

# 1

## Grundlagen

### 1.1

#### Maßeinheiten: Menge und Masse

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

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

Im täglichen Leben ist die Unterscheidung von Menge und Masse jedem geläufig: Im Supermarkt kauft man Eier nach ihrer Menge (z. B. zehn Stück). Eier sind offenbar leichter zu zählen als zu wägen. Das Vorhaben, in einem Laden 100 g Eier zu kaufen, erscheint uns daher absurd.

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

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

#### **Anmerkung**

Die Avogadro-Konstante ist unter der nicht ganz korrekten Bezeichnung „Loschmidt'sche Zahl“ bekannter.

Definitionsgrundlage für das Mol ist die relative Atommasse bzw. Molmasse (früher: „Atomgewicht“ und „Molekulargewicht“). Ein Mol einer Substanz hat eine Masse in Gramm, die der relativen Atommasse bzw. Molmasse dieser Substanz entspricht. Ursprünglich hat man dem Wasserstoff als dem leichtesten aller Elemente eine relative Atommasse von genau 1 zugeordnet. Die relative Atommasse von Sauerstoff lag bei 15,872 und die von Kohlenstoff bei 11,916. Später hat man aus Gründen der Zweckmäßigkeit den Sauerstoff mit einer relativen Atommasse von genau 16 als Bezugsgröße gewählt. Die heutigen relativen Atommassen basieren auf dem Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  mit einer relativen Atommasse von genau 12. Jedes Mol einer Substanz enthält gleich viele Teilchen, nämlich  $6,02 \times 10^{23}$ .

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

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

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

#### **Anmerkung**

Die relativen Reifen- und Felgenmassen sind dimensionslos und entsprechen in der Chemie den relativen Atom- bzw. Molekülmassen. Die Mengeneinheit entspricht in der Chemie dem Mol. Die Stückzahl innerhalb einer Menge spielt, ebenso wie die Avogadro-Konstante in der Chemie, keine besonders wichtige Rolle.

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

Die bisherigen Ausführungen haben deutlich gemacht, dass für den Chemiker und denjenigen, der ihn verstehen möchte, die molaren Einheiten unverzichtbar sind. Sie werden beispielsweise benötigt bei der Auswertung von Analyseergebnissen, bei der Beurteilung der Analysengenauigkeit, bei der Aufstellung von Reaktionsgleichungen und bei der Berechnung von Stoffumsätzen chemischer Reaktionen. Wenn unterschiedliche Wasserinhaltsstoffe (z. B. Calcium und

Magnesium) zu einer übergeordneten Gruppe (z. B. „Wasserhärte“) zusammengefasst werden sollen, ist das nur in molaren Einheiten (z. B. „Summe Erdalkalien“ in mmol/l) möglich (wie sinnvoll eine solche Zusammenfassung ist, wird in Abschn. 4.1 diskutiert). Wichtig ist auch, dass der pH-Wert auf molarer Grundlage definiert ist. Molare Größen vom Typ „Kilomol pro Hektar“ (kmol/ha) sind daher auch Standard bei der Angabe von Umweltbelastungen durch Säuren, beispielsweise im Zusammenhang mit dem sauren Regen.

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

Tabelle A.1 im Tabellenanhang enthält diejenigen relativen Atom- bzw. Molekülmassen, die zur Auswertung und zum Verständnis von Wasseranalysen häufiger benötigt werden. In Abschn. 1.3.6 „Reaktionsgleichungen“ wird gezeigt, wie mit molaren Einheiten umzugehen ist.

## 1.2

### Dezimalvorsilben

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

Dieser Gesichtspunkt spielt heute keine Rolle mehr, sodass der Autor die Schreibweise mit entsprechenden Dezimalvorsilben vorzieht. Auf diese Weise vermeidet man Fehler beim Abzählen der Kommastellen. Solche Fehler sind vorprogrammiert durch eine Redeweise, bei der aus Bequemlichkeit Wörter oder

Silben ausgelassen werden. Das gesprochene „null null eins“ kann (je nach Art der Auslassung) bedeuten: 0,01 oder 0,001. Bequemlichkeiten dieser Art dürfen unter keinen Umständen akzeptiert werden.

Es bedeuten:

$10^{-12}$	Pico	p	(1 pg = 1/1000 ng)
$10^{-9}$	Nano	n	(1 ng = 1/1000 $\mu$ g)
$10^{-6}$	Mikro	$\mu$	(1 $\mu$ g = 1/1000 mg)
$10^{-3}$	Milli	m	(1 mg = 1/1000 g)
$10^2$	Hekto	h	(1 ha = 100 a = 10 000 m <sup>2</sup> )
$10^3$	Kilo	k	(1 kmol = 1000 mol)
$10^6$	Mega	M	
$10^9$	Giga	G	
$10^{12}$	Tera	T	

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

Die Dezimalvorsilbe Kilo ist in „Kilogramm“ gebräuchlich, im Zusammenhang mit molaren Einheiten dagegen ungewohnt. Mit der Einheit „Kilomol pro Flächen- und Zeiteinheit“ ( $\text{kmol} \times \text{ha}^{-1} \times \text{a}^{-1}$ ) wird die Säurebelastung aus den sauren Niederschlägen pro Jahr (a) angegeben. In der Datenverarbeitung gelten Potenzen von 2: Kilo =  $2^{10}$  (= 1024), Mega =  $2^{20}$  (=  $1,05 \times 10^6$ ), Giga =  $2^{30}$  (=  $1,07 \times 10^9$ ), Tera =  $2^{40}$  (=  $1,1 \times 10^{12}$ ).

### 1.3

#### Reaktionstypen

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

##### 1.3.1

#### Lösungs- und Fällungsreaktionen

Hierbei handelt es sich um Reaktionen, die auf Unterschieden der Löslichkeit von Substanzen beruhen. Als Auslöser einer solchen Reaktion kommen beispielsweise in Betracht: Änderungen der Temperatur, des pH-Wertes oder der Konzentration sowie die Zumischung anderer Substanzen, die mit den bereits vorhandenen Substanzen reagieren. Bekannte Beispiele sind die Auflösung von Kalk durch Kohlenstoffdioxid und die Abscheidung von Kalk durch Erwärmen des Wassers, durch  $\text{CO}_2$ -Ausgasung oder durch Erhöhen des pH-Wertes.

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

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

Ein weiteres Phänomen sei am Beispiel des Calciumphosphats erläutert: Aus einer wässrigen Lösung, die Calcium- und Phosphationen enthält, können drei verschiedene Verbindungen auskristallisieren: Calciumhydrogenphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ), Calciumphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) und Hydroxylapatit ( $\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$ ). Jeder dieser Bodenkörper besitzt eine individuelle Sättigungskonzentration. In solchen Fällen ist es erforderlich, den Bodenkörper zu nennen, für den eine Aussage, z. B. zur Löslichkeit, gelten soll. Eine besonders niedrige Sättigungskonzentration hat der Hydroxylapatit. Damit Kristalle dieses Minerals entstehen können, muss ein Kristallgitter aufgebaut werden, das komplizierter ist als das von Calciumhydrogenphosphat. Dies könnte der Grund dafür sein, dass phosphathaltige Lösungen gegenüber Hydroxylapatit besonders stark zur Übersättigung neigen.

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

### 1.3.2

#### Reduktions- und Oxidationsreaktionen („Redoxreaktionen“)

Der Begriff „Redoxreaktion“ drückt die Tatsache aus, dass an solchen Reaktionen zwei Reaktionspartner beteiligt sind, von denen einer reduziert und der andere oxidiert wird. Dies gilt auch für Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist. Dieser wird bei Redoxreaktionen (z. B. bei der Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III)) üblicherweise zu  $\text{OH}^-$  reduziert (bei der Weiterreaktion des Eisen(III) zu Eisen(III)-oxidhydrat werden die  $\text{OH}^-$ -Ionen allerdings aufgebraucht).

#### Anmerkung

Bei manchen Redoxreaktionen werden Wasserstoffionen freigesetzt (beispielsweise bei Reaktion (4.2)). Wenn die Wasserstoffionen mit festem Calciumcarbonat als Komponente des Grundwasserleiters reagieren, steigt die Konzentration von  $\text{CO}_2$  und von Hydrogencarbonat im Wasser an. Dadurch wird eine Reaktion vorgetäuscht, bei der organischer Kohlenstoff an den Redoxreaktionen teilnimmt und dabei oxidiert wird. Diese beiden möglichen Ursachen des Konzentrationsanstiegs von  $\text{CO}_2$  und von Hydrogencarbonat

sind völlig unterschiedlich zu bewerten (Kölle, 1999). In der Vergangenheit sind mehrfach Fehlinterpretationen vorgekommen. Als Faustregel kann formuliert werden: Bei der Denitrifikation (im gesättigten Bereich eines Aquifers) ist organischer Kohlenstoff mit einem Anteil von maximal ca. 2 % beteiligt, bei der Desulfurikation mit einem Anteil von ca. 100 %. Begründet wird diese Regel später, insbesondere in Kap. 6.

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

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

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

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

## Biofilme

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

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

Für denjenigen, der sich mit Wasser beschäftigt, ist nicht nur die Tatsache wichtig, dass für den Ablauf von Redoxreaktionen in der Regel Mikroorganismen verantwortlich sind, sondern dass man es in Wirklichkeit mit Biofilmen zu tun hat. Mithilfe von Biofilmen können Mikroorganismen Effekte erzielen, die ganz unverfroren „gegen den gesunden Menschenverstand“ verstoßen.

### Anmerkung

In einer Trinkwasserleitung aus Grauguss hatten sich Kristalle abgeschieden, die röntgendiffraktometrisch als Gips identifiziert wurden. Die Sulfatkonzentration des transportierten Wassers erreichte bestenfalls 20 % des Wertes, der für die Abscheidung von Gips erforderlich gewesen wäre. In einem Gespräch mit Hans-Curt Flemming fiel in diesem Zusammenhang erstmals der Begriff „Biofilm“. Offenbar bildeten sich die Kristalle auf der Außenseite von Inkrustierungen, aber unterhalb eines einhüllenden Biofilms. Auf diese Weise konnte ein Konzentrationsgefälle aufrechterhalten werden, das für die Abscheidung der Kristalle ausreichte. Da Biofilme zur Hauptsache aus Wasser bestehen, waren nach dem Trocknen der Inkrustierungen zwar die Gipskristalle, aber keine Hinweise mehr auf einen Biofilm erkennbar (s. Bild F im Verzeichnis „4.4.4 Auswahl 2, Schwefel in Korrosionsprodukten“ auf der Website). In einem anderen Fall haben sulfatreduzierende Organismen zur Lochkorrosion an der Wandung eines Stahlbehälters geführt. Bemerkenswert war in diesem Falle die Tatsache, dass es sich bei dem Behälter um einen Kalksättiger handelte. Der Biofilm hat sich offenbar im Kontakt mit Kalkwasser erfolgreich gegen den hier herrschenden pH-Wert von ca. 12,5 abgeschottet.

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

fektionsmitteln. Sollte dennoch (z. B. nach Reparaturarbeiten) eine Desinfektion eines Entmanganungsfilters erforderlich werden, wird sie zweckmäßigerweise mit Kaliumpermanganat durchgeführt.

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

Bilder zum Thema „Biofilm“ findet der Leser auf der Website in Abschn. „1.3.2.1 Biofilme“. Bilder und weitere Information zum Thema „Entmanganung im Filter“ sind auf der Website im Abschn. „4.3.2 Auswahl 1, Entmanganung im Filter“ zu finden. Eisensulfide und Verockerungsprodukte werden in Abschn. „4.3.1 Auswahl 1, Pyrit, Denitrifikation, Verockerung“ gezeigt.

### 1.3.3

#### **Ionenaustauschreaktionen**

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

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

## 1.3.4

**Neutralisationsreaktionen**

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



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

## 1.3.5

**Sorptionsreaktionen**

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

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

Sehr große Umsätze sind für Ionensorptionsreaktionen anzunehmen. Solche Reaktionen scheinen an verwitternde Silicate gebunden zu sein. Zu ihrer Erklärung kann eine Hypothese herangezogen werden, die auf den Ausführungen von Scheffer/Schachtschabel (1998) im Abschn. „Bildung und Umbildung der Tonminerale“ beruht. Danach geben Silicate (z. B. Feldspäte, Glimmer ...) bei der Verwitterung Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumionen an das Wasser ab. Unter bestimmten Bedingungen können diese Reaktionen auch rückwärts ablaufen, und zwar in dem Sinne, dass die entstandenen Zwischenprodukte die genann-

ten Ionen wieder aufnehmen und erneut in die feste Matrix einbauen. Dieser Einbau kann nicht im Sinne des klassischen Ionenaustauschs erfolgen, da die Matrix keine austauschbaren Ionen mehr enthält. Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen daher auch Anionen aus dem Anioneninventar des Wassers an die feste Matrix gebunden werden. Auf diese Weise kann beispielsweise auch Nitrat im Untergrund gespeichert werden. Bei dieser rückwärts ablaufenden Verwitterung entstehen allerdings nicht wieder die Ausgangsstoffe, sondern Tonminerale (z. B. Smectit, Vermiculit ...).

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

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

Für Wässer, die durch Ionensorptionsprozesse geprägt sind, können keine einfachen Erkennungsmerkmale angegeben werden. Ihr wichtigstes Erkennungsmerkmal ist die Tatsache, dass sie sich jedem Versuch einer klassischen stofflichen Bilanzierung (Einbeziehung der Stoffanlieferung aus den Niederschlägen und dem Boden, Berücksichtigung klassischer Redoxreaktionen und Ionenaustauschprozesse sowie Annahme eines plausiblen Alters des Wassers) widersetzen. Bilder zu den Themen „Tonminerale“ sowie Angaben zur Ionensorption findet der Leser auf der Website im Verzeichnis „1.3.5 Tonminerale, Ionensorption“.

### 1.3.6

#### Reaktionsgleichungen

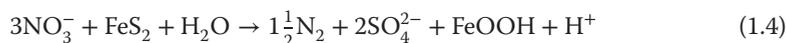
Die Anmerkungen zum Thema „Reaktionsgleichungen“ seien auf die folgenden Hinweise beschränkt: Reaktionsgleichungen folgen den gleichen logischen Gesetzmäßigkeiten wie mathematische Gleichungen. Der Reaktionspfeil bzw. der Doppelpfeil hat dabei die gleiche Funktion wie das Gleichheitszeichen in der Mathematik.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

rechts des Pfeils jeweils ihre Seite beibehalten.



Als Summe beider Gleichungen resultiert eine Gleichung für den Gesamtumsatz beider Reaktionen. Auf diese Gleichung können alle mathematisch erlaubten Additions-, Subtraktions- und Kürzungsregeln angewandt werden. Wenn auf einer Seite der Gleichung Ionen auftauchen, die miteinander reagieren, so wird diese Reaktion innerhalb der Formel vollzogen, beispielsweise werden  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zu  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen vereinigt.

Bei der Addition der Gln. (1.2) und (1.3) wird das folgende Ergebnis erhalten:



Wenn man wissen möchte, wie viel Sulfat entsprechend dieser Reaktionsgleichung durch eine bestimmte Menge Nitrat freigesetzt wird, benötigt man die relativen Molekülmassen, die in Tab. A.1 aufgeführt sind. Es resultiert die folgende Rechnung:

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

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

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

## 1.4

### Reaktionsgeschwindigkeiten und Hemmung von Reaktionen

#### 1.4.1

##### Allgemeines

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

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

Hierbei bedeutet „e“ die Basis der natürlichen Logarithmen (Zahlenwert von e: 2,718...).  $N_0$  ist die Ausgangsmenge und  $N$  die aktuelle Menge dessen, was sich

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

#### 1.4.2

##### Reaktionskinetik

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

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

oder – bei Auflösung der Gleichung nach  $t$ :

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

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

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Konzentration bei GW-Neubildung ( $C_0$ ), mg/l:	128
Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ), Jahre:	2
Verstrichene Zeit nach GW-Neubildung ( $t$ ), Jahre:	10
Resultierende Konzentration ( $C$ ), mg/l:	4

Reizvoll ist Gl. (1.6a), weil man damit eine „chemische Stoppuhr“ in der Hand hat, vorausgesetzt, die Halbwertszeit und die Konzentrationen  $C_0$  und  $C$  sind bekannt. Eine weitere „chemische Stoppuhr“ ist die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen(II), Eisen(III) und Sauerstoff in einer Wasserprobe. Die Zeiten, die damit zugänglich sind, liegen im Sekunden- bis Stundenbereich. Sie geben an, wie lange die Mischung eines eisen- und eines sauerstoffhaltigen Wassers zurückliegt. Erläuterungen hierzu sind in Abschn. 4.3.1 („Eisen“) zu finden.

## 1.4.3

**Radioaktiver Zerfall**

Für den Zerfall radioaktiver Substanzen gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für andere Reaktionen erster Ordnung. Statt der Konzentrationen  $C_0$  und  $C$  werden in der Regel die Anzahl Atome  $N_0$  und  $N$  in die Gleichung eingesetzt. Die auf diesen Gesetzmäßigkeiten basierenden „Stoppuhren“ sind von der radioaktiven Altersdatierung her bekannt.

## 1.4.4

**Bakterienwachstum**

Wenn Bakterien optimale Lebensbedingungen vorfinden, gelangen sie vorübergehend in eine „logarithmische Vermehrungsphase“, in der sie sich entsprechend den oben aufgeführten Gleichungen, jedoch mit positivem Vorzeichen des Exponenten, vermehren. Statt der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  kann eine Verdoppelungszeit  $t_2$  eingeführt werden. Die Gleichung lautet dann:

$$\log N = \log N_0 + \log 2 \times \frac{t}{t_2} \quad (1.7)$$

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

**Anmerkung**

Auch in der Fotometrie wird die diskutierte Gleichung angewandt. Hier ändert sich die Lichtintensität nicht entlang einer Zeitachse, sondern entlang einer Strecke, nämlich der Schichtdicke der durchstrahlten Probe. Die Gleichung lautet:  $\log I = \log I_0 - \alpha x$ . Dabei bedeuten  $I$  die Lichtintensität nach Durchqueren der Schichtdicke  $x$ ,  $I_0$  die Intensität des eingestrahlt Lichts und  $\alpha$  den spektralen Absorptionskoeffizienten. Dieser ist abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichts, von den Eigenschaften der absorbierenden Substanzen und von deren Konzentration.

## 1.4.5

**Hemmung von Reaktionen**

Die Geschwindigkeiten, mit denen Reaktionen in natürlichen wässrigen Systemen ablaufen, erstrecken sich über einen Bereich von „unmessbar schnell“ bis „unmessbar langsam“. Zu den nicht gehemmten, schnellen Reaktionen gehören beispielsweise Neutralisations- und Ionenaustauschreaktionen. Redoxreaktionen sind in natürlichen Grundwasserleitern bei Anwesenheit von Mikroorganismen,

die diese Reaktionen katalysieren, zwar nicht gehemmt, aber mit Halbwertszeiten von ca. 1–2,3 Jahren (Denitrifikation durch Eisensulfide) und von 76–100 Jahren (Desulfurikation durch fossile organische Substanz) trotzdem vergleichsweise langsam (Böttcher *et al.*, 1992). Hemmungen bei Redoxreaktionen können dadurch eintreten, dass die beteiligten Mikroorganismen nicht unter optimalen Bedingungen (Nährstoffversorgung, pH-Wert, Temperatur) arbeiten können oder sogar abgetötet werden (beispielsweise durch Chlor).

Sehr stark gehemmt kann die Ausfällung von Komponenten aus einem Wasser sein, das an dieser Komponente übersättigt ist. Dies kann beispielsweise auf die Ausfällung von Calcit aus einem calcitabscheidenden Wasser oder auf die Abscheidung von Hydroxylapatit aus einem phosphathaltigen Wasser zutreffen. In Einzelfällen werden Zeiträume bis zu einigen Tausend Jahren bis zum Erreichen eines Löslichkeitsgleichgewichts erwähnt (Matthess, 1990). Begünstigt werden solche Hemmungen durch die folgenden Faktoren:

- Fehlen von Kristallisationskeimen;
- in Grundwässern: langsame Strömungsgeschwindigkeit;
- Anwesenheit von Inhibitoren wie Phosphat oder von bestimmten organischen Substanzen, die an festen mineralischen Oberflächen gut adsorbiert werden.

Aus den genannten Gründen handelt es sich bei natürlichen Wässern sehr häufig um „Nichtgleichgewichtswässer“. Bei den Wässern, die den Analysenbeispielen in Anhang B zugrunde liegen, handelt es sich überwiegend um Nichtgleichgewichtswässer. Das zu Beispiel 1 gehörende Wasser ist calcitübersättigt, aber davon abgesehen sehr weitgehend im Gleichgewicht mit den Komponenten des Grundwasserleiters, aus dem es stammt. Das Wasser zu Beispiel 10 ist, was die Redoxreaktionen betrifft, im Gleichgewicht, weil die Denitrifikation und die Desulfurikation abgeschlossen sind, es ist aber mit einer Phosphatkonzentration von 0,77 mg/l bei pH 7,29 an Hydroxylapatit übersättigt. Andere Wässer enthalten Sulfat, obwohl sie aus einem reduzierenden Grundwasserleiter stammen. In diesen Fällen sind sie nicht im Gleichgewicht, weil die Redoxreaktionen (hier die Desulfurikation) noch nicht abgeschlossen sind.

Aus den genannten Gründen dürfen Argumente nicht kritiklos übernommen werden, wenn sie auf Gleichgewichtsbetrachtungen (z. B. Zustandsdiagramme) aufbauen oder Gleichgewichte voraussetzen.

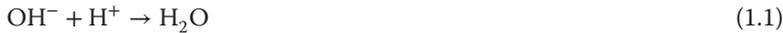
## 1.5

### Titration

Die Titration erfährt hier eine ausführlichere Würdigung im Vergleich zu anderen Analysenverfahren, weil sie ein Schlüssel zum Verständnis des Kohlensäuresystems ist.

Wenn die Stoffe A und B miteinander reagieren, kann der Stoff A, dessen Konzentration unbekannt ist, durch Zugabe des Stoffes B quantitativ analysiert werden. Natürlich kann B auch durch Zugabe von A analysiert werden. Ein wichtiges

Beispiel ist die Analyse von  $\text{H}^+$ -Ionen durch Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen und umgekehrt:



Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein:

- Von der zu untersuchenden Wasserprobe muss ein bestimmtes, genau abgemessenes Volumen eingesetzt werden (bei der klassischen Wasseranalyse üblicherweise 100 ml).
- Die zuzugebende Komponente muss in einer Lösung mit genau bekannter Konzentration (Maßlösung) vorliegen (bei der Titration mit Säure bzw. Lauge üblicherweise 0,1 mmol/l  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$ ).
- Der Endpunkt der Reaktion von A und B ist dann erreicht, wenn die zu analysierende Komponente eben aufgebraucht ist, ohne dass ein Überschuss an Maßlösung hinzugegeben wird (bei der Titration mit Säure bzw. Lauge ist der Endpunkt üblicherweise durch das Erreichen eines bestimmten pH-Wertes definiert).
- Das Volumen der bis zum Endpunkt der Titration zugegebenen Maßlösung muss gemessen werden.

Das Ergebnis der Titration mit Säure bzw. Lauge wird in der Wasserchemie üblicherweise als Säure- bzw. Basekapazität bis zum Erreichen des vorgegebenen pH-Wertes 4,3 bzw. 8,2 in mmol/l angegeben. Die Bedeutung dieser pH-Werte wird in Kap. 7 („Calcitsättigung“) erläutert.

## 1.6

### Ionenbilanz

#### 1.6.1

##### „Klassische“ Ionenbilanz

Jedes Wasser enthält gleich viele Kationen und Anionen, d. h., dass die „Elektroneutralitätsbedingung“ erfüllt sein muss. Für natürliche Wässer ohne Besonderheiten gilt also:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] = \\ + K_{\text{S4,3}} + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + x[\text{PO}_4^{3-}] \quad (1.8)$$

Die eckigen Klammern bedeuten molare Konzentrationen in mmol/l. Man erhält sie, wenn man die Massenkonzentration der Komponenten in mg/l durch die relativen Atom- bzw. Molekülmassen (Tab. A.1) dividiert.  $K_{\text{S4,3}}$  ist die Säurekapazität bis pH 4,3 (früher: „*m*-Wert“) in mmol/l. Die Kieselsäure wird in der Ionenbilanz nicht berücksichtigt, da sie in natürlichen Wässern praktisch undissoziiert vorliegt. Die Phosphorsäure kann in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedlich stark dissoziiert sein. In natürlichen Wässern liegen üblicherweise die Anionen

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$  vor, bei pH 7 zu je etwa 50 %. Wenn man mit der relativen Molmasse des  $\text{PO}_4^{3-}$  rechnet, kann man mit dem Faktor  $x$  die pH-Abhängigkeit berücksichtigen. Für pH 6 liegt  $x$  bei 1,12, für pH 7 bei 1,5 und für pH 8 bei 1,88. Zwischenwerte können interpoliert werden. Da die Phosphatkonzentrationen in der Regel nicht besonders hoch sind, reicht die Genauigkeit dieser Vorgehensweise in den meisten Fällen aus.

Grundsätzlich müssen auch Wasserstoff- und Hydroxidionen in der Ionenbilanz berücksichtigt werden. Man kann jedoch davon ausgehen, dass im pH-Bereich zwischen 4,5 und 9,5 der Einfluss von Wasserstoff- und Hydroxidionen auf die Ionenbilanz vernachlässigbar gering ist. Da die meisten natürlichen Wässer und alle Trinkwässer in diesen pH-Bereich fallen, müssen Wasserstoff- und Hydroxidionen nur im Ausnahmefall in die Gleichung eingesetzt werden. Um aus einem niedrigen pH-Wert die Wasserstoffionenkonzentration zu erhalten, muss er mit  $-1$  multipliziert und dann delogarithmiert werden. Dabei resultiert die  $\text{H}^+$ -Konzentration in mol/l. Um aus einem hohen pH-Wert die Hydroxidionenkonzentration zu erhalten, muss der Zahlenwert  $14 - \text{pH}$  mit  $-1$  multipliziert und dann delogarithmiert werden, wobei die  $\text{OH}^-$ -Konzentration in mol/l entsteht (siehe auch Abschn. 3.3 „pH-Wert ...“).

Für die Durchführung einer Ionenbilanz ist es vorteilhaft, dass manche Analysenverfahren nur eine begrenzte Spezifität besitzen. So wird beispielsweise bei der komplexometrischen Titration des Calciums das Strontium mit erfasst, bei anderen Analysenverfahren wie Ionenchromatografie oder spektroskopischen Verfahren dagegen nicht. Bei der Bestimmung von Chlorid als Silberchlorid werden Bromid und Iodid mit erfasst. Die Fehlermöglichkeiten, die sich durch die gemeinsame oder getrennte (und damit eventuell unvollständige) Erfassung von Wasserinhaltsstoffen ergeben können, sind meist gering.

Die Elektroneutralitätsbedingung gilt ohne jede Ausnahme. Es können jedoch Sonderfälle auftreten, deren Aufklärung möglicherweise nicht ganz einfach ist. Solche Fälle werden im Analysenanhang mit den Beispielen 12 (Vorkommen von Strontium) und 28 (Vorkommen von gelöstem Eisen(III) und Aluminium) aufgeführt. Auch die Anionen können Überraschungen bereithalten, beispielsweise dann, wenn Nitrit oder Anionen organischer Säuren in Konzentrationen vorkommen, die sich in der Ionenbilanz bemerkbar machen.

Grundsätzlich wird empfohlen, diejenigen Inhaltsstoffe, deren Konzentration kleiner als die Bestimmungsgrenze ist, nicht mit der Bestimmungsgrenze, sondern mit dem Wert null in die Rechnung einzugeben. Dieser Fall kann bei den folgenden Ionen (vor allem im fertig aufbereiteten Trinkwasser) vorkommen: Ammonium, Eisen(II), Mangan(II) und Phosphat. Dies ist auch bei der Formulierung von Rechenprogrammen zu berücksichtigen.

Die Ionenbilanz ist in den folgenden Zusammenhängen von Nutzen:

- Überprüfung von Analyseergebnissen. Für diesen Anwendungsfall müssen die Konzentrationen aller Hauptinhaltsstoffe des Wassers einschließlich die der Alkalimetalle Natrium und Kalium vorliegen. Abweichungen bis 5 % sind noch tolerierbar. Bei mineralstoffarmen Wässern sind die Abweichungen er-

fahrungsgemäß größer. In solchen Fällen können Abweichungen bis ca. 10 % im Allgemeinen noch toleriert werden. Besonders nützlich ist die Ionenbilanz, solange noch Probenmaterial vorhanden ist, um Kontrollanalysen durchführen zu können.

- Die Ionenbilanz kann dazu benutzt werden, die Konzentration einer nicht analysierten Komponente auf indirektem Wege aus dem Bilanzdefizit abzuschätzen. In der Vergangenheit wurde häufig auf die Bestimmung der Alkalimetalle verzichtet. Wenn alle anderen Parameter gemessen wurden und die Konzentrationsangaben vertrauenswürdig sind, kann das Ionenbilanzdefizit (Anionenäquivalente minus Kationenäquivalente) mit der molaren Konzentration der Alkalimetalle ungefähr gleichgesetzt werden.

Es ist zu beachten, dass eine ausgeglichene Ionenbilanz kein strenger Beweis dafür ist, dass eine Analyse richtig ist. Schließlich können sich zwei Fehler so kompensieren, dass sie nicht in der Ionenbilanz in Erscheinung treten. Umgekehrt ist aber eine nicht ausgeglichene Ionenbilanz ein strenger Beweis dafür, dass die Analyse fehlerhaft oder unvollständig ist.

### 1.6.2

#### Ionenbilanz unter Berücksichtigung der Komplexbildung

Bei der Berechnung der Calcitsättigung wird der Tatsache Rechnung getragen, dass einige Wasserinhaltsstoffe nicht ausschließlich in der Form vorliegen, in der sie üblicherweise in Gleichungen eingesetzt werden. Es können sich Anionen und Kationen zusammenlagern, ein Vorgang, der als Komplexbildung bezeichnet wird. Dadurch werden Ladungen innerhalb der Komplexe ausgeglichen. Der Ionenbilanz gehen diese Ladungen verloren. Die entstehenden Komplexe sind:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$ . Bei Wässern mit hohen Konzentrationen von Calcium und Sulfat ist das gelöste, aber undissoziierte  $\text{CaSO}_4$  die Hauptkomponente dieser Komplexe. Rechenprogramme zur Ermittlung der Daten zur Calcitsättigung geben im Allgemeinen auch die Daten zur Ionenbilanz aus. Man darf sich aufgrund der bisherigen Ausführungen nicht wundern, dass diese Daten nicht mit den Daten der „klassischen“ Ionenbilanz übereinstimmen. Die Unterschiede betreffen jedoch nur die Zahlenwerte für die Kationen- und die Anionenäquivalente. Ausgeglichen muss die Ionenbilanz auf alle Fälle sein, also unabhängig davon, ob die Komplexbildung berücksichtigt wird oder nicht, weil durch die Komplexbildung positive und negative Ladungen paarweise für die Ionenbilanz verloren gehen.

Durch die Komplexbildung wird die „klassische“ Ionenbilanz nicht entwertet. Ihr Wert als Kontrollinstrument zur Überprüfung der Richtigkeit von Analysen und zur Abschätzung der Konzentration von nicht analysierten Komponenten wird durch die Komplexbildung nicht berührt.

## 1.7

**Aufbau eines Analysenformulars**

## 1.7.1

**Allgemeine Information**

Jedes Analysenformular sollte die folgenden Angaben enthalten:

- vollständige Adresse des verantwortlichen Laboratoriums, Angaben zur Akkreditierung des Laboratoriums,
- Datum der Erstellung des Analysenblattes,
- eindeutige und korrekte Bezeichnung des Auftraggebers,
- eindeutige Bezeichnung der Probe und der Probenahmestelle mit Hinweis, welche Aufbereitungsmaßnahmen oder Chemikaliendosierungen am Ort der Probenahme bereits stattgefunden haben; möglichst genaue Angaben zu Probenahmestellen aus dem Versorgungsgebiet,
- Datum der Probenahme, sonstige Angaben zur Probenahme,
- Angaben zum Analysenumfang (z. B. „Analyse nach Anlage 2 Trinkwasserverordnung“),
- Verfahrenskennzeichen zur verwendeten Analysenmethode, z. B. nach DIN, für jeden Parameter,
- erläuternde Angaben, z. B. für verwendete Abkürzungen,
- Namen und Unterschrift des für die Analyse Verantwortlichen.

Zusätzlich können die Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung angegeben werden.

## 1.7.2

**Gliederung der Parameterliste**

Folgende Gliederungen sind im Gebrauch:

- Gliederung nach dem Alphabet. Eine solche Gliederung mag Vorteile haben. Der Chemiker kann sich mit einer solchen Ordnung nicht anfreunden. Beispielsweise werden die Elemente Calcium und Magnesium auseinandergerissen, obwohl sie sowohl als Erdalkalimetalle als auch unter dem Gesichtspunkt der Analytik wie Geschwister zusammen gehören. In ähnlicher Weise gilt dies auch für Natrium und Kalium sowie für andere Parameter. Einige Parameter muss man möglicherweise mühsam suchen. Im folgenden Beispiel resultieren aus einem einzigen Analysenverfahren zur Bestimmung der organischen Belastung eines Wassers vier verschiedene Suchbegriffe: Kaliumpermanganatverbrauch – Permanganatindex – Oxidierbarkeit – chemischer Sauerstoffbedarf  
...
- Übernahme der Gliederung aus den Parameterlisten der Trinkwasserverordnung. Diese Art der Gliederung hat den Geschäftsverkehr zwischen Versor-

gungsunternehmen, Laboratorien und Überwachungsbehörden vereinfacht, weil sich jeder auf die Trinkwasserverordnung beziehen konnte.

- Übernahme der Analysenblattstruktur von Softwareentwicklern. Es werden „Labordateninformationssysteme“ angeboten, deren Strukturen man der Einfachheit halber übernimmt oder sogar übernehmen muss.
- Orientierung der Parameterauswahl an den Erfordernissen der Ionenbilanz („Vollanalyse“).
- Übernahme des Vorschlags entsprechend den Deutschen Einheitsverfahren. Dieser Vorschlag berücksichtigt die chemische Zusammengehörigkeit der Parameter und ist darüber hinaus flexibel genug, um speziellen Bedürfnissen Rechnung zu tragen.

Die in Anhang B „Analysenanhang“ zusammengestellten Analysen sind an die Deutschen Einheitsverfahren angelehnt. Einige der eingangs geforderten Informationen fehlen bei diesen Analysen aus Gründen der Diskretion. Die Verfahrenskennzeichen fehlen, weil die Analysen von verschiedenen Laboratorien stammen und unterschiedlich alt sind, sodass die Verfahrenskennzeichen nicht durchgängig ermittelt werden konnten.

## 1.8

### Angabe von Analyseergebnissen

Früher waren 3 mg/l Mangan ganz einfach 3 mg/l Mangan. Das ist im Prinzip heute noch so. Im Gegensatz zu früher schleppt aber heute jeder Messwert einen ganzen Rucksack voller Regeln, Normen und sonstiger Bestimmungen mit sich herum. Für jemanden, der „real existierende Analysen“ beurteilen möchte, sind solche Regeln zweitrangig. Trotzdem ist es für jeden, der sich mit Wasseranalysen befasst, wichtig, sie zu kennen. Warum dies so ist, wird aus den folgenden Ausführungen deutlich.

**Probenahme** Vor jeder Analyse steht die Probenahme. Die beste Analyse ist wertlos, wenn bei der Probenahme Fehler gemacht worden sind. Folgende Gesichtspunkte sind wichtig: Ist die Probe repräsentativ für das zu untersuchende Wasser bzw. Gewässer? Ist eine Zuordnung verschiedener Proben zueinander sinnvoll möglich (z. B. Zuordnung einer Reinwasserprobe zu einer korrespondierenden Rohwasserprobe)? Wie lange dauerte der Transport der Proben in das Laboratorium? Wurden die Proben gekühlt? Grundsätzlich orientiert sich die Prozedur der Probenahme an den Analysen, die an einer Probe durchzuführen sind: Wurden Probenflaschen benutzt, mit denen „verderbliche Inhaltsstoffe“ stabilisiert werden konnten (z. B. Stabilisierung von Eisen(II) durch Säure, Stabilisierung von Ammonium, Nitrit und Nitrat durch Chloroform)? War das Probenvolumen angemessen? Waren die verwendeten Materialien angemessen (Verwendung von Glasflaschen für Untersuchungen auf organische Verunreinigungen)?

**Normung** Bei der Analyse einer Probe kann man sich auf den Standpunkt stellen: „Es ist gleichgültig, mit welcher Methode ein Messwert gewonnen worden ist, Hauptsache, er ist richtig.“ Dieser Standpunkt klingt im ersten Moment plausibel. Tatsache ist aber, dass das „ungenormte Analysieren“ einer Wanderung ohne Wanderkarte gleicht: Man kommt mit Sicherheit an und wenn man Glück hat, sogar am Ziel, aber jeder kann es bezweifeln. Das wäre fatal, und zwar vor allem dann, wenn Analysen belastbar sein müssen, beispielsweise bei Verstößen gegen gesetzliche Bestimmungen. Man hat daher schon Ende der 1950er-Jahre damit begonnen, Einheitsverfahren festzulegen. Die „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung“ werden seitdem laufend aktualisiert und verbessert. Die Einheitsverfahren werden auf europäischer und internationaler Ebene harmonisiert (DIN EN- und ISO-Normen).

Als langjährige Obfrau des entsprechenden Arbeitsausschusses im Hauptausschuss I „Analysenverfahren“ der Wasserchemischen Gesellschaft schreibt S. Schmidt (Schmidt *et al.*, 2004) zum Thema Normung: „Normen zur Feststellung und Überwachung der Wasserbeschaffenheit werden in einem gemeinsamen Ausschuss des DIN, Normenausschuss Wasserwesen, und der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – ausgearbeitet. Die Verfahren werden in Ringversuchen getestet; zusätzliche Hintergrundinformation wird bei neuen Verfahren in einem Validierungsdokument gesammelt. Somit bilden die inzwischen über 200 genormten Verfahren eine abgesicherte Grundlage für die Wasser- und Gewässerbeurteilung. An der Ausarbeitung und der Normung der Verfahren beteiligen sich Fachleute aus Bundes- und Länderbehörden, der Industrie sowie der Gerätehersteller. Während einerseits die Interessenlage der beteiligten Kreise verschieden ist, besteht andererseits bei den Fachleuten ein tragfähiger Konsens über die Bedeutung der Arbeit und die Bereitschaft, sie fortzusetzen. Die Fortsetzung beinhaltet die Bearbeitung neuer Verfahren wie die Aktualisierung bestehender Verfahren.“ Frau Schmidt beklagt, dass die Mitarbeit von Fachleuten an der Normungsarbeit in zunehmendem Maße den Sparbemühungen der jeweiligen Arbeitgeber zum Opfer fällt.

**Blindwert, Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze** Zu den typischen Merkmalen von Wasseranalysen gehört die Tatsache, dass in der Regel zahlreiche Inhaltsstoffe aufgelistet werden, die „überhaupt nicht“, „nach Möglichkeit so gut wie gar nicht“ oder nur „bis zu einer niedrigen Grenzkonzentration“ im Wasser enthalten sein dürfen. Dabei handelt es sich scheinbar um eine Grauzone im Bereich der „Konzentration null“. In Wirklichkeit ist diese Zone mit den Methoden der mathematischen Statistik präzise definiert:

- Der „Blindwert“ ist das analytische Signal, das man erhält, wenn man eine Probe („Blindprobe“) untersucht, die den nachzuweisenden Stoff nicht enthält. Blindproben werden üblicherweise mit destilliertem Wasser angesetzt.
- Die „Nachweisgrenze“ ist diejenige Konzentration eines Stoffes, bei der der nachzuweisende Stoff mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % als positiver Befund und mit der gleichen Wahrscheinlichkeit als Blindwert erkannt wird.

- Oberhalb der „Erfassungsgrenze“ kann der zu analysierende Stoff quantitativ bestimmt werden.
- Oberhalb der „Bestimmungsgrenze“ kann der zu analysierende Stoff mit einer vorgegebenen Analysenpräzision bestimmt werden. Die Bestimmungsgrenze entspricht ungefähr dem dreifachen Wert der Nachweisgrenze.

Für Substanzen, die in einer Probe analytisch nicht nachgewiesen werden konnten, findet man auf Analysenformularen eine Angabe von beispielsweise  $< 10 \mu\text{g/l}$ . Der Wert  $10 \mu\text{g/l}$  entspricht hier der Bestimmungsgrenze.

### 1.8.1

#### Angabe als Oxide

Die Angabe von Wasserinhaltsstoffen auf einem Analysenformular erfordert eine Übereinkunft darüber, wie dies zu geschehen hat. Während man heute solche Inhaltsstoffe, die in Ionen dissoziieren können, als Ionen angibt, hat man früher die Darstellung als Oxide bevorzugt. Das Analyseergebnis für ein calciumsulfathaltiges Wasser enthielt also Konzentrationsangaben für  $\text{CaO}$  und für  $\text{SO}_3$ . Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren wurden meist als solche, z. B. als  $\text{NaCl}$ , angegeben.

Diese Vorgehensweise wird in anderen Fachgebieten (z. B. in der Bodenkunde) zum Teil heute noch praktiziert. In der Wasserchemie findet man Relikte bis in die jüngste Vergangenheit, z. B. bei der Angabe von Phosphaten als  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bei der Definition der Einheit „Grad Deutscher Härte“ auf der Basis von Calciumoxid und bei der Bezeichnung von  $\text{CO}_2$  als „Kohlensäure“ und von  $\text{SiO}_2$  als „Kieselsäure“.

Die Darstellungsweise von Analyseergebnissen als Oxide hat sich zu einem Zeitpunkt eingebürgert, als man das Prinzip, das Säuren, Basen und Salzen zugrunde liegt, noch nicht richtig verstanden hatte. Die Wirkung von Säuren wurde dem Sauerstoff zugeschrieben (daher auch die Namengebung). Damals wurden Sätze wie der folgende formuliert: „Auch Chlor, Brom, Jod und Fluor bilden mit den metallischen Grundstoffen gewisse Verbindungen, die den Salzen in vielfacher Beziehung ähnlich sind und Halogensalze genannt werden“ (Reuleaux, 1886).

### 1.8.2

#### Angabe: „nicht nachweisbar“, „Spuren“

In der Vergangenheit konnte man für Wasserinhaltsstoffe, die in einer Probe analytisch nicht oder nur in Spuren nachweisbar waren, auf dem Analysenblatt „nicht nachweisbar“ („n. n.“) oder „Spuren“ („Sp.“) angeben. Eine solche Angabe war möglich, weil die „analytische Landschaft“ wesentlich eintöniger war als heute und weil jeder eine recht genaue Vorstellung davon hatte, wo bei den damals üblichen Methoden und Parametern die analytischen Grenzen lagen. Aus heutiger Sicht sind Angaben dieser Art nicht mehr möglich und auch nicht zulässig. Eine andere gängige Angabe war (und ist zum Teil auch heute): „nicht untersucht“ („n. u.“).

## 1.8.3

**Angabe: „Konzentration = 0“**

Die Konzentration null kann es in der Natur nicht geben. Trotzdem wurde die Konzentrationsangabe „0“ anstelle von „nicht nachweisbar“ mitunter verwendet. Aus heutiger Sicht ist dies weder sinnvoll, noch zulässig. Korrekt ist die Angabe „Konzentration kleiner als Bestimmungsgrenze“, wobei für „kleiner als“ das Zeichen „<“ verwendet wird.

Ältere Datenbanksysteme waren nicht eindeutig in der Lage, zwischen „null“ und „nichts“ zu unterscheiden. Wenn der Anwender „nichts“ gemeint hat (z. B. „diese Analyse wurde nicht durchgeführt“), hat das System unter bestimmten Bedingungen „null“ geschrieben (z. B. „das Ergebnis dieser Analyse lag bei 0,0 mg/l“). So konnte sich die Null gegen den Willen des Anwenders einschmuggeln. Moderne Software unterscheidet zwischen „null“ und „nichts“. Man achte darauf, dass ältere Datenbanken fehlerhafte Nullen enthalten können, auch nachdem sie in neue Systeme importiert worden sind.

## 1.9

**Angabe von Mischungsverhältnissen**

Jedem ist klar, was eine Verdünnung 1 : 1000 bedeutet: Man nehme ein Teil einer „Stammlösung“ und verdünne sie mit  $(1000 - 1 = 999)$  Teilen Wasser. Die Konzentration der Verdünnung beträgt  $1/1000$  der Stammlösung. Für die Schreibweise des Verdünnungsverhältnisses und die Schreibweise der resultierenden Konzentration gilt:

1 : 1000 (Verdünnung) entspricht  $1/1000$  (Konzentration). Der Doppelpunkt und der Schrägstrich (Bruchstrich) haben eine identische Bedeutung.

Bei niedrigen Mischungsverhältnissen neigt man dazu, die Logik zu verlassen. Beispielsweise kann man hören: „Wir mischen zwei Wässer A und B im Verhältnis 1 : 1“. Nach den für die Verdünnung 1 : 1000 durchgespielten Regeln liegen der Anteil von B in der Mischung bei null und die Konzentration von A bei  $1/1 = 1$ . In Wirklichkeit ist fast immer gemeint: „Wir mischen gleiche Volumina von A und B.“ Dabei resultiert eine Mischung 1 : 2, die Konzentration von A und B in der Mischung beträgt jeweils  $1/2$ .

Wenn man nun formuliert: „Wir mischen die Wässer A und B im Verhältnis 1 : 2“, dann ist das zwar logisch korrekt, kann aber in dem Sinne fehlgedeutet werden, dass ein Teil A mit zwei Teilen B gemischt wird, was in Wirklichkeit eine Mischung 1 : 3 ist.

Um Fehlern vorzubeugen, sollte man sich zur Formulierung niedriger Mischungsverhältnisse den folgenden Sprachgebrauch angewöhnen: „Wir mischen die Wässer A und B in Anteilen von 1 + 1“. Diese Formulierung ist logisch korrekt und kann nicht fehlgedeutet werden.

Wenn Analysenwerte der Wässer A und B sowie von der Mischung vorliegen, kann das Mischungsverhältnis auf einfache Weise ausgerechnet werden. In dem

folgenden Rechenbeispiel enthält das Wasser A 12 mg/l, das Wasser B 95 mg/l und die Mischung 70 mg/l Chlorid. Die Lösung ergibt sich zu:

$$12 \times x + 95 \times (1 - x) = 70$$

wobei  $x$  den Volumenanteil von A in der Mischung bedeutet. In dem gewählten Beispiel ist  $x = 0,30$ . Die Mischung wurde also mit den Anteilen 0,3 + 0,7 oder 1 + 2,33 hergestellt. Das Mischungsverhältnis beträgt 1 : 3,33.

## 1.10

### Laboratorien, Analysenwerte, Grenzwerte

Die Bedeutung von Grenzwerten aus medizinischer Sicht gehört in die Fachgebiete Hygiene und Toxikologie. Sachkundige Ausführungen dazu werden in den Kommentarbänden zur Trinkwasserverordnung gemacht (z. B. Grohmann *et al.* 2003, Aurand *et al.* 1991). Davon unabhängig kann und muss auch der Analytiker zum besseren Verständnis von Grenzwerten und Messunsicherheiten beitragen (Koch, 2005).

#### Zulässige Fehler

Wenn von Analysen die Rede ist, möchte man davon ausgehen können, dass sie keine Fehler enthalten. Andererseits enthalten alle Fassungen der Trinkwasserverordnung seit 1975 sowie die beiden Ausgaben der Europäischen Trinkwasserrichtlinie Angaben über den „zulässigen Fehler des Messwertes“ bzw. über die Richtigkeit und Präzision des Messwertes. Der Begriff „Fehler“ wird offenbar in unterschiedlichen Bedeutungen benutzt. Zum einen existiert der Fehler, der als „Irrtum“ oder „grobe Fahrlässigkeit“ umschrieben werden könnte. In allen anderen Abschnitten dieses Buches, insbesondere in Abschn. 1.11.6, wird der Begriff „Fehler“ in diesem Sinne benutzt. Zum anderen existiert der Fehler, der als „Unschärfe“ eines (ansonsten richtigen) Zahlenwertes definiert werden kann. Solche Unschärfen sind grundsätzlicher Art; sie werden treffend mit dem Begriff „Messunsicherheit“ beschrieben. Messunsicherheiten lassen sich durch das Analyseverfahren in ihrer Größe beeinflussen, aber nicht wirklich eliminieren.

In den Fassungen der Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 und danach und in der Europäischen Trinkwasserrichtlinie vom November 1998 werden für jeden Parameter die geforderte Richtigkeit, Präzision und Nachweisgrenze sowie Hinweise zu den Definitionen dieser Begriffe angegeben.

#### Anforderungen an Laboratorien

Eine Voraussetzung für die Erstellung von Analysen, die in dem vorgeschriebenen Rahmen „fehlerfrei“ sind, ist eine entsprechende Qualifikation des Laboratoriums. In der Trinkwasserverordnung vom August 2013 wird die Qualifikation wie folgt definiert:

*Die [...] erforderlichen Untersuchungen einschließlich der Probenahmen dürfen nur von dafür zugelassenen Untersuchungsstellen durchgeführt werden. Die zuständige oberste Landesbehörde oder eine von ihr benannte Stelle erteilt einer Untersuchungsstelle, die im jeweiligen Land tätig und nicht bereits durch ein anderes Land zugelassen ist, auf Antrag die Zulassung, wenn die Untersuchungsstelle die Vorgaben nach Anlage 5 einhält, nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik arbeitet, über ein System der internen Qualitätssicherung verfügt, sich mindestens einmal jährlich an externen Qualitätssicherungsprogrammen erfolgreich beteiligt und über für die entsprechenden Tätigkeiten hinreichend qualifiziertes Personal verfügt, und durch eine nationale Akkreditierungsstelle eines Mitgliedstaates der Europäischen Union für Trinkwasseruntersuchungen akkreditiert ist.*

Analysen, die nicht im Sinne der Trinkwasserverordnung verrechnet werden müssen, die also beispielsweise „nur“ zur Kontrolle des Aufbereitungsprozesses durchgeführt werden, sind den Forderungen der Trinkwasserverordnung nicht unterworfen. Richtig müssen die Analysen natürlich trotzdem sein.

Der Auftraggeber bzw. Empfänger einer Analyse wird von diesen Regeln und Vorschriften nur indirekt berührt. Er hat darauf zu achten, dass das Laboratorium die geforderte Akkreditierung besitzt; sie wird üblicherweise im Briefkopf ausgewiesen.

#### **Typen von Grenzwerten, Konzentrationen, Konzentrationsgradienten**

Jeder Grenzwert hat seine eigene Geschichte und Bedeutung. Es existieren Grenzwerte, die akute Erkrankungen (Grenzwerte für mikrobiologische Parameter) und solche, die chronische Wirkungen (z. B. Grenzwert für Blei) ausschließen sollen. Einige Grenzwerte haben Vorsorgecharakter (z. B. Grenzwert für die meisten Pflanzenbehandlungsmittel), andere wurden aus den (unerwünschten) Wechselwirkungen zwischen Wasser und Werkstoffen abgeleitet (z. B. Grenzwertangaben für pH-Wert und Calcitsättigung), wieder andere beruhen überwiegend auf der Ästhetik (z. B. Grenzwerte für Geruch, Aluminium und andere).

Zunehmend finden auch Anforderungen Eingang in die Gesetzgebung, die sich nicht auf eine Konzentration, sondern auf einen Konzentrationsgradienten beziehen. Die Forderung kann dann beispielsweise lauten (z. B. bei der Koloniezahl): „ohne anormale Veränderung“; oder (z. B. bei Ammonium): „Die Ursache einer plötzlichen oder kontinuierlichen Erhöhung der üblicherweise gemessenen Konzentration ist zu untersuchen.“ Solche gradientenorientierten Anforderungen sind sinnvoll, weil damit Vorgänge erfasst werden, die von Natur aus gefährlicher sind, als wenn alles „seinen geregelten Gang“ geht. Beispiele könnten sein: Abwasser, das in einen Grundwasserleiter vordringt, oder eine Algenblüte, die ein Talsperrenwasser zunehmend beeinträchtigt.

#### **Aufbereitungsstoffe – Grenzwerte, Anforderungen**

Eine besondere Bedeutung haben Grenzwerte und sonstige Anforderungen für Aufbereitungsstoffe, die dem Wasser gezielt zugesetzt werden, um ein bestimmtes

Aufbereitungsziel zu erreichen. Hierzu zählen beispielsweise Desinfektionsmittel, Säuren, Laugen und Phosphate. Bis Ende des Jahres 1990 waren die Aufbereitungsstoffe in der Trinkwasseraufbereitungsverordnung geregelt. Mit der Trinkwasserverordnung vom Dezember 1990 wurden die entsprechenden Regeln in die Trinkwasserverordnung integriert. Mit der Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 wurden die entsprechenden Bestimmungen in einer Liste zusammengefasst, die beim Umweltbundesamt geführt wird. Nach §11 der Trinkwasserverordnung vom August 2013 gelten für Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren die folgenden Bestimmungen:

*Während der Gewinnung, Aufbereitung und Verteilung des Trinkwassers dürfen nur Aufbereitungsstoffe verwendet werden, die in einer Liste des Bundesministeriums für Gesundheit enthalten sind. Die Liste hat bezüglich der Verwendung dieser Stoffe Anforderungen zu enthalten über die 1. Reinheit, 2. Verwendungszwecke, für die sie ausschließlich eingesetzt werden dürfen, 3. zulässige Zugabe, 4. zulässigen Höchstkonzentrationen von im Trinkwasser verbleibenden Restmengen und Reaktionsprodukten, 5. sonstige Einsatzbedingungen. Sie enthält ferner die Mindestkonzentration an freiem Chlor, Chlordioxid oder anderer Aufbereitungsstoffe zur Desinfektion nach Abschluss der Desinfektion. In der Liste wird auch der erforderliche Untersuchungsumfang für die Aufbereitungsstoffe spezifiziert. Zur Desinfektion von Trinkwasser dürfen nur Verfahren zur Anwendung kommen, die einschließlich der Einsatzbedingungen die ihre hinreichende Wirksamkeit sicherstellen, in die Liste aufgenommen wurden. Die Internetadresse, unter der die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren zugänglich ist, wird am besten mit einer Suchmaschine ermittelt.*

Die Entscheidung, die Regelung der Aufbereitungsstoffe aus dem Gesetzestext der Trinkwasserverordnung herauszunehmen, sollte dazu beitragen, eventuell erforderliche Änderungen schneller umsetzen zu können, als dies im Rahmen einer Novellierung der Trinkwasserverordnung möglich wäre. Ausführliche Hinweise findet der Leser auch im Kommentarband zur Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 (Grohmann *et al.*, 2003) mit Beiträgen von Bartel, H.: „Aufbereitungsstoffe in der Trinkwasseraufbereitung“, Frimmel, F.H.: „Aufbereitungsstoffe für die Desinfektion von Trinkwasser“, Hoyer, O.: „Desinfektion mit ultravioletter Strahlung“, Gilbert, E.: „Aufbereitung für die Oxidation“, Dieter, H.H.: „Gesundheitliche Bewertung von Bromat, als Nebenprodukt der Aufbereitung mit Ozon“ und Frimmel, F.H.: „Entstehen und Vermeiden von Reaktionsnebenprodukten bei der Anwendung oxidierend wirkender Stoffe bei der Desinfektion“.

#### 1.10.1

##### **Gerundete Zahlenwerte**

Der Sicherheitsabstand zwischen Grenzwert und kritischer Konzentration ist für verschiedene Parameter unterschiedlich groß, aber in der Regel groß genug, um bei der Festlegung von Grenzwerten gerundete Zahlenwerte angeben zu können.

Für Sulfat galt nach der Trinkwasserverordnung seit dem Februar 1975 ein Grenzwert von 240 mg/l. Dieser Wert kam dadurch zustande, dass ursprünglich der Zahlenwert der molaren Konzentrationsangabe gerundet wurde (2,5 mmol/l). Da die relative Molekülmasse des Sulfats bei 96 (und nicht bei 100) liegt, resultiert bei der Umrechnung in die Massenkonzentration der „etwas weniger runde“ Zahlenwert von 240 mg/l (und nicht 250 mg/l). Mit der Trinkwasserverordnung vom Mai 2011 wurde der Grenzwert auf 250 mg/l gerundet.

Ein analoger Fall ist der Grenzwert für Phosphat von 6,7 mg/l (Trinkwasserverordnung vom Dezember 1990). Dieser Wert entstand dadurch, dass das Phosphat ursprünglich auf der Basis „P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ mit dem runden Zahlenwert 5 mg/l limitiert worden war.

Wegen solcher und ähnlicher Unschärfen hat es daher bei vielen Parametern keinen Sinn, Grenzwerte mit hoher Genauigkeit interpretieren zu wollen. Dies gilt vor allem für solche Parameter, für die unter bestimmten Bedingungen wesentlich höhere Konzentrationen toleriert werden können. Nach allen Fassungen der Trinkwasserverordnung bis zu der des Jahres 2001 zählt hierzu beispielsweise das Sulfat: Eine generelle Ausnahme wird nach den Fassungen der Trinkwasserverordnung von 1975 und 1986 für „Wässer aus calciumsulfathaltigem Untergrund“ gemacht. Ein geogen bedingter „Ausnahmegrenzwert“ von 500 mg/l Sulfat galt bzw. gilt nach den Fassungen der Trinkwasserverordnung von 1990 und 2001 (siehe Abschn. 1.10.3).

## 1.10.2

### Nitratgrenzwerte

Mit der Trinkwasserverordnung vom Februar 1975 wurde erstmals ein verbindlicher Grenzwert für Nitrat eingeführt. Er wurde auf 90 mg/l festgelegt. Mit der Trinkwasserverordnung in ihrer Fassung vom Mai 1986 wurde der Nitratgrenzwert auf 50 mg/l erniedrigt. Grundsätzlich blieb der Grenzwert auch in den Fassungen der Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 und danach in dieser Höhe erhalten (nähere Angaben in Abschn. 4.5.1).

Immer wieder hört man die Behauptung, für Säuglinge und Kleinstkinder gelte ein Nitratgrenzwert von 10 mg/l. Dies ist ein Irrtum, der die folgenden Ursachen haben kann:

In den USA existiert kein Nitratgrenzwert, sondern ein Grenzwert für Nitratstickstoff von 10 mg/l. Die Umrechnung des Nitratstickstoffgrenzwertes in einen Nitratgrenzwert ergibt einen Zahlenwert von 44 mg/l. Es entspricht ausschließlich einem Bedürfnis nach runden Zahlenwerten, dass in den USA nicht ein Nitratstickstoffgrenzwert von 11,3 mg/l (entsprechend 50 mg/l Nitrat) und in der Europäischen Gemeinschaft nicht ein Nitratgrenzwert von 44 mg/l (entsprechend einem Nitratstickstoffgrenzwert von 10 mg/l) gelten.

Nach der Mineral- und Tafelwasserverordnung gilt nun aber für abgepacktes Quell- und Tafelwasser tatsächlich ein Grenzwert von 10 mg/l Nitrat, sofern für diese Wässer mit dem Hinweis geworben werden darf: „für die Säuglingsernährung besonders geeignet“. Die Erlaubnis, mit diesem Hinweis werben zu dürfen,

ist ein Privileg, das mit einem besonders niedrigen Grenzwert für Nitrat (sowie Nitrit und Natrium) erkaufte werden muss. Es wäre wirklich nicht einsehbar, könnte man jedes beliebige Wasser als „für die Säuglingsernährung besonders geeignet“ verkaufen, sofern nur die Grenzwerte einzuhalten sind, die ohnehin für jedes Trinkwasser gelten. Andererseits ist es dem Kunden nur schwer zu vermitteln, dass es einen Grenzwert gibt, der nicht hygienisch begründet ist, sondern die Rolle eines Steuerinstruments im Wettbewerbsrecht spielt. Auch dieser Sachverhalt führt immer wieder zu Missverständnissen.

### 1.10.3

#### „Ausnahmegrenzwerte“

Zur Erläuterung von „Ausnahmegrenzwerten“ ist es nützlich, zunächst einen Ausflug in die Mineral- und Tafelwasserverordnung zu unternehmen. Es wird immer wieder argumentiert, die Grenzwerte für Trinkwässer seien strenger als die für Mineralwässer. Tatsächlich ist die Anzahl der Grenzwerte nach der Mineral- und Tafelwasserverordnung geringer. Alle Parameter, die dort nicht aufgeführt sind, werden jedoch gebündelt und unter eine strenge Forderung gestellt, die für Trinkwasser nicht gilt: Es muss sich um ein *natürliches* Wasser handeln, für das alle Eingriffe außer der Enteisung und dem Zusatz von „Kohlensäure“ untersagt sind. Es ist kein Mineralwasser im Handel, bei dem die Bezeichnung anders lauten würde als „natürliches Mineralwasser“.

Der natürliche („geogene“) Ursprung eines Wasserinhaltsstoffes zwingt also zum Nachdenken. Im Falle der Mineral- und Tafelwasserverordnung können Inhaltsstoffe in Konzentrationen über dem Trinkwassergrenzwert eine beabsichtigte Wirkung haben, beispielsweise in geschmacklicher oder in therapeutischer Hinsicht. Es gibt kein Gegenargument gegen die Behauptung, dass die in einem bestimmten Versorgungsgebiet lebende Bevölkerung sich seit Generationen an die dort vorkommenden Wässer gewöhnt hat und sie bestens verträgt, und zwar auch dann, wenn der eine oder andere Inhaltsstoff in erhöhter Konzentration vorkommt. Aus gesundheitlicher Sicht ist es daher vertretbar, für geogen bedingte erhöhte Konzentrationen von Wasserinhaltsstoffen, sofern sie als „Indikatorparameter“ gelten, „Ausnahmegrenzwerte“ zuzulassen.

Davon unabhängig können Situationen auftreten, bei denen im Einzelfall Grenzwertüberschreitungen vorübergehend praktisch unvermeidbar sind. Dies gilt für Eisen, Mangan und die Trübung. Diese Parameter können in den folgenden Fällen überschritten werden: Rohrbrüche, Arbeiten am Rohrnetz, Maßnahmen der Feuerwehr, witterungsbedingte Extremsituationen und andere. In älteren Fassungen der Trinkwasserverordnung galt daher für diese Parameter: „Kurzfristige Überschreitungen bleiben außer Betracht.“

Die Fassungen der Trinkwasserverordnung vom Mai 2011 und danach sehen keine generellen Ausnahmeregelungen mehr vor. Stattdessen werden die Entscheidungen auf den Verantwortungsbereich des Gesundheitsamtes verlagert: „Bei Nichteinhaltung oder Nichterfüllung der in §7 festgelegten Grenzwerte oder Anforderungen (für Indikatorparameter) ordnet das Gesundheitsamt Maß-

nahmen zur Wiederherstellung der Qualität des Trinkwassers an. Das Gesundheitsamt kann nach Prüfung im Einzelfall von der Anordnung von Maßnahmen absehen, wenn eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit nicht zu besorgen ist, die Reinheit und Genussauglichkeit nicht beeinträchtigt und Auswirkungen auf die eingesetzten Materialien nicht zu erwarten sind. Das Gesundheitsamt legt fest, bis zu welchem Wert und für welchen Zeitraum die Nichteinhaltung oder Nichterfüllung geduldet wird.“

Diese Regelungen sind umstritten. Die Wasserverbände hatten in den „DVGW-, BDEW-, VKU-Anmerkungen zum Referentenentwurf der Trinkwasserverordnung, Stand: 13.02.2009“ mit Nachdruck gefordert, die nach der Trinkwasserverordnung von 2001 geltende Regelung – insbesondere für Sulfat – beizubehalten. Ebenso haben die Verbände gefordert, bei der Meldepflicht für Trübungen den Zusatz, dass dies auch für das Verteilungsnetz gilt, zu streichen. Diesen Forderungen ist nicht entsprochen worden.

Für die Beurteilung von Analysen und für die Abschätzung der hygienischen Bedeutung der strittigen Parameter ist die Kenntnis der einschlägigen Regelungen vorteilhaft. Sie sind in Tab. 1.1 aufgeführt.

#### 1.10.4

##### **Geogen oder anthropogen?**

Die Frage, ob die Konzentration eines Wasserinhaltsstoffs geogen oder anthropogen bedingt ist, kann nicht immer einfach entschieden werden. Mitunter sind geogene und anthropogene Ursachen gemeinsam beteiligt. Auch indirekte Verkettungen von Ursachen werden beobachtet, beispielsweise kann eine (anthropogene) Stickstoffdüngung Salpetersäure erzeugen, die aus Tonmineralen (geogenes) Magnesium freisetzt (Analysenbeispiel 13).

Ein wichtiges Entscheidungskriterium, das in der Gesetzgebung (z. B. in der Europäischen Trinkwasserrichtlinie vom November 1998 und sinngemäß auch in den Fassungen der Trinkwasserverordnung) zunehmend Eingang findet, ist die für bestimmte Parameter geltende Forderung „ohne anormale Veränderung“. Dieses Kriterium kann als zusätzliche Entscheidungshilfe benutzt werden. „Anormale Veränderungen“ sollten auf alle Fälle aufgeklärt und nach Möglichkeit rückgängig gemacht werden.

#### 1.10.5

##### **Grenzwerte für ungelöste Substanzen**

Die Festlegung von Grenzwerten für ungelöste Substanzen ist problematisch. Noch problematischer ist deren Einhaltung. Dies sei an zwei Beispielen erläutert:

Es möge ein bestimmtes Material geben, das 1 % polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe („PAK“) enthält, für die nach den Fassungen der Trinkwasserverordnung von 2001 und danach ein Grenzwert von 0,1 µg/l vorgesehen ist. Ein solches Material könnte aus einer teerähnlichen Substanz bestehen. Wenn nun in einem Trinkwasserbehälter, der 10 000 m<sup>3</sup> Wasser enthält, ein Stück von

**Tab. 1.1** Ausnahmeregelungen und Zusatzforderungen nach den Fassungen der Trinkwasserverordnung von 1975 bis 2013.

<b>1975</b>	
Sulfat	Ausgenommen bei Wässern aus calciumsulfathaltigem Untergrund
<b>1986</b>	
Ammonium	Ausgenommen bei Wässern aus stark reduzierendem Untergrund
Kalium	Ausgenommen bei Wässern aus kaliumhaltigem Untergrund
Magnesium	Ausgenommen bei Wässern aus magnesiumhaltigem Untergrund
Sulfat	Ausgenommen bei Wässern aus calciumsulfathaltigem Untergrund
Eisen, Mangan	Kurzzeitige Überschreitungen bleiben außer Betracht
Färbung, Trübung	Kurzzeitige Überschreitungen bleiben außer Betracht
<b>1990</b>	
Ammonium	0,5 bis max. 30 mg/l (falls geogen)
Kalium	12 bis max. 50 mg/l (falls geogen)
Magnesium	50 bis max. 120 mg/l (falls geogen)
Sulfat	240 bis max. 500 mg/l (falls geogen)
Färbung, Trübung	Kurzzeitige Überschreitungen bleiben außer Betracht
<b>2001</b>	
pH-Wert, Chlorid	Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken
Elektrische Leitfähigkeit	Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken
Eisen, Mangan	Geogen bedingte Überschreitungen bleiben bei Anlagen mit einer Abgabe von bis zu 1000 m <sup>3</sup> im Jahr bis zu 0,5 mg/l (Eisen) bzw. 0,2 mg/l (Mangan) außer Betracht
Ammonium	0,5 bis max. 30 mg/l (falls geogen)
Sulfat	240 bis max. 500 mg/l (falls geogen)
<b>2011 und 2013</b>	
pH-Wert, Chlorid	Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken
Sulfat, Leitfähigkeit	Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken
Ammonium	Die Ursache einer plötzlichen oder kontinuierlichen Erhöhung der üblicherweise gemessenen Konzentration ist zu untersuchen
Trübung	Ein plötzlicher oder kontinuierlicher Anstieg ist unverzüglich der zuständigen Behörde zu melden. Letzteres gilt auch für das Verteilungsnetz

diesem Material mit einer Masse von etwas mehr als 100 g herumschwimmt, dann ist rein rechnerisch für dieses Wasservolumen der PAK-Grenzwert überschritten. Die Überwachungsbehörde wird diese Situation allerdings kaum im Sinne einer echten Grenzwertverletzung beanstanden. Im Gedankenexperiment kann man das Materialstück zerteilen, und zwar so lange, bis man auf der molekularen Ebene angelangt ist. In diesem Fall ist der Grenzwert eindeutig überschritten. Von welcher Partikelgröße an gilt die Konzentration dieses Materials als echte Grenzwertverletzung?

Diese Frage kann nur der Toxikologe verbindlich beantworten. Der Chemiker neigt zu einer pragmatischen Antwort etwa der folgenden Art: Wenn die Partikel-

größe so gering und die Stabilität der Suspension so groß sind, dass das Material alle Hindernisse auf dem Weg in den Verdauungstrakt des Kunden überwinden kann, dann ist der Grenzwert überschritten.

Ein anderes Problem ergibt sich bei der Bestimmung von Eisen im Verteilungssystem eines Versorgungsunternehmens. Da das Wasser im Normalfall Sauerstoff enthält, liegt das Eisen in dreiwertiger Form und damit ungelöst vor. Eine Analyse möge eine Eisenkonzentration von 0,4 mg/l, also das Doppelte des Grenzwertes, ergeben haben. Das Gesamtvolumen des Verteilungssystems betrage 100 000 m<sup>3</sup>. Beim Hochrechnen der ermittelten Eisenkonzentration auf das Gesamtvolumen resultiert eine Eisenmasse von 40 kg, die als Eisenoxid im System suspendiert sein müsste. Eine solche Unterstellung kann man mit einiger Aussicht auf Erfolg zurückweisen, und zwar mit dem Argument, dass das Analysenergebnis nicht für das Gesamtvolumen des Systems repräsentativ gewesen sei (vielleicht stammte das Eisen vom Probenahmehahn). Wäre das Ergebnis tatsächlich für das Gesamtvolumen des Systems repräsentativ, müssten die Ergebnisse mehrerer Analysen von unterschiedlichen Probenahmestellen um den Wert 0,4 mg/l schwanken. Das Ergebnis wäre mit zunehmender Zahl von Analysen immer zuverlässiger statistisch abgesichert.

Die mehrfache Wiederholung von Analysen ist daher nicht nur ein legitimes, sondern das einzig praktikable Mittel zur Beantwortung der Frage, ob im konkreten Fall Analysenergebnisse für ungelöste Substanzen als Grenzwertüberschreitung zu bewerten sind oder nicht.

#### **Anmerkung**

Die Niedersächsische Ausführungsverordnung vom 11.11.1991 zur Novelle der Trinkwasserverordnung vom Dezember 1990 trug diesen Zusammenhängen dadurch Rechnung, dass bei technisch bedingten, kurzfristigen Grenzwertüberschreitungen lediglich eine Nachmessung anzuordnen ist. Eine Grenzwertüberschreitung sei erst dann anzunehmen, falls bei mehreren Nachmessungen grenzwertüberschreitende Erhöhungen im regelmäßig abgegebenen Wasser festzustellen sind.

Mit den Fassungen der Trinkwasserverordnung von 2011 und 2013 wurde das Problem „Grenzwerte für ungelöste Substanzen“ nicht detailliert geregelt. Entscheidungen zu diesem Problem fallen – wie bei anderen Indikatorparametern auch – in den Verantwortungsbereich des Gesundheitsamtes.

### 1.11

#### **Umgang mit großen Datenmengen und „Ausreißern“**

Große Datenmengen sind am besten in einem Archiv aufgehoben. In der Regel wird dies heute eine Tabelle sein, auf die in einem Datenbank- oder Tabellenkalkulationssystem zugegriffen werden kann. Hier stehen alle Funktionen zur Bearbeitung des Datenbestandes zur Verfügung, einschließlich der Funktionen zum Export von Daten in Text- und Grafiksysteme.

Es ist absolut zwingend, dass jeder, der mit Daten umgeht, der Tatsache Rechnung trägt, dass die Begleitdaten zu einem Messwert („Metadaten“) mindestens

ebenso wichtig sind wie der Messwert selbst. Welche Bedeutung Metadaten haben, bemerkt man vor allem im Rückblick auf alte Messwerte, wo solche Daten häufig unvollständig sind. Wenn man nicht mehr ermitteln kann, wo genau die Proben entnommen worden sind, welche Analysenmethoden man benutzt hat oder welche Umrechnungen durchgeführt wurden, sind die Messwerte selbst ziemlich wertlos. Es ist eine gute Übung zu versuchen, durch Befragungen und kriminalistischen Spürsinn alte Datenbestände zu retten. In diesem Zusammenhang bedeutet das, sie mit Begleitdaten so abzusichern, dass sie in jeder Hinsicht belastbar und mit anderen Datensätzen kompatibel werden. Zu den Metadaten gehören auch Angaben zur authentischen Quelle der Daten (z. B. Labortagebuch).

Der umgekehrte Fall, nämlich dem Informationsbedürfnis künftiger Bearbeiter Rechnung zu tragen, ist ebenfalls schwierig, weil man sich aus einem geregelten Arbeitsalltag heraus schlecht vorstellen kann, welche Verständnisprobleme zu einem späteren Zeitpunkt auftreten könnten. Wenn man diese Probleme ernst nimmt, können die Metadaten einer Datenbank einen größeren Umfang erreichen als die Messwerte selbst.

Wenn man mit Daten mehr vorhat, als sie einfach zu sammeln, ist es zwingend, den Informationsinhalt so aufzubereiten, dass beim Nutzer oder Leser Aha-Effekte ausgelöst werden. Ein Aha-Effekt hat einen sehr kleinen Informationsinhalt. Es ist also eine Reduzierung oder Portionierung der Information erforderlich. Das bekannteste Beispiel dafür ist die Bildung eines Mittelwertes aus sehr vielen Einzelwerten. Insgesamt existieren jedoch mehrere, recht unterschiedliche Möglichkeiten, den Informationsinhalt eines Datenbestandes zu reduzieren oder zu portionieren. Im Folgenden werden einige Beispiele aufgeführt. In Klammern werden Formulierungen in der Art von Aha-Effekten wiedergegeben:

- Erstellen von Zeitreihen für die Konzentration eines Parameters („die Konzentration ist zeitabhängig“),
- Sichtbarmachung geografischer (topografischer) Konzentrationsabhängigkeiten („die Konzentration ist ortsabhängig“),
- Auffinden von Korrelationen zwischen unterschiedlichen Parametern („die Konzentration ist temperaturabhängig“, „das Verhältnis der Konzentrationen zweier Parameter ist konstant“),
- Auffinden von Zusammenhängen zwischen Konzentrationen und Wasserführung bei Fließgewässern („die Konzentration sinkt mit steigender Wasserführung“),
- Auffinden komplizierter Abhängigkeiten. Beispielsweise kann man bei Grundwässern Zusammenhänge zwischen der Verockerungstendenz von Brunnen und der Wasserbeschaffenheit suchen. Bei abwasserbelasteten Fließgewässern kann es sinnvoll sein, den Einfluss von Wochentagen zu untersuchen oder der Zeit zwischen Weihnachten und Neujahr besonderes Augenmerk zu schenken, weil dann viele Betriebe nicht arbeiten.
- Aufstellen von Häufigkeitsverteilungen („die Parameterwerte folgen einer Normalverteilung“),
- Berechnung von Mittelwerten („die Konzentration liegt im Mittel bei  $x$  mg/l“).

Für die meisten der hier aufgeführten Vorgehensweisen findet der Leser in diesem Buch Beispiele, die in den jeweiligen Abschnitten besprochen werden. Auf die beiden zuletzt genannten Punkte „Aufstellung von Häufigkeitsverteilungen“ und „Berechnung von Mittelwerten“ muss gesondert eingegangen werden.

Im Folgenden werden statistische Operationen geschildert, wie sie mit Papier und Bleistift klassisch durchgeführt worden sind, weil dies dem besseren Verständnis dient und eine optimale Visualisierung der Zusammenhänge zulässt. Selbstverständlich besitzen Softwareprodukte, insbesondere Tabellenkalkulationsprogramme, umfangreiche Statistikfunktionen. Einerseits wäre es unklug, sie nicht zu nutzen, andererseits vergrößern diese Programme die „Distanz zum Messwert“. Dies bedeutet, dass die Gefahr wächst, interessante Eigenheiten des Messwertkollektivs oder fehlerhafte Daten zu übersehen.

### 1.11.1

#### Häufigkeitsverteilungen

Wenn man mit großen Mengen von Zahlenwerten für einen Parameter zu tun hat, dann ist es grundsätzlich interessant, die Struktur dieser Zahlen zu untersuchen. Dabei wird gezählt, wie viele Messwerte sich in Messwertintervallen befinden, die zuvor festgelegt worden sind. Der Datenbestand sollte mindestens 100 Messwerte enthalten. Für die Anzahl der Messwertintervalle existieren keine festen Regeln. Je nach Randbedingungen können schon mit zehn Intervallen brauchbare Häufigkeitsverteilungen erstellt werden, oft wird man jedoch mehr Intervalle benötigen. Dabei richte man sich nach Gesichtspunkten der Zweckmäßigkeit sowie danach, ob ein Aha-Effekt erreicht wird. Die Anzahl der Messwerte pro Messwertintervall wird als  $y$ -Wert gegen die  $x$ -Achse aufgetragen, wobei die  $x$ -Achse entsprechend den Messwerten selbst unterteilt ist. Zu beachten ist, dass die Punkte der  $x$ -Achse die Bedeutung von Merkmalsgrenzwerten haben; beispielsweise wird die Häufigkeit der Messwerte im Messwertintervall 9–10 bei  $x = 10$  aufgetragen. Die resultierenden Punkte können zu einem Kurvenzug verbunden werden. Häufig ist eine Darstellung als Säulendiagramm vorzuziehen. Folgende Typen von Häufigkeitsverteilungen werden beobachtet:

**Normalverteilung** Sie heißt auch Gauß'sche Verteilung, ihr Kurvenverlauf auch Gauß'sche Glockenkurve. Eine Normalverteilung entsteht dann, wenn die Messwerte zufallsbedingt um einen Mittelwert schwanken (bzw. sich so verhalten, als würden sie zufallsbedingt schwanken). Solche Verteilungen sind häufig. Von den Messwerten eines solchen Datenbestandes kann ein arithmetischer Mittelwert gebildet werden.

**Häufigkeitsverteilungen mit mehr als einem Gipfel** Zwei oder mehr Gipfel von Häufigkeitsverteilungen können dann auftreten, wenn an der Messstelle Wässer verschiedener Beschaffenheit aus unterschiedlichen Richtungen Zutritt haben, ohne dass sie sich dabei allzu stark mischen. Solche Fälle können typisch sein für Proben aus Rohrnetzen, in die unterschiedliche Wässer eingespeist werden. Bei Fließgewässern kommt der Fall vor, dass das Häufigkeitsmaximum eines Parame-

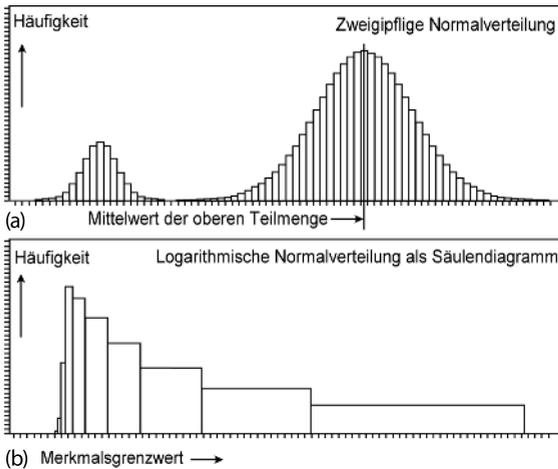


Abb. 1.1 Beispiele für Häufigkeitsverteilungen.

ters bei niedriger Konzentration durch die natürliche Grundbelastung verursacht wird („Background-Werte“), während das Maximum bei der höheren Konzentration durch einen Abwassereinleiter verursacht wird, der nur zeitweise einleitet. Grundsätzlich ist es möglich, aus dem Datenbestand Teilmengen zu bilden, die den genannten Situationen Rechnung tragen. Bei der Mittelwertbildung wird sinnvollerweise so vorgegangen, dass für die Teilmengen getrennte Mittelwerte berechnet werden. Abbildung 1.1 zeigt im Teil (a) eine zweigipflige Häufigkeitsverteilung als Säulendiagramm, deren Teilmengen den Gesetzmäßigkeiten der Normalverteilung entsprechen.

**Logarithmische Verteilung** Solche Verteilungen sind asymmetrisch. Auf einen steilen Anstieg des Kurvenverlaufs bei niedrigen Messwerten folgt ein flacher Abfall bei hohen Werten. Trägt man die Häufigkeiten gegen eine logarithmisch geteilte  $x$ -Achse auf, so wird die Häufigkeitsverteilung symmetrisch und entspricht dem Kurvenverlauf der Gauß'schen Glockenkurve. Es gibt viele Gründe für das Entstehen logarithmischer Verteilungen. Beispielsweise gehorcht der Geruchsschwellenwert „von Natur aus“ logarithmischen Gesetzmäßigkeiten (siehe Abschn. 3.6 „Geruch“). Bei der Auswertung von Wasseranalysen entstehen logarithmische oder näherungsweise logarithmische Verteilungen hauptsächlich dann, wenn die Messwerte „grenzenlos“ ansteigen können. Weitgehend grenzenlos steigen können die Konzentrationen ungelöster Stoffe wie Eisenoxide, die beim Auftreten von „braunem Wasser“ die Eisenkonzentration um Zehnerpotenzen in die Höhe treiben können. Ähnlich verhalten sich Trübstoffe und Mikroorganismen in Fließgewässern. Messwerte, die durch Abwassereinleitungen in ein Fließgewässer beeinflusst werden, können mit abnehmender Wasserführung theoretisch ebenfalls grenzenlos ansteigen. Messwerte eines solchen Datenbestandes werden sinnvollerweise dadurch gemittelt, dass ein geometrischer Mittelwert berechnet wird. Abbildung 1.1 enthält im Teil (b) ein Beispiel für ei-

ne logarithmische Verteilung als Säulendiagramm auf einer linear unterteilten  $x$ -Achse.

### 1.11.2

#### Häufigkeitsverteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz

Im Rahmen dieses Buches wird auch die Möglichkeit einer Darstellung von Messwerten im Wahrscheinlichkeitsnetz genutzt. Diese Darstellungsart ist zur Charakterisierung größerer Datenbestände recht gut geeignet, insbesondere dann, wenn geochemische Fragestellungen bearbeitet werden. Beispielsweise findet man solche Darstellungen in dem 1982 herausgegebenen Forschungsbericht der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) *Schadstoffe im Wasser, Band I Metalle*.

Die Häufigkeiten normalverteilter Zahlenwerte ergeben, wie erwähnt, eine Glockenkurve. Werden die Zahlenwerte schrittweise aufsummiert, resultiert eine S-Kurve. Man kann nun die Häufigkeitssummen (in Prozent der Gesamtsumme) auf einem speziellen Netzpapier, dem „Wahrscheinlichkeitsnetz“ eintragen. Dessen  $y$ -Achse ist so geteilt, dass an Stelle einer S-Kurve eine Gerade entsteht. Abbildung 1.2 verdeutlicht die Vorgehensweise. Mehrere Muster von Wahrscheinlichkeitsnetzen findet der Leser im Abschn. „Verschiedenes“ auf der Website.

Bei logarithmischen Verteilungen resultiert im Wahrscheinlichkeitsnetz eine Gerade dann, wenn die  $x$ -Achse logarithmisch geteilt ist (oder wenn die Logarithmen der Zahlenwerte auf einer normal unterteilten  $x$ -Achse aufgetragen werden). Auf diese Weise kann man prüfen, ob es sich bei einem Datenbestand um normalverteilte oder logarithmisch verteilte Daten handelt oder ob kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Der Mittelwert ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden mit dem  $y$ -Wert 50 %. Die Standardabweichung ist durch die Wendepunkte

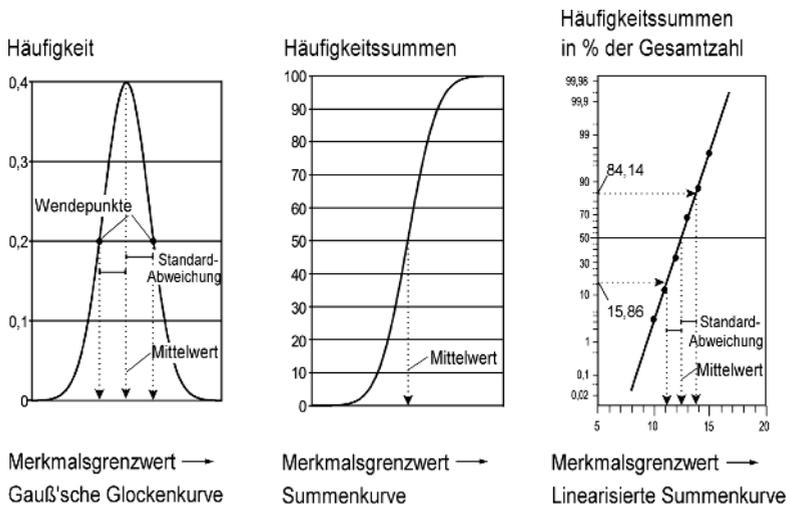


Abb. 1.2 Bearbeitung von Häufigkeitsverteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz.

der Gauß'schen Glockenkurve festgelegt. Im Wahrscheinlichkeitsnetz ist die Neigung der Geraden ein Maß für die Standardabweichung. Konkret ergibt sie sich aus den Schnittpunkten der Geraden mit den  $y$ -Werten 15,86 und 84,14 %. Danach liegen bei normalverteilten Datenbeständen innerhalb der durch die Standardabweichung gegebenen Grenzen 68,28 % der Zahlenwerte. Einen konkreten Anwendungsfall enthält Kap. 5 „Anorganische Wasserinhaltsstoffe, Spurenstoffe“.

### 1.11.3

#### Arithmetischer Mittelwert

Der arithmetische Mittelwert ist definiert als ein  $n$ -tel der Summe aller  $n$  Messwerte eines Datenpools. Berechnung: Addition der Messwerte, Division der Summe durch die Anzahl der Messwerte. Der arithmetische Mittelwert einschließlich dessen Standardabweichung kann heute auf jedem besseren Taschenrechner berechnet werden. Bei der Bearbeitung größerer Datenbestände sollte entsprechend den vorangegangenen Ausführungen ausgeschlossen sein, dass eine mehrgipflige oder logarithmische Verteilung vorliegt. Auf die Angabe der Standardabweichung sollte nicht verzichtet werden. Das Ergebnis hat die Form  $M \pm \sigma$ , wobei  $M$  für den arithmetischen Mittelwert und  $\sigma$  für die Standardabweichung stehen. Die Standardabweichung kann in der Einheit der Messwerte oder als prozentuale Abweichung angegeben werden.

Der arithmetische Mittelwert hat einen festen Platz in der Analytik. Insbesondere gilt, dass Analysenwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze „grobkörnig“ sind, d. h., sie variieren aus analytischen Gründen üblicherweise nur in festen Schritten, die in der Nähe der Bestimmungsgrenze im Vergleich zum Messwert recht groß sein können. Wenn zahlreiche Einzeldaten vorliegen, ist der Mittelwert normalerweise genauer und damit eventuell auch informativer als die Einzelwerte.

Ein Sonderfall ist die Mittelwertbildung für die Differenzen zwischen Messwertpaaren („Differenzmittelwerte“). Wichtigstes Beispiel sind die Messwertpaare für das Roh- und das Reinwasser in Wasserwerken, vorausgesetzt, die in Abschn. 2.6 („Wasser in Wasserwerken“) aufgeführten Bedingungen für die Vergleichbarkeit der Daten sind erfüllt. Eine recht einfache Frage könnte lauten: „Um wie viel Grad erwärmt sich das Rohwasser im Mittel während der Aufbereitung im Wasserwerk?“ Die beobachtbaren Temperaturdifferenzen sind so klein, dass erst bei der Auswertung sehr vieler Daten verlässliche Aussagen möglich sind. Interessante Messwertpaare betreffen beispielsweise die Säurekapazität bis pH 4,3 (Veränderung durch Enteisung, Nitrifikation oder Entsäuerung), das Phosphat (Eliminationseffekt der Enteisung) und, abhängig von den speziellen Bedingungen vor Ort, sehr viele andere Parameter.

Differenzmittelwerte können auf verschiedene Weise gebildet werden: Bildung der Differenz für jedes Messwertpaar, Mittelwertbildung aus den einzelnen Differenzen; Bildung der Differenz zwischen der Summe der Rohwasserwerte und der Summe der Reinwasserwerte, Division durch die Anzahl; Bildung der Differenz zwischen den Mittelwerten aus den Rohwasserwerten und den Mittelwerten aus

den Reinwasserwerten. Rechnerisch korrekt sind alle drei Methoden. Zu empfehlen ist jedoch eindeutig die erstgenannte Rechenmethode, weil nur sie die Möglichkeit bietet, einen Eindruck von der Genauigkeit der Einzelwerte zu erhalten. Am besten wird die Standardabweichung gleich mitberechnet.

Noch einen Schritt weiter geht die Absicht, Differenzmittelwerte für unterschiedliche Parameter zueinander in Beziehung zu setzen. Beispielsweise kann mit Differenzmittelwerten die Frage bearbeitet werden, inwieweit während der Trinkwasseraufbereitung der Rückgang der Ammoniumkonzentration durch Nitrifikation sich in einem Anstieg der Nitratkonzentration widerspiegelt.

#### 1.11.4

##### **Geometrischer Mittelwert**

Der geometrische Mittelwert ist definiert als die  $n$ -te Wurzel aus dem Produkt aller  $n$  Messwerte eines Datenpools. Berechnung: Logarithmieren der Messwerte, Bildung des arithmetischen Mittelwertes der Logarithmen einschließlich dessen Standardabweichung, Delogarithmieren des Mittelwertes und der Standardabweichung. Das Ergebnis hat die folgende Form:  $\log M \pm \log \sigma$ . Nach Delogarithmieren dieses Ausdrucks muss mit der Standardabweichung multipliziert bzw. durch sie dividiert werden. Da hierfür kein entsprechendes Zeichen in Gebrauch ist, schreibt man:  $M' \times \sigma^{\pm 1}$ , wobei  $M'$  für den geometrischen Mittelwert steht. Mittelwertbildung beim pH-Wert: Ein Sonderfall ist der pH-Wert, da er eine logarithmische Größe ist (siehe Abschn. 3.3 „pH-Wert, Säure und Lauge in der Umwelt“).

#### 1.11.5

##### **Medianwert, Perzentile**

Der Medianwert ist dadurch definiert, dass 50 % aller Zahlenwerte unter und 50 % über diesem Zahlenwert liegen. Der Medianwert ist mit dem Mittelwert identisch, den man bei der grafischen Auswertung einer Häufigkeitsverteilung im Wahrscheinlichkeitsnetz erhält. Dies gilt für Normalverteilungen und für logarithmische Verteilungen. Der Medianwert ist außerdem mit dem arithmetischen Mittelwert identisch, falls die Häufigkeitsverteilung symmetrisch und nicht logarithmisch ist. Mit dem Medianwert werden Extremwerte und Ausreißer völlig außer Acht gelassen. Mit dem arithmetischen Mittelwert, dem geometrischen Mittelwert und dem Medianwert hat man drei unterschiedliche Möglichkeiten, mit Extremwerten umzugehen. Das folgende Beispiel soll das verdeutlichen:

Gegeben seien die folgenden Zahlenwerte: 2 / 3 / 3,9 / 4,1 / 5 / 1000. Es ergeben sich:

Arithmetischer Mittelwert:	169,7
Geometrischer Mittelwert:	8,8
Medianwert:	4,0

Der Medianwert ist ein Sonderfall des allgemeineren Begriffs „Perzentil“. Das 90-Perzentil ist beispielsweise dadurch definiert, dass 90 % aller Zahlenwerte unter und 10 % über diesem Zahlenwert liegen. Der Medianwert entspricht also dem 50-Perzentil (siehe auch „Abkürzungsverzeichnis und Glossar“).

Wer jemals versucht hat, den Mittelwert aus einem Datenpool zu berechnen, in dem sich Daten „kleiner als Bestimmungsgrenze“ befinden, lernt die Vorteile von Häufigkeitsverteilung und Medianwert bzw. Perzentil zu schätzen. Bei dieser Art der Auswertung hat die zahlenmäßige Unbestimmtheit der Angabe „kleiner als“ keinerlei Auswirkung auf das Ergebnis. Besonders beliebt ist der Gebrauch von Perzentilen dann, wenn mehr als 50 % der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Beispielsweise enthält der *Digitale Atlas Hintergrundwerte* (NLFb, 2000) Schwermetallkonzentrationen in Niedersachsen als Medianwerte, 90-Perzentile und 97,5-Perzentile.

#### 1.11.6

#### Umgang mit Ausreißern und Fehlern

Als „Ausreißer“ bezeichnet man Messwerte, die so stark von allen anderen Messwerten abweichen, dass sie ganz offensichtlich nicht in den betreffenden Datenbestand passen. Es existieren mathematische Kriterien, mit denen Messwerte als Ausreißer erkannt werden können. Man ist dann in der Lage, einen Datenbestand von den Ausreißern zu „befreien“, beispielsweise zur Bildung eines „sauberen“ Mittelwertes.

Für die Beurteilung von Wässern sollte der Begriff „Ausreißer“ allerdings aus dem Sprachschatz gestrichen werden, da er zu einem leichtfertigen Umgang mit Daten verleiten könnte. Stark abweichende Messwerte verlangen unsere allerhöchste Aufmerksamkeit. Schließlich sind es gerade die stark abweichenden Messwerte, die z. B. bei bakteriologischen Daten eine drohende Seuchengefahr oder bei chemischen Daten einen Umweltskandal (oder vielleicht auch ein neu entdecktes Naturgesetz) anzeigen.

Stark abweichende Messwerte sind entweder richtig oder falsch. Einerseits ist es gefährlich, einen stark abweichenden Messwert als „Ausreißer“ abzustempeln und zu ignorieren, andererseits ist es aber auch peinlich, wegen eines falschen Messwertes unangemessene Maßnahmen zu ergreifen oder unangemessene Reaktionen der Öffentlichkeit in Kauf zu nehmen. Es ist daher gerade bei stark abweichenden Messwerten besonders wichtig, umgehend und mit sehr hoher Priorität Kontrolluntersuchungen durchzuführen. Bei der Aufarbeitung alter Datenbestände müssen sich Kontrolluntersuchungen naturgemäß auf scharfes Nachdenken beschränken. Die folgenden Hinweise sollen einige Hilfestellungen geben.

Wenn man einen Messwert als falsch erkennt, liegt es nahe, ihn zu korrigieren. Für den Auswertenden entsteht aber ein Konflikt: Die Durchführung einer Korrektur ist ein unerlaubter Eingriff in einen Datenbestand, aber das Weiterarbeiten mit Messwerten, die mit Sicherheit oder mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit falsch sind, verstößt gegen jede Vernunft. Eine mögliche Verhaltensweise in diesem Konflikt besteht darin, im konkreten Fall den alten Da-

tenbestand als „Version 1“ zu speichern bzw. zu archivieren, mit einer zweiten Version der Daten die Korrektur durchzuführen und sie im jeweiligen Datensatz (z. B. in einem Memo-Feld einer Datenbankdatei oder auch mit Tinte am Rand eines Analysenblattes) ausführlich zu protokollieren, zu begründen und mit Datum und Unterschrift abzuzeichnen. Diese Vorgehensweise trägt der Tatsache Rechnung, dass Analysenwerte zum Zeitpunkt einer möglichen Korrektur vielleicht schon ein „Eigenleben“ entwickelt haben, beispielsweise in Statistiken der Überwachungsbehörde. Es wird Fälle geben, in denen die Empfänger von Analysen in geeigneter Weise von solchen Korrekturen benachrichtigt werden müssen. Folgende Ausreißerprobleme sind beispielsweise zu berücksichtigen:

- *Nullen*: Es kann vorkommen, dass Ausreißer dadurch entstehen, dass ein nicht gemessener Analysenwert als null interpretiert wird. Auf dieses Problem wurde im Abschn. 1.8 („Angabe von Analyseergebnissen“) näher eingegangen.
- *Unterdrückung von Zusatzzeichen*: Durch Unterdrücken oder Vergessen des Zeichens „<“ kann aus einer nicht nachweisbaren Konzentration eine bedenkliche Verschmutzung werden.
- *Dezimalstellenfehler*: Solche Fehler können als Schreibfehler oder durch Verwechseln von Einheiten entstehen. Es gilt:

Konzentration:	1 mg/l	=	1000 µg/l
Spektraler Absorptionskoeffizient:	1 cm <sup>-1</sup>	=	100 m <sup>-1</sup>
Leitfähigkeit:	1 mS/m	=	10 µS/cm

- *Verwechseln von Einheiten*: Es kann leicht die Plausibilität dafür geprüft werden, dass eventuell molare Konzentrationen mit Massenkonzentrationen verwechselt wurden. Sonderfälle davon sind die Verwechslung der Basekapazität bis pH 8,2 (mmol/l) mit der Massenkonzentration von freiem CO<sub>2</sub> (mg/l) oder der Säurekapazität bis pH 4,3 (mmol/l) mit der Karbonathärte (°dH) oder mit der Massenkonzentration von Hydrogencarbonat (mg/l).
- *Verwechseln von Proben*: Das darf nicht passieren, kommt aber trotzdem vor. Wenn beispielsweise bei der Eisenkonzentration ein Ausreißer nach unten im Rohwasser mit einem Ausreißer nach oben im Reinwasser zeitlich zusammenfällt, liegt der Verdacht nahe, dass Roh- und Reinwasserprobe verwechselt wurden. Die Verwechslung muss natürlich für alle Parameter plausibel sein.
- *Ungelöste Wasserinhaltsstoffe*: Das Problem „ungelöste Wasserinhaltsstoffe“ ist bereits in Abschn. 1.10 angesprochen worden. Die analytische Erfassung ungelöster Stoffe (z. B. von Eisenoxiden) kann erwünscht sein, z. B. bei der Untersuchung des Problems „braunes Wasser“, aber auch zu unsinnigen Ergebnissen führen, z. B. bei der Untersuchung von Proben aus verockerten (durch Eisenoxide verschlammten) Grundwassermessstellen. Problematisch ist auch die Erfassung ungelöster Anteile der Deckschicht von Bleileitungen bei der Untersuchung von Wasserproben auf Blei. Hier sind Wiederholungsmessungen unumgänglich.
- *Probenahme- und Analysenfehler*: Ein bemerkenswerter Fall bestand darin, dass eine Phosphatkonzentration von über 100 mg/l gemessen wurde, weil

die Probe in einem zu geringen Abstand von einer Phosphatdosierstelle entnommen worden war. Sauerstoffkonzentrationen um 20 mg/l in Proben aus Grundwassermessstellen können dadurch entstehen, dass eine Tauchpumpe Luft zieht. Im Übrigen ist die Zahl möglicher Fehler nahezu unbegrenzt. Sie lassen sich, wenn überhaupt, nur durch Wiederholungen eliminieren.

- *Werkstoffeinflüsse:* Eine Überschreitung des Grenzwertes für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurde beobachtet, nachdem in einem Brunnen teerhaltige Anstrichmittel verwendet worden waren. Erhöhte Blei- und Cadmiumkonzentrationen ergaben sich durch die Verwendung verzinkter Steigleitungen in einem Brunnen mit „aggressivem“ Wasser (Zink aus Feuerverzinkungsanlagen enthält Blei als Legierungskomponente und möglicherweise Spuren von Cadmium, das bei schneller Korrosion des Zinks die analytische Bestimmungsgrenze überschreiten kann). Eine erhöhte Bleikonzentration wurde durch eine neue PVC-Leitung im Rohwasserbereich eines Wasserwerks verursacht (das PVC enthielt Bleiverbindungen als Stabilisatoren).
- *Rechenfehler:* Irren ist menschlich. Wenn man Daten mit dem PC verarbeitet, sucht man für einen eventuell auftretenden Fehler die Ursache zunächst bei sich selbst, und hier findet man sie dann auch meist. Es kommen jedoch, wenn auch selten, Fälle vor, die man nur durch fehlerhaftes Arbeiten des PC bzw. seiner Software erklären kann, ohne dass es zu dramatischen Systemabstürzen gekommen sein muss. Auch gegenüber solchen Fehlern muss man, so selten sie auch sind, wachsam bleiben.

## 1.12

### Umgang mit Kundenreklamationen

Die Bearbeitung von Kundenreklamationen findet in einem Spannungsfeld statt, das durch die Begriffe „Kundenfreundlichkeit“, „Firmenimage“, „Wirtschaftlichkeit“ und „Anforderungen des Gesetzgebers und der Aufsichtsbehörden“ gekennzeichnet ist. Dieses Spannungsfeld ist nicht Gegenstand dieses Buches.

Was hier ausgedrückt werden soll, ist die Tatsache, dass eine sorgfältige Erfassung und Auswertung von Kundenreklamationen außerordentlich nützlich sein kann. Tabelle 1.2 zeigt ein Beispiel für eine Zusammenfassung von Kundenreklamationen, aufgeschlüsselt nach unterschiedlichen Reklamationskriterien. Das Beispiel stammt von einem realen Versorgungsunternehmen.

Aus dem Reklamationsprofil lassen sich in diesem Beispiel ganz unmittelbar die folgenden Schlüsse ziehen: Der hohe Anteil von Meldungen braunen Wassers bei gleichzeitig niedrigem Anteil von Reklamationen, die eindeutig auf die Hausinstallation zurückgeführt werden konnten, lässt vermuten, dass das Rohrnetz zu einem beträchtlichen Anteil aus älteren Graugussleitungen besteht, die keinen wirksamen Korrosionsschutz besitzen. Solche Leitungen wurden vorzugsweise in größeren Städten vor dem Jahre 1950 verlegt. Das braune Wasser entsteht ganz

**Tab. 1.2** Parameter von Kundenreklamationen in Prozent. Anzahl der im Testzeitraum erfassten Reklamationen: 1732; Anzahl der erfassten Parameternennungen: 2070.

Reklamationsparameter	Anteil (%)
Braunes Wasser	62,0
Geruchs- und Geschmacksprobleme	10,0
Ungerechtfertigt oder aus anderem Versorgungsgebiet	9,2
Verschiedenes	6,8
Ursache: eindeutig Hausinstallation!	4,3
Biofilmprobleme, Pilzwachstum in Feuchträumen	2,1
Korrosionsprobleme außer braunem Wasser	1,9
Gesundheitliche Begründungen	1,6
Beanstandungen der Härte, Kalkablagerungen	1,3
Tiere (Wasserasseln, Ruderfußkrebse)	0,3
Chlorgeruch	0,3
Bleileitungen, Bitte um Bleianalyse	0,2

überwiegend als Folge der Stagnation des Wassers, z. B. in Endsträngen (siehe Abschn. 3.4.9 „Sauerstoff und Leitungsmaterialien“). Die Bildung braunen Wassers wird durch hohe Neutralsalzgehalte (z. B. durch hohe Sulfatkonzentrationen) begünstigt, die daher ebenfalls vermutet werden dürfen. Freies Chlor enthielt das Wasser innerhalb des erfassten Testzeitraums offenbar nur im Ausnahmefall, beispielsweise nach Reparaturarbeiten. Der Beginn des Testzeitraums kann nicht vor 1986 gewesen sein, da im Jahre 1985 eine groß angelegte Medienkampagne gegen die Verwendung von Blei als Werkstoff für Wasserrohre stattgefunden hat. Der Anteil von Kundenanfragen zu diesem Thema müsste bei einem Beginn des Testzeitraums vor 1986 deutlich höher gewesen sein.

Der eigentliche Wert der erfassten Daten erschließt sich dann, wenn man sie auf räumliche und zeitliche Strukturen untersucht. Für das Problem des braunen Wassers können auf diese Weise z. B. Antworten auf die folgenden Fragen gefunden werden: Gibt es eine Korrelation der Meldungen mit der Anzahl der Rohrnetzarbeiten bzw. mit der Jahreszeit? Gibt es einen langfristigen Trend, der sich den kurzfristigen Schwankungen überlagert? Welchen Einfluss hat eine Änderung der Wasseraufbereitung, z. B. der Beginn einer Phosphatdosierung oder die Zumischung eines anderen Wassers? Konzentrieren sich die Meldungen auf bestimmte Stadtteile oder Straßenzüge, in denen eventuell eine Leitungssanierung erforderlich ist?

Eine Kundenreklamationsdatei (Datenbank) sinnvoll zu führen ist nicht ganz einfach. Alle Stellen eines Unternehmens, die Kundenreklamationen annehmen, müssen Zugriff auf diese Datenbank haben, oder es muss auf andere Weise sichergestellt werden, dass alle Reklamationen erfasst werden. Die Datenbank braucht nicht auf die statistische Auswertung der Reklamationsgründe beschränkt zu werden, sondern kann auch als Arbeitsgrundlage verwendet werden. Sie kann bei-

spielsweise Information enthalten über Bearbeiter, Befunde vor Ort, Probenahmen, Vergleichsprobenahme am Wasserzähler, Analysenergebnisse, Art der Bearbeitung (telefonisch, Kundenbesuch ...), Fahrstrecke, Zeitaufwand und vieles mehr.

Einigung muss darüber erzielt werden, wie „Massenreklamationen“ behandelt werden, wie sie beispielsweise nach einem Rohrbruch das Unternehmen erreichen. Man kann sie als eine einzige Reklamation zählen, weil es sich nur um eine einzige Ursache handelt, man kann aber auch jede Reklamation zählen, weil die Anzahl der Reklamationen während einer solchen Störung Aufschluss darüber geben kann, wie schwerwiegend diese Störung von den Kunden empfunden wurde. Für beide Vorgehensweisen gibt es gute Gründe, wichtig ist jedoch, dass eine festgelegte Vorgehensweise beibehalten wird.

Der Autor empfiehlt, die Erfassung von Kundenreklamationen ernst zu nehmen, weil sie im Zusammenhang mit meist sehr kostenintensiven Maßnahmen der Entscheidungsfindung dient. Natürlich sind Reklamationen etwas höchst Subjektives. Weil Naturwissenschaftler und Techniker dazu neigen, nur objektive Kriterien anzuerkennen, sei hier ausdrücklich betont, dass Kundenreklamationen gerade deswegen, weil sie subjektiv sind, für ein Versorgungsunternehmen einen unschätzbaren Wert haben. Anders als im Kontakt zum Kunden können kritische Versorgungssituationen nicht oder nur mit großem Aufwand festgestellt werden.

Im Übrigen gilt: der Gegenbegriff zur Kundenreklamation ist die Kundenzufriedenheit. In einer Zeit wegbrechender Versorgungsmonopole ist diese besonders wichtig.

### 1.13

#### Datenverarbeitung, Datensicherung

Die Übermittlung von Daten an die oberste Landesbehörde wird in den Fassungen der Trinkwasserverordnung vom Mai 2001 und danach folgendermaßen geregelt:

„Die zuständige oberste Landesbehörde kann bestimmen, dass die Angaben auf Datenträgern oder auf anderem elektronischen Weg übermittelt werden und dass die übermittelten Daten mit der von ihr bestimmten Schnittstelle kompatibel sind.“ Adressaten dieser Bestimmung sind zunächst die Gesundheitsämter. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese daran interessiert sind, ihrerseits die Daten in einem Format zu erhalten, das mit der erwähnten Schnittstelle kompatibel ist.

#### 1.13.1

##### Allgemeines

Die Datenmenge wächst. Diese Aussage trifft für den Wasserchemiker in mehrfacher Hinsicht zu. Es wachsen die Untersuchungshäufigkeit, die Anzahl der Parameter und die Zahl der Probenahmestellen. Nicht zuletzt wächst der insgesamt erfasste Datenbestand jedes Jahr um einen „Jahrgang“, da alte Daten nicht vernichtet werden sollen. Oft sind gerade die besonders alten Daten von unschätz-

barem Wert, da sie dazu beitragen, langfristige Entwicklungstendenzen besser zu erkennen und zu verstehen.

Die Archive von Versorgungsunternehmen, die auf eine längere Geschichte zurückblicken können, bergen interessantes Anschauungsmaterial über die Entwicklung der Datendokumentation:

- Im 19. Jahrhundert wurden die bakteriologischen und chemischen Befunde mit Tinte und Feder in Schönschrift zu Papier gebracht.
- Im Jahre 1842 wurde das Lichtpausverfahren erfunden und 1872 in den USA eingeführt. Nach Einführung dieses Verfahrens in Deutschland ging man dazu über, die Daten mit Tusche und Schablone auf Transparentpapier zu übertragen. Dies bedeutete insofern einen Meilenstein in der Datenverarbeitung, als mit geringem Aufwand beliebig viele „Blaupausen“ hergestellt werden konnten.
- Das 1938 erfundene elektrostatische Kopierverfahren, bekannt unter dem Namen „Xerox-Verfahren“, machte den Nutzer in der Wahl der Schreibtechnik unabhängiger.
- Seit etwa 1985 wird die elektronische Datenverarbeitung (EDV) genutzt. Damit stiegen die Möglichkeiten der Datenverarbeitung in kürzester Zeit fast explosionsartig an.

In der Zwischenzeit ist die Datenverarbeitung zu einem alltäglichen Werkzeug geworden, das hier nicht mehr kommentiert werden muss. Einige Hinweise seien trotzdem erlaubt:

Die Kosten für digitale Speichermedien haben in den vergangenen 20 Jahren eine Entwicklung genommen, die der Autor auf der Grundlage eigener Notizen in der Grafik „Kostenentwicklung digitaler Speicher.pdf“ (Website, Ordner „VER-SCHIEDENES“) dargestellt hat. Diese Entwicklung hat dazu geführt, dass die Datensicherung kein Kostenfaktor mehr ist. Die geringen Speicherkosten sind die Voraussetzung dafür, dass die Datensicherung durch Mehrfachabsicherung praktisch beliebig zuverlässig gemacht werden kann. Nicht ohne Grund werden inzwischen ganze Bibliotheken digitalisiert. Neben der höheren Sicherheit ergeben sich mit der Digitalisierung weitere Vorteile. Insbesondere wird der Zugriff auf die Daten wesentlich erleichtert (das gilt auch für unerwünschte Zugriffe, vor denen man sich schützen muss).

Es ist zu berücksichtigen, dass Festplatten einem Verschleiß unterliegen. Daher wird der Ersatz einer Festplatte in einem PC von den Softwareherstellern nicht als Verletzung der Lizenzbedingungen bewertet. Über die „Lebenserwartung“ von Festplatten können die Herstellerfirmen statistische Aussagen machen; die Lebenserwartung einer bestimmten Festplatte lässt sich aber nicht vorhersagen. Moderne Festplatten sind auf 500 000 Betriebsstunden und 50 000 Einschaltzyklen ausgelegt; sie können aber mit einer Wahrscheinlichkeit, die größer als null ist, sehr viel früher zu Schrott werden. Manche Spezialisten raten daher, besonders wichtige Festplatten nach drei Jahren gegen neue Platten auszutauschen und die alten zu weniger wichtigen Zwecken zu verwenden.

**Anmerkung**

Moderne Festplatten registrieren ihr eigenes „Wohlbefinden“ mit der Technologie S.M.A.R.T (Self-Monitoring, Analysis and Reporting Technology). Es existiert Software (Freeware), mit der die S.M.A.R.T-Daten ausgelesen werden können (z. B. diskinfo.exe, speedfan.exe und andere). Informationen erhält man über die Zahl der Betriebsstunden und der Einschaltzyklen sowie über die aktuelle Betriebstemperatur (mit steigender Temperatur verkürzt sich die Lebenserwartung). Wichtig sind auch in der Spalte „Raw“ die Angaben für „Reallocate sector count“, also die Zahl der Sektoren, die verlegt werden mussten. Stets wird auch eine pauschale Beurteilung abgegeben, z. B. als „Fitness“ und „Performance“ oder einfach als Hinweis „Gut“.

