuführung von Fremdstoffen zum Organismus nach Möglichkeit zu vermeiden.

**H.-E. KLOTTER**, Karlsruhe: *Detergentien im Abwasser und Vorfluter.*

Es wurde über Schwierigkeiten berichtet, die Detergentien bei der Abwasserreinigung verursachen können. Durch die in den Vorflutern auftretende Schaumbildung wird besonders die Schifffahrt benachteiligt. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die derzeit einzige Möglichkeit zur Detergentienbeseitigung in einer Ausschäumung besteht. Eine deutsche Firma hat ein entsprechendes Schaumsaugegerät konstruiert, das mit geringem maschinen Aufwand die Absaugung des entweder mit Wirbelbelüfter oder anderen Belüftungseinrichtungen erzeugten detergentien-haltigen Schaumes ermöglicht.

**H.-E. KLOTTER** und **ROSEMARIE NEUSSEL**, Karlsruhe: *Weitere in Zusammenhang mit der Verwendung von Waschmitteln auftauchende Probleme.*

Im Zuge der Reinhaltmaßnahmen für die Oberflächengewässer wird es besonders bei Seen, Talsperren und Stauhaltungen immer mehr erforderlich, den mit den Abwässern zugeführten düngenden Substanzen wie Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen stärkere Beachtung zu schenken. An Beispielen konnte nachgewiesen werden, daß die Eutrophierungsvorgänge nicht nur in stehenden, sondern auch in fließenden Gewässern zu üppiger Mikro- oder Makrofotanzen-Vegetation führen kann, die einerseits bei Seen und Talsperren, deren Wasser zu Trink- und Brauchwasserzwecken herangezogen wird, zu Beeinträchtigungen der Wassergüte und andererseits bei fließenden Gewässern zu Veränderungen des Abflußquerschnittes und zur Beeinträchtigung der Fischerei führen können.

Die Menge der mit den Abwässern den Vorflutern zugeführten düngenden Phosphate erhöhte sich in den letzten Jahren um die in den modernen Waschmitteln (Detergentien, Syndets) enthaltenen Polyphosphate.

In Deutschland enthalten die derzeit im Handel befindlichen Waschmittel in erster Linie Pyrophosphate, die aber mit den konventionellen Phosphat-Bestimmungsmethoden im Abwasser und Vorflutwasser nicht nachgewiesen werden können. Zur Beurteilung der Eutrophierungsverhältnisse in den Gewässern wird es also erforderlich, die Analytik auf die modernen Gegebenheiten umzustellen und in den Abwasser und Vorflutproben neben Orthophosphaten die hydrolysierbaren und die organisch gebundenen Phosphate zu ermitteln.

Der zunehmende Mangel an Grundwasser führt immer mehr dazu, Oberflächenwasser zur Trink- und Brauchwasserversorgung heranzuziehen. Es muß deshalb mit zu den vordringlichsten Aufgaben zählen, die Eutrophierungsvorgänge auf das geringstmögliche Maß zu reduzieren.

**E. RUSCHENBURG**, Moers: *Die Herstellung waschaktiver Substanzen in Abhängigkeit vom Rohstoff.*

Eine Möglichkeit, an Stelle der Tetrapropyl-Type des Alkylbenzolsulfonats, das die derzeitige Waschmittelherstellung beherrscht, ein anderes, gleichwertiges Detergens zu verwenden, das aber keinerlei Schwierigkeiten im Wasserhaushalt hervorrufen kann, ist nach Ansicht des Vortr. z. Z. nicht zu erkennen. Der Übergang auf jedes andere bekannte Mittel bedeutet technisch

einen Rückschritt, ohne die Schwierigkeiten mit Sicherheit zu be seitigen, da allen die natürliche Ausfällbarkeit und leichte Hydrolysebarkeit der Seife fehlt.

Auch ein Übergang auf Keryl-Typen des Alkylbenzolsulfonats, die besser biologisch abbaubar sind als die Tetrapropyl-Type, ist daher nicht ohne Risiko, zumal sie dafür andere biologisch wichtige Vorgänge stärker beeinflussen, was z. B. *Klust* und *Mann* dar gelegt haben.

Zuckerester kommen als Waschrohstoffe nicht in Frage, auch wenn die vorhandenen technischen Schwierigkeiten für ihre Groß produktion überwunden werden sollten.

*H. J. HEINZ*, Düsseldorf: *Arbeiten über den biologischen Abbau* *grenzflächenaktiver Stoffe*.

Die Schwierigkeiten mit den synthetischen waschaktiven Stoffen im Wasser und Abwasser werden dem verhältnismäßig schweren biologischen Abbau des Tetrapropyl-benzolsulfonates, das in den modernen Waschmitteln enthalten ist, zugeschrieben. Es sind zwar leichter abbaubare, waschaktive Substanzen bekannt, aber diese sind z. Z. nicht in den benötigten Mengen vorhanden. Versuchsergebnisse zeigen überdies, daß Tetrapropylbenzolsulfonat keineswegs so schwer abbaufähig ist wie bisher angenommen wurde. Es kann in normal betriebenen Kläranlagen bis zu 30 bis 50 % beseitigt werden. Bei bestimmten Änderungen der Betriebsweise von Belebtschlamm anlagen können sogar bis 80 % abgebaut werden. Voraussetzung dafür sind wesentlich höhere Schlamm trockenmassen (6000 mg/l und mehr), verteilte kontinuierliche Abwasserzuführung und Vermischung bei optimaler Aeration des ständig in hohem Aktivitätszustand gehaltenen, an die abzubauende Verbindung adaptierten Belebtschlammes.

In drei Laborversuchsanlagen konnten über mehrere Monate bei 20 mg Tetrapropyl-benzolsulfonat pro Liter im Zulauf bei Bilanzanalysen sehr regelmäßig Abbauraten von 80 % erhalten werden, selbst wenn die Schlamm trockenmasse nur noch bei Werten zwischen 3000–4000 mg/l lag. Es bestand dann kein wesentlicher Unterschied mehr zu den sog. besser abbaufähigen Vergleichs substanz.

*H. SPOHN*, Mannheim: *Über das Schaumverhalten von Haushaltswaschmitteln und Waschrohstoffen*.

Es wurde versucht, das Schaumbildungsvermögen von handels üblichen Waschmitteln als Haushaltswaschmittel und für Wä scherien in Abhängigkeit von deren Konzentration in Wasser verschiedener Härtegrade und in Flußwasser zu bestimmen. Es ergibt sich, daß bei Waschmitteln auf Basis Seifen + Synthetika das Schaumbildungsvermögen erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit von der Wasserhärte besitzt. Zur Erzielung stabiler Schäume sind von solchen Waschmitteln in Wasser mittlerer Härtegrade Mengen von 2 bis 3 g Waschmittel/l, entsprechend einer Detergentien-Konzentration von 500 bis 900 mg, erforderlich.

Bei den Waschmitteln auf rein synthetischer Basis ist das Schaumverhalten von der Wasserhärte praktisch unabhängig. Solche Produkte schäumen bereits bei niedrigen Konzentrationen. Eine eben merkliche Schaumbildung beginnt bei einer Konzentration von 13 mg Waschmittel/l, entsprechend einer Waschrohstoff-Konzentration von rd. 3 mg/l. Ein einigermaßen beständiger Schaum entsteht bei einer Waschmittel-Konzentration von 40 mg/l.

Ahnlich liegen die Verhältnisse bei reinen synthetischen Waschrohstoffen wie Tetrapropyl-benzolsulfonat (I): Beginnende Schaumbildung bei 3,5 bis 5 mg/l, beständiger, stabiler Schaum bei 7,5 bis 10 mg/l. Auch im Flußwasser (Rhein) zeigt I das gleiche Schaumverhalten. Bei den nichtionogenen Waschrohstoffen (Alkylphenol-äthylenoxyd-Addukt) ergibt sich überraschenderweise in niedrigem Konzentrationsbereich ein stärkeres Schaumvermögen als bei anionenaktiven Waschrohstoffen.

Die gegenwärtigen Haushaltswaschmittel und die zu ihrer Herstellung verwendeten Waschrohstoffe zeigen erst bei solchen Konzentrationen Schaumbildung, wie sie in normalen Haushaltsabwässern kaum je vorkommen können.

Die Analyse des bei den Neckar-Schleusen gebildeten Schaumes ergab:

ca. 55 %  $H_2O$ -unlös. organische Säuren bzw. deren Salze  
15–17 %  $H_2O$ -lös. organische Säuren bzw. deren Salze  
6 % Mineralöle u. dgl.  
7 % Eiweißkörper  
15 % anorganische Salze

Nach der angewandten analytischen Trennungsmethode und dem Schaumverhalten sind die vorliegenden schaumbildenden Stoffe, soweit sie als Waschrohstoffe anzusehen sind, in der Gruppe der wasserlöslichen organischen Verbindungen (15–17 %) zu finden. [VB 310]

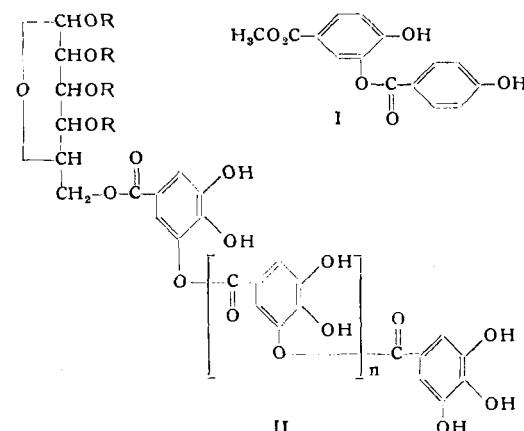
## Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 23. Februar 1960

*R. D. HAWORTH*, Sheffield: *Neuere Untersuchungen über Gallotannine*.

Gallotannin-Extrakte enthalten häufig flavanoide Substanzen, die durch Gegenstromverteilung oder chromatographisch von der hauptsächlichen Tannin-Verbindung getrennt werden können. Dieser Hauptbestandteil entspricht dem von *E. Fischer* isolierten „Gallotannin“ (1908–1919). Es ist chromatographisch rein, und die aus den Gallen von *Rhus semialata* und *Quercus infectoria* sowie aus den Blättern von *Rhus coriaria* und *typhinus* erhaltenen Produkte sind chromatographisch identisch.

Das Enzym Tannase ist in Fraktionen zerlegt worden, von denen eine Esterase- aber keine Carbohydrase-Aktivität besitzt. Diese Fraktion spaltet Gallotannin in Glucose und Gallussäure, was bedeutet, daß die Vorstellung eines Polygalloyl-polysaccharides aufgegeben werden muß. Analysen des Gallotannins deuten auf die Struktur einer Octa- oder Nonagalloyl-glucose, doch zeigt die Gegenstromverteilung, daß Gallotannin heterogen ist und aus mehreren nahe miteinander verwandten Polygalloylglucose-Arten besteht, die sich sowohl in der Zahl als auch in der Stellung der Galloyl-Reste unterscheiden.



Synthetische Depside vom Typ (I) werden durch Methanol bei  $pH = 5$  bis 6 zu 3,4-Dihydroxybenzoësäure-methylester und 4-Hydroxybenzoësäure-methylester gespalten. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus Gallotannin Gallussäure-methylester. Als Zwischenprodukt konnte bei diesem Abbau m-Galloyl-gallussäure-methylester identifiziert werden, was darauf schließen läßt, daß Polygalloyl-Ketten aus mindestens drei Gallussäure-Resten an eine oder mehrere Hydroxyl-Gruppen des Glucose-Moleküls gebunden sind (II).

Tara-Tannin (aus *Caesalpinia spinosa*) enthält keine oder nur äußerst wenig Polygalloyl-glucosid. Hauptbestandteil ist ein unauflösbare Gemisch von Polygalloyl-chinasäuren, die durchschnittlich vier bis fünf Gallussäure-Reste/Molekül Chinasäure enthalten und sich nach Zahl und Stellung dieser Reste unterscheiden.

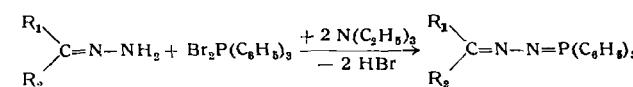
Vorläufige Untersuchungen über die Biogenese der Tannine er gaben qualitativ und quantitativ, daß 5-Dehydro-shikimisäure beim Schimmelpilz *Phycomyces blakesleeanus* die Vorstufe der Gallussäure ist. [VB 309]

## Farbwerke Hoechst

am 9. März 1960

*H. J. BESTMANN*, München: *Aus der Chemie der Phosphazine und der Phosphinalkylene*.

Die im allgemeinen aus aliphatischen Diazo-Verbindungen und Triphenylphosphin erhältlichen Triphenylphosphazine lassen sich nach der von *L. Horner* und *H. Oediger*<sup>1)</sup> für die Synthese von Phosphiniminen angewandten Methode aus Hydrazonen und Triphenylphosphindibromid darstellen (mit *H. Fritzsche*).



Bei der Umsetzung der Triphenylphosphazine mit Aldehyden entstehen gemischte Azine neben Triphenyl-phosphinoxid.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 627, 142 [1959].