

Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem

Berlin-Dahlem, den 7.3.42.
Corrensplatz 1.
Tgb.Nr.A 847.

An den H.Reg.Präs. in Hildesheim.

Betr. Abwässer der Fabrik Clausthal - Ihre Schreiben vom
8.11.41 u.16.1.42 - III L (Abw.)12/41 -.

Unter Hinweis auf die Verhandlungen, die am 4.u.5.11.v.J.
wegen der Beseitigung der oben genannten Abwässer, unter Teil-
nahme unseres Sachbearbeiters, Prof.Dr.Stoff, stattgefunden
hatten -vgl.Ihren ausführlichen Bericht an den H.RMINDI.vom
17.12.41 - wurde die Landesanstalt im ersten Schreiben um kurze
gutachtliche Äußerung über folgende Fragen ersucht:

- "1) Sind nicht nur die rotgefärbten, sondern auch die
nicht oder nur schwach gefärbten Abwässer - also die,
welche nach dem jetzt aufgegebenen Plane in die
Pfaunteiche geleitet werden sollten - für die mensch-
liche Gesundheit schädlich?
Ggf.: Welches sind die schädl.Stoffe und wie wirken
sie auf den Menschen?
- 2) Bei welcher Verdünnung ist eine Gesundheitschädlich-
keit
 - a) bei den roten Abwässern,
 - b) ggf. bei den anderen Abwässern,
 - c) bei den gemischten Abwässernnicht mehr zu befürchten?"

Bei der Beurteilung sollte von dem hier bekannten Zu-
stand der Abwässer bei ihrer Einleitung in die Bremke ausgegan-
gen werden. Im zweiten Schreiben wurde ferner gebeten, auch auf
die Frage einzugehen, "ob und ggf. in welcher Weise etwa eine
Gesundheitschädlichkeit bei sog.kumulierender Wirkung zu befür-
chten ist".

Die in neutralisiertem u.geklärtem Zustande mehr oder we-
niger rot (auch gelbrot od.rotbraun) gefärbten Abwässer der Fa-
brik Clausthal, deren fortgeleitete Menge Ende September 1941
rd.15 l/sec betrug, fallen an bei der Reinigung des durch Ni-
trieren von Toluol mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-
säure (unter Kühlung) in mehreren Stufen hergestellten rohen
Trinitrotoluols für Sprengstoffzwecke. Die Reinigung erfolgt mit
Wasser allein oder unter Zusatz von Chemikalien (Natriumcarbonat
Natriumsulfit), wobei Zwischen-, Neben-, Oxydationsprodukte u.a
entfernt

entfernt und in den Waschwässern als aromatische Nitro-
(teilweise auch Sulfo-)Verbindungen zum Teil gelöst
werden.

Auf diese Weise entsteht bei der Rohmononitro-Wä-
schbe nur eine sehr geringe Abwassermenge (nach Angabe
0,3 - 0,5 l/sek), die nach dem Untersuchungsergebnis
einer von unserem Sachbearbeiter am 30.9.v.J. entnom-
menen Probe 25,3° warm, stark trübe, dunkelrot gefärbt
war, bittermandelblartig roch und stark alkalisch rea-
gierte (pH 9,5). Sie wies ziemlich viel ungelöste
(nicht ganz 0,6 g/l, vorwiegend organische) und sehr
viel gelöste (über 10 g/l, teils organische teils mine-
ralische) Stoffe auf. Unter den letzteren wurden haupt-
sächlich Nitrate, Nitrite, Sulfate, Sulfite und orga-
nische Stickstoffverbindungen ermittelt. Der Ätherex-
trakt (im angesäuerten Wasser) betrug rd. 6,6, der Kalium-
permanganatverbrauch (in filtriertem Wasser) fast 20 g
je Liter. In Aceton gelöst und mit 1 Tropfen 10%iger
Kalilauge versetzt, ließ der Ätherextrakt zwar eine Trü-
bung, aber keine Farbreaktion auf Di- und Trinitrokörper
erkennen.

Von der sauren, der neutralen (Bicarbonat-) und
der Sulfit-Wäsche des techn. Trinitrotoluols rührt die
Hauptmenge der gefärbten Abwässer her, deren Anteile
zueinander nach Angabe im Verhältnis 3:2:3 stehen. Nach
den Untersuchungsergebnissen der von unserem Sachbear-
beiter ebenfalls am 30. September v.J. entnommenen Proben
war das Abwasser der sauren Trinitro-Wäsche rd. 41° warm,
fast klar, gelblich gefärbt, roch nach Mineralsäuren u.
aromatisch u. reagierte im ursprüngl. Zustande stark sauer
(pH 0,6). Es enthielt ziemlich viel ungelöste (rd. 0,5
g/l, hauptsächlich organische) und sehr viel gelöste
(rd. 8 g/l, teils mineralische, teils organische) Bestand-
teile. Die bei dieser Probe in größeren Mengen ermit-
telte freie Salpeter- und Schwefelsäure (insges. rd.
11,5 g/l SO_4 , entsprechend) würde bei der Neutralisation
in Nitrate u. Sulfate umgewandelt werden sein. Der Äther-
extrakt (im ursprüngl. Wasser) betrug 2,2 g, der Kalium-
permanganatverbrauch (in filtriertem Wasser) 356 mg/ltr.
Mit Aceton u. Kalilauge konnten im Ätherextrakt Trini-
trotoluol (unter 100 mg/l) sowie Spuren von Dinitrotoluol
nachgewiesen

E8

nachgewiesen werden.

Das Abwasser der Bicarbonat-Trinitro-Wäsche war rd. 46° warm, dunkelgelbrot gefärbt, von aromatischem Geruch und reagier- te schwach sauer (pH 5,7). Es zeigte ziemlich viel ungelöste (rd. 0,3 g/l, hauptsächlich organische) und viel gelöste (teils organische, teils mineralische) Stoffe. Unter den letzteren waren Nitrate, Nitrite, Sulfate und organische Stickstoffver- bindungen vertreten. Der Ätherextrakt (im ungesäuerten Wasser) betrug rd. 3, der Kaliumpermanganatverbrauch (im filtrierten Wasser) rd. 1,3 g je Ltr. Die Prüfung des Ätherextraktes mit Aceton u. Kaliumlauge ergab die Anwesenheit von Trinitrotoluol (etwa 300 mg/l).

Das Abwasser der Sulfit-Trinitro-Wäsche war rd. 36° warm, dunkelrot gefärbt, von schwach aromatischem Geruch und reagier- te alkalisch (pH 8,7). Sein Gehalt an ungelösten, zum großen Teil organischen Stoffen war hoch (fast 0,9 g/l), sein Gehalt an gelösten, teils organischen teils mineralischen Stoffen sehr hoch (fast 14 g/l). Letztere waren durch die Anwesenheit von Sulfaten, Sulfiten, Nitraten, Nitriten u. organ. ~~Stickstoff~~ Stickstoff- (auch Sulfo-) Verbindungen gekennzeichnet. Der Ätherextrakt (im ungesäuerten Wasser) betrug rd. 2,6, der Kaliumpermanganatver- brauch rd. 19 g je Ltr. Im Ätherextrakt wurden mit Aceton u. Kali- lauge ebenfalls größere Mengen von Trinitrotoluol (über 500 g/l) ermittelt.

Über die äußere Beschaffenheit u. Zusammensetzung des von der Schwefelsäure-Konzentration in Vakuumverdampfungsapparaten herrührenden, nicht oder nur schwach gefärbten Abwasser, dessen Menge (einschl. der durch zeitweises Mitreißen von Flüssig- keitsteilchen, undichte Rohrleitungen, Gebäudeentwässerungen u. a. hinsukommenden sprengstoffhaltigen Abwässern) Ende Septem- ber v. J. rd. 30 l/sek betrug, jedoch durch Betriebsmaßnahmen (schärfere Trennung der Destillate u. der einzelnen Abwasserar- ten, Einführung der Oberflächenkondensation) wesentlich vermin- dert werden soll, haben wir bereits am 21. 10. v. J. (A 5186) Mit- teilung gemacht. Nach dem am 4. 11. v. J. durch unseren Sachbear- beiter, gemeinsam mit dem Flußwasseruntersuchungsamt Elmshorn an Ort u. Stelle ausgeführten Einzeluntersuchungen (vor- und nachmittags je vier Proben) wurden unmittelbar sowohl bei der alten (5 von 6 Öfen in Betrieb) als auch bei der neuen Säure- konzentrationsanlage (3 von 4 Öfen in Betrieb), beide Anlagen noch mit Einspritzkondensation laufend, Abflüsse nach Angabe von

etwa

etwa 800 bzw. 500 m³ täglich, insges. also rd. 15 l/sec-
ermittelt, die in beiden Fällen nur leicht grüngelblich
gefärbt waren, sauer reagierten (pH zwischen 2,2 u. 4,4) und
nur Spuren von freier Salpetersäure (bis etwa 0,5 mg/l
NO₃) sowie meistens nur Spuren von Nitrokörpern, dagegen
größere Mengen von freier ~~Schwefelsäure~~ schwefeliger Säure
(bis etwa 1,25 g/l SO₂) und von freier Schwefelsäure (bis
etwa 10 g/l SO₄) aufwiesen. Ihre Temperatur bewegte sich
zwischen 18 und 34°. Nach Durchführung der erwähnten Be-
triebsmaßnahmen u. nach sorgfältiger Neutralisation und
Klärung sind gegen die Einleitung der beiden Säurekonz-
trationsanlagen unmittelbar anfallenden Abwässer in Vor-
fluter in gesundheitlicher Beziehung keine Bedenken zu er-
heben; über die angreifenden Eigenschaften der gelöst
bleibenden Salze (insbes. Sulfate, Nitrate) und deren Un-
schädlichmachung (durch Verdünnung) haben wir uns ebenfalls
am 21.10.v.J. (A 5168) geäußert.

Für die rot gefärbten (sprengstoffhaltigen) Abwä-
ser der Fabrik Clausthal kommt auf dem Werksgelände nur eine
rd. 3-fache Verdünnung durch die eben genannten Abwässer,
überschüssige Kühlwässer u.a. in Betracht.

Von den Vorflutern führt die Bremke eine so geringe
Wassermenge, daß diese vernachlässigt werden kann; sie
stellt praktisch einen Abwassergraben dar.

In der Säse (einschl. Bremke), deren eigene, durch
die Bewirtschaftung der Süssstalsperre bedingte Wassermenge
(am Tage meistens unter 0,9, nachts u. sonntags unter 0,4 m³/
/sec) vor allem durch den Zufluß der Markau (mit den Gr-
benwässern des Ernst-August-Stollens) bei M.N.W. auf rd. 1,
bei N.W. auf rd. 4 m³/sec erhöht wird, kann mit einer rd.
67-fachen Verdünnung der roten und mit einer rd. 22-fachen
Verdünnung der gemischten Abwässer bei M.N.W., mit einer
rd. 267-fachen Verdünnung der roten und mit einer 89-fachen
Verdünnung der gemischten Abwässer bei N.W. gerechnet werden.
Nach den Untersuchungsergebnissen der am 9.10.v.J. auf Veran-
lassung des Kreisbauamteilers in Horthelm aus der Säse ober-
halb der Einmündung in die Rhume entnommenen u. vom Techn.-
Chem. Institut (Techn. Hochschule) in Hannover sowie von der
Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt (Techn. Hochschule)
in Braunschweig geprüften Proben mußte das Säsewasser wegen
seiner

seiner deutlichen Färbung (rötlichgelb bzw. braun "wie Rum"), seines eben so deutl. Geruches (aromatisch, ähnlich "wie Dinitrobenzol" bzw. "nach Bittermandelöl") u. des deutl. Nachweises von aromatischen Nitroverbindungen für Badezwecke als unbrauchbar bezeichnet werden (vgl. unser Schreiben vom 8.12.41, A 6093). Die bei der Wasserführung der Söse an diesem Tage ($2,2 \text{ m}^3/\text{sec}$) vorhandene Verdünnung der roten (fast 1:150) u. der gemischten Abwässer (rd. 1:50) reichte also für die Unschädlichmachung der gemischten Abwässer in dieser Hinsicht nicht aus.

In der Rhume, die nach Einmündung der Söse bei Elvershausen bei M.N.W. rd. 5, bei M.W. rd. $11 \text{ m}^3/\text{sec}$ führt, kann man zusätzlich eine rd. 350-fache Verdünnung der roten und eine rd. 110-fache der gemischten Abwässer bei M.N.W., eine rd. 750-fache Verdünnung der roten und eine rd. 240-fache der gemischten Abwässer bei M.W. annehmen. Nach den Untersuchungsergebnissen der am 9.10.v.J. im bereits genannten Auftrage aus der Rhume bei Elvershausen entnommenen und von den beiden erwähnten Instituten geprüften Proben mußte auch das Rhumewasser wegen seiner hellgelben Färbung (wie Weinbrand) und des deutl. Nachweises aromatischer Nitroverbindungen für Badezwecke beanstandet werden (vgl. uns. Schr. v. 8.12.41, A. 6093). Trinkwasser aus einem in der Nähe des Oberwassergrabens der Rhume befindlichen Brunnen ließ in Färbung u. chem. Zusammensetzung ebenfalls noch den Einfluß des durch die Abwässer der Fabrik Clauenthal verunreinigten Flußwasser erkennen. Die bei der Wasserführung der Rhume an diesem Tage ($10,4 \text{ m}^3/\text{sec}$, also etwa Somm.-M.W.) herrschende Verdünnung der roten (fast 1:700) und der gemischten Abwässer (rd. 1:230) genügte mithin für die Unschädlichmachung der gemischten Abwässer in dieser Beziehg. ebenfalls nicht.

Die Untersuchung der von der Landesanstalt am 11.12.41. aus der Rhume bei Horthelm, etwa 7 km unterhalb Elvershausen, bei höheren Wasserstände (entsprechd. rd. $46 \text{ m}^3/\text{sec}$) entnommene Probe ergab eine dunkelgelbliche Färbung (mit leicht rötlichem Stich in dickerer Schicht), aber keine im ltr. Wasser nachweisbaren aromat. Nitroverbindungen. Bei der an Tage der Probeannahme herrschd. Verdünnung bis (über 5000-fach für die roten, über 1000-fach für die gemischten Abwässer) war u.ä. eine nennenswerte Schädigung des Vorfluters in gesundheitlicher Hinsicht durch die in Frage kommenden Abwässer nicht zu befürchten.

fürchten.

In der Leine, deren Wasserrführung oberhalb Northeim (bei Hückelheim-Leineturm) im Jahresdurchschnitt 1931/35 bei N.W. 2,5, bei M.W. $5 \text{ m}^3/\text{sec}$ (im Sommer 4, im Winter $6 \text{ m}^3/\text{sec}$) beträgt, also geringer als die Wasserrführung der ihr unterhalb Northeim zufließend. Rhume ist, findet auf ihrem Mittellaufe (von der Rhumemündung bis Hannover), wo noch als wasserreichster Nebenfluß die Innerste (bei der Dom. Ruthe) hinzukommt, eine ständig zunehmende Verdünnung der fragl. Abwässer statt. Letztere kann oberhalb der Rhumemündung bei N.W. auf 1:167 für die roten u. auf 1:55 für die gemischten Abwässer, bei M.W. auf 1:333 für die roten und auf 1:111 für die gemischten Abwässer geschätzt werden. Am Perel Herrenhausen-Unterwasser (also unterhalb der Stadt Hannover) führt die Leine nach den uns von der Stadt. Betriebswerken Hannover-M. mit Schr. v. 15.12.41 mitgeteilten, einem Gutachten der Landesanstalt für Gewässerkunde entnommenen Angaben als N.N.W. 12, an 350 Tagen mindestens $16,5$ (entsprechend N.W. 1, an 182 1/2 Tagen mindestens $36,4 \text{ m}^3/\text{sec}$ (entsprechend gewöhnlichem Wasser, also etwa M.W.)). Hiernach kann für Leine bei Hannover bei N.N.W. zusätzlich eine rd. 800-fache Verdünnung der roten und eine rd. 267-fache Verdünnung der gemischten Abwässer, bei gewöhnlichem Wasser zusätzlich eine rd. 2560-fache Verdünnung der roten und eine rd. ⁴⁵ 83-fache Verdünnung der gemischten Abwässer in Rechnung gestellt werden. Über die Untersuchungsergebnisse einer von den Stadt. Betriebswerken (Abt. Wasserwerke) in Hannover Anfang Oktober f. J. übersandten, am 26. Sept. dort entnommenen Rohwasserprobe vom Wasserwerk Ricklingen haben wir uns bereits am 31.10.41 (A 4846) geäußert. Diese Probe ließ zwar in dickerer Schicht eine deutlich ockergelbliche Färbung, aber im Atherauszug aus 10 Liter Wasser keine aromatischen Nitroverbindungen (Trinitrotoluol u. a.) erkennen. Zu der am 12.12.41 bei einer Wasserrführung der Leine von $36 \text{ m}^3/\text{sec}$ errechneten mindestens rd. 2400-fachen Verdünnung der roten und mind. rd. 800-fachen Verdünnung der gemischten Abwässer kommt noch eine weitere Verdünnung durch das in Bedungsanlagen des Wasserwerkes Ricklingen gefürderte Grundwasser (nach Angabe etwa in der halben Menge des eindringenden Flußwassers) hinzu. Die Untersuchung der von der Landesanstalt am 11.12. v. J. bei höherem Wasserstände

210

stande der Leine (am Pegel Herrenhausen entsprechend $90 \text{ m}^3/\text{sec}$) auf dem Wasserwerk Ricklingen entnommenen Proben hat beim Rohwasser (in einer Schicht von 1 m Höhe) eine ganz leicht hellgelbliche Färbung, jedoch im Ätherauszug aus 4 Liter Wasser ebenfalls keine aromatischen Nitrokörper ergeben. Die Verdünnung der roten Abwässer in der Leine bei Hannover muß zu dieser Zeit mind. rd. ~~1000~~⁶⁰⁰⁰-fach, die der gemischten Abwässer mind. rd. 2000-fach gewesen sein. Bei der am gleichen Tage aus der Leine unterhalb der Rhumemündung (bei Greene), wo also die Verdünnung der fraglichen Abwässer schätzungsweise noch nicht ganz die Hälfte der zuletzt genannten Beträge erreicht hatte, entnommenen Probe machte sich zwar eine dunkelgelbl. Färbung (mit leicht rötl. Stich in dickerer Schicht) bemerkbar, jedoch waren im Ätherauszug aus 1 ltr. Wasser keine aromatischen Nitrokörper festzustellen.

Zusammenfassend beurteilt, haben also die bisherigen Untersuchungen ergeben, daß die mehr oder weniger rot gefärbten (sprengstoffhaltigen) Abwässer der Fabrik Clausthal bei erheblich unter M.W. liegd. Wasserführungen der Süße (Verdünnung weniger als rd. zu 150) und der Rhume (Verdünnung weniger als 1:700) sich in der Färbung, im Geruch und auch in der chem. Zusammensetzung des Flußwassers (aromat. Nitrokörper deutlich nachweisbar) so bemerkbar machen, daß letzteres für Bades Zwecke unbrauchbar wird und in der Nähe gelegene Brunnen chemisch beeinflusst werden können. In der Leine nimmt auf ihrem Mittellaufe (von der Rhumemündung bis Hannover) durch den Zufluß der Rhume und weiter der Innerste die Verdünnung der fragl. Abwässer so stark zu, daß deren aromat. Nitroverbindungen bei Wasserführungen wenig unter M.W. in dem aus Flußwasser und Grundwasser gemischten Rohwasser des Wasserwerks Hannover-Ricklingen mit Sicherheit nicht mehr nachgewiesen werden können, wenn auch in diesem Rohwasser und noch mehr in dem aus der Leine oberhalb Hannover abweigenden Schnellen Graben in dickerer Schicht eineocker-gelbl. bzw. rötl. Färbung beobachtet werden kann. Bei stärker über M.W. liegenden Wasserführungen der Leine bei Hannover, wo die Verdünnung der fraglichen Abwässer in diesem Fluß erheblich mehr als 1:2000 beträgt, braucht mit einer nennenswerten Beeinflussung des Rohwassers des Wasserwerks Ricklingen nicht gerechnet zu werden.

Über die Gesundheitsschädlichkeit der erwähnten Nitrokörper in Trinkwassern liegen u.W. besonderer Erfahrungen noch nicht

vor.

vor. Man hat bisher nur Rückschlüsse von gewerblichen Vergiftungen (Haut, Blut, Leber, Knochenmark u.a.), die bei stärkeren Anreicherungen ins sich bemerkbar gemacht haben (Fr. Koelsch, Handbuch der Berufskrankheiten, Bd. II, S. 975/76, 985 (Jena 1937, Verlag G. Fischer); RdBrl. d. BAM. u. d. BMM. betr. Gesundheitsschutz der Arbeiter in der Sprengstoffindustrie vom 20.1.41, mit Merkblatt d. RSt. Reichsgesundheitsamt - RABl. 1941, T. I, S. 85ff. -), auf die für Trinkwasser in Frage kommenden kleinen Mengen gegogen. Auch über eine "kumulierende" Wirkung bei längerer anhaltender Aufnahme solcher Mengen in den menschlichen Körper fehlen bisher Angaben. Zwecks Feststellung der Giftigkeit der in den verschiedenen Abwasserarten enthaltenen Stoffe, in unverdünntem und in mehr oder weniger stark verdünntem Zustande (nach Abstumpfung der freien Mineral-säuren), sind beim Staatl. Med. Untersuchungsamt Hannover Versuche mit weißen Mäusen u. Meerschweinchen ausgeführt worden, die nach dem uns geschriftlich übersandten Bericht vom 14.2.d.J. bisher sowohl bei Einspritzung unter der Haut als auch bei Verfütterung von unverdünntem Abwasser stärkere Wirkungen (z.T. chronisch) als bei dem verdünnten Gesamt-abwasser der Fabrik ergeben haben; sie werden z.Zt. mit diesen u.a. warmblütigen Tieren (Kaninchen, Hund, Katze) fortgesetzt. Abgesehen von Geschwürsbildung (bei subkutaner Einspritzung) sind Krankheitserscheinungen, insbes. Leberschädigungen, bei den überlebenden Tieren nicht zu beobachten gewesen.

Im letzten Untersuchungsbericht über das Wasserwerk Hannover-Ricklingen vom 26.1.d.J. (B 22^v) haben wir die Ansicht geäußert, daß "bei praktisch fehlender Färbung des Abwassers" und, "falls in ^{unbetr.} größerer Wassermenge (mind. 3 ltr.) die genannten Nitroverbindungen nicht mehr nachgewiesen werden können, durch den Genuß des wie üblich zubereiteten Leitungswassers keine Gesundheitsschädigungen bei Menschen zu befürchten sind".

Durchschrift für das Flußwasseruntersuchungsamt Hildesheim u. für die Fabrik Clausthal fügen wir bei. Unserem vorgesetzten Herrn Minister lassen wir selbst Durchschrift dieser Aukerung zugehen.

Unsere Gebührenrechnung liegt an.

Beglaubigt: (L.S.)

Sankt

Der geschäftsführend. Dir.
I. V.
gez. Prof. Dr. Weldert, Abt. Dir.

