

HENRY

Hydraulic Engineering Repository

Ein Service der Bundesanstalt für Wasserbau

Article, Published Version

Glazik, Günter; Bürger, Wolfgang

Experimentelle Untersuchungen über die Absonderung von Phenol aus bituminösen Uferbefestigungen

Mitteilungen der Forschungsanstalt für Schifffahrt, Wasser- und Grundbau; Schriftenreihe Wasser- und Grundbau

Verfügbar unter/Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.11970/106071>

Vorgeschlagene Zitierweise/Suggested citation:

Glazik, Günter; Bürger, Wolfgang (1967): Experimentelle Untersuchungen über die Absonderung von Phenol aus bituminösen Uferbefestigungen. In: Mitteilungen der Forschungsanstalt für Schifffahrt, Wasser- und Grundbau; Schriftenreihe Wasser- und Grundbau 17. Berlin: Forschungsanstalt für Schifffahrt, Wasser- und Grundbau. S. 63-96.

Standardnutzungsbedingungen/Terms of Use:

Die Dokumente in HENRY stehen unter der Creative Commons Lizenz CC BY 4.0, sofern keine abweichenden Nutzungsbedingungen getroffen wurden. Damit ist sowohl die kommerzielle Nutzung als auch das Teilen, die Weiterbearbeitung und Speicherung erlaubt. Das Verwenden und das Bearbeiten stehen unter der Bedingung der Namensnennung. Im Einzelfall kann eine restriktivere Lizenz gelten; dann gelten abweichend von den obigen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Documents in HENRY are made available under the Creative Commons License CC BY 4.0, if no other license is applicable. Under CC BY 4.0 commercial use and sharing, remixing, transforming, and building upon the material of the work is permitted. In some cases a different, more restrictive license may apply; if applicable the terms of the restrictive license will be binding.



2)

100 626.134
: 691.16

Dichtung des Kanalbettes
: bituminöse Baustoffe

Experimentelle Untersuchungen über die Absonderung
von Phenol aus bituminösen Uferbefestigungen

Dipl.-Ing. Günter Glazik und
Ing. Wolfgang Bürger

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Aufbau der Versuchsanlage und Versuchsdurchführung
3. Betrachtungen über den Phenolabbau im Wasser
4. Versuchsergebnisse
5. Diskussion der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung des Phenolabbaues
6. Abschätzung der praktischen Auswirkungen
7. Zusammenfassung

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben in zunehmendem Maße Asphaltbauweisen Eingang in den Wasserbau gefunden. Die im Wasserbau verwendeten Asphaltbauweisen gehen zum großen Teil auf Erfahrungen im Straßenbau zurück. Die vom Wasserbau gestellten Anforderungen sind jedoch meist andere als beim Bau von Straßen. Asphalt wird im Wasserbau zwar vielfach nach den Grundsätzen der im Straßenbau üblichen Bauweisen angewendet, jedoch entwickelten sich mit fortschreitender Erfahrung spezielle Bauweisen für Wasserbauzwecke. An zahlreichen Wasserbauwerken haben sich Asphaltbauweisen bewährt; für bestimmte Zwecke bringen sie gegenüber den bisher üblichen Bauweisen sowohl technische als auch ökonomische Vorteile. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist noch keineswegs abgeschlossen. Um Fehlschläge zu verhüten, ist es erforderlich, daß sich sowohl der planende als auch der bauausführende Ingenieur gründlich mit den speziellen Bedingungen der jeweiligen Bauaufgabe auseinandersetzen und die dafür geeignetste Bauweise auswählen bzw. entwickeln.

Über die Anwendung von Asphalt im Wasserbau liegt gerade aus den letzten Jahren ein sehr umfangreiches Fachschrifttum vor. Jedoch sind bisher kaum Untersuchungen über die Auswirkung der bituminösen Baustoffe auf die Wasserqualität bekannt geworden. Vom Arbeitskreis "Asphaltbauweisen" der Deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau wurde ein umfangreiches Schrifttumsverzeichnis herausgegeben [17], jedoch finden sich dort keine Publikationen zu dem Problem der Beeinflussung der Wasserqualität. Mit der zunehmenden Verschmutzung unserer Wasserläufe erfordert jedoch diese Frage besondere Beachtung. Sie wurde daher auch aufgeworfen, als vor einigen Jahren mit der Einführung von Asphaltbauweisen im Bereich der Wasserstraßenverwaltung der DDR begonnen wurde (Bau von Deckwerken und Bühnen).

Da es sich dabei größtenteils um Unterhaltungsarbeiten mit entlegeneren Baustellen kleinen Umfangs handelte, wurde aus technologischen Gründen auch auf kaltverarbeitbare Massen unter Verwendung von Bitumenemulsionen zurückgegriffen. Trotz der wirtschaftlichen Vorteile sind diese Bauweisen umstritten. So schreibt z.B. ZITSCHER: "Es kann allgemein festgestellt werden,

daß es bis heute noch nicht gelungen ist, kalteinbaufähige Massen herzustellen, die dem Heißeinbauverfahren ebenbürtig sind [19]." Und MÖSSLANG, welcher bereits vor über 35 Jahren an der Entwicklung der Asphaltbauweisen im Wasserbau beteiligt war [7], schreibt in einem Aufsatz neustens Datums: "Man kann sagen, Asphalt heiß gemischt, fachgerecht eingebaut und verdichtet, hat sich in allen Arten bewährt und erfüllt die an ihn gestellten Aufgaben völlig. Ausführungen mit manipulierten Bindemitteln müssen immer noch in den Bereich der Entwicklung verwiesen werden [14]." Die im Bereich unserer Wasserstraßenverwaltung ausgeführten Versuchsbauten mit kalteinbaufähigen Massen haben sich bisher im allgemeinen bewährt, auch deshalb, weil kein dichter Belag gefordert wurde. Allerdings sind offene Beläge dadurch gefährdet, daß das eindringende Wasser die Neigung hat, die Bitumenhaut von der Oberfläche der Mineralkörner zu verdrängen. Dabei kommt es wesentlich auf die Art des Bindemittels sowie auf die Art und Beschaffenheit der mineralischen Zuschlagstoffe an. In dieser Hinsicht sind kaltverarbeitbare bituminöse Bindemittel den heißverarbeitbaren unterlegen [8]. Durch Freilandversuche in der Versuchsanstalt Potsdam der Forschungsanstalt sowie Auswertung praktischer und in der Fachliteratur niedergelegter Erfahrungen konnten Hinweise für die Verbesserung der Beständigkeit der kalteinbaufähigen Massen gegeben werden.

Diese technologischen Fragen wurden hier nur der Vollständigkeit halber und zur Charakterisierung der Bauweise erwähnt. Speziell zum Thema der Beeinflussung der Wasserqualität werden jedoch durch die Verwendung kalteinbaufähiger Massen unter Benutzung von Bitumenemulsionen ernsthafte Fragen aufgeworfen, wenn z.B. DEMPWOLFF im "Bitumen- und Asphalt-Taschenbuch" [6] schreibt: "Das Bitumen enthält keine wasserlöslichen oder giftigen Stoffe. Deswegen ist Asphalt für alle Aufgaben der Wasserfassung, Reinigungsbecken, Rohrleitungen und Grabenbefestigungen der Trinkwasserversorgung, der Beregnungen und Bewässerungen geeignet. In Deutschland ist es üblich, die Verschnittbitumen mit Teeröl zu verschneiden. Auch gewisse Bitumen-Spezialemlusionen enthalten Teeröle. Deshalb verbietet sich die Anwendung dieser Bindemittel für den Asphaltwasserbau, um auf jeden Fall eine Verunreinigung des Wassers zu vermeiden." Ähnlich äußert sich MAROTZ [13],

indem er darauf hinweist, daß eine "Empfehlung der Bundesanstalt für Gewässerkunde vorliegt, die eine Gefährdung des Fischbestandes der Gewässer durch die im Teer enthaltenen Spuren von Phenolen befürchtet und deshalb von einer Verwendung von Teer abrät." Eine Nachfrage ergab jedoch, daß es sich dabei nicht um publizierte Empfehlungen oder Richtlinien handelt, denen evtl. quantitative Untersuchungen vorausgegangen sind.^{x)} Andererseits ist in jüngster Zeit MÖSSLANG in seinem bereits erwähnten Aufsatz [14] auch auf die Frage "Teer oder Bitumen" eingegangen, wobei er u.a. schreibt: "In den Entwicklungsjahren des Asphaltwasserbaues ... enthielten die damaligen Teere noch Anteile an leichtflüchtigen und zum Teil wasserlöslichen Ölen, wie z.B. Phenolen. Diese von der Fischerei in Gewässern höchst ungern gesehene Verunreinigungen schlossen die Teere aus dem Wasserbau aus." Beachtlich ist der dann folgende Hinweis: "Die Phenolgefahr scheint praktisch gebannt. Teer kann also interessant werden, vor allem dann, wenn sich für bestimmte Zwecke Vorzüge herausfinden lassen, vielleicht gerade für Unterwasserarbeiten."

Diese kurze Übersicht zeigt einmal, daß trotz aufgeworfener Fragen über die Beeinflussung der Wasserqualität durch bituminöse Bauwerke infolge Absonderung von Phenol keine allgemein bekannten quantitativen Untersuchungsergebnisse vorliegen. Zum anderen zeigt sie, daß auch keine Klarheit über die evtl. Schädlichkeit von Verschnittbitumen und Bitumenemulsionen bzw. Teer vorhanden ist, welche in bestimmten Fällen durchaus technologische Vorzüge haben können.

Um Einblick in den Grad der Phenolabsonderung der in unserer Wasserstraßenverwaltung versuchsweise eingesetzten kaltverarbeitbaren bituminösen Massen zu gewinnen, wurden in den Jahren 1964/65 in der Versuchsanstalt Potsdam der Forschungsanstalt diesbezügliche experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Es liegt - wie noch aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird - in der Materie begründet, daß diese Versuche gewisse Unzulänglichkeiten

^{x)} Für diese Auskunft sei Herrn Dr. Kothé, Hydrobiologe an der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz, gedankt.

aufweisen. Aus diesem Grunde haben sich die Verfasser nur zögernd zu einer Veröffentlichung entschlossen. Den Ausschlag dazu gaben dann jedoch Diskussionen mit Hydrobiologen und Hydrochemikern sowie die eingangs erwähnte Tatsache noch wesentlicher offener Fragen und ihre bisher nur unzureichende Behandlung in der Fachliteratur.

In diesem Sinne sehen wir die Veröffentlichung gerechtfertigt mit denselben Worten, wie sie BACH seinerzeit einer der ersten Publikationen über den Phenolabbau im Wasser voranstellte:

"Wir haben, wie ich glaube, einen ersten tastenden Versuch gemacht, um die Klärung dieser Frage auf Grund analytischer Prüfungen in die Wege zu leiten und möchten die Ergebnisse dieses ersten Versuches hier mitteilen, weil er trotz der Unvollkommenheit der Anstellung immerhin schon einige bemerkenswerte Ergebnisse lieferte [1]."

2. Aufbau der Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

Für die Versuche stand ein rechteckiger Stahlblechbehälter von 4,0 m Länge, 1,0 m Breite und 0,90 m Höhe (Abbildung 1) zur Verfügung. Um den Wasserzutritt möglichst naturgetreu zu gestalten, wurde in den Behälter ein Ausschnitt aus einer Böschung mit einer der Naturausführung entsprechenden Böschungsbefestigung eingebaut. Untersucht wurden drei verschiedene bituminöse Massen:

Probemasse I

Mischgut aus Splitt der Körnung 3 bis 8 mm und einer Verschnitt-bitumen-Emulsion zur Kaltverarbeitung; Mischungsverhältnis 1:2, Einbau in einer Lage von 8 cm Dicke. Den bituminösen Anteil der Emulsion bildet ein gefluxtes Bitumen der Sorte B 200.

Probemasse II

wie Masse I, jedoch unter Verwendung einer Bitumenemulsion einer anderen Fertigungscharge.

Probemasse III

Mischgut aus Splitt und Kies sowie Kalt-Bitumen KB 200 mit Haftverbesserer. Einbau in drei Lagen mit insges. 7,8 cm Dicke. Die Zuschlagstoffe bestehen bei der

1. (untersten) Lage aus Splitt 15/30, bei der
2. Lage aus Splitt 8/15 und bei der
3. (obersten) Lage aus Kies 0/3 und 3/5 mm.

Als Unterlage für den bituminösen Belag diente in jedem Falle eine Splittschicht. Das Mischgut wurde im Trockenen eingebaut und mit einem Handstampfer verdichtet. Bei der Probemasse III wurde an drei aufeinanderfolgenden Tagen je eine Lage eingebaut. Bei allen drei Probemassen stand die fertige Böschungsbefestigung noch 6 Tage trocken, so daß eine Erhärtung erfolgen konnte. Die durchschnittlichen Lufttemperaturen während der Zeit des Einbaus und der Erhärtung betragen 15° C.

Nach der Frist von 6 Tagen wurde der Versuchsbehälter mit Wasser aus dem Sakrow-Paretzer-Kanal gefüllt. Die Wassertiefe betrug 0,72 m. Die Böschung lag völlig unter Wasser. Es wurde damit der Zustand einer bituminösen Böschungsbefestigung in einem stehenden Gewässer geschaffen. In der darauffolgenden Zeit wurden mittels eines Entnahmegertes ^{x)} in gewissen Zeitabständen Wasserproben aus dem Versuchsbehälter entnommen. Die Entnahme der Proben erfolgte 0,36 m über der Behältersohle - also in halber Wassertiefe - und bis auf einige Untersuchungen, welche die Konzentrationsverteilung im Behälter zeigen sollten, senkrecht über dem Böschungsfuß. Der zeitliche Abstand der Probeentnahmen wurde mit zunehmender Versuchsdauer vergrößert.

Die Wasserproben wurden in 1-l-Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln abgefüllt, konserviert und zur Analysierung, speziell zur Feststellung des Phenolgehaltes, dem chemischen Labor der Abt. Grundbau der Forschungsanstalt zugeleitet ^{xx)}.

Nachdem ein Konstantbleiben oder gar Absinken des Phenolgehaltes im stehenden Wasser festgestellt wurde, galt es zu untersuchen, ob bei strömendem Wasser die Absonderung von Phenol nochmals ansteigt. Zu diesem Zwecke wurde auf den Behälter ein mit einem Schrauben-Propeller starr gekoppelter Elektromotor als Rührwerk aufgesetzt. Die sich bildende Strömung traf mit einer Geschwin-

^{x)} Schwebstoffentnahmegert der FAS, Beschreibung s. [5].

^{xx)} Für die Ausführung der Wasseruntersuchungen sei an dieser Stelle der Chemikerin Frl. G. Becher gedankt.

digkeit von etwa 0,85 m/s auf die Böschung auf. Nach dem Rührbeginn wurden wiederum Wasserproben entnommen.

Grundsätzlich muß festgestellt werden, daß die bei der Phenolbestimmung ermittelten Versuchswerte nicht direkt die Menge des aus dem bituminösen Belag abgesonderten Phenols wiedergeben, sondern nur die im Versuchswasser vorhandene Phenolkonzentration. Über die Phenolabsonderung aus der bituminösen Masse selbst läßt sich nichts aussagen, da dieser Vorgang durch den Phenolabbau im Wasser überdeckt wird. Die Deutung der Versuchsergebnisse erfordert daher eine nähere Betrachtung des Problems des Phenolabbaues.

3. Betrachtungen über den Phenolabbau im Wasser

Hierüber sind in der Vergangenheit eine Reihe von experimentellen Untersuchungen angestellt worden, ohne daß dieses Problem bisher restlos geklärt wurde. So stellt z.B. MEISSNER [15] fest: "Man hat heute zwar einen Einblick in die Vorgänge der biologischen Zerstörung der Phenole gewonnen, aber im ganzen gesehen sind die Ergebnisse doch noch sehr lückenhaft." Auch in neueren monographischen Veröffentlichungen [3], [15] wird noch auf Ergebnisse etwa 30 bis 35 Jahre zurückliegender Versuche [1], [2], [10], [11] zurückgegriffen. Abgesehen von je einem Beitrag von MEISSNER [15] sowie MACKIEWICZ-GOLACHOWSKA [12] sind in der Zwischenzeit kaum wesentliche neue Ergebnisse hinzugekommen. Zu einer näheren Unterrichtung wird auf die zitierten Veröffentlichungen verwiesen, aus denen zahlreiche Einzelheiten der Untersuchungen entnommen werden können, so u.a. tabellarische Zusammenstellungen und graphische Darstellungen über den zeitlichen Verlauf des Phenolabbaues.

Die aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse vermitteln uns folgendes Grundsätzliche zu diesem Fragenkomplex.

Der Abbau der Phenole im Wasser (auch Phenolschwund, -zersetzung, -zerfall oder -vernichtung genannt) geschieht durch bestimmte Arten von Bakterien, im wesentlichen durch Aerobien (sauerstoffveratmende niedere Lebewesen), denen das Phenol als Nahrung dient. Es besteht eine starke Abhängigkeit der Abbauleistung bzw. -geschwindigkeit von der Phenolkonzentration, der Wasser-

temperatur sowie dem Gehalt des Wassers an organischen Stoffen, Ammoniak und Phosphat. Im alkalischen Bereich vollzieht sich der Phenolabbau schneller als im sauren. Die optimale Wasserstoffionenkonzentration liegt bei pH-Werten von 7,0 bis 7,4.

Besonders wichtig für die Deutung unserer Versuchsergebnisse sind die bisher gewonnenen Erkenntnisse über den Verlauf des Phenolabbaues. Bei den experimentellen Untersuchungen über den Phenolabbau wurde insbesondere die Abbauleistung ermittelt. Je nach den verschiedenen Versuchsbedingungen (Phenolkonzentration, Gehalt an organischen Stoffen usw.) werden unterschiedliche Werte angegeben, allgemein jedoch recht hohe Abbauleistungen. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß der Begriff "Phenole" ein Sammelbegriff ist. MEISSNER [15] hat festgestellt, daß die verschiedenen Phenole z.T. unterschiedlichen Abbauverlauf haben. Seine jeweils mit einer Anfangskonzentration von 500 mg/l durchgeführten Versuche hatten folgende Ergebnisse: Beimpft man ein phenolhaltiges Wasser mit Flußwasser, so tritt nach einer Inkubationszeit von mehreren Tagen ein plötzliches Verschwinden der Phenole ein, während die Keimzahl ganz erheblich ansteigt. Es hat also eine Aufzehrung durch bakterielle Tätigkeit stattgefunden. Dabei verlaufen die biologischen Oxydationen unterschiedlich. Karbolsäure und Kresole (einwertige Phenole) haben einen fast gleichen Abbauverlauf; nach einer Inkubationszeit von 2 bis 3 Tagen tritt ruckartig eine restlose Aufzehrung ein, selbst Spuren konnten nicht mehr nachgewiesen werden. Die Xylenole (ebenfalls einwertige Phenole) dagegen weichen erheblich davon ab; die Inkubationszeiten sind größer und betragen 4 bis 7 Tage, und es hat den Anschein, als ob der Abbau auf einer Zwischenstufe stehenbleibt. Von den mehrwertigen Phenolen werden nur Brenzkatechin, Resorcin und Phloroglucin abgebaut, während Hydrochinon und Pyrogallol einer aeroben biologischen Zersetzung standhalten. Der Abbau der ersteren verläuft nach kurzer Inkubationszeit in mäßig steiler Kurve, aber nicht vollständig.

Nach KALABINA und ROGOWSKAYA [10] beträgt bei stehendem Wasser die Höchstmenge des in 24 Stunden verbrauchten Phenols bei optimalen Bedingungen bis zu 100 mg/l. Von KALABINA [11] über 30 bis 40 Tage ausgedehnte Versuche mit stehendem Wasser, bei denen

laufend geringere Mengen oder einmalig dieselbe Gesamtmenge Phenol zugegeben wurde, zeigten, daß nach Versuchsende nur noch geringe Phenolreste vorhanden waren; aus dem Vergleich mit der zugegebenen Phenolmenge ergab sich, daß der Selbstreinigungsprozeß den Phenolgehalt um etwa 96 bis 98 % verminderte. Bei analogen Versuchen mit schwach fließendem Wasser wurde festgestellt, daß der Phenolzerfall mit vergleichsweise großer Schnelligkeit vor sich geht, die mit der Strömungsgeschwindigkeit wächst. Nach den Untersuchungen von KALABINA in Versuchsbehältern sowie in der Natur vollendet sich der Phenolzerfall bis zu den zehnten und hundertsten Teilen des mg/l, bei einem ursprünglichen Gehalt im Wasser bis zu 80 mg/l, im Sommer in den Fließstrecken, die das Wasser in 3 bis 4 Tagen durchströmt. Sowohl bei den Versuchen mit stehendem als auch fließendem Wasser wurde festgestellt, daß der Zerfall der Phenolreste außerordentlich langsam vor sich geht; Spuren von Phenol, welche durch hundertstel mg/l ausgedrückt sind, zerfallen sehr langsam und halten sich im Wasser viel länger als die großen Phenolmengen. Zu ähnlichen Ergebnissen kam BACH [1], [2], indem er bei Versuchen mit stehendem Wasser feststellte, daß bei Zusatz weiterer Phenolmengen zu schon phenolisiert gewesenem Wasser - auch wenn die früheren Phenolzugaben schon abgebaut waren - der Phenolabbau immer langsamer stattfand. Er folgerte daraus, daß sich Stoffe zu bilden scheinen, die den biologischen Phenolabbau verzögern. Bei ergänzenden Versuchen mit teilweiser Erneuerung des Versuchswassers ermittelte er, daß Phenole im Betrag von 10 mg/l laufend abgebaut werden. Dabei fand in den ersten Versuchstagen der Abbau sehr rasch statt. Später stellte sich ein bis zu Ende des Versuchs anhaltendes ziemlich Gleichgewicht derart ein, daß der restlose Phenolabbau nach jeder Gabe nach 2, höchstens 4 Tagen vollzogen war. Während bei diesen Versuchen das Verschwinden des Phenols abgewartet wurde, bevor eine neue Zugabe erfolgte, wurde in einer weiteren Versuchsreihe dem Wasser täglich neues Phenol - auch über 10 mg/l hinaus - zugeführt. Auch bei dieser forcierten Phenolierung des Wassers wurde der Phenolgehalt jedesmal innerhalb von 24 Stunden auf ganz geringe Beträge bis Spuren abgebaut. BACH schreibt: "Bei dem ersten Versuch ohne Wasseraustausch ... zeigte es sich, daß demsel-

ben Wasser nur in immer längeren Zeitabständen Phenole zum Abbau zugeführt werden dürfen. Es entstanden offenbar Stoffe, die dem weiteren Abbau der Phenole hinderlich waren. Dies mögen Ausscheidungsprodukte der spezifischen Phenol abbauenden Kleinlebewesen des Wassers gewesen sein. Ich habe damals diese Erscheinung als "Ermüdung" des Wassers im Hinblick auf Phenolvernichtung angesprochen. Wenn nun ein Teil des Wassers laufend beseitigt und durch neues Wasser ersetzt wird - es genügte in unserem Falle die tägliche Beseitigung und Ersatz von nur 5 v.H. der Wassermenge -, so genügt das offenbar, um so viel der schädlichen Stoffe zu beseitigen oder sie zu verdünnen, um der Ermüdung des Wassers in bezug auf Phenolabbau zu steuern. In der Praxis käme dies etwa einem sehr langsam durchflossenen Wassersammelbecken gleich".

KALABINA und ROGOWSKAYA [10] haben bei ihren Versuchen auch die Entwicklung der Organismen im Wasser während des Prozesses des Phenolabbaues untersucht und kommen dabei zu ähnlichen Erklärungen. Nach dem Abbau der ersten Phenolportion beobachteten sie zunächst eine Beschleunigung des Prozesses, dann eine Verminderung: "Die Beschleunigung des Zerfallprozesses läßt sich damit erklären, daß die frische mineralische Phenollösung sehr wenig Bakterien enthält und die Bakterienentwicklung eine gewisse Zeit erfordert, die von der Phenolkonzentration abhängt. Mit der Bakterienentwicklung entsteht der Phenolzerfall. Fügt man nach Ablauf des Prozesses der Flüssigkeit eine neue Phenolportion zu, so liegt schon ein bakterienreiches Medium vor, weshalb die für den Zerfall der neuen Phenolportion nötige Zeit verkürzt wird. Die Ursache der nachfolgenden Zerfallverminderung ist noch nicht genau festgestellt. Wahrscheinlich sammeln sich in der Flüssigkeit die Produkte der Lebenstätigkeit der Organismen, welche den Prozeß verhindern. Die Zahlenwerte zeigen, daß mit der Steigerung der Phenolkonzentration die für seinen Zerfall nötige Zeit sich verlängert, doch ist die Zeitdauer der Konzentration nicht proportional, sondern geringer." Die Untersuchung der Bakterienentwicklung ergab folgendes Bild: "Anfangs hängt die Schnelligkeit der Bakterienentwicklung bei der ersten Phenolportion von der Phenolkonzentration ab. Nachher erreichte sie ein gewisses Maximum, solange das Phenol noch nicht ausgenutzt ist; dann wird

während des Phenolverschwindens die Bakterienzahl geringer. Nach dem Hinzufügen einer neuen Phenolportion wiederholt sich anfangs die Bakterienvermehrung, und zwar rascher als bei der ersten Portion, dann folgt wieder ein Absinken der Bakterienzahl. Am Schluß des Versuches, wenn die Prozeßverhinderung eintritt, ist die Bakterienzahl bedeutend kleiner". Die Versuche von KALABINA und ROGOWSKAYA wurden allgemein bei Temperaturen zwischen 15 und 27°C durchgeführt. Zur Aufklärung des Einflusses niederer Temperaturen auf die Schnelligkeit des Prozesses wurden zwei spezielle Versuche angestellt. Die Ergebnisse zeigten, daß der Prozeß der Zersetzung der ersten Phenolportionen bei niederen Temperaturen doppelt verlangsamt wird beim Vergleich von 25° C mit 15° C und vierfach verlangsamt beim Vergleich von 17 bis 21° C mit 1,0 bis 2,6° C (wegen der Behinderung der Bakterienentwicklung). Bei der Zugabe neuer Phenolmengen in dieselbe Flüssigkeit wirkt der Temperaturunterschied auf den Zerfall gar nicht oder viel schwächer (nur zweifach statt vierfach).

4. Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse aus der Phenolbestimmung der Wasserproben wurden auf Abbildung 2 dargestellt; dabei wurde der Phenolgehalt als Funktion der Zeit graphisch aufgetragen.

Diese Darstellung zeigt bei der Probemasse I zu Beginn des Versuches ein sehr schnelles Ansteigen des Phenolgehaltes auf max. 4,6 mg/l ^{x)}, darauffolgend jedoch ein etwa ebenso schnelles Abfallen auf 3,6 mg/l. Von dort an (bei ca. 110 Versuchsstunden) war dann ein sehr langsames Sinken des Phenolgehaltes im Behälter festzustellen. Nach Beginn des Rührens wurde nochmals ein fast ebensolcher Anstieg und Abfall des Phenolgehaltes wie bei Versuchsbeginn festgestellt. Das Rühren erfolgte aus technischen Gründen (Arbeitsablauf) nicht kontinuierlich, sondern in Inter-

^{x)} Dieses Maximum ist leider nur durch einen einzelnen Meßwert belegt (sog. "unsicheres" Maximum [16.7]). Die bei den Versuchen allgemein relativ geringe Streuung der Meßwerte sowie der analoge Verlauf nach Beginn des Rührens lassen es jedoch als sicher erscheinen, daß die dargestellte Kurve den wirklichen Verhältnissen entspricht.

vallen; an den auf Abbildung 2 eingetragenen Meßpunkten ist jeweils die Summe der Stunden mit in Betrieb befindlichem Rührwerk bis zu der entsprechenden Probeentnahme angeschrieben.

Die Phenolabsonderungen der Probemasse II zeigten sich dagegen in ganz anderer Weise. Hier stieg der Phenolgehalt im Behälter verhältnismäßig langsam an. Er erreichte mit 0,85 mg/l etwa sein Maximum, blieb dann aber im ersten Teil des Versuches konstant bei dieser Menge. Nach etwa 360 Versuchsstunden begann ein leichtes Abnehmen der Konzentration. Nach Beginn des Rührens stieg auch wieder der Phenolgehalt im Behälter. Er erreichte mit 0,8 mg/l sein vorläufiges Maximum und blieb bis zur 700. Versuchsstunde konstant, stieg danach jedoch weiter an, so daß am Ende des Versuches (bei 1038 Versuchsstunden) 1,9 mg/l im Behälter vorhanden waren.

Die graphische Darstellung zeigt, daß die Phenolabsonderung aus der Probemasse III relativ gering ist. Der Phenolgehalt im Behälter stieg sehr langsam an und erreichte schon bei ca. 180 Versuchsstunden ein Maximum von rd. 0,25 mg/l. Danach zeigte sich wieder ein Absinken der Konzentration. Es wurde deshalb schon nach etwa 310 Stunden mit dem Rühren begonnen. Dadurch stieg der Phenolgehalt nochmals etwas an und erreichte bei 500 Versuchsstunden sein Maximum von 0,30 mg/l, um danach wieder abzusinken.

Bei der Untersuchung der Probemasse I wurden nach Ablauf des auf Abbildung 2 dargestellten Versuches das phenolhaltige Wasser aus dem Behälter entfernt und - um festzustellen, ob aus dem bituminösen Belag das Phenol nun völlig ausgelaugt oder ob dies ein fortwährender Vorgang sei - frisches Wasser eingefüllt und nochmals in der beschriebenen Art Wasserproben entnommen. Während am Ende des Versuches nach Abbildung 2 eine Phenolkonzentration bei durchgerührtem Wasser von 2 mg/l vorhanden war, trat in dem frischen stehenden Wasser nur noch eine schwache Konzentration auf, welche innerhalb kurzer Zeit auf rd. 0,3 mg/l anstieg und anschließend angenähert konstant blieb. Nach rd. 720 Versuchsstunden wurde wiederum mit Rühren begonnen; dadurch erhöhte sich die Konzentration auf rd. 0,4 mg/l und blieb dann ebenfalls konstant. Daraufhin wurde der Versuch nach 1180 Stunden, wovon

70 Stunden das Rührwerk lief, abgebrochen. Dieses Ergebnis mit dem nachgefüllten Frischwasser läßt den Schluß zu, daß aus der bituminösen Masse nur in der ersten Zeit, nachdem sie dem Wasser ausgesetzt wird, Phenol abgesondert wird, oder mit anderen Worten: einmal "ausgelaugt", werden keine nennenswerten Phenolmengen mehr abgesondert.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung des Phenolabbaues

Mit den in Abschnitt 3. zusammengestellten Erkenntnissen über den Phenolabbau im Wasser ist eine teilweise Deutung der auf Abbildung 2 dargestellten Versuchsergebnisse möglich. Grundsätzlich ist festzustellen, daß unter Berücksichtigung des Phenolabbaues die Absolutwerte der tatsächlich abgesonderten Phenolmengen wahrscheinlich wesentlich höher liegen, als die im Versuchswasser ermittelten Phenolgehalte; eine Einschränkung dieser Annahme ist wohl allerdings für den Versuchsbeginn zu machen.

Eine Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Phenolkonzentration im Versuchsbehälter läßt bei der Probemasse I folgende Deutung zu: Das sich aus der bituminösen Masse lösende Phenol brachte einen schnellen Anstieg der Konzentration. Die Bakterienentwicklung erforderte eine gewisse Zeit, abhängig von der Phenolkonzentration. Mit der Bakterienentwicklung entstand der Phenolabbau. Nach einem sehr steilen Abfall der Konzentration zwischen der 69. und 113. Versuchsstunde (Zeitraum von 44 Stunden = rd. 2 Tagen) blieb sie bis etwa zur 300. Versuchsstunde annähernd konstant, um dann langsam weiter abzufallen. Über den zeitlichen Ablauf der Phenolabsonderung selbst aus der bituminösen Masse läßt sich nichts aussagen, da dieser Vorgang durch den Phenolabbau im Wasser überdeckt wird. Der beschleunigte Abbauprozess läßt sich durch die einsetzende Bakterienentwicklung erklären. Nach den Versuchen von KALABINA und ROGOWSKAYA verlängert sich die für den Abbau nötige Zeit mit der Steigerung der Phenolkonzentration. Es ist möglich, daß durch fortschreitende Absonderung von Phenol aus der bituminösen Masse dem Versuchswasser größere Phenolmengen zugeführt wurden, woraus sich in Zusammenwirken mit den Abbauvorgängen die dargestellte Kurve des lang-

samen Abfalls der Phenolkonzentration als resultierendes Ergebnis zeigt. Als weiterer Grund wird auf die Hypothese der "Ermüdung" des Wassers hinsichtlich des Phenolabbaues verwiesen. Die nach rd. 460 Stunden aus verschiedenen Abschnitten des Versuchsbehälters entnommenen Wasserproben zeigten, daß die Konzentration an allen Stellen gleich war, sich also ohne Umrühren o.ä. in der gesamten Wassermasse (rd. 2,6 m³) gleichmäßig verteilt hatte. Die nach Einsetzen des Rührens in verschiedenen Bereichen des Behälters entnommenen Wasserproben zeigten ebenfalls eine gleichmäßig verteilte Phenolkonzentration. Bereits unmittelbar nach Inbetriebnahme des Rührwerkes ist ein Anstieg derselben feststellbar, d.h. durch die Wasserbewegung wurde verstärkt Phenol aus der bituminösen Masse gelöst. Der anschließende Kurvenverlauf ähnelt dem zu Versuchsbeginn. Nach dem steilen Erreichen eines Maximums, welches etwas unter dem anfangs erreichten Wert bleibt, jedoch in der gleichen Größenordnung liegt, folgt ein Abfall der Phenolkonzentration. Unmittelbar nach Beginn des Rührens wurden in kürzeren Zeitabständen Wasserproben entnommen; nach der Entnahme einer Probe nach einer Rührdauer von 19 Stunden wurde zwecks Einschränkung des Untersuchungsaufwandes vorerst mit der Entnahme weiterer Proben ausgesetzt. Nach weiterem, in Intervallen durchgeführten Rühren wurden erst wieder nach rd. 1000 Versuchsstunden Wasserproben entnommen, welche eine wesentlich verringerte Phenolkonzentration ergaben. Der Kurvenverlauf nach dem Maximum zeigt, daß es richtiger gewesen wäre, etwa im Bereich der 600. Versuchsstunde weiterhin Wasserproben zu entnehmen, um den Verlauf genauer festzulegen. Da die Wasserproben jedoch zur Phenolbestimmung erst an das chemische Labor eingesandt werden mußten und bis zum Bekanntwerden des Ergebnisses ein gewisser Zeitraum verging, ließen sich daraus leider keine operativen Entschlüsse für den Versuchsablauf fassen. Es wird jedoch angenommen, daß der tatsächliche Kurvenverlauf etwa dem lang gestrichelt, also mit steilem Abfall eingezeichneten entspricht. Die Erklärung dieses Kurvenverlaufs entspricht dem zu Versuchsbeginn. Mit Anstieg der Phenolkonzentration bildeten sich wieder vermehrt Bakterien; danach fand ein beschleunigter Phenolabbau statt, welcher in eine langsamere

Abnahme der Phenolkonzentration übergang.

Sowohl beim stehenden Versuchswasser als auch nach Inbetriebnahme des Rührwerks wurde bei beiden untersuchten Probemassen im Bereich des Versuchsbehälters ein starker Phenolgeruch wahrgenommen. Nach Beginn des Rührens wurde ein starkes Schäumen des Wassers beobachtet. MEISSNER schreibt u.a.: "Bei Eintritt des aeroben Abbaues kann schon als äußeres Kennzeichen einer Veränderung ein starkes Schäumen beobachtet werden, verursacht durch neugebildete organische Körper (Schleimstoffe) [15]". Die auf Abbildung 2 aufgetragenen Versuchsergebnisse zeigen, daß jedoch bereits im stehenden Wasser ein Abbau erfolgte, ohne daß stärkeres Schäumen auftritt. Durch das Rühren erfolgte auch eine stärkere Belüftung des Wassers. Da die Mehrzahl der phenolspaltenden Bakterien Aerobier sind und die Abbauvorgänge oxydativ verlaufen, kann dadurch aber ein rascherer Phenolabbau eingetreten sein. Die Wirkung der Belüftung auf den Phenolabbau ist jedoch abhängig vom Gehalt des Wassers an organischen Stoffen. Sind diese nicht vorhanden, so hat nach BEER [4] die Belüftung keinen Einfluß. In dem verwendeten Versuchswasser ist der Anteil organischer Stoffe nicht allzu hoch gewesen. Nach dem Rühren wurde beobachtet, daß sich an der der eingebauten Böschung gegenüberliegenden Seite des Versuchsbehälters, an welcher sich die Strömung umkehrte und ein gewisser Stau auftrat, in Höhe des Wasserspiegels (in einem schmalen Streifen) an der Behälterwandung ein schwärzlicher Belag ansetzte. Es wird vermutet, daß es sich um den Niederschlag von aus dem Böschungsbelaag abgesonderten bituminösen Stoffen handelte. x) Bei der Untersuchung sowohl der Probemasse I als auch II wurde der sich an dieser Stelle des Behälters an der Wasseroberfläche befindliche Schaum auf Phenolgehalt untersucht; es ergaben sich Werte, die bei Probemasse I mit 15 mg/l etwa um das 3,7-fache und bei Probemasse II mit 4,8 mg/l um das 2,5-fache über der im Entnahmezeitpunkt im übrigen Versuchswasser vorhandenen Konzentration lagen.

x) MEISSNER [15] weist darauf hin, daß Polyphenole auf rein chemischem Oxydationswege braune bis schwarze Farbstoffe (huminähnliche Körper) bilden, welche ebenfalls ein Schäumen des Wassers begünstigen.

Wie bereits erwähnt, ist der Kurvenverlauf bei der Untersuchung der Probemasse II gegenüber der Masse I gänzlich anders. Wie ist dieser Unterschied zu erklären? Einmal wurde eine andere Bitumenemulsion verwendet. Abgesehen von sich daraus evtl. ergebenden quantitativen Unterschieden hat die Kurve für die Probemasse II aber auch einen völlig anders gearteten qualitativen Verlauf. Die Deutung der Kurve für die Probemasse I (beschleunigter Phenolabbau nach Erreichen einer bestimmten Phenolkonzentration, anschließend langsamer Abfall) steht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von BACH, MEISSNER, KALABINA und ROGOWSKAYA. Die Kurve für die Probemasse II weicht in ihrem Verlauf wesentlich von den von diesen Autoren angegebenen Kurven der Abbauleistung ab. Es soll jedoch versucht werden, den Kurvenverlauf an Hand der von den verschiedenen Autoren gewonnenen allgemeinen Erkenntnisse zu deuten. Abgesehen von der Verwendung verschiedener Bitumenemulsionen bestand der wesentliche Unterschied der Versuchsbedingungen darin, daß die Untersuchung der Probemasse I bei einer Wassertemperatur von rd. 10° C, derjenigen der Probemasse II bei einer von rd. 21° C stattfand. (Die Wassertemperaturen wurden während des gesamten Versuchs laufend gemessen; sie schwankten nur wenig um die genannten Durchschnittswerte.) Durch die höhere Wassertemperatur herrschten für die Bakterien günstigere Lebensbedingungen. KALABINA und ROGOWSKAYA [10] stellen fest, daß der Prozeß des Abbaues einer ersten Phenolportion um das doppelte schneller vor sich geht, wenn die Temperatur um 10° C von 15 auf 25° C steigt. Bei unseren Versuchen lag dieselbe Temperaturdifferenz vor; ebenfalls befanden wir uns etwa im gleichen Temperaturintervall. Es kann also angenommen werden, daß von Beginn des Versuchs mit der Probemasse II an eine größere Abbauleistung erfolgte. Es ist möglich, daß dadurch der im Verlauf der Kurve I typische steile Anstieg und nach Erreichen eines Maximums ebenso steile Abfall überdeckt werden. Nach einem langsamen Anstieg der Konzentration blieb dieselbe bei der Probemasse II bis zum Beginn des Rührens nahezu konstant. Der Meßwert kurz vor Rührbeginn zeigt eine etwas geringere Konzentration, die nach dem Rühren - wodurch wahrscheinlich wieder neues Phenol aus der bituminösen Masse gelöst wurde - wieder etwas

ansteigt, und zwar auf denselben mittleren Betrag, der vorher herrschte. Auffallend ist, daß nach rd. 700 Versuchsstunden ein Anstieg der Phenolkonzentration im Behälter stattfand, ganz im Gegensatz zum Verlauf der Kurve bei der Untersuchung der Probemasse I. Mit dem Ansteigen der Phenolkonzentration begann sich auch das Wasser im Behälter bräunlich zu färben. Nun stellten KALABINA und ROGOWSKAYA fest, daß bei der Zugabe neuer Phenolmengen in dieselbe Flüssigkeit sich der Temperaturunterschied schwächer auf die Abbauleistung auswirkt als bei der ersten Phenolportion. In Verbindung mit der sog. "Ermüdung" des Wassers kann dies zu einem Nachlassen der Abbauleistung nach der 700. Versuchsstunde geführt haben. Der nachfolgende Anstieg der Phenolkonzentration zeigt, daß in diesem Zeitraum immer noch eine Absonderung von Phenol aus der bituminösen Masse stattfand. Leider konnte bei dieser Probemasse aus zeitlichen Gründen kein neuer Versuch mit Frischwasser - wie bei Probemasse I - angestellt werden, so daß nicht mehr festgestellt werden konnte, wie weit diese Absonderung noch reicht. Nach Versuchsende hatte die Konzentration im Versuchsbehälter etwa den gleichen Wert erreicht wie bei der Probemasse I.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Probemasse II erfolgte eine genauere Analyse des beim Versuch verwendeten natürlichen Kanalwassers in seinem Ausgangszustand (Wasserprobe I) und einer Probe aus dem Versuchsbehälter (Wasserprobe II). Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die durchgeführte Analyse des Versuchswassers charakterisiert nicht nur dasselbe, sondern bestätigt auch noch einzelne Punkte der dargelegten Deutung der Versuchsergebnisse. So geht aus den Analysen hervor, daß das Versuchswasser mit einem pH-Wert von rd. 7,4 noch gerade im Bereich der für den Phenolabbau optimalen Wasserstoffionenkonzentration liegt. Die Inhaltsstoffe beider Wasserproben unterscheiden sich nur unwesentlich. Von besonderem Interesse für die Beurteilung sind der Abdampfdruckstand, der Glühverlust und der Kaliumpermanganatverbrauch.

Eines der wichtigsten Kriterien für die Beurteilung der Belastung eines Gewässers ist sein Sauerstoffhaushalt. Die im Wasser

vorhandenen Stoffe können den im Wasser gelösten Sauerstoff verbrauchen

- a) durch rein chemische Reaktionen,
- b) durch biochemische Abbauvorgänge mit Hilfe von Mikroorganismen.

Für unsere Versuche gilt vor allem das letzte. Der Sauerstoffverbrauch wird untersucht durch Feststellung

- a) des Kaliumpermanganatverbrauchs,
- b) des Abdampfrückstandes,
- c) des Glühverlustes,
- d) der Sauerstoffzehrung,
- e) des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB₅).

Es wurde von uns nur eine physikalisch-chemische Untersuchung des Wassers durchgeführt, so daß Bestimmungen zu d) und e) nicht erfolgen konnten. Eine unmittelbare Feststellung der im Wasser gelösten organischen Stoffe ist nicht möglich. Der Gehalt des Wassers an organischen Substanzen - meist Zertrümmerungsprodukte tierischer oder pflanzlicher Teile - ist chemisch durch die Größe des Kaliumpermanganat (KMnO₄) - Verbrauchs annähernd bestimmbar. Dabei erfolgte eine Zerstörung der organischen Stoffe durch Oxydation, so daß man auch vom Sauerstoffverbrauch spricht. Eine weitere chemisch-physikalische Bestimmung der organischen Bestandteile ist aus dem Abdampfrückstand des Wassers möglich. Darunter versteht man das Gewicht der nach Verdampfen des Wassers bei 105° C nicht flüchtigen Bestandteile. Wird der Rückstand bei 600 bis 700° C verglüht (verbrannt = oxydiert), vermindert sich sein Gewicht um den sog. Glühverlust. Dieser ist mit der Menge der vorhandenen oxydierten (organischen) Substanz vergleichbar, darf dieser aber nicht ohne weiteres gleichgesetzt werden, da beim Glühen nicht nur organische Stoffe verbraucht werden, sondern auch bei anorganischen Substanzen durch den dabei entstehenden Wasserentzug ein erheblicher Gewichtsverlust eintreten kann.

In der nachstehenden Tabelle 3 werden die betreffenden Werte der beiden untersuchten Wasserproben gegenübergestellt.

		Ausgangs- wasser (Probe I)	phenoliertes Wasser (Probe II)	Verhältnis- werte (Sp.4 : Sp.3)
1	2	3	4	5
Abdampfrückstand	mg/l	445	546	1,23
Glühverlust	mg/l	203	234	1,15
Kaliumpermanganat- verbrauch	ml	8,5	35	4,12

Tabelle 3
Untersuchungen zum Sauerstoffverbrauch

Die Gegenüberstellung verdeutlicht die starke Zunahme der organischen Stoffe im Versuchswasser. Die Wasserprobe II wurde nach 677,5 Versuchsstunden entnommen - wie Abbildung 2 zeigt, also im Bereich des Nachlassens der Phenolabbauleistung. Die Untersuchungen von KALABINA und ROGOWSKAYA ergaben, daß "am Schlusse des Versuches, wenn die Prozeßverhinderung eintritt, die Bakterienzahl bedeutend kleiner ist" als in den vorhergehenden Versuchsabschnitten. Die Anreicherung des Versuchswassers mit organischen Stoffen deutet also darauf hin, daß es sich dabei um "Ausscheidungsprodukte der spezifischen Phenol abbauenden Kleinlebewesen des Wassers ..., die dem weiteren Abbau der Phenole hinderlich" sind (BACH [2]) oder mit den Worten von KALABINA und ROGOWSKAYA um die "sich in der Flüssigkeit sammelnden Produkte der Lebenstätigkeit der Organismen, welche den Prozeß (des Phenolzerfalls) verhindern", handelt.

Der für die Probemasse III ermittelte Kurvenverlauf mit nur sehr geringen Unterschieden in der Phenolkonzentration bietet keine Ansatzpunkte zu einer Interpretation des Verlaufs des Phenolabbaues.

6. Abschätzung der praktischen Auswirkungen

In seiner Veröffentlichung über labormäßige Untersuchungen des Phenolabbaues schrieb BACH im Jahre 1928 [1]: "Wie weit der Abbau der Phenole in Flußläufen aber tatsächlich stattfindet,

wieviel der Wasserführung eines Flußlaufes noch phenolischer Flüssigkeiten zugemutet werden darf, damit nach einer gewissen Zeit bzw. nach einer gewissen Strecke des Flußverlaufs die Phenole zuverlässig abgebaut sind, oder wie sich dieser Abbau in stehenden Gewässern vollzieht, darüber fehlt noch so gut wie jede exakte Beobachtung, man ist nur mehr oder weniger auf Vermutungen oder Schätzungen angewiesen". Er glaubte, mit seinen labormäßigen Untersuchungen "einen ersten tastenden Versuch gemacht zu haben, um die Klärung dieser Frage auf Grund analytischer Prüfungen in die Wege zu leiten". Auf Grund seiner Versuche mit teilweiser Wassererneuerung macht er folgende Rechnung auf [1]:

"Während der 3-monatlichen Versuchszeit sind in Berücksichtigung des täglichen teilweisen Wasseraustausches zusammen 960 l Wasser mit 58,8 g Phenol versetzt worden, das restlos abgebaut wurde. Das ergibt pro l Wasser und Tag gerechnet einen Abbau von rd. 0,7 mg Phenol. Das ist eine außerordentlich hohe Abbauleistung, aus der man nicht ohne weiteres Schlüsse auf mögliche Phenolbelastung öffentlicher Gewässer ziehen darf, denn das würde bedeuten, daß man z.B. einen Fluß mit 100 m³ sekundlicher Wasserführung, sofern er sich um günstigen biologischen Zustand befindet, täglich 6 t Phenol mit Aussicht auf restlosen Abbau zuführen könnte. Das erscheint höchst unwahrscheinlich". Die von KALABINA und ROGOWSKAYA angegebenen Werte liegen sogar noch höher. Eine analoge Berechnung für unsere Versuche ist nicht möglich, da über die abgesonderte Phenolmenge selbst nichts bekannt ist. Eine unmittelbare Umrechnung der aus Laborversuchen gewonnenen Werte auf Naturverhältnisse scheint also nicht ohne weiteres möglich zu sein.

Seit der eingangs dieses Abschnitts zitierten Veröffentlichung von BACH liegen doch schon etliche Beobachtungen über den Phenolabbau in natürlichen Gewässern vor, u.a. [11], [12], [18]. VOIGT und RÄNKER [18] z.B. geben Kurven der Phenolkonzentration im Vorfluter in Abhängigkeit von der Entfernung vom Auslauf der Kläranlage des Teerwerkes Erkner an. Danach betrug im Januar 1962 die Konzentration an der Einleitungsstelle 1,8 mg/l, welche nach 3 km bis auf etwa 0,12 mg/l abgebaut war.

Im Januar 1963 betrug durch Umgestaltung der Abwasserreinigungsanlage des Werkes die Konzentration an der Einleitungsstelle nur noch 0,5 mg/l; nach 3 km war sie bis auf etwa 0,04 mg/l abgebaut. Der restliche Abbau erfolgte langsamer; sowohl im Januar 1962 als auch 1963 waren nach insgesamt 9 km noch Spuren (weniger als 0,01 mg/l) vorhanden. Die Phenolbelastung des Vorfluters durch das Teerwerk lag früher im Mittel bei rd. 3 bis 4 t monatlich; nach Inbetriebnahme der neuen biologischen Reinigungsanlage konnte die Belastung auf etwa 1/10 der ursprünglichen Größe reduziert werden.

Es ist zu unterscheiden zwischen der in einem Gewässer absolut möglichen Abbauleistung und der mit Rücksicht auf die Lebensvorgänge u.ä. (Wasserversorgung, Fischerei usw.) zulässigen Konzentration. Im Falle des Teerwerkes Erkner wurde von den Dienststellen der Wasserwirtschaft z.B. gefordert, daß der Phenolgehalt im Müggelseewasser am Wasserwerk Friedrichshagen nicht mehr als 0,01 mg/l betragen darf; am Ausgang des Flakenfließens (Straßenbrücke Erkner) soll er nicht über 0,03 mg/l liegen. Die Einhaltung dieser Werte ist dann möglich, wenn der Abwasserauslauf des Teerwerkes durchschnittlich nicht mehr als 5 mg/l wasserdampflichtige Phenole enthält. Spezielle Untersuchungen wurden darüber angestellt, in welcher Konzentration Phenol auf Fische giftig wirken. IMHOFF [9] gibt an, daß für Fische allgemein ein Phenolgehalt von 5 mg/l tödlich wirkt. BANDT [3] gibt in einer zusammenfassenden Veröffentlichung höhere Werte an: Reines Phenol (Karbolsäure) wirkt nach den neuesten Untersuchungen von WUHRMANN und WOKER giftig auf

Bachforellen	ab 9,5 mg/l
Döbel	ab 10 mg/l
Barsch	ab etwa 12 mg/l
Elritzen	ab etwa 17 mg/l;

nach EBELING wirken Phenol und Kresol ab 10 bis 15 mg/l auf Aale, Schleie und Karpfen tödlich. Aber auch ein relativ geringer Gehalt schadet im Fischgewässer bereits dadurch, daß das Fischfleisch einen üblen Geschmack annimmt; nach EBELING [9] tritt dieser Schaden nicht ein, wenn der Phenolgehalt des Wassers geringer ist

als 0,02 mg/l.

Ebensowenig wie die unmittelbare Übertragung der labormäßig ermittelten Abbauleistungen ist auch ein direkter Vergleich der bei unseren Versuchen festgestellten Phenolkonzentrationen mit den vorstehend genannten "Grenzwerten" möglich. Die Konzentration ist u.a. abhängig vom Verhältnis der Bitumen- zur Wassermenge. Für die Versuche ließe es sich berechnen. Vergleicht man dieses im Versuchsbehälter vorhandene Verhältnis mit den Abmessungen natürlicher Gewässer, so kommt man zu der Feststellung, daß unter natürlichen Verhältnissen die Konzentrationen um ein Mehrfaches geringer sind als bei der verwendeten Versuchsanordnung. Hinzu kommt, daß bereits bei schwacher Strömung die Abbauleistung erheblich wächst. Unbekannt ist allerdings, welcher Teil einer Wassermenge oder eines Abflusses z.B. in einem mit bituminösen Uferbefestigungen versehenen Kanal an der "Auslaugung" derselben sowie an der Vermischung beteiligt ist. Bei der Einleitung von Abwässern z.B. handelt es sich um eine Phenolzugabe an einem lokalisierten Punkt; auf der anschließenden Flußstrecke wird das Phenol nach und nach abgebaut. Bei längeren Strecken mit bituminöser Uferbefestigung kommen dagegen laufend neue Phenolmengen hinzu. Greift man jedoch auf das Versuchsergebnis zurück, daß aus dem einmal "ausgelaugten" Belag im Frischwasser nur noch $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{7}$ der vorhergegangenen Konzentration ermittelt wurden, so dürften zumindest im Falle eines Fließgewässers mit schwacher Strömung kaum Bedenken gegen die praktische Anwendung der untersuchten bituminösen Massen für Uferbefestigungszwecke bestehen.

Ein beachtliches praktisches Ergebnis erhält man aus den Versuchen durch einen Vergleich der für die verschiedenen untersuchten Probemassen ermittelten Phenolkonzentrationen. Selbst wenn man den abweichenden Einfluß der Wassertemperatur bei der Probemasse II berücksichtigt, so ist doch der wesentlich geringere Phenolgehalt der Probemasse III offensichtlich. Daraus geht hervor, daß es durchaus möglich ist, kaltverarbeitbare Bitumenemulsionen für die Verwendung im Asphaltwasserbau herzustellen, welche vergleichsweise wenig Phenol absondern. Man kann daher die Verwendung von Verschnittbitumen bzw. Emulsionen aus Gründen des Ge-

wässerschutz nicht von vornherein ablehnen. Die experimentelle Untersuchung der Phenolabsonderung im Versuchsbehälter bietet die Möglichkeit, zumindest durch vergleichende Betrachtungen den evtl. Schädlichkeitsgrad einer bestimmten Bitumensorte abzuschätzen. Man könnte sogar als Kriterium für die Verwendbarkeit eine bestimmte Phenolkonzentration im Versuchsbehälter festsetzen, welche unter genau festgelegten Versuchsbedingungen nicht überschritten werden darf.

7. Zusammenfassung

Die experimentellen Untersuchungen über die Absonderung von Phenol aus kaltverarbeitbaren bituminösen Massen ergaben, abhängig von der jeweils verwendeten Bitumenemulsion, große Unterschiede der Phenolkonzentration im Versuchsbehälter. Die Ergebnisse zeigen, daß es durchaus möglich ist, kaltverarbeitbare Bitumenemulsionen für die Verwendung im Asphaltwasserbau herzustellen, welche vergleichsweise wenig Phenol absondern und deren Einsatz daher bezüglich der Auswirkungen auf die Wasserqualität unbedenklich erscheint.

Trotz des sehr umfangreichen Schrifttums über Asphaltbauweisen im Wasserbau sind bisher kaum Untersuchungen über die Auswirkung der bituminösen Baustoffe auf die Wasserqualität bekannt geworden. Mit den von uns durchgeführten experimentellen Untersuchungen haben wir einen tastenden Versuch gemacht, einige quantitative Erkenntnisse zu gewinnen. Um auf diesem Gebiet weitere Unterlagen und damit bessere Möglichkeiten der Beurteilung zu erhalten, wäre es zu begrüßen, wenn auch entsprechende Untersuchungen in der Natur durchgeführt und deren Ergebnisse mitgeteilt würden.

Abschließend danken die Verfasser dem Wasserstraßenhauptamt Berlin sowie dem Wasserstraßenamt Eberswalde, durch deren Auftragserteilung die Durchführung der Untersuchungen ermöglicht wurde.

Literaturverzeichnis

- [1] BACH: Zur Frage des biochemischen Abbaues von Phenolen in natürlichen Wässern. "Gesundheitsingenieur", Jg. 1928, Heft 48, S. 773.
- [2] BACH: Phenolschwund im Wasser. "Gesundheitsingenieur", Jg. 1929, Heft 46, S. 796.
- [3] BANDT: Phenolabwässer und Abwasserphenole, ihre Entstehung, Schädwirkung und abwassertechnische Behandlung - eine monographische Studie. "Wissenschaftliche Abhandlungen der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin", Nr. 33; Akademie-Verlag, Berlin 1958.
- [4] BEER: Über den Einfluß des Phenolgehaltes des Pleißewassers auf die Mikrolebewelt. "Wasserwirtschaft-Wassertechnik", Jg. 1954, Heft, 4, S. 125.
- [5] BLAU: Neuzeitliche Meßverfahren zur laufenden Überwachung der Flußsole. "Mitteilungen der Forschungsanstalt für Schifffahrt, Wasser- und Grundbau, Schriftenreihe Wasser- und Grundbau", Heft 1, Berlin 1961, S. 34.
- [6] DEMPWOLFF: Bitumen und Asphalt im Wasserbau. In: Bitumen- und Asphalt-Taschenbuch; 3. Auflage, Bauverlag GmbH, Wiesbaden/Berlin 1964.
- [7] Forschungsinstitut für Wasserbau und Wasserkraft e.V., München (mehrere Verfasser): Versuche über die Brauchbarkeit von Asphalt und Teer zur Dichtung und Befestigung von Erdbauten. Mitteilungen, Heft 2, (Sonderheft); Verlag von R. Oldenburg, München und Berlin 1932.
- [8] HAAS: Technische Eigenschaften von Asphaltbeton für Wasserbauzwecke. "Die Bautechnik", Jg. 1959, Heft 9, S. 339.
- [9] IMHOFF: Taschenbuch der Stadtentwässerung. VEB Verlag Technik, Berlin 1953.

- [10] KALABINA und ROGOWSKAYA: Die Bedingungen des Prozesses der Phenolzer-
setzung.
"Zeitschrift für Fischerei", Bd. 32 (1934),
S. 153.
- [11] KALABINA: Der Phenolzerfall in Fließ- und Stauge-
wässern.
"Zeitschrift für Fischerei", Bd. 33
(1935), S. 295.
- [12] MACKIEWICZ- GOLACHOWSKA: Einige Ursachen des Phenolschwundes im
Flußwasser.
"Intern. Revue der gesamten Hydrobiolo-
gie", Bd. 48 (1963), Heft 4, S. 613.
- [13] MAROTZ: Beitrag zur Frage der Standfestigkeit
von dichten Asphaltbelägen im Großwas-
serbau.
"Mitteilungen des Instituts für Wasser-
wirtschaft, Grundbau und Wasserbau der
Technischen Hochschule Stuttgart",
Heft 2, 1964.
- [14] MÖSSLANG: Der Baustoff Asphalt im Wasserbau.
"Die Wasserwirtschaft", Jg. 1966,
Heft 1, S. 2.
- [15] MEISSNER: Über den biologischen Abbau der Phenole.
"Wasserwirtschaft-Wassertechnik",
Jg. 1953, Heft 12, S. 470.
- [16] PIRANI und FISCHER: Graphische Darstellung in Wissenschaft
und Technik.
Sammlung Göschen, Bd. 728/728a; Verlag
Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1957.
- [17] RÖHNISCH u.a.: Schrifttum Asphalt im Wasserbau.
(Schrifttumverzeichnis, umfassend 832 Ti-
tel aus den Jahren 1930 bis 1959), Deut-
sche Gesellschaft für Erd- und Grundbau,
Arbeitskreis 8b "Asphaltbauweisen",
Stuttgart 1960.
- [18] VOIGT und RÄNKER: Die biologische Abwasserreinigungsanlage
des VEB Teerdestillation und Chemische
Fabrik Erkner.
"Wasserwirtschaft-Wassertechnik",
Jg. 1964, Heft 6, S. 177.
- [19] ZITSCHER: Möglichkeiten und Grenzen in der konstruk-
tiven Anwendung von Asphaltbauweisen bei
Küstenschutzwerken.
"Mitteilungen der Hannoverschen Versuchs-
anstalt für Grundbau und Wasserbau.
Franzius-Institut der Technischen Hoch-
schule Hannover", Heft 12, Hannover 1957.

T a b e l l e 1

Analysenergebnis von Wasserprobe I
(Versuchswasser im Ausgangszustand)

pH

7,35

Azidität:

Methylorange-Azid.: 0 ml n/1 NaOH je Liter
Phenolphthalein-Azid.: 0,30 ml n/1 NaOH je Liter

Alkalität:

Methylorange-Alkal.: 2,5 ml n/1 HCl je Liter
Phenolphthalein-Alkal.: 0 ml n/1 HCl je Liter

Abdampfrückstand:

445 mg/l

Glühverlust:

203 mg/l

Kalzium:

114 mg/l CaO

Magnesium:

17 mg/l MgO

Eisen:

0 mg/l FeO

Sulfat:

111 mg/l So_4

Kaliumpermanganatverbrauch:

(n/100 Lösung für 100 ml Wasser) 8,5 ml

Phenol:

0 mg/l

T a b e l l e 2

Analysenergebnis von Wasserprobe II
(phenoliertes Wasser aus dem Versuchsbehälter)

pH

Azidität:

Methylorange-Az.:	0	ml	n/1	NaOH	je	Liter
Phenolphthalein-Az.:	0,35	ml	n/1	NaOH	je	Liter

Alkalität:

Methylorange-Alk.:	3,0	ml	n/1	HCl	je	Liter
Phenolphthalein-Alk.:	0	ml	n/1	HCl	je	Liter

Abdampfrückstand: 546 mg/l

Glühverlust: 234 mg/l

Kalzium: 105 mg/l CaO

Magnesium: 37 mg/l MgO

Eisen:

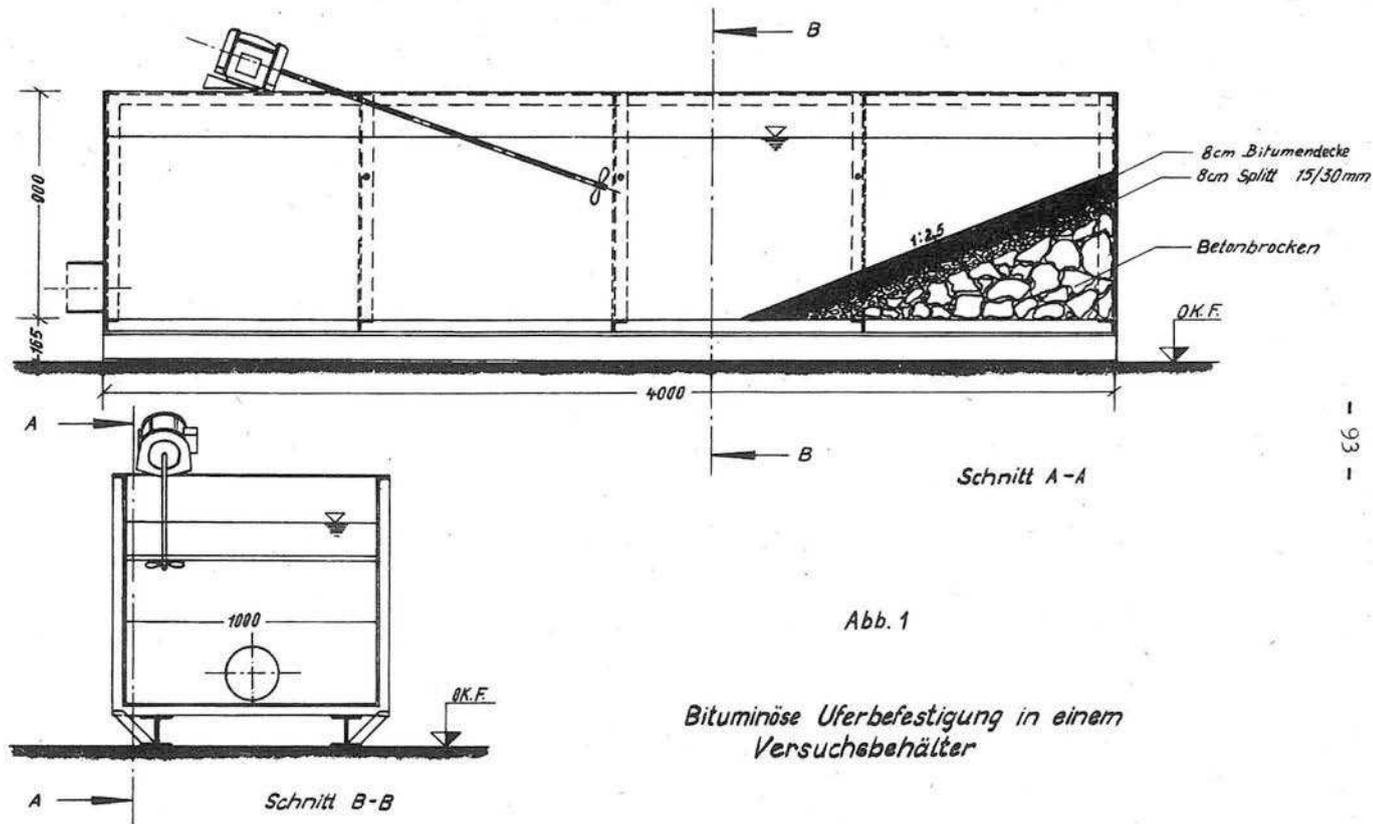
Gesamteisengehalt	0,7	mg/l	FeO
Eisen-III-Verbindungen	0,6	mg/l	FeO

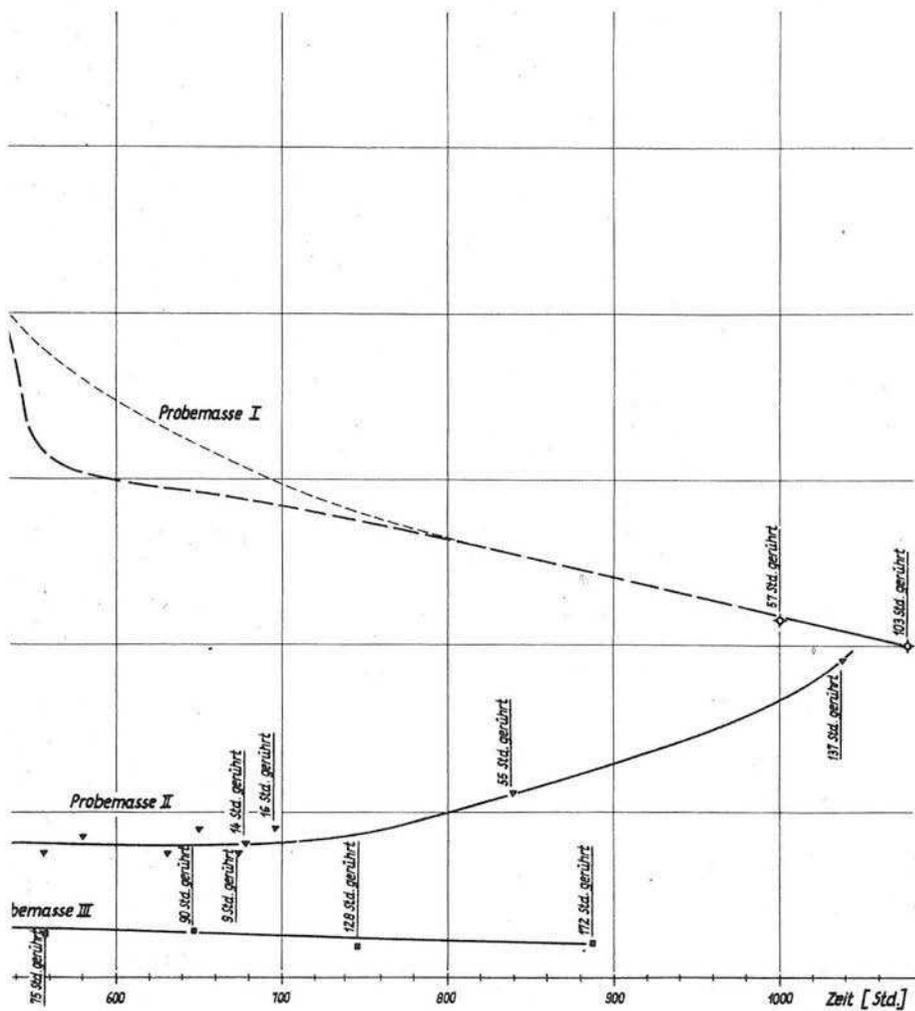
Sulfat: 120 mg/l SO₄

Kaliumpermanganatverbrauch:

(n/100 Lösung für 100 ml Wasser) 35 ml

Phenol: 0,8 mg/l





Probemasse II

stehendes Wasser
bewegtes Wasser
Wassertemperatur 21°C

Probemasse III

□ stehendes Wasser
■ bewegtes Wasser
Wassertemperatur 10°C

