

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

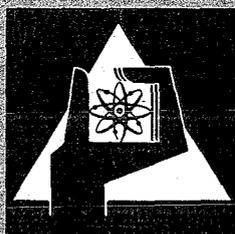
August 1973

KFK 1654 UF

Institut für Angewandte Systemtechnik und Reaktorphysik

**Modelltheoretische Untersuchungen zur Selbstreinigung von  
Fließgewässern**

H. Stehfest



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1654 UF

Institut für Angewandte Systemtechnik und Reaktorphysik

Modelltheoretische Untersuchungen zur  
Selbstreinigung von Fließgewässern

---

H. Stehfest

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Die Selbstreinigungsvorgänge in Flüssen werden qualitativ beschrieben. Die Möglichkeiten zur Simulation dieser Vorgänge durch Systeme gekoppelter Differentialgleichungen werden diskutiert. Für das dabei auftretende Problem, die Parameter des Differentialgleichungssystems aus Meßwerten der abhängigen Variablen zu bestimmen (Modellidentifizierung), wird das Verfahren der Quasilinearisierung vorgeschlagen und erläutert. Es werden einige Selbstreinigungsmodelle für einfache Laborsysteme vorgestellt und mit diesem Verfahren identifiziert. Ein Modell für benthosfreie Flüsse wird aufgestellt und daraufhin untersucht, unter welchen Bedingungen es bei tragbarem Meßaufwand identifiziert werden kann. Die abhängigen Variablen in diesem Modell sind: die Konzentration der leicht abbaubaren Schmutzstoffe, die Konzentration der schwer abbaubaren Schmutzstoffe, die Bakterienmassendichte, die Protozoenmassendichte und die Sauerstoffkonzentration. Abschließend wird ein Modell für die Selbstreinigung des Rheins zwischen Mannheim/Ludwigshafen und der holländischen Grenze vorgeschlagen. Es ist mit den vorliegenden Meßwerten konsistent und gestattet bereits einige Aussagen über die Folgen zukünftiger Aktivitäten (z.B. Einleitung von Kraftwerksabwärme, Bau von Kläranlagen) auf die Rheinwasserqualität.

## Abstract

The self-purification process in rivers is described qualitatively. Different ways of representing this process by systems of differential equations are discussed. The parameters of the differential equations cannot be measured directly, but must be estimated from experimental values of the dependent variables. For this problem, called model identification, the quasilinearization technique is recommended and explained. The technique is applied to self-purification models of some simple laboratory studies. A model is given of rivers whose benthos may be neglected. Its dependent variables are: concentration of easily degradable wastes, concentration of slowly degradable wastes, bacterial mass concentration, protozoan mass concentration, and oxygen concentration. Keeping the measurement efforts within reasonable limits, the conditions under which this model can be identified are investigated. Finally, a self-purification model of the Rhine river between Mannheim/Ludwigshafen and the Dutch-German-border is proposed. It is shown that the model is consistent with the measured data. The model is used to estimate the consequences of activities such as waste heat disposal or sewage treatment.



# I N H A L T

	<u>S e i t e</u>
1. Einleitung	2
2. Qualitative Beschreibung der Selbstreinigungsvorgänge	
2.1. Abbau der Schmutzstoffe durch Bakterien	2
2.2. Fortsetzung der Selbstreinigung durch die höheren Glieder der Freßkette und der Einfluß der phototrophen Organismen	6
2.3. Sauerstoffbilanz	12
3. Mathematische Grundlagen zur Modellbildung	
3.1. Beschreibung der Selbstreinigung durch Differential- gleichungen	14
3.2. Modellidentifizierung mittels Quasilinearisierung	18
4. Mathematische Modelle der Selbstreinigung	
4.1. Modelle zu einigen einfachen Laborsystemen	22
4.2. Modell für benthosfreie Flüsse	35
4.3. Modell für die Selbstreinigung des Rheins zwischen Mannheim/ Ludwigshafen und der holländischen Grenze	48
5. Kurzgefaßte Schlußfolgerungen	69
6. Literaturverzeichnis	71
Anhang A: Beschreibung des komplexen Flußmodells	80
Anhang B: Rechenprogramm für die Modellidentifizierung mittels Quasilinearisierung	84
Anhang C: Rechenprogramm für das Selbstreinigungsmodell des Rheins	97

## 1. Einleitung

Angesichts der enormen Verschmutzung unserer Flüsse ist es heute unbestritten, daß die Anstrengungen zum Gewässerschutz wesentlich verstärkt werden müssen /18/. Unsicherheit besteht jedoch oft bei der Auswahl geeigneter Maßnahmen in konkreten Situationen. Ein wichtiger Faktor ist hierbei das Selbstreinigungsvermögen des Flusses: Es soll einerseits genutzt, andererseits aber nicht überfordert werden. Dieses Optimierungsproblem ist nur zu lösen, wenn man die Selbstreinigungsvorgänge quantitativ beherrscht, aber davon ist man heute noch weit entfernt. So basieren die meisten Sanierungsprogramme für Flüsse auf der sog. Streeter-Phelps-Gleichung (z.B. /53/), obwohl man heute weiß, daß diese Gleichung die Selbstreinigungsvorgänge nur sehr grob erfaßt /32/ (s.a. Abschn. 4.2.).

Einen Beitrag zu einer realistischeren Modelltheorie für die Selbstreinigung in Flüssen stellen die folgenden Überlegungen dar. Sie gingen aus von der Frage, wie die Gewässeraufheizung durch Kraftwerksabwärme mit der organischen Verschmutzung zusammenwirkt /50/. Zunächst werden die biologischen, biochemischen, physikalischen und mathematischen Grundlagen für die Aufstellung von mathematischen Modellen der Selbstreinigung zusammengetragen. Dann werden verschiedene Selbstreinigungsmodelle sowie deren Möglichkeiten und Grenzen diskutiert.

## 2. Qualitative Beschreibung der Selbstreinigungsvorgänge

### 2.1. Abbau der Schmutzstoffe durch Bakterien

In dem komplexen Geschehen, das man als Selbstreinigung bezeichnet, ist der erste und wichtigste Schritt der Abbau (Dissimilation) der Schmutzstoffe durch Bakterien (und niedere Pilze). Unter Abbau versteht man chemische Umwandlungen, bei denen (elektrochemische) Energie frei wird. Mit dieser Energie werden zunächst energiereiche organische Phosphate (hauptsächlich Adenosintriphosphat (ATP)) aufgebaut, die wiederum als Energielieferanten für die Biomassesynthese (Vermehrung, Wachstum) und für die Aufrechterhaltung der Lebensfunktionen (Bewegung, Ersatz spontan entarteter Eiweißmoleküle usw.) dienen. Den Energieverbrauch für die Aufrechterhaltung der Lebensfunktionen bezeichnet man als endo-

gene Atmung. Bei der Bildung neuer Biomasse werden die Schmutzstoffe oder deren Abbauprodukte teilweise auch als Baustoffe benutzt (Assimilation). I.a. sind jedoch auch Baustoffe erforderlich, die die energieliefernde Substanz nicht enthält, diese müssen dann außerdem im Wasser vorhanden sein (z.B. Nitrat, Phosphat, Kalzium). Fehlen Energielieferanten oder unbedingt erforderliche Baustoffe, wird die endogene Atmung durch den Abbau zelleigener Substanzen (hauptsächlich des Reservestoffs Glykogen /10/) in Gang gehalten. Dabei nimmt die Biomasse allmählich ab, denn die Abbauprodukte werden ausgeschieden. Der Abbau eines Schmutzstoffes erfolgt i.a. über lange Ketten enzymkatalysierter Reaktionen (s.z.B. /10/). Die energieliefernden Reaktionen sind dabei in jedem Falle Oxidationen, und zwar hauptsächlich Oxidationen durch Dehydrierung. Als letzter (extrazellulärer) Wasserstoffakzeptor kommt in erster Linie Sauerstoff in Frage (aerober Abbau), aber u.U. werden auch andere Stoffe (z.B. Sulfat,  $\text{CO}_2$ , oder Bruchstücke abgebauter Moleküle) reduziert (anaerober Abbau). Bei organischen Verbindungen ist der Abbau mit einer Zerlegung der Moleküle verbunden, die im Idealfall bis zu einer vollständigen Mineralisierung, d.h. den Endprodukten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und ggf. anorganischen Ionen (wie  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  usw.) führt. Entsprechend den verschiedenen Schmutzstoffen können die ersten Abbau-schritte recht unterschiedlich sein, sie sind aber so gerichtet, daß mit zunehmendem Abbau immer mehr Abbauewege ineinander münden. So sind für die Abbauewege, die bis zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  führen, schließlich nur noch zwei mögliche Verläufe bekannt: Der Krebszyklus und der Pentosephosphatzyklus /61/.

Die Enzyme, die die einzelnen Abbau- (und Synthese)-Schritte katalysieren sind Proteine oder Proteide, die bzgl. des umgesetzten Stoffes (Substrat) und bzgl. der Reaktion sehr spezifisch sind. Die Fähigkeit zu ihrer Synthese ist genetisch fixiert, dementsprechend werden fast nur solche Stoffe biologisch abgebaut, die seit phylogenetisch relevanter Zeit im Biotop der jeweiligen Mikroorganismenart vorkommen. Viele Stoffe, die mit der Entwicklung der Chemietechnik in den letzten Jahrzehnten erstmals auftraten, werden nicht oder nur teilweise abgebaut; dazu gehören beispielsweise die chlorierten Kohlenwasserstoffe /28, 58/. Nur ein Teil der Enzyme, die sog. konstitutiven Enzyme, wird von den Mikroorganismen unabhängig vom Nährstoffangebot gebildet. Die anderen Enzyme sind induzierbar, d.h. die genetisch fixierte Fähigkeit zu ihrer Bildung wird erst realisiert, wenn das entsprechende Substrat (oft genügen auch andere, meist strukturell verwandte Verbindungen) angeboten wird.

Enzymkatalysiert sind auch die Reaktionen, die dem Transport der Substratmoleküle durch die Zellwand und die cytoplasmatische Membran dienen; man nennt diese Enzyme Permeasen. Die gewöhnliche Diffusion spielt bei der Aufnahme des Substrats kaum eine Rolle, weil der Transport i.a. gegen ein osmotisches Gefälle erfolgen muß.

Wenn die Substratmoleküle sehr groß sind (z.B. Stärke, Zellulose, Eiweiße), ist ein direkter Transport ins Zellinnere nicht möglich. In diesen Fällen laufen die ersten Abbaureaktionen, die zu hinreichend kleinen Bruchstücken führen, extracellulär ab. Sie werden katalysiert von Exoenzymen, d.h. Enzymen, die außerhalb der cytoplasmatischen Membran wirken. Die Exoenzyme können sowohl an die Zellwand gebunden als auch im umgebenden Medium verteilt sein. Sie unterscheiden sich von den Endoenzymen durch ihr geringes Molekulargewicht ( $10^4 - 10^5$  im Gegensatz zu  $10^5 - 10^6$  bei den Endoenzymen) und durch ihren extrem niedrigen Cystin- bzw. Cystein-Gehalt /76/.

Hinsichtlich der Abbauleistungen bestehen zwischen den Bakterienarten große Unterschiede. So gedeihen manche Bakterien in rein anorganischen Nährlösungen (autotrophe Bakterien), während andere auf (teilweise recht komplizierte) organische Verbindungen angewiesen sind (heterotrophe Organismen). Eine andere Klassifizierung beruht auf den Unterschieden bei der Energiegewinnung durch Dehydrierung: Den strikten Aerobiern ist nur der aerobe Abbau möglich, die fakultativen Aerobier bauen je nach den Umständen aerob oder anaerob ab, die Anaerobier sind nur zum anaeroben Abbau fähig und die strikten Anaerobier sterben bei Anwesenheit von Sauerstoff ab. Innerhalb der durch die Gegensätze aerob-anaerob und autotroph-heterotroph gegebenen Gruppen gibt es wieder zahlreiche Differenzierungen. So gewinnen beispielsweise die Bakterien der Familie Nitrobacteriaceae (autotroph, strikt aerob) ihre Energie ausschließlich durch Nitrifikation (d.h. Oxidation von Ammonium zu Nitrit und von Nitrit zu Nitrat), während die ebenfalls autotrophen und strikt aeroben Bakterien der Familie Beggiatoaceae ihre Energie ausschließlich durch Oxidation von Schwefel und Schwefelwasserstoff gewinnen /31/.

Wenn in einer Substratlösung verschiedene Bakterienarten vorliegen, die alle zum Abbau des Substrats in der Lage sind, so erfolgt in den meisten Fällen der Abbau bei allen Bakterien über dieselbe Reaktionskette. D.h. bzgl. des Substratabbaus verhält sich die heterogene Population weitgehend wie eine homogene Population (s.z.B. /35, 92/).

Die in Flüssen vorkommenden Bakterien zeigen nun hinsichtlich der Verwertbarkeit von Schmutzstoffen eine sehr große Flexibilität /31, 43/, d.h. bei der Untersuchung der Selbstreinigungsvorgänge kann man in guter Näherung davon ausgehen, daß sich die Bakterien gegenüber den meisten Schmutzstoffen wie eine homogene Population verhalten. Diese Voraussetzung kann auch dann noch erfüllt sein, wenn nur wenige Arten zum Abbau einer Substanz in der Lage sind. Denn oft stehen Zwischenprodukte dieses Abbaus allen Bakterien zur Verfügung. Dies ist natürlich besonders gut möglich bei den Endprodukten der Reaktionen, die von Exoenzymen katalysiert werden. Die in Flüssen vorkommenden Bakterien gehören überwiegend den Gattungen Bacillus, Aerobacter, Pseudomonas, Flavobacterium, Escherichia, Achromobacter, Alcaligenes, Micrococcus, Sphaerotilus oder Chromobacterium an /31, 43, 44, 65/.

Die wichtigste Ausnahme hinsichtlich des kollektiven Abbauverhaltens der Bakterien stellen die oben erwähnten nitrifizierenden Bakterien dar, die das von anderen Bakterien als Stoffwechselendprodukt ausgeschiedene Ammonium oder Nitrit oxidieren. Wegen ihrer geringen Wachstumsrate spielen die Nitrifikanten jedoch nur in langsam fließenden (z.B. gestauten) oder verkrauteten Gewässern eine nennenswerte Rolle /38, 65, 91, 95/. (In verkrauteten Gewässern siedeln sich die Nitrifikanten auf den Wasserpflanzen an.) Außerdem wird ihr Wachstum durch zahlreiche Schmutzstoffe gehemmt /15/, so daß ihr Einfluß auf das Selbstreinigungsgeschehen oft vernachlässigbar ist.

Der zeitliche Verlauf des Abbaus hängt von zahlreichen chemischen und physikalischen Faktoren ab. So ändert sich die Abbaugeschwindigkeit sehr stark mit der Temperatur, und zwar nimmt sie mit der Temperatur zu, solange die am Abbau beteiligten Enzyme nicht denaturiert werden. Weitere Einflußgrößen sind der pH-Wert, der  $O_2$ -Gehalt des Wassers, die Größe der zur Verfügung stehenden Festkörperoberflächen und die Turbulenz. Die letzten beiden spielen verständlicherweise eine besonders große Rolle, wenn Exoenzyme am Abbau beteiligt sind.

Die Kinetik eines bestimmten Substratabbaus wird oft auch von anderen Substraten oder nicht abbaubaren Verbindungen spezifisch beeinflusst. Die Beeinflussung kann darin bestehen, daß die Bildung eines Enzyms unterdrückt (Repression) oder gefördert wird. So werden zahlreiche induzierbare Enzyme, besonders Exoenzyme, erst gebildet, wenn andere, leichter abbau-

bare Substrate verbraucht sind /76, 86/. Die Abbaukinetik kann aber auch dadurch beeinflusst werden, daß die Aktivität bereits vorhandener Enzyme reguliert wird. Die Regulation kann einmal dadurch erfolgen, daß sich die Regulatormoleküle an das Wirkungszentrum des Enzymmoleküls anlagern und dieses blockieren (kompetitive Hemmung /63/); dann bestehen zwischen Substrat- und Regulatormolekül gewisse strukturelle Ähnlichkeiten. (Der Sonderfall der kompetitiven Hemmung, bei dem Substrat- und Regulatormolekül gleich sind, tritt auf, wenn die Abbauege zweier Substrate ineinander münden und die langsamste (d.h. geschwindigkeitsbestimmende) Reaktion auf dem gemeinsamen Teil des Abbaueges abläuft /92/.) In vielen Fällen lagern sich die Regulatormoleküle aber an anderen Stellen des Enzymmoleküls an und aktivieren oder hemmen dessen Wirkungszentrum durch eine Formveränderung des Moleküls (allosterische Regulation /63/), in diesen Fällen besteht i.a. keine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Substrat- und Regulatormolekül. Bei der kompetitiven Hemmung hängt die Enzymaktivität vom Verhältnis Substratkonzentration zu Regulatorkonzentration ab; durch genügend hohe Substratkonzentration läßt sich die Hemmung überwinden. Bei der allosterischen Regulation hängt die Enzymaktivität dagegen ausschließlich von der Regulatorkonzentration ab. Die allosterische Hemmung bzw. Aktivierung spielt auch eine wichtige Rolle bei der endogenen Regulierung der Stoffwechselforgänge in der Zelle: Das Endprodukt einer Reaktionskette wirkt als allosterischer Regulator auf die erste Reaktion (Rückkopplung) /67/. Zahlreiche Abwasserinhaltsstoffe beeinflussen die Stoffwechselforgänge so gravierend, daß die Bakterien geschädigt werden oder absterben. Solche toxische Stoffe sind beispielsweise Schwermetallionen /40, 41/.

Große Unterschiede bestehen innerhalb des Bakterienreichs auch hinsichtlich der Beweglichkeit. Es gibt festsitzende Formen ebenso wie die verschiedensten Formen der Begeißelung. Die ersteren können dabei durchaus mit der fließenden Welle fortgetragen werden (wie die beweglichen Formen), sei es, daß sie auf suspendierten Teilchen wachsen, sei es, daß sie von der Flußsohle losgerissen wurden.

## 2.2. Fortsetzung der Selbstreinigung durch die höheren Glieder der Freßkette und der Einfluß der phototrophen Organismen

Nach der vollständigen Elimination der Schmutzstoffe aus dem Flußwasser

durch die Bakterien kann der Prozeß der Selbstreinigung nicht als abgeschlossen gelten, denn ein großer Teil der beim Abbau freigesetzten Energie ist für die Synthese neuer Bakterienmasse verwandt worden, teilweise sind die Schmutzstoffe sogar direkt in die Biomasse integriert worden. Sterben die Bakterien aus irgendeinem Grunde ab, wirken sie wie eine erneute Verschmutzung, auf die erneutes Bakterienwachstum folgen kann /34/. Immerhin liegen aber die Schmutzstoffe nach ihrer "Umwandlung" in Bakterienmasse nicht mehr in gelöster Form vor, sie sind filtrier- oder sedimentierbar. Der Wirkungsgrad der Umwandlung, gemessen als Verhältnis des chemischen Sauerstoffbedarfs (s. Abschn. 4.2.) der entstandenen Biomasse zum chemischen Sauerstoffbedarf der eliminierten Stoffe liegt meist zwischen 10 und 60 % /19, 66, 81/. Die Biomasse würde sich aufgrund der endogenen Atmung im weiteren Verlauf nur sehr langsam verringern, ein Absterben würde in nennenswertem Umfang erst relativ spät folgen /84/. Normalerweise wird jedoch die Selbstreinigung wesentlich schneller dadurch fortgesetzt, daß die Bakterien von Protozoen gefressen werden; dies geschieht auch schon während des Abbaus der Schmutzstoffe durch die Bakterien.

Die Rolle der Protozoen bei der Selbstreinigung war bis in die jüngste Zeit sehr umstritten (s. z.B. /65/), neuere Untersuchungen bestätigen aber ihre große Bedeutung /12, 13, 22, 51, 70, 85, 94/. Abb. 2.1 zeigt als Beispiel die zeitliche Entwicklung der Bakteriendichte und des biologischen Sauerstoffverbrauchs in einem Laborversuch mit Flußwasser, einmal mit und einmal ohne Hinzugabe von Protozoen /51/. Man erkennt, daß der Sauerstoffverbrauch, der als Maß für die physiologisch nicht mehr verwertbare freigesetzte Abbauenergie gelten kann, im ersten Fall wesentlich größer ist. Die Bakteriendichte ist dabei deutlich kleiner. (Bakterien- und Protozoendichten nach dem ersten Tag liegen in derselben Größenordnung, wie die in der Natur gemessenen. Die geringe Bakteriendichte am Anfang rührt daher, daß bei der gezielten Abtötung der natürlich vorhandenen Protozoen auch viele Bakterien mit abgetötet wurden.) Ob der Sauerstoffmehrverbrauch ausschließlich vom Abbau der Bakterien durch Protozoen herrührt, ist noch nicht restlos geklärt. So wird in /85/ aufgrund von Meßergebnissen die Auffassung vertreten, daß die Protozoen eine Substanz produzieren, die die Abbautätigkeit der Bakterien steigert. Die Bedeutung der Protozoen beruht jedoch hauptsächlich auf deren Freßtätigkeit, und nur sie soll im folgenden berücksichtigt werden. Sie dürfte beispielsweise eine wesentliche Ursache für die im Sommer beobachtete Abnahme

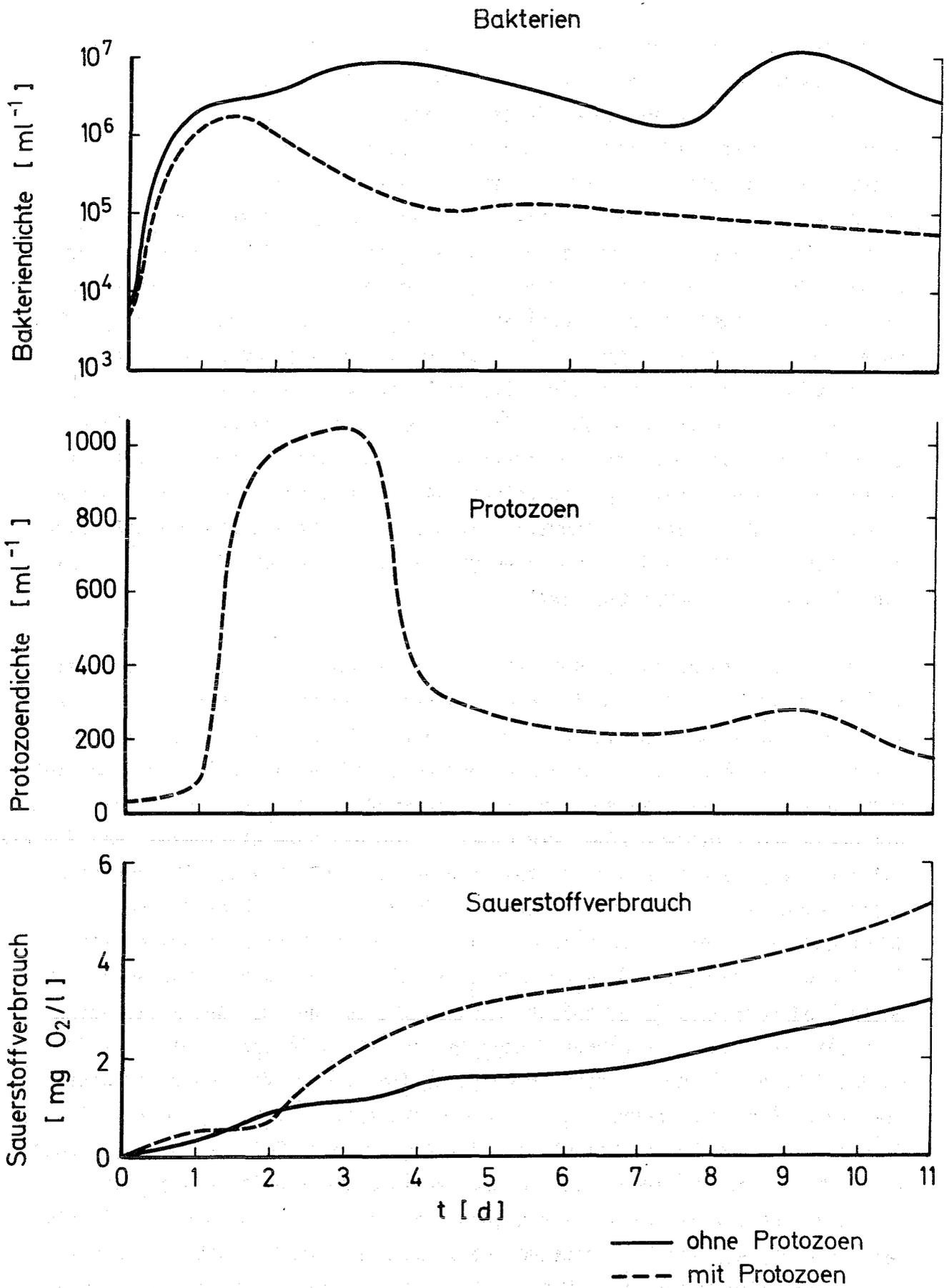


Abb. 2.1 Einfluß der Protozoen auf die Bakteriendichte / 51/

der Bakterienkonzentration im Rhein zwischen Mainz und Köln sein. Abb. 2.2a zeigt die Bakterienkonzentrationen, die sich durch geometrische Mittelung aus den Meßwerten der Rheinwasserwerke im Sommerhalbjahr 1967 /3/ ergaben. Ihnen sind in Abb. 2.2b die entsprechenden Werte für das Winterhalbjahr gegenübergestellt. Das entgegengesetzte Verhalten im Winter (wenn die Selbstreinigung langsamer vor sich geht) zeigt, daß die Abnahme im Sommer nicht lediglich durch nicht vergleichbare Versuchsbedingungen vorgetäuscht wird. Der Verlauf der Kurven in anderen Jahren ist ähnlich, s. z.B. /2/.

Von den bakterienfressenden Protozoen stellen die Ziliaten den Hauptanteil /13, 70/. Die Flagellaten sind im Verlauf der Selbstreinigung auch recht häufig, aber die meisten Vertreter dieser Protozoenklasse ernähren sich osmotroph und verwerten Stoffwechselprodukte der Bakterien. Sie folgen dementsprechend in ihrer Populationsdynamik eng den Bakterien und werden daher im folgenden nicht gesondert behandelt. Während die Wachstumsgeschwindigkeit von homogenen Bakterienpopulationen wegen der unterschiedlichen Abbaubarkeit der Substrate über einen weiten Bereich schwanken kann, ist dies bei Ziliatenpopulationen wegen der im großen und ganzen gleichbleibenden Nahrung nicht der Fall. Die Schwankungen von Art zu Art scheinen jedoch bei den Ziliaten größer zu sein als bei den verschiedenen Bakterienarten, die von einem bestimmten Substrat leben können. Sie liegen aber bei den für die Selbstreinigung in Flüssen wichtigen Ziliatenarten doch so dicht beieinander, daß man näherungsweise bei der Untersuchung der Populationsdynamik von einem einheitlichen Verhalten aller Ziliaten ausgehen kann /13, 70, 87/ (s. Abschn. 4.2.). Die Abbautätigkeit der Ziliaten wird, wie die der Bakterien, von vielen chemischen und physikalischen Faktoren (pH-Wert, Temperatur, usw.) beeinflusst. Im großen und ganzen ist die Anpassungsfähigkeit bei den Ziliaten geringer als bei den Bakterien; so können beispielsweise nur ganz wenige Ziliaten unter anaeroben Verhältnissen leben.

Die bakterienfressenden Organismen dienen ihrerseits wieder höheren Organismen als Nahrung, wodurch die mit den ursprünglichen Schmutzstoffen eingebrachte chemische Energie weiter verringert wird. Diese Konsumenten 2. Ordnung sind hauptsächlich räuberisch lebende Ziliaten, Rotatorien und Kladozieren. Konsumenten höherer Ordnungen schließen sich an; man redet von einer Nahrungs- oder Freßkette (obwohl der Zusammenhang nicht streng kettenförmig in dem Sinne ist, daß Konsumenten n-ter Ordnung ausschließlich Konsumenten n-1-ter Ordnung fressen).

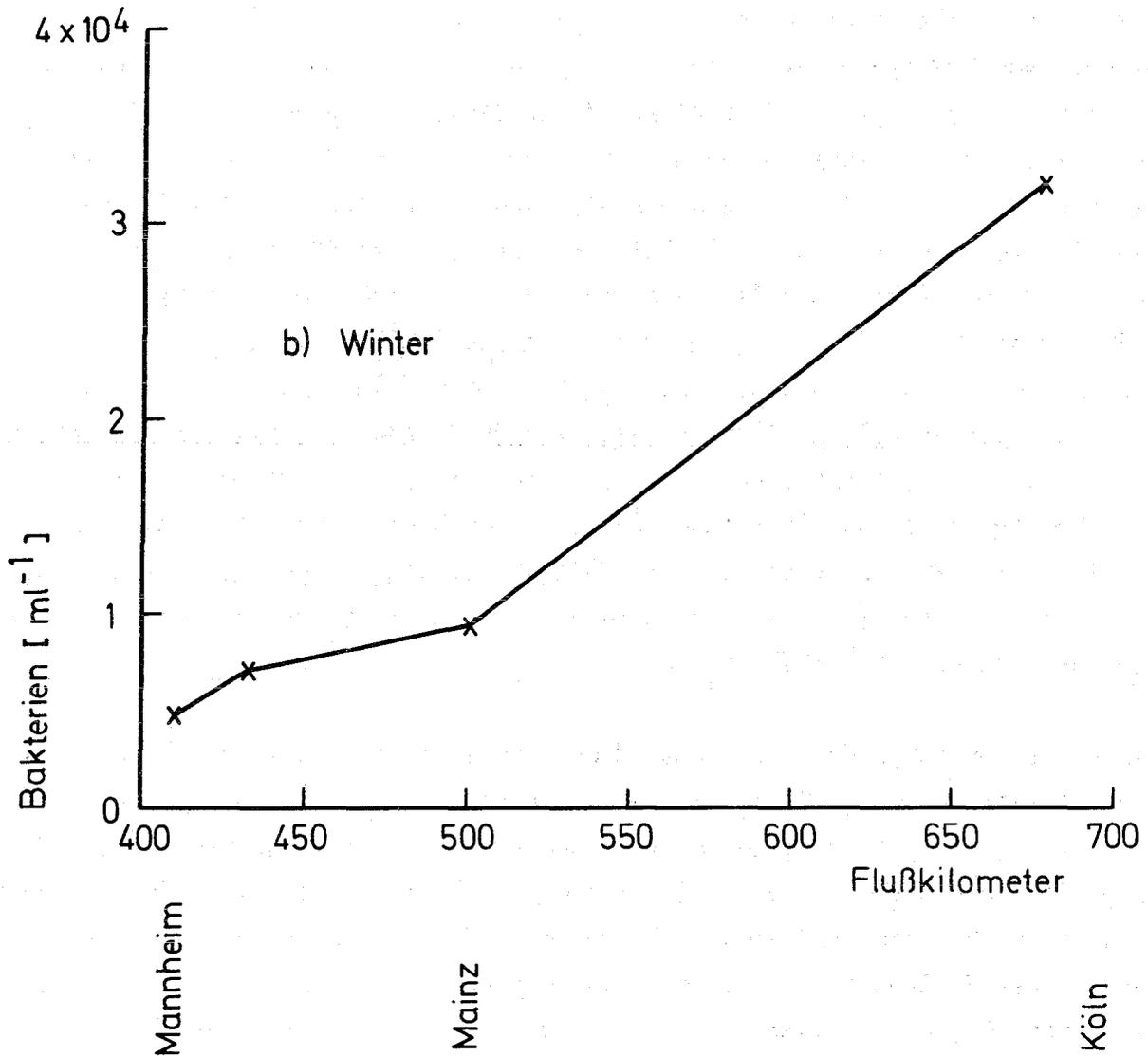
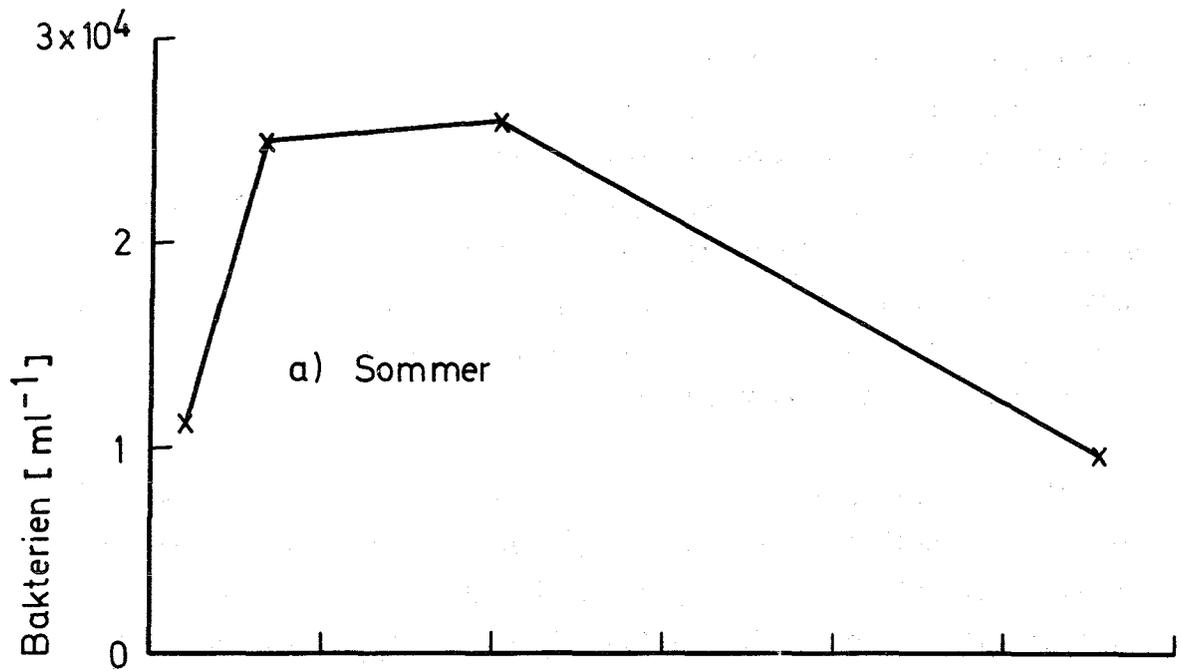


Abb.2.2 Geometrisches Mittel der Bakterienmeßwerte im Sommer - bzw. Winterhalbjahr 1967 für den Rhein /3/

Wie bei den Bakterien gibt es auch bei den Konsumenten ortsfeste Organismen und Organismen, die mit der fließenden Welle fortbewegt werden, wobei sich unter den fortbewegten ebenfalls viele befinden, die an sich sessil leben. Bei den höheren Konsumenten gibt es aber umgekehrt auch bewegliche Formen, die (im wesentlichen) ortsfest sind (oder sich mit anderer als der Fließgeschwindigkeit bewegen); sie sind so beweglich, daß sie der Strömung widerstehen können.

Je höher die Ordnung eines Freßkettengliedes ist, umso geringer ist der Anteil an der ursprünglichen eingebrachten chemischen Energie, den es abbaut. (Bei gleichem Wirkungsgrad für die Umwandlung von gefressener Biomasse in neue Biomasse und streng kettenförmigem Zusammenhang (s.o.), würde die chemische Energie von Glied zu Glied wie eine geometrische Folge abnehmen.) Der Einfluß der höheren Freßkettenglieder auf die Dynamik des Selbstreinigungsprozesses könnte trotzdem erheblich sein, weil sie die Konsumenten niedriger Ordnungen dezimieren. Dies ist aber aus zwei Gründen i.a. nicht der Fall: Einmal werden die Vermehrungs- und Wachstumsraten zum oberen Ende der Freßkette hin immer kleiner. D.h., daß die höheren Konsumenten, die mit der fließenden Welle fortgetragen werden, nicht genügend Zeit haben, sich auf das infolge der Verschmutzung erhöhte Nahrungsangebot einzustellen. Zum anderen werden im großen und ganzen die Anforderungen an die Lebensbedingungen bei den höheren Konsumenten immer größer (in Einzelfällen kann es durchaus umgekehrt sein /16/), so daß viele von diesen in unseren stark verschmutzten Gewässern entweder gar nicht existieren können oder zumindest nicht die Populationsdichte erreichen, die aufgrund der Beutetierdichte möglich wäre.

Die chemische Energie, auf der sich die Freßkette aufbaut, rührt nicht ausschließlich von den eingebrachten Schmutzstoffen her, sondern zum Teil auch von phototrophen Organismen, d.h. von Organismen, die in der Lage sind, die Energie des Sonnenlichts bei der Bildung neuer Biomasse zu verwerten. Zu dieser Organismengruppe gehören neben einigen Bakterien zahlreiche Flagellaten, die Algen und die höheren Wasserpflanzen. Als Konsumenten der Phototrophen kommen sehr unterschiedliche Arten infrage, von den phytophagen Ziliaten über die Kladozieren bis zu den Fischen am oberen Ende der Nahrungskette. Im Falle des (oft jahreszeitlich bedingten) Absterbens werden die Phototrophen natürlich auch von Bakterien abgebaut.

Trotz der Fähigkeit zur Photoassimilation verwerten viele Phototrophen obligat oder fakultativ organische Substanzen, mitunter ist sogar Wachstum im Dunkeln möglich /26, 79/. Die anorganischen bzw. organischen Stoffe, die die Phototrophen aufnehmen, sind zum großen Teil Abfallprodukte des bakteriellen Schmutzstoffabbaus ( $\text{CO}_2$ , Nitrat (oder Ammonium), Phosphat usw.), daher wirkt die Verschmutzung wie eine Düngung der aquatischen Flora (Eutrophierung). Zu den schon bei den Bakterien und Konsumenten erwähnten Faktoren, die die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen, kommt bei den Phototrophen noch die Lichtintensität als besonders wichtiger Faktor hinzu. Im Rahmen der natürlichen Lichtintensität ist die Photosyntheseleistung praktisch der Lichtintensität proportional. Sie nimmt, wie bei einer photochemischen Reaktion zu erwarten, mit der Temperatur kaum zu. Die endogene Atmung ist dagegen ähnlich stark von der Temperatur abhängig wie bei den chemotrophen Organismen, so daß das Verhältnis Assimilation zu Respiration bei den Phototrophen mit abnehmender Temperatur größer wird /79/.

Wie bei den chemotrophen gibt es auch bei den phototrophen Organismen ortsfeste Formen und Formen, die mit der fließenden Welle bewegt werden. Die höheren Pflanzen sind dabei durchweg ortsgelunden. Da die Wachstumsrate der meisten Phototrophen recht klein ist, spielen die planktonischen Formen nur in sehr langsam fließenden (gestauten!) Flüssen eine Rolle.

Die Phototrophen wirken also einerseits der Selbstreinigung entgegen, indem sie neue organische Materie bilden, deren Energie dem Sonnenlicht entstammt. Andererseits haben sie aber auch positive Auswirkungen für den bakteriellen Abbau: So entsteht bei der Photoassimilation Sauerstoff, wodurch dem unerwünschten anaeroben Abbau (s. Abschn. 2.1) entgegengewirkt wird. Außerdem dienen die Phototrophen vielen Bakterien als Haftfläche, so daß, wie in Abschnitt 2.1. erläutert, bei starker Verkrautung der bakterielle Abbau schon direkt an der Schmutzeinleitungsstelle sehr intensiv sein kann. Diese Wirkung macht sich besonders bei den langsam wachsenden Nitrifikanten bemerkbar /38, 65/. Allerdings sind auch die Phototrophen bzgl. der Umweltbedingungen anspruchsvoller als Bakterien, so daß sie bei allzustarker Verschmutzung nicht gedeihen.

### 2.3. Sauerstoffbilanz

Alle aquatischen Organismen mit Ausnahme einiger Bakterien, Pilze und Proto-

zoen sind auf einen bestimmten Sauerstoffgehalt des umgebenden Wassers angewiesen. Daher ist der Sauerstoffgehalt eine wichtige Kenngröße für die Güte eines Flußwassers, und es muß ein Ziel jeder Modelltheorie der Selbstreinigung sein, die zeitlichen und räumlichen Veränderungen des Sauerstoffgehalts in den Griff zu bekommen.

Sauerstoff wird einerseits beim aeroben Abbau durch Bakterien und Konsumenten verbraucht, andererseits wird Sauerstoff freigesetzt bei der Reduktion von  $\text{CO}_2$  durch die phototrophen Organismen. Außerdem wirkt auf den Sauerstoffgehalt noch der physikalische Vorgang der Diffusion: In unbelebtem Wasser stellt sich durch Diffusion von Sauerstoff aus der Luft ein bestimmter Sättigungswert für die Sauerstoffkonzentration ein. Wird durch die Tätigkeit von Organismen eine Abweichung von dieser Sättigungskonzentration herbeigeführt, so entsteht ein Diffusionsstrom von Sauerstoff, der diese Abweichung aufzuheben sucht. Bei Flüssen interessiert dabei hauptsächlich der Diffusionsstrom in der Grenzschicht Wasser - Luft, weil er die Geschwindigkeit des Ausgleichs bestimmt. Innerhalb der Medien Wasser bzw. Luft werden Konzentrationsunterschiede durch die Turbulenz i.a. sehr rasch ausgeglichen.

Bei starker Abbautätigkeit der chemotrophen Organismen kann der Sauerstoffverbrauch über eine längere Zeit größer sein als der biologische und physikalische Sauerstoffeintrag durch Photosynthese bzw. Diffusion. Dann treten u.U. anaerobe Zustände auf, die nicht nur wegen des Absterbens vieler Organismen, sondern auch wegen der lästigen Abfallprodukte des anaeroben Stoffwechsels (Methan,  $\text{H}_2\text{S}$  usw.) sehr unerwünscht sind. (Zahlreiche Organismen sterben infolge Sauerstoffmangels schon bei Sauerstoffkonzentrationen, die deutlich größer als Null sind.) Bei intensiver Photosynthesetätigkeit ist auch eine Überschreitung des Sättigungswertes möglich, diese Erscheinung ist jedoch in Flüssen relativ selten.

Die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs wird mit abnehmender Temperatur größer (s. Abb. 4.12); von allen sonstigen physikalischen oder chemischen Faktoren hängt sie nur wenig ab, solange die natürlichen Schwankungsbreiten nicht überschritten werden. Die Geschwindigkeit, mit der eine Abweichung vom Sättigungswert ausgeglichen wird, ist umso kleiner, je kleiner diese Abweichung und je niedriger die Temperatur ist. Sie hängt außerdem von den im

Wasser enthaltenen Substanzen (s. z.B. /60/) und den hydrologischen Gegebenheiten ab. Auch die Windgeschwindigkeit und der Schiffsverkehr üben einen Einfluß aus, über dessen Größe jedoch noch keine Klarheit herrscht.

### 3. Mathematische Grundlagen zur Modellbildung

#### 3.1. Beschreibung der Selbstreinigungsvorgänge durch Differential-Gleichungen

Für die mathematische Modellierung der in Abschn. 2. beschriebenen Vorgänge müssen zunächst die verschiedenen Einflußgrößen, wie Bakterien, Verschmutzung usw., quantifiziert werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, sie alle durch die Massenkonzentration zu charakterisieren, d.h. durch die Angabe, wieviel Masseneinheiten an Schmutz, Bakterien, Sauerstoff usw. in der Volumeneinheit enthalten sind. Bei Organismen wird dabei immer die Trockenmasse angegeben. (Die geeignete Maßeinheit für alle Größen ist, wie sich in Abschnitt 4. zeigen wird,  $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ .)

Bei den Organismen müßte man zur genauen Beschreibung ihres Einflusses eigentlich Anzahl pro Volumeneinheit und Größe angeben. (Das Gleiche gilt für nicht gelöste Schmutzstoffe.) Es ist jedoch unmittelbar einsichtig, daß durch das Produkt aus beiden, das bis auf den Faktor Dichte gleich der Massenkonzentration ist, sowohl die Freßtätigkeit als auch das Beuteverhalten im wesentlichen charakterisiert wird. Eine detailliertere Beschreibung würde eine Komplizierung der Modelle mit sich bringen, die sich angesichts anderer, unvermeidlicher Ungenauigkeiten (s. Abschn. 4.) nicht lohnt. Auf jeden Fall beschreibt die Massenkonzentration die Wirkung der Organismen besser als die Organismenkonzentration (Anzahl pro Volumeneinheit), die verschiedentlich verwendet wird /13/.

Die Massenkonzentrationen sind i.a. Funktionen der Zeit  $t$  und des Ortes  $(x, y, z)$ . Zur Angabe des Ortes wird im folgenden immer ein rechtwinkliges kartesisches Koordinationssystem benutzt, dessen  $x$ -Achse in Fließrichtung und dessen  $y$ -Achse horizontal liegt. Die Abhängigkeit der Konzentrationen von Ort und Zeit läßt sich nicht ohne weiteres explizit angeben, vielmehr kann man zunächst nur ermitteln, wie die Konzentrationsänderungen von den Konzentrationen abhängen. M.a.W.: es lassen sich zunächst nur Differential-

gleichungen formulieren. Normalerweise hängen dabei die Konzentrationsänderungen zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort nur von Konzentrationswerten am selben Ort zur selben Zeit ab. Bei der Modellierung von Verzögerungen, wie sie beispielsweise beim Abbau durch induzierte Enzyme oder beim Absterben von Bakterien auftreten, können zwar zunächst auch Differential-Differenzen-Gleichungen entstehen, aber jede solche Gleichung kann man in beliebig guter Näherung durch ein Differential-Gleichungssystem ersetzen. (Wenn man alle Vorgänge, die zur Verzögerung führen, wirklich im Detail modelliert, entstehen von vornherein nur Differentialgleichungen.)

Bei der Aufstellung der Differentialgleichungen ist es zweckmäßig, zwischen Stoffen bzw. Organismen, die festsitzen (Benthosvariable) und solchen, die mit der fließenden Welle bewegt werden (Planktonvariable), zu unterscheiden. (Allerdings ist diese Trennung nur näherungsweise möglich, selbst wenn man von der Problematik des Begriffs "fließende Welle" absieht; denn bei den schwereren suspendierten Partikeln, die nahe der Flußsohle langsam mitgeschleppt werden, ist eine eindeutige Zuordnung unmöglich.) Benthosvariable ändern sich ausschließlich durch Abbau- bzw. Syntheseprozesse, wobei der Übergang ins Plankton (z.B. Abreißen) als Abbau und die Sedimentation als Synthese aufzufassen ist. Demgegenüber werden Konzentrationsänderungen im Plankton auch durch physikalischen Transport hervorgerufen. Die infrage kommenden Transportvorgänge sind einmal das Talabfließen des Wassers, außerdem die Vermischung in allen drei Dimensionen durch Turbulenz und Diffusion. Der Strom  $\vec{j}_k$ , definiert als Masse an Schmutz, Bakterien usw. (k kennzeichnet, um welche Variable es sich handelt.), die pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche senkrecht zur Stromrichtung tritt, setzt sich also aus einem Fließanteil  $\vec{j}_{kF}$  und einem Turbulenz- und Diffusionsanteil  $\vec{j}_{kV}$  zusammen:

$$(3.1) \quad \vec{j}_k = \vec{j}_{kF} + \vec{j}_{kV}.$$

Der Fließanteil ist

$$(3.2) \quad \vec{j}_{kF} = c_k \cdot \vec{v},$$

wobei  $c_k$  die Konzentration und  $\vec{v}$  den Geschwindigkeitsvektor bedeutet. Für den Turbulenz- und Diffusionsanteil läßt sich näherungsweise der einheitliche Ansatz

$$(3.3) \quad \vec{j}_{kV} = - D \vec{\nabla} c_k$$

machen, der besagt, daß der Strom dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Dabei bedeutet  $\vec{\nabla}$  den Nablaoperator  $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ ,  $D$  ist im einfachsten Fall eine Konstante, im allgemeinen jedoch ein Tensor 2-ter Stufe, wobei dann das Produkt auf der rechten Seite von Gl. (3.3) als verjüngtes Tensorprodukt zu verstehen ist. ((3.3) ist der klassische Diffusionsansatz. Die eigentliche Diffusion spielt aber in Flüssen kaum eine Rolle, weswegen  $D$  nicht den Index  $k$  trägt. Von der Möglichkeit, die turbulente Durchmischung mit dem Diffusionsansatz zu beschreiben, wird auch beim Stofftransport in der Atmosphäre Gebrauch gemacht, s.z.B. /29, 88/.)

Aufgrund des Massenerhaltungssatzes

$$(3.4) \quad \frac{\partial c_k}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k$$

und der Beziehung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$  für inkompressible Flüssigkeiten ergeben sich also für die Planktonvariablen  $c_k$  Gleichungen der Art (s.a. /77/)

$$(3.5) \quad \frac{\partial c_k}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_k = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} c_k) + f_k(c_1, c_2, \dots, c_N, x, y, z, t).$$

Dabei sind durch die Funktionen  $f_k$  die Abbau- und Synthesevorgänge erfaßt,  $c_1, c_2, \dots, c_N$  ist die Gesamtheit der Modellvariablen einschließlich der Benthosvariablen. Derartig komplizierte Gleichungen sind jedoch für konkrete Rechnungen kaum verwendbar. In vielen Fällen genügen aber auch die Gleichungen, die man aus (3.5) durch Mittelwertbildung über den Flußquerschnitt  $Q$  erhält. Unter der Annahme

$$(3.6) \quad \overline{\vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_k} = \overline{v_x} \frac{\partial}{\partial x} \overline{c_k}$$

ergibt diese Mittelwertbildung, die durch den Querstrich gekennzeichnet wird,

$$(3.7) \quad \frac{\partial \overline{c_k}}{\partial t} + \overline{v_x} \frac{\partial \overline{c_k}}{\partial x} = \overline{\frac{\partial j_{kVx}}{\partial x}} + \overline{f_k}(c_1, c_2, \dots, c_N, x, y, z, t),$$

denn wegen des Gaußschen Satzes ist

$$(3.8) \quad \iint_Q \left( \frac{\partial}{\partial y} j_{kVy} + \frac{\partial}{\partial z} j_{kVz} \right) dy dz = \int_{R_Q} j_{kVn} ds = 0.$$

Dabei kennzeichnen die Indizes  $x, y, z, n$  die Komponente des Vektors  $\vec{j}_{kV}$  in den Koordinatenrichtungen bzw. in der Normalrichtung von  $R_Q$ , dem Rand von  $Q$ , dessen Linienelement  $ds$  genannt wurde. Unter der weiteren vereinfachenden Annahme  $\overline{j_{kVx}} = D_x \frac{\partial}{\partial x} \bar{c}_k$  erhält man die Gleichung

$$(3.9) \quad \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} + \bar{v}_x \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 \bar{c}_k}{\partial x^2} + \bar{f}_k (c_1, c_2, \dots, c_N, x, y, z, t),$$

deren Transportterm sich z.B. auch in /82/ wiederfindet. (Ähnlich könnte man Gleichung (3.5) so vereinfachen, daß die Diffusion in  $x$ - und  $z$ -Richtung herausfällt. Auch dafür gibt es Analogie in der Meteorologie /88/. S.a. /74/.)

Die Gleichung (3.9) ist nur dann einfacher zu handhaben als Gleichung (3.5), wenn man

$$(3.10) \quad \bar{f}_k (c_1, \dots, c_N, x, y, z, t) = f_k (\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_N, x, t)$$

annehmen kann. Diese Annahme ist gut erfüllt, wenn die Quervermischung wesentlich schneller als Abbau und Synthese vor sich geht. Mitunter ist auch der Bau der Funktionen  $f_k$  so, daß Annahme (3.10) in guter Näherung erfüllt ist (s. a. Abschn. 4.3).

Oft kann man auch die durch  $D_x \frac{\partial^2 \bar{c}_k}{\partial x^2}$  gegebene Längsvermischung vernachlässigen. Dann ergibt sich die Gleichung

$$(3.11) \quad \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} + \bar{v}_x \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} = f_k (\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_N, x, t).$$

Ausschließlich durch diesen einfachen Ansatz werden im folgenden die Planktonvariablen berücksichtigt. Er beschreibt die Vorgänge exakt, wenn bzgl.  $y$  und  $z$  völlige Homogenität im Fluß herrscht und keine Längsvermischung auftritt.

Wenn man entsprechend Gleichung (3.11) auch bei den Benthosvariablen nur die Mittelwerte über den Flußquerschnitt betrachtet, so ergeben sich in guter Näherung Gleichungen der Gestalt

$$(3.12) \quad \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = f_i (\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_N, x, t).$$

Die Modellgleichungen für die Selbstreinigungsvorgänge in Flüssen sind also gekoppelte, partielle Differentialgleichungen erster Ordnung. Ihre Lösungen sind eindeutig bestimmt, wenn die Werte sämtlicher  $\bar{c}_i$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  für alle  $x$  und für alle  $t$  bei  $x = 0$  bekannt sind, was anschaulich unmittelbar einleuchtet. Im folgenden wird, wenn keine Verwechslungsgefahr besteht,  $c_i$  statt  $\bar{c}_i$  geschrieben.

Bei einem Fluß, in dem die Benthosvariablen für die Selbstreinigung unerheblich sind, ist das Modell, das dann nur aus Gleichungen der Gestalt (3.11) besteht, dem folgenden System gewöhnlicher Differentialgleichungen äquivalent /20/:

$$(3.13) \quad \frac{dc_k}{dt'} = f_k(c_1, c_2, \dots, c_N, t').$$

Dies läßt sich anschaulich ebenfalls leicht einsehen, wenn man  $t'$  als Fließzeit interpretiert: In einem benthosfreien Fluß sind (unter den oben angegebenen vereinfachenden Annahmen) die Konzentrationen an einer bestimmten Stelle  $x_1$  durch die Konzentrationen an irgendeiner anderen Stelle  $x_0$  und die Fließzeit zwischen beiden Stellen eindeutig bestimmt. Die Gleichungen (3.13) beschreiben die Selbstreinigungsdynamik im benthosfreien Fluß so, wie sie ein Beobachter sieht, der sich mit der fließenden Welle bewegt. (Man erhält sie übrigens auch, indem man die stationären Lösungen von (3.11) sucht, d.h.  $\frac{\partial c_k}{\partial t} = 0$  setzt.) Für die Fließzeit  $t'$  wird im folgenden der Einfachheit halber auch das Symbol  $t$  benutzt.

Die Modellgleichungen (3.11), (3.12) und (3.13) lassen sich (wegen der Nichtlinearität der  $f_k$ ) i.a. nur numerisch lösen. Bei Systemen der Gestalt (3.13) wird im folgenden immer das Runge-Kutta-Verfahren /97/ als Lösungsmethode benützt, bei den Modellen der Gestalt (3.11), (3.12), die im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden, hat sich das einfache Differenzenverfahren /1/ als durchaus brauchbar erwiesen.

### 3.2. Modellidentifizierung mittels Quasilinearisierung

Die Funktionen  $f_k$  in den Gleichungen (3.11), (3.12) und (3.13) enthalten zahlreiche Parameter, deren Zahlenwert man bestimmen haben muß, bevor man mit dem Modell praktische Probleme angehen kann. Ihre Anzahl sei  $M$ . Solche Para-

meter sind beispielsweise die (substratabhängige) maximale Bakterienwachstumsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit, mit der sich die Bakterienmasse infolge endogener Atmung verringert oder die physikalische Belüftungsrate (s. Abschn. 4.). Ihre Bestimmung bezeichnet man als Modellidentifizierung.

Man kann diese Parameter i.a. nicht einzeln messen, ohne gleichzeitig die Bedingungen, die für den Parameterwert relevant sind, wesentlich zu ändern. So könnte man zwar z.B. die Intensität der endogenen Atmung separat messen, indem man die Bakterien von der Substratlösung trennt und sie in einem nährstofffreien Medium beobachtet, es ist jedoch sehr fraglich, ob der so gefundene Parameterwert auch für die Bakterien in ihrem ursprünglichen Milieu gilt /37/.

Es ist daher wünschenswert, die Parameter aus Meßwerten zu bestimmen, die unter weitgehend natürlichen Bedingungen gewonnen wurden und in denen sich dementsprechend die Einflüsse aller Parameter überlagern. Dieses Problem stellt ein allgemeines, nichtlineares Randwertproblem dar (s.u.), das man mit der Methode der Quasilinearisierung /8/ lösen kann. (Wegen weiterer Lösungsmöglichkeiten s. /89/.) Diese Methode soll im folgenden kurz für Modelle der Gestalt (3.13) beschrieben werden. Die Übertragung auf partielle Differentialgleichungen ist nicht schwierig, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht erforderlich.

Um eine möglichst übersichtliche Schreibweise zu erreichen, werden zunächst die M Parameter (die in (3.13) noch nicht aufgeführt sind) als zusätzliche Variable aufgefaßt, indem zu den ursprünglichen Differentialgleichungen noch M Gleichungen der Gestalt

$$\frac{dc_k}{dt} = 0, \quad k = N+1, N+2, \dots, N+M,$$

hinzugefügt werden. Genauso wird, falls in den Funktionen  $f_k$  die Zeit  $t$  explizit auftritt, eine weitere abhängige Variable  $c_{N+M+1} = t$  eingeführt und das System um die Gleichung

$$\frac{dc_{N+M+1}}{dt} = 1$$

erweitert. Nach Zusammenfassung aller abhängigen Variablen zu einem Vektor  $\vec{c}$

läßt sich das System (3.13) in der Form

$$(3.14) \quad \frac{d\vec{c}}{dt} = \vec{f}(\vec{c})$$

schreiben, wobei  $\vec{f}$ , wie  $\vec{c}$ , ein  $N+M+1$ -dimensionaler Vektor ist. Das Problem der Parameterbestimmung läßt sich jetzt als Randwertproblem formulieren: An verschiedenen Stellen  $t_{kj}$  sind die Werte  $X_{kj}$  einiger Variablen  $c_k$  des Systems (3.14) vorgegeben. Die Anzahl der Meßwerte für  $c_k$  sei  $J_k$ . Gesucht sind die Anfangswerte aller abhängigen Variablen. Sind mehr Werte als unbedingt notwendig vorgegeben (d.h. i.a. mehr als  $N+M+1$ ), so sollen die Anfangswerte so bestimmt werden, daß die Abweichungsquadratsumme minimal wird. In dieser Formulierung besteht kein Unterschied mehr zwischen den ursprünglichen Variablen und den Parametern, d.h. unter den vorgegebenen Werten  $X_{kj}$  können auch Schätzwerte für gewisse Parameter sein.

Die Methode der Quasilinearisierung besteht darin, ausgehend von einer Näherungslösung  $\vec{c}_0$  iterativ Näherungslösungen  $\vec{c}_n$  für  $\vec{c}$  aus dem linearen Differentialgleichungssystem

$$(3.15) \quad \frac{d\vec{c}_n}{dt} = \vec{f}(\vec{c}_{n-1}) + J(\vec{c}_{n-1})(\vec{c}_n - \vec{c}_{n-1})$$

zu berechnen. Dabei bedeutet  $J(\vec{c}_i)$  die Jacobi-Matrix des Systems (3.14):

$$(3.16) \quad J(\vec{c}_i) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\vec{c}_i)}{\partial c_{i,1}} & \frac{\partial f_1(\vec{c}_i)}{\partial c_{i,2}} & \dots & \frac{\partial f_1(\vec{c}_i)}{\partial c_{i,N+M+1}} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial f_{N+M+1}(\vec{c}_i)}{\partial c_{i,1}} & \dots & \dots & \frac{\partial f_{N+M+1}(\vec{c}_i)}{\partial c_{i,N+M+1}} \end{pmatrix},$$

hierbei wurde die  $k$ -te Komponente von  $\vec{c}_i$  mit  $c_{i,k}$  bezeichnet. Die Lösung  $\vec{c}_n$  von (3.15) läßt sich, da es sich um ein lineares System handelt, relativ leicht so bestimmen, daß die Abweichungsquadratsumme minimal wird: Es ist ja

$$(3.17) \quad \vec{c}_n(t) = X_n(t) \cdot \vec{c}_n(0) + \vec{p}_n(t),$$

wobei  $X_n$  die Matrix-Lösung des Systems

$$(3.18) \quad \frac{dX_n}{dt} = J(\vec{c}_{n-1}) X_n \text{ mit } X_n(0) = I$$

(I ist die Einheitsmatrix) und  $\vec{p}_n$  den Lösungsvektor des Systems (3.15), der die Anfangsbedingungen  $\vec{p}_n(0)=0$  erfüllt, bedeutet. (In (3.17) ist die allgemeine Lösung von (3.15) als Summe aus einer speziellen Lösung und der allgemeinen Lösung des zugehörigen homogenen Systems (3.18) dargestellt.) Setzt man den Ausdruck (3.17) in die Minimierungsbedingungen

$$(3.19) \quad \frac{\partial}{\partial c_{n,i}} \left( \sum_{k=1}^{N+M+1} \sum_{j=1}^{J_k} (c_{n,k}(t_{k,j}) - x_{k,j})^2 \right) = 0, \quad i=1,2,\dots,N+M+1,$$

ein, so erhält man ein lineares Gleichungssystem für die  $c_{n,i}(0)$ , das man nach einem der bekannten Verfahren /97/ (s. Anhang B) lösen kann. (Falls das Randwertproblem nicht überbestimmt ist, erhält man das lineare Gleichungssystem durch Einsetzen von (3.17) in die Randbedingungen.)

Ob die Folge der so bestimmten  $\vec{c}_n(t)$  für ein vorliegendes Randwertproblem überhaupt konvergiert, läßt sich i.a. nicht im vorhinein, sondern erst durch die numerische Rechnung entscheiden. Das Gleiche gilt für die Frage, wie empfindlich die Lösung auf Änderungen in den Randwerten reagiert. Damit wird die Methode der Quasilinearisierung zu einem wichtigen Instrument bei der Versuchsplanung /9/: Durch Simulation verschiedener Randwertaufgaben kann man feststellen, welche Größen an welchen Stellen wie genau gemessen werden müssen, damit sich die Parameter eines Modells bestimmen lassen. Neben der Konvergenz des Verfahrens ist dabei der Vertrauensbereich für  $\vec{c}(0)$  ein wichtiges Kriterium: Wenn man für sehr unterschiedliche  $\vec{c}(0)$  annähernd gleiche Abweichungsquadratsummen erhält, wird man schärfere Randbedingungen fordern müssen.

Die Abweichungen  $c_{n,k}(t_{kj}) - x_{kj}$  kann man entsprechend der Meßgenauigkeit der  $x_{kj}$  mit verschiedenen Gewichten  $g_{kj}$  belegen, so daß die Minimierungsbedingung

$$(3.20) \quad \frac{\partial}{\partial c_{n,i}} \left( \sum_{k=1}^{N+M+1} \sum_{j=1}^{J_k} (g_{kj} \cdot (c_{n,k}(t_{kj}) - x_{kj}))^2 \right) = 0$$

lautet. Von dieser Möglichkeit wird man z.B. Gebrauch machen, wenn die Variablen, für die Meßwerte gegeben sind, sehr unterschiedliche Wertebereiche haben,

der Meßfehler relativ zur Größe des Wertebereiches aber bei allen etwa gleich ist. Dann könnte man etwa

$$(3.21) \quad g_{kj} = (\text{Max} \{ \chi_{kj} \mid j = 1, 2, \dots, J_k \} )^{-1}$$

setzen. (Diese Wichtung kann man natürlich auch implizit durch geeignete Variablentransformation am System (3.14) anbringen. Sie wird im folgenden immer angebracht, wenn nichts anderes vermerkt ist.)

Bei der Berechnung von  $\vec{c}_n(t)$  aus Gleichung (3.15) muß die vorhergehende Näherung  $\vec{c}_{n-1}(t)$  über den ganzen t-Bereich bekannt sein. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man  $\vec{c}_{n-1}(t)$  bei seiner Berechnung als hinreichend dichte Wertetabelle speichert, was jedoch bei größeren Systemen sehr aufwendig ist. Man kann aber auch bei jedem Iterationsschritt alle  $\vec{c}_i$ ,  $i = 0, 1, \dots, n-1$ , simultan mit  $\vec{c}_n$  neu berechnen. Dieses Verfahren wurde bei der Lösung der Randwertaufgaben der folgenden Abschnitte angewandt.

Wenn die Lösung des Systems (3.18) Komponenten sehr unterschiedlicher Größenordnungen hat, gerät man bei der Bestimmung der  $\vec{c}_n(0)$  über (3.19) u.U. in numerische Schwierigkeiten. Man kann sie durch geeignete andere Anfangswerte von  $X_n$  beheben (s. /8/). In den Fällen, die in den folgenden Abschnitten behandelt werden, trat dieses Problem jedoch nicht auf.

Nur am Rande sei noch erwähnt, daß man für  $\vec{c}_{n-1}(t)$  in (3.15) auch die Lösung des Systems (3.14) setzen kann, die man mit dem Anfangsvektor  $\vec{c}_{n-1}(0)$  erhält. Dieses Verfahren scheint ein ähnliches Konvergenzverhalten wie das oben geschilderte zu haben, es wurde jedoch nicht weiter untersucht.

#### 4. Mathematische Modelle der Selbstreinigung

##### 4.1. Modelle zu einigen einfachen Laborsystemen

Für die Aufstellung eines mathematischen Modells der Selbstreinigung aufgrund von Meßwerten sind nun noch die Funktionen  $f_i(c_1, \dots, c_n, t)$  in (3.11) und (3.12) bzw. in (3.13) zu spezifizieren. In der Gestalt dieser Funktionen spiegeln sich die in Abschnitt 2. qualitativ beschriebenen Vorgänge wieder.

Ob man dabei jeweils die adäquate Beschreibung gewählt hat, läßt sich am besten an einfachen Laborsystemen kontrollieren, in denen der zur Diskussion stehende Mechanismus weitgehend isoliert auftritt. Daher werden im folgenden zunächst einige Modelle für einfache Laborsysteme diskutiert. An ihnen läßt sich auch das Verfahren der Quasilinearisierung testen.

Das einfachste Selbstreinigungssystem besteht aus einer homogenen Bakterienpopulation in einer ständig gut durchmischten wäßrigen Lösung, die ein einziges energielieferndes Substrat sowie die für das Bakterienwachstum erforderlichen anorganischen Stoffe enthält. Das zugehörige Modell ist ein Differentialgleichungssystem der Gestalt (3.13) für die drei Variablen Substratkonzentration  $N$ , Bakterienkonzentration  $B$  und Sauerstoffkonzentration  $O$ :

$$(4.1) \quad \frac{dS}{dt} = - \frac{a_{11} S}{a_{12} + S} B$$

$$(4.2) \quad \frac{dB}{dt} = a_{21} \frac{a_{11} S}{a_{12} + S} B - a_{22} B$$

$$(4.3) \quad \frac{dO}{dt} = a_{31} (O_s - O) - a_{32} \frac{a_{11} S}{a_{12} + S} B - a_{33} a_{22} B.$$

Die  $a_{ik}$  sind dabei Parameter,  $O_s$  bedeutet die Sauerstoffsättigungskonzentration. Die rechte Seite der Gleichung (4.1) ist der aus der Enzymkinetik bekannte Michaelis-Menten-Ausdruck /63, 92/: Er folgt für eine einzelne enzymkatalysierte Reaktion sofort aus dem Massenwirkungsgesetz unter der Voraussetzung, daß der Enzym-Substrat-Komplex sehr langsam in Folgeprodukte und Enzym zerfällt. Dabei erscheint statt der Bakteriendichte zunächst die Enzymkonzentration. Bei Ketten enzymkatalysierter Reaktionen ergibt sich unter gewissen Voraussetzungen derselbe Ausdruck für die Geschwindigkeit, mit der das Ausgangssubstrat abgebaut wird; die Reaktionsparameter und die Enzymkonzentration beziehen sich dabei auf die langsamste Teilreaktion der Kette /14, 92/. Daraus ergibt sich Gleichung (4.1), wenn man noch annimmt, daß das Substrat nur über einen einzigen Reaktionsweg abgebaut wird, und daß Enzymkonzentration und Bakterienkonzentration in einem festen Verhältnis stehen.

Im folgenden wird der Michaelis-Menten-Ausdruck auch in Fällen benutzt, in denen die Voraussetzungen, die zu ihm führten, nicht mit Sicherheit erfüllt

sind. Er stellt dann lediglich eine zweiparametrische Näherungsfunktion dar für einen Ausdruck, von dem man sicher nur weiß, daß er bei kleinen Substratkonzentrationen sich wie  $S \cdot B$  verhält (Zusammenstoßwahrscheinlichkeit zwischen Enzym- und Substratmolekülen) und bei großen Substratkonzentrationen proportional zu  $B$  und unabhängig von  $S$  ist (Maximalgeschwindigkeit für Stoffwechselreaktionen).

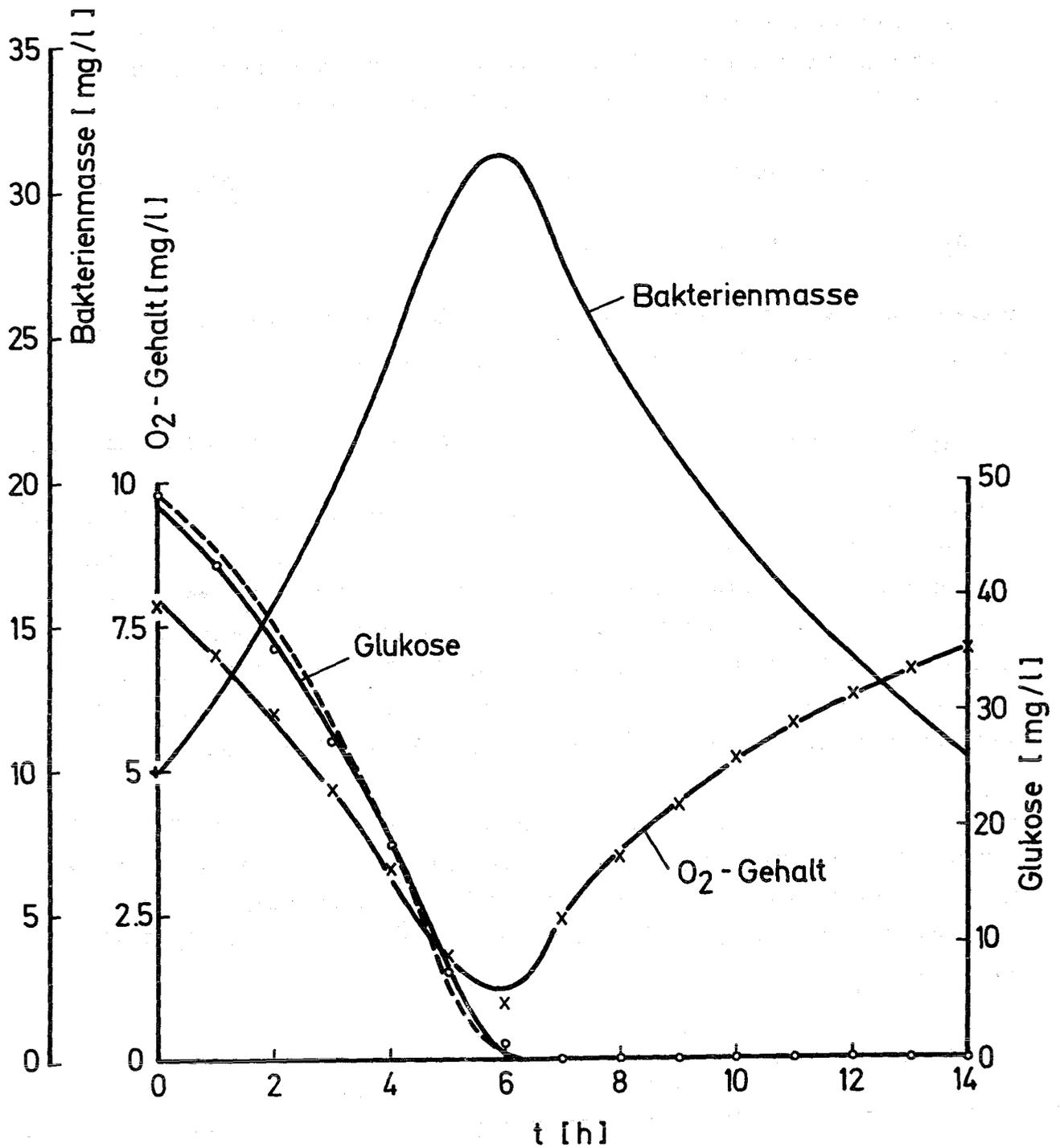
Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.2) ist gleichbedeutend mit  $a_{21} \cdot \frac{dS}{dt}$ , d.h. ihm liegt die Vorstellung zugrunde, daß das Verhältnis der abgebauten Substratmenge zur neu entstandenen Biomasse konstant ist /39, 66/. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (4.2) berücksichtigt die Abnahme der Bakterienmasse durch endogene Atmung (s. Abschn. 2.1) /24/.

Die Gleichung (4.3) zählt auf der rechten Seite die Vorgänge auf, die sich auf den Sauerstoffgehalt auswirken: Zunächst den physikalischen Sauerstoffeintrag durch Diffusion, der in guter Näherung der Differenz zwischen Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigungsgehalt proportional ist /93/, dann den Sauerstoffverbrauch beim Substratabbau, der wieder proportional zu  $\frac{dN}{dt}$  angenommen wird, und schließlich den Sauerstoffverbrauch bei der endogenen Atmung, der pro Bakterienmasseeinheit als konstant angenommen wird /11/.

Voraussetzung für die Gleichungen (4.1) - (4.3) ist, daß die Veränderungen des Sauerstoffgehalts nicht so stark sind, daß sie sich auf die Abbaukinetik auswirken. Dies schließt insbesondere das Auftreten anaerober Zustände aus.

Das nächstkomplexere Selbstreinigungssystem entsteht, wenn man statt einer homogenen eine heterogene Bakterienpopulation benutzt. In vielen Fällen bedeutet dies praktisch überhaupt keine Komplizierung, weil das Substrat von allen Bakterien in derselben Weise abgebaut wird (s. Abschn. 2.1). Man kann dann ebenfalls das Modell (4.1) - (4.3) benutzen.

Ein solches System wurde in /34/ experimentell untersucht, wobei Glukose als Substrat diente. Die Abb. 4.1 zeigt die Meßwerte für einen der Versuche. (Für den Sauerstoffgehalt wird in Wirklichkeit eine Kurve angegeben, die aber durch die in Abb. 4.1 ausgewählten Meßpunkte hinreichend genau beschrieben wird.) Außerdem zeigt sie als gestrichelte Kurve die Funktion  $N(t)$ , die



- o + x Meßwerte von Gates et al. /34/
- Von Gates et al. /34/ berechnete Substratkurve
- Lösung der Modellgleichungen bei optimaler Parameterwahl

Abb. 4.1 Modellidentifizierung für den Abbau von Glukose durch eine Mischpopulation im Laborversuch

aus den Gleichungen (4.1) und (4.2) mit  $a_{22} = 0$  sich ergab, wobei die übrigen Parameter nach einer graphischen Methode aus den Meßwerten gewonnen wurden /33/. Für die Parameter werden in /34/ folgende Werte angegeben:

$$a_{11} = 0.680 \text{ [mg Substr./mg Bakt./h]} \quad a_{12} = 7.80 \text{ [mg Substr./ml]}$$

$$a_{21} = 0.5 \text{ [mg Bakt./mg Substr.]}$$

Außerdem werden Werte für  $a_{31}$  und  $a_{32}$  angegeben, wobei der erstere in einem Leerversuch mit destilliertem Wasser ermittelt wurde:

$$a_{31} = 0.23 \text{ [h}^{-1}\text{]}$$

$$a_{32} = 0.273 \text{ [mg O}_2\text{/mg Substr.]} .$$

Versucht man, aus den angegebenen Meßwerten mit der Methode der Quasilinearisierung (s. Abschn. 3.2.) alle Parameter des Modells (4.1) - (4.3) zu bestimmen, so ergibt sich, wenn man nicht von einer sehr guten Näherung  $\vec{c}_0(t)$  ausgeht, u.U. ein Minimum für die Abweichungsquadratsumme bei unsinnigen Parameterwerten, beispielsweise negativen Werten  $a_{12}$ ,  $a_{22}$  oder  $a_{31}$ . D.h. wenn man alle Parameter für die Optimierung freiläßt, reichen die gegebenen Meßwerte für eine eindeutige Lösung des Randwertproblems nicht aus.

Die Schwierigkeit läßt sich durch Erhöhung der Zahl der Meßwerte für S und O nicht umgehen. Wenn man jedoch den Parameter  $a_{31}$  bei dem in /34/ angegebenen Wert 0.23 festhält, so konvergiert das Verfahren der Quasilinearisierung für einen großen Bereich von Ausgangsnäherungen gegen die folgenden Parameterwerte  $a_{jk}$ :

k \ i	1	2	3
1	0.48	2.3	
2	0.79	0.14	
3	0.23	0.25	0.10

Als Maßeinheiten werden dabei, wie oben, mg/l und h benutzt. Die Ausgangswerte für die Parameter können sich von diesen optimalen Werten um mehr als den Faktor 2 unterscheiden, ohne daß die Folge der  $\vec{c}_i$  (s. 3.15) gegen andere Werte konvergiert. In der Abb. 4.1 sind die Lösungsfunktionen des Systems (4.1) -

(4.3), die sich aus der Modellidentifizierung ergaben, als ausgezogene Kurven gegeben. Man sieht, daß sie sich sehr gut den Meßwerten anpassen.

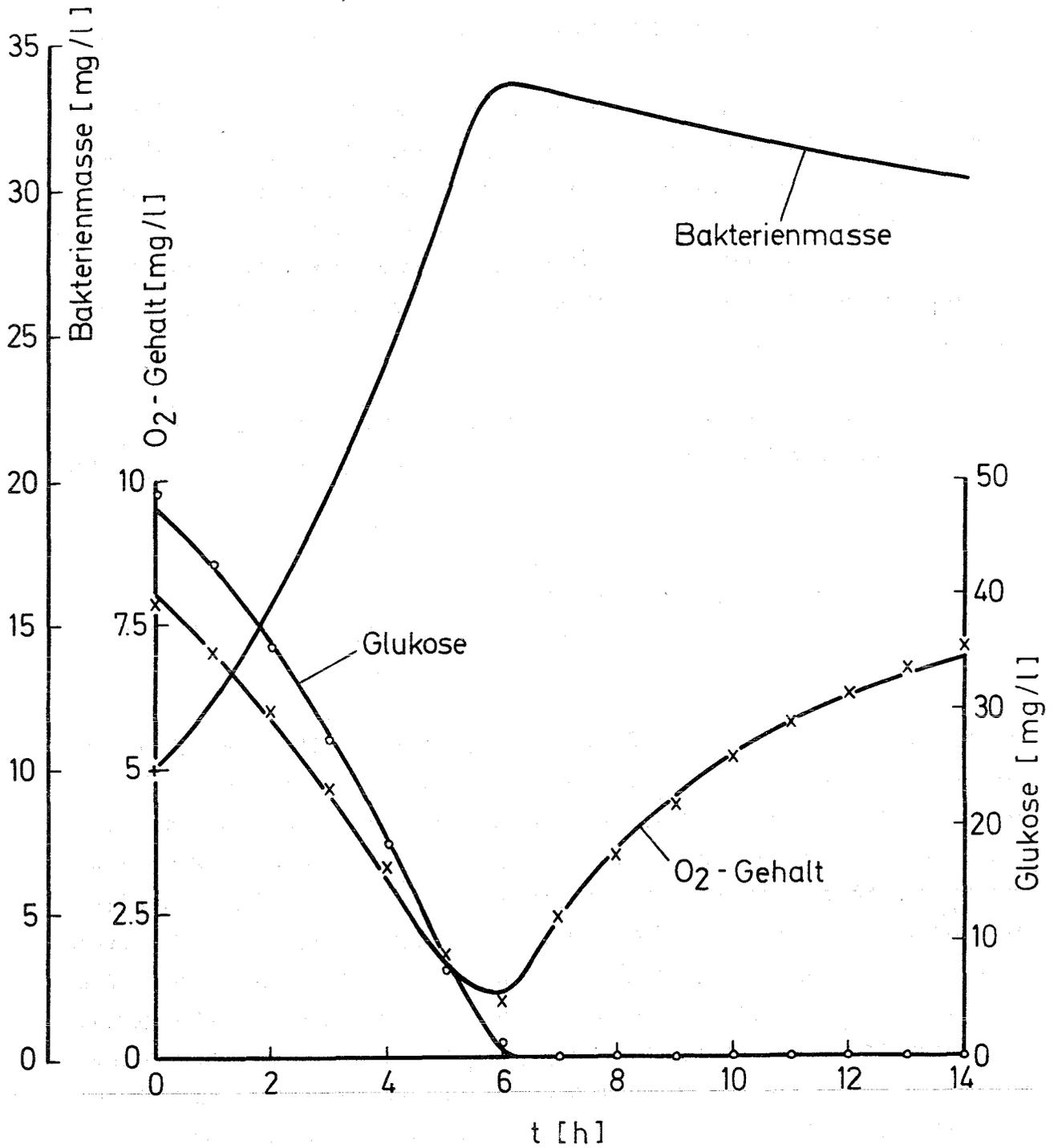
Auffällig ist das starke Absinken der Bakterienmassedichte nach dem Verbrauch der Glukose, das sich mit endogener Atmung kaum erklären läßt, zumal der Sauerstoffverbrauch dabei recht gering ist. Von diesem raschen Absinken wird auch in /34/ berichtet, obwohl Meßwerte für die Bakteriendichte als Funktion der Zeit nur für einen Versuch mitgeteilt werden. Es wird als Absterben der Bakterien gedeutet, aber die gewählte Methode der Biomassebestimmung läßt auch andere Deutungen zu.

Wenn man außer  $a_{31}$  auch  $a_{33}$  fest vorgibt, so ergeben sich z.B. für  $a_{33} = 0.67$  die folgenden Parameterwerte  $a_{ik}$  mit dem Verfahren der Quasilinearisierung

i \ k	1	2	3
1	0.474	2.3	
2	0.51	0.013	
3	0.23	0.26	0.67

und die Kurven in den Abbn. 4.2. Die Abweichungen gegenüber den Meßwerten liegen trotz der z.T. sehr unterschiedlichen Parameterwerte in derselben Größenordnung wie in Abb. 4.1. D.h. die Parameterbestimmung aufgrund von S- und O-Messungen und des Anfangswertes von B ist recht unsicher, auch wenn man  $a_{31}$  festhält. Entsprechendes muß auch für die in /34/ angegebenen Parameterwerte gelten, denn für das letztgenannte Modell (mit  $a_{33} = 0.67$ ) müßten sich wegen des kleinen  $a_{22}$ -Wertes ungefähr dieselben Parameter ergeben wie in /34/, wo  $a_{22} = 0$  gesetzt wurde. Die Unsicherheiten der in /34/ angegebenen Parameter (insbesondere von  $k^m = a_{11} \cdot a_{21}$  und  $K = a_{12}$ ) sind also sicher wesentlich größer als die Schwankungsbreite der angegebenen 11 Versuchsergebnisse. (Bei einem anderen der in /34/ beschriebenen Versuche zeigte sich allerdings eine bessere Übereinstimmung der Parameterwerte).

Für eine zuverlässigere Modellidentifizierung müßte man auch Meßwerte für die Bakteriendichte als Funktion der Zeit verwenden. Wenn diese Meßwerte nach dem Verbrauch der Glukose tatsächlich so stark absinken, wie in /34/ berichtet, ist das Modell (4.1) - (4.3) wohl nicht adäquat, denn es ist un-



o + x Meßwerte von Gates et al. /34/

— Lösung der Modellgleichungen bei optimaler Parameterwahl

Abb.4.2 Modellidentifizierung für den Abbau von Glukose durch eine Mischpopulation im Laborversuch bei fixiertem Parameter  $a_{33} = 0.67$

wahrscheinlich, daß dann zu Versuchsbeginn der pro Zeiteinheit absterbende Bakterienbruchteil genauso groß ist wie nach Verbrauch der Glukose. Es wären dann noch die Ursachen des Absterbens zu untersuchen und in das Modell einzubauen. Nahrungsmangel kommt als Ursache eines so raschen Absterbens kaum infrage /84/, obwohl ein Modell, in das versuchsweise dieser Vorgang eingebaut wurde, das Laborsystem ebenfalls sehr gut simulierte und sogar das in /34/ als wahrscheinlich bezeichnete erneute Bakteriumwachstum lieferte.

Die nächsthöhere Komplexitätsstufe für ein Selbstreinigungssystem wird durch Hinzugabe eines weiteren Substrats oder durch Hinzugabe von Bakterienfressern erreicht.

Wenn ein weiteres Substrat eingeführt wird, das ebenfalls von allen Bakterien der heterogenen Population in gleicher Weise abgebaut werden möge, so gibt es für die Abbaukinetik je nach Substratkombination verschiedene Möglichkeiten: Es könnte sein, daß beide Substrate unabhängig voneinander entsprechend der Michaelis-Menten-Kinetik abgebaut werden. Dieses Verhalten wird tatsächlich häufig beobachtet /92/, besonders wenn die Abbauewege völlig verschieden sind, also z.B. bei einer Substratkombination Kohlehydrat-Eiweiß. Das entsprechende Modell erhält man aus den Gleichungen (4.1) - (4.3) einfach, indem man für das zweite Substrat eine Gleichung der Gestalt (4.1) einführt und in den Gleichungen (4.2) und (4.3) die entsprechenden Terme hinzufügt.

In anderen Fällen behindern sich die Substrate gegenseitig, wobei, wie in Abschn. 2.1. beschrieben, zwei Mechanismen möglich sind: die kompetitive und die allosterische Hemmung. Analog dem Michaelis-Menten-Ausdruck für die einfache enzymatische Reaktion kann man auch für diese gehemmten Reaktionen leicht Ausdrücke ableiten, die die Reaktionskinetik beschreiben /63/. Für die kompetitiv gehemmte Reaktion erhält man den Ausdruck

$$(4.4) \quad \frac{dS}{dt} = - \frac{a_1 S}{a_2 + S + a_3 I} E,$$

während für die allosterisch gehemmte Reaktion der Ausdruck

$$(4.5) \quad \frac{dS}{dt} = - \frac{a_1 S}{(a_2 + S)(1 + a_3 I)} E$$

gilt; in beiden Fällen bedeutet E die Enzymkonzentration und I die Konzentration des Inhibitors, der hier ein anderes Substrat oder eines von dessen Abbauprodukten ist. Der Ausdruck (4.5) gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Affinität des Enzyms zum Inhibitor genauso groß ist wie zum Substrat. (Wegen des allgemeineren Ausdrucks s. /63/.) Die Formeln (4.4) und (4.5) lassen sich, wie der Michaelis-Menten-Ausdruck, auch auf Kettenenzymkatalysierter Reaktionen und damit auf den bakteriellen Abbau eines Substrats anwenden /14, 40, 41, 92/.

Ein Laborsystem, in dem der Abbau eines Substrats durch ein anderes gehemmt wird, wurde in /36/ untersucht. Die Substrate waren Sorbit und Glukose. Bei glukoseakklimatisierten Bakterien zeigte sich, daß Sorbit erst dann abgebaut wird, wenn die Glukose weitgehend verschwunden ist. Die Abb. 4.3 zeigt die Ergebnisse eines solchen Versuchs. Glukosemeßwerte werden in /36/ auch für  $t > 5$  h angegeben - sie liegen um 10 mg/l-, es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß diese nicht von der Glukose, sondern von einem Stoffwechselprodukt herühren; denn auch in dem Parallelversuch mit sorbitfreiem Medium blieben die "Glukosemeßwerte" bei großen t-Werten immer über 30 mg/l. (Die Glukosebestimmung wurde mit dem Anthrontest /68/ durchgeführt.)

Für die modellmäßige Beschreibung dieses Laborsystems wurde eine allosterische Hemmung angenommen. Das Modell hat daher die folgende Gestalt:

$$(4.6) \quad \frac{dS_1}{dt} = - \frac{a_{11} S_1}{a_{12} + S_1} B$$

$$(4.7) \quad \frac{dS_2}{dt} = - \frac{a_{21} S_2}{(a_{22} + S_2)(1 + a_{23} S_1)} B$$

$$(4.8) \quad \frac{dB}{dt} = - a_{31} \frac{dS_1}{dt} - a_{32} \frac{dS_2}{dt} - a_{33} B$$

$$(4.9) \quad \frac{dV}{dt} = - a_{41} \frac{dS_1}{dt} - a_{42} \frac{dS_2}{dt} + a_{43} a_{33} B.$$

Es bedeutet  $S_1$  die Glukose - und  $S_2$  die Sorbitkonzentration,  $V$  ist die Sauerstoffaufnahme.  $S_1$  und  $S_2$  werden (wie bei den Experimenten in /36/) durch ihren chemischen Sauerstoffbedarf (COD) gemessen, wobei die Maßeinheit mg/l ist. Auch  $B$  und  $V_0$  haben die Einheit mg/l. Die biochemischen Grundlagen des zur Diskussion stehenden Reaktionsverlaufs können nicht als aufgeklärt gelten, so daß die Verwendung des kinetischen Ausdrucks für die allosterische Hemmung im Modell (4.6) - (4.9) nicht zwingend ist. Immerhin dürfte feststehen, daß der Abbauweg des Sorbits zunächst über Dehydrogenisierung und Phosphorylierung zu Fructose-6-Phosphat führt /52, 72/. (Die Reihenfolge dieser zwei Reaktionsschritte hängt von der Bakterienart ab. In den in /35/ und /36/ benutzten heterogenen Populationen dürften beide Möglichkeiten realisiert sein.) Fructose-6-Phosphat steht andererseits mit Glukose-6-Phosphat, dem ersten Zwischenprodukt des Glukoseabbaus, in einem "schnellen" Gleichgewicht /10/. Wegen dieser raschen Verschmelzung der Abbauege von Glukose und Sorbit ist die Zahl der möglichen Hemmungsmechanismen relativ gering. (Daß es sich um eine Hemmung und nicht um eine Repression (s. Abschn. 2.1.) handelt, erkennt man daran, daß bei den glukoseadaptierten Populationen der Sorbitabbau nach dem Verbrauch der Glukose sofort sehr stark ist, während im reinen Sorbitmedium der Abbau nur langsam einsetzt, weil die entsprechenden Enzyme erst induziert werden.) Die einfachste Erklärung für die im Modell (4.6) - (4.9) unterstellte Hemmungskinetik wäre, daß neben Glukose-6-Phosphat auch freie Glukose in die Zellen eindringt und dort die sorbitabbauenden Enzyme allosterisch hemmt. Das Ausbleiben der Hemmung bei "alten" sorbitadaptierten Populationen /36/ wäre dann die Folge einer geänderten Durchlässigkeit der Zellwand für freie Glukose. Genaugut könnte aber die Hemmung des Sorbitabbaus von einem zu hohen Glukose- bzw. Fructose-6-Phosphat-Spiegel ausgehen. Beim Sorbitabbau wäre dann einer der ersten beiden Reaktionsschritte geschwindigkeitsbestimmend, so daß dabei Glukose- und Fructose-6-Phosphat-Spiegel gering bleiben /72/.

Wie bei dem vorangegangenen Beispiel ist es auch hier nicht möglich, alle Parameter des Gleichungssystems (4.6) - (4.9) allein anhand von Meßwerten für die abhängigen Variablen eindeutig zu bestimmen. Die Parameterbestimmung ist aber möglich, wenn man für die Parameter  $a_{12}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{23}$ ,  $a_{33}$  und  $a_{43}$  Schätzwerte vorgibt, die dann im Rahmen der Modellidentifizierung genau wie

die Meßwerte für die abhängigen Variablen behandelt werden (s. Abschn. 3.2).  
Wenn man die folgenden Schätzwerte benutzt

$$a_{12} = 5.0$$

$$a_{22} = 10.0$$

$$a_{23} = 1.0$$

$$a_{33} = 0.1$$

$$a_{43} = 0.35$$

und deren Gewicht (3.21) noch mit einem Faktor 0.02 versieht, so ergeben sich mit der Quasilinearisierungstechnik die Kurven in Abb. 4.3 sowie die folgenden Parameterwerte  $a_{ik}$ :

i \ k	1	2	3
1	0.557	5.47	
2	0.260	9.40	1.04
3	0.515	0.631	0.0968
4	0.194	0.290	0.367

Die angegebenen Schätzwerte wurden, soweit sie die endogene Atmung betreffen, den in /36/ beschriebenen Vergleichsmessungen mit sorbitfreiem Medium entnommen. (Bei diesen Messungen wurde die Abnahme der Biomasse nach dem Glukoseverbrauch verfolgt.) Die übrigen Schätzwerte basieren auf der durch viele Einzelergebnisse bestätigten Annahme, daß sie in der Größenordnung mg/l liegen (s. z.B. /10/). Der oben erwähnte Faktor von 0.02 am Gewicht dieser Schätzwerte wurde wegen deren relativ großer Unsicherheit eingeführt. Man sieht, daß das Modell (4.6) - (4.9) die Meßwerte recht gut reproduziert. Allerdings ist auch hier die Empfindlichkeit der Fehlerquadratsumme gegen Änderungen einiger Parameter ziemlich gering; dies gilt besonders für  $a_{23}$ . (Ein Indiz für diese geringe Empfindlichkeit ist bereits die Tatsache, daß die vorgegebenen Parameterschätzwerte trotz ihres geringen Gewichts bei der Modellidentifizierung nur wenig verändert werden.)

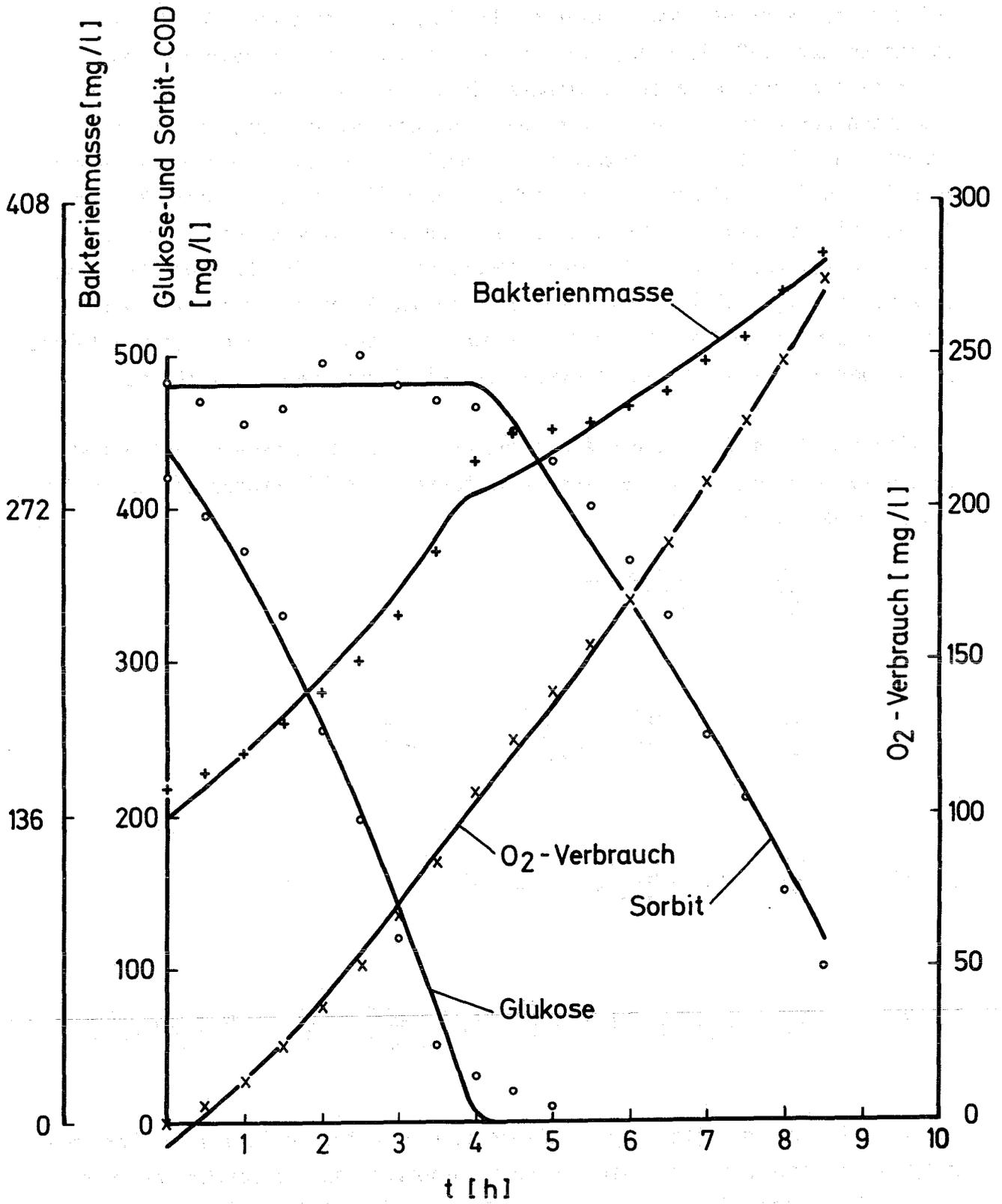


Abb.4.3 Modellidentifizierung für den Abbau eines Glukose - Sorbit - Gemisches durch eine Mischpopulation im Laborversuch /36/

Bei der Parameterbestimmung aufgrund der in /36/ gegebenen Meßwerte wurde vorausgesetzt, daß die Konzentration der suspendierten Feststoffe gleich der Konzentration der aktiven Biomasse ist, d.h., daß der Anteil der abgestorbenen Bakterien an der Suspension nicht nennenswert ist. Über Ausmaß, Ursachen und Kinetik des Absterbens von Bakterien scheint noch wenig bekannt zu sein. In der Literatur finden sich, je nach den Versuchsbedingungen, für das Verhältnis suspendierte Feststoffe zu aktiver Biomasse Werte, die nahe bei 1 liegen, ebenso wie sehr viel größere Werte /11, 25, 37, 84/. Der kleine Wert von  $a_{43}$  läßt immerhin vermuten, daß die Abnahme der suspendierten Feststoffe nicht nur durch endogene Atmung, sondern auch durch Lysis erfolgt, so daß der Anteil der toten Biomasse vielleicht doch beträchtlich ist.

Erweitert man das durch die Gleichungen (4.1) - (4.3) gegebene System nicht um ein weiteres Substrat, sondern um bakterienfressende Protozoen, so erhält man als Modellgleichungen

$$(4.10) \quad \frac{dS}{dt} = - \frac{a_{11} S}{a_{12} + S} B$$

$$(4.11) \quad \frac{dB}{dt} = - a_{21} \frac{dS}{dt} - \frac{a_{22} B}{a_{23} + B} P - a_{24} B$$

$$(4.12) \quad \frac{dP}{dt} = a_{31} \frac{a_{22} B}{a_{23} + B} P - a_{32} P$$

$$(4.13) \quad \frac{dO}{dt} = a_{41} (O_s - O) - a_{42} \frac{dS}{dt} - a_{43} \frac{a_{22} B}{a_{23} + B} P - a_{44} a_{24} B - a_{45} a_{32} P,$$

wobei P die Konzentration der Protozoenmasse bedeutet; denn die Populationsdynamik der Protozoen läßt sich in guter Näherung genauso beschreiben wie die der Bakterien /21, 22, 23/. Dieses Modell wurde jedoch noch nicht an Meßwerten für ein solches Selbstreinigungssystem getestet. Es kämen dafür (und für noch komplexere Modelle) z.B. die in /12, 13, 51, 70, 85/ mitae-

teilten Versuchsergebnisse infrage. Es wäre ferner wünschenswert, Modelle für die Hemmung der Selbstreinigung durch toxische Stoffe an einfachen Laborsystemen zu testen. Die wesentlichen kinetischen Ausdrücke für diese Modelle dürften, je nach Hemmungsmechanismus, die Gleichungen (4.4) bzw. (4.5) sein /40, 41/.

#### 4.2. Modell für benthosfreie Flüsse

Modelle für Flüsse werden besonders einfach, wenn man die benthischen Variablen vernachlässigen kann, denn dann sind die Modellgleichungen gewöhnliche Differentialgleichungen (s. Gleichung (3.13)). Wie in Abschn. 3.1. erläutert, bedeutet hierbei das Benthos die Gesamtheit der Flußorganismen und -inhaltsstoffe, die ortsfest sind. In diesem Sinne benthosfrei sind Flüsse, die rasch fließen und bei denen das Verhältnis Flußbettfläche zu Wasservolumen klein ist; auch die Beschaffenheit des Flußbetts spielt eine große Rolle. Um eine benthische Variable  $c_k$  vernachlässigen zu können, muß nicht unbedingt  $c_k$  überall sehr klein gegen die entsprechende Planktonvariable sein. Wenn z.B. der Bakterienbewuchs des Flußbetts so dicht ist, daß die  $c_k$ -Werte ( $c_k$  ist ein Mittelwert über den Flußquerschnitt, s. Abschn. 3.1.!) in derselben Größenordnung liegen wie die Konzentration der planktonischen Bakterienmasse, kann man  $c_k$  u.U. trotzdem vernachlässigen; denn die Wasserschicht unmittelbar über dem Flußbett wird, verglichen mit der Hauptwassermenge, nur schwach bewegt, so daß der Stoffaustausch zwischen den benthischen Bakterien und dem freien Wasser relativ gering ist. Hinzu kommt, daß innerhalb größerer Bakterienkolonien die unteren Schichten noch einmal besonders schlecht mit Nährstoffen versorgt werden /96/.

Bisher wurde das Selbstreinigungsgeschehen in benthosfreien Flüssen meist durch den Ansatz von Streeter und Phelps beschrieben (s. Abschn.1), in dem einfach angenommen wird, daß der Sauerstoffbedarf für die biologische Oxidation (BSB) eines eingeleiteten Abwassers, unabhängig von anderen Belastungen, entsprechend einer Reaktion erster Ordnung abnimmt (s.a. Gl. (4.3)):

$$(4.14) \quad \frac{dBSB}{dt} = -k_1 BSB$$

$$(4.15) \quad \frac{dO}{dt} = k_2 (O_s - O) - k_1 \text{ BSB}$$

Es ist klar, daß mit diesem sehr pauschalen Modell, in dem z.B. die Bakterienkonzentration nicht vorkommt, die Selbstreinigung nur unvollkommen beschrieben werden kann. Abb. 4.4 zeigt dafür ein Beispiel /32/: Obwohl  $k_2$  separat gemessen wurde und  $k_1$  für jeden der drei Selbstreinigungsabschnitte so bestimmt wurde, daß die Abweichungsquadratsumme minimal ist, stimmt die Lösung von (4.14) und (4.15) nur schlecht mit den Versuchsergebnissen überein. Wenn das Modell die zur Parameterbestimmung benutzten Meßwerte schon so ungenau reproduziert, ist natürlich eine Extrapolation auf andere Verhältnisse (z.B. andere Temperatur) doppelt problematisch. Verschiedentlich ist versucht worden, das Streeter-Phelps-Modell zu verbessern, indem der analytischen Lösung von (4.14) und (4.15) empirische Korrekturglieder hinzugefügt wurden (die z.T. auch Benthosvariable berücksichtigen sollten) /73, 95/. Da hierbei aber der dynamische Charakter der Selbstreinigungsvorgänge nicht berücksichtigt wurde, ist es zweifelhaft, ob mehr als datenreproduzierende Modelle entstanden.

Während also einerseits das Streeter-Phelps-Modell zu pauschal ist, ist es andererseits wegen der Vielzahl der eingeleiteten Substanzen i.a. unmöglich, so wie im Falle des Modells (4.6) - (4.9) jede Substanz im Detail zu berücksichtigen. Denn der Aggregationsgrad des Modells muß sich daran orientieren, für welche Größen man mit vertretbarem Aufwand Meßwerte als Grundlage der Modellidentifizierung erhalten kann.

Die organische Verschmutzung als Basis für das Wachstum der heterotrophen Bakterien läßt sich praktisch nur pauschal messen. Als Maß kommen der Sauerstoffbedarf für die vollständige chemische Oxidation der organischen Stoffe (COD) oder der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) infrage. (Wegen der Meßverfahren s. /27, 64/. Die Messung des COD über den Kaliumpermanganatverbrauch kommt allerdings kaum infrage, da dabei nur ein ziemlich kleiner Anteil der organischen Substanz erfaßt wird /7/.) Der COD ist als Maß für die organische Verschmutzung bei der Behandlung stoffwechselfundamentaler Probleme besser geeignet als der TOC, weil sich im COD auch der stufenweise Abbau einer Substanz widerspiegelt, während der TOC sich u.U. erst bei der letzten Oxidationsstufe ändert. Daher wird im fol-

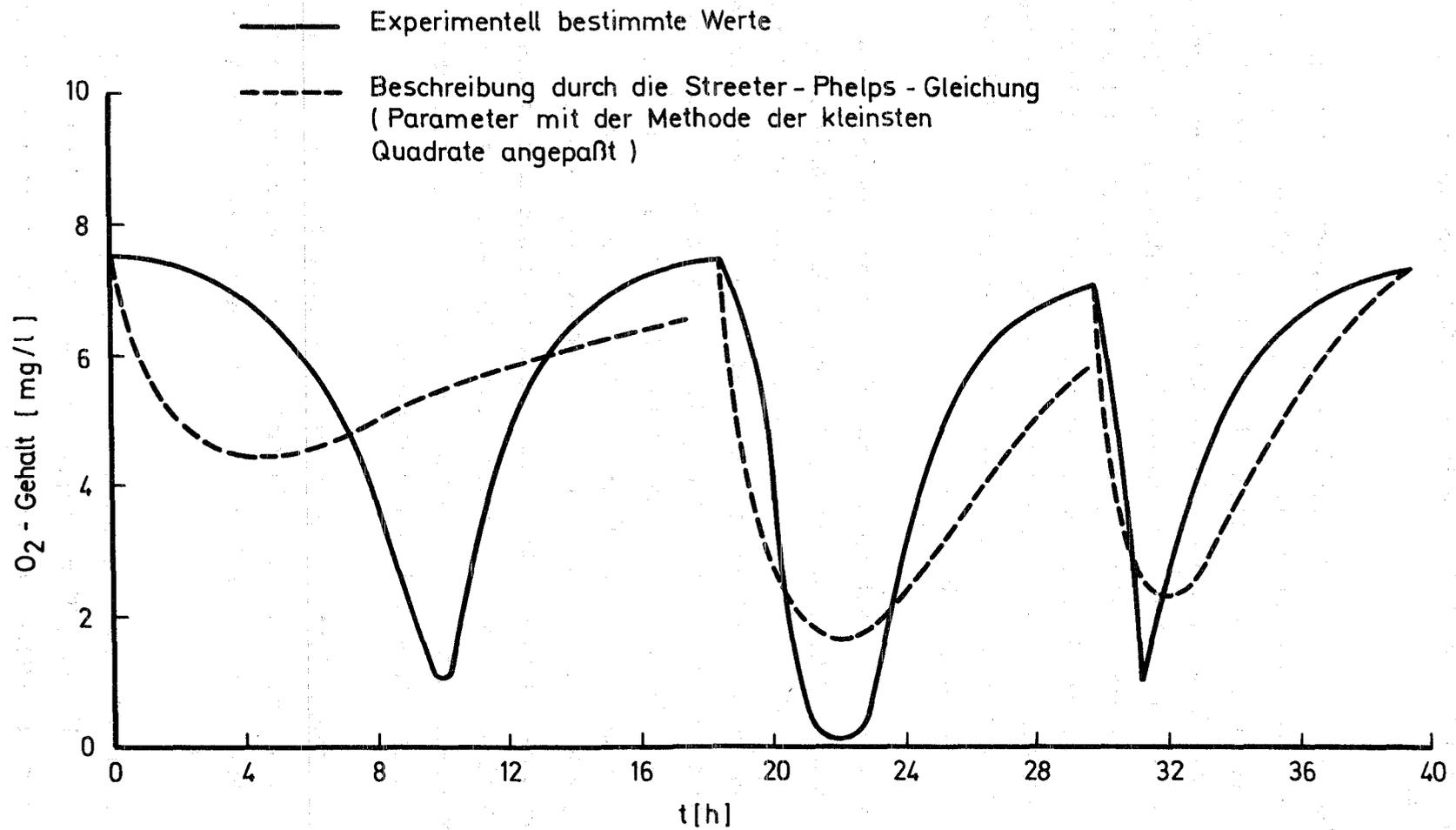


Abb. 4.4 Beschreibung gemessener Sauerstoffkurven durch die Streeter - Phelps - Gleichung / 32 /

genden mit "organischer Verschmutzung" immer deren COD gemeint sein. (Allerdings verhalten sich COD und TOC im Verlaufe der Selbstreinigung de facto recht ähnlich /58/.)

Eventuell könnte neben dem COD auch der Anteil der biologisch überhaupt nicht abbaubaren organischen Substanzen mit tragbarem Aufwand bestimmt werden. Man müßte dazu Wasserproben während einer Zeit, die lang gegen die Fließzeit ist, einem intensiven bakteriellen Abbau unterziehen und anschließend den COD nochmals bestimmen. (Die herkömmliche BSB-Messung /15/ liefert nicht den COD der abbaubaren Substanz, da der COD der entstandenen Biomasse, der über biocönotische Umschichtungen nur langsam abnimmt /94/, nicht erfaßt wird.) Allerdings ist die im folgenden beschriebene Modellidentifizierung auch möglich, wenn man keine oder nur ungenaue Werte für den COD der nicht abbaubaren Substanz zur Verfügung hat.

Auch bei der Bestimmung der Bakterienmassendichte ist eine taxonomische Differenzierung nicht tragbar, so daß für die Modellidentifizierung nur Meßwerte für die Gesamtbakterienmasse zur Verfügung stehen. Wie in Abschnitt 2.1. erläutert, ist es jedoch keine schlechte Näherung, wenn man ein kollektives Abbauverhalten der Bakterien unterstellt. Als Meßmethode kommen wohl weder das direkte Auszählen und -messen (wegen des Aufwandes) noch die Plattenmethode /15/ (wegen der großen Fehler) infrage. Geeignet erscheinen die Messung über die ATP-Menge mit Luciferin und Luciferase oder ähnliche Methoden /49/. (Allerdings hat sich gezeigt, daß die ATP-Messung durch gewisse, im Abwasser enthaltene Stoffe gestört wird /59/.) Vielleicht ließe sich auch die Bakterienmasse durch den Sauerstoff-Verbrauch bei Zugabe einer relativ großen Menge von Bakterienfressern bestimmen.

Wenn ein Teil der Schmutzstoffe in ungelöster, suspendierter Form vorliegt, wird bei der COD-Bestimmung zwangsläufig zunächst die lebende Biomasse mit erfaßt. Die COD-Werte sind also entsprechend den Ergebnissen der Biomassebestimmung zu korrigieren.

Die höheren Freßkettenglieder wird man, sofern man sie überhaupt berücksichtigen muß, ebenfalls zu größeren Gruppen zusammenfassen. Als Meßmethode kommt praktisch nur das Auszählen infrage. Hier soll als weiteres Freßkettenglied nur noch die Gruppe der Protozoen in das Modell einbezogen werden, da,

wie in Abschn. 2.2. erläutert, die höheren Glieder wahrscheinlich keine große Bedeutung haben. Ebenso werden die Phototrophen zunächst weggelassen, da ihre planktonischen Formen in Flüssen keine große Rolle spielen (s. Abschn. 2.2. und Abschn. 4.3.)

Für die Modellidentifikation stehen schließlich noch Meßwerte für den Sauerstoffgehalt zur Verfügung, man kann sie auf verschiedene Weise relativ leicht gewinnen /15, 27/.

Ein Modell, das anhand von Meßwerten für den COD, die Bakterienmassendichte, die Protozoenmassendichte und den Sauerstoffgehalt aufgebaut werden soll, kann nun durchaus mehr als die gemessenen Variablen enthalten. So wurde ja auch bei der Identifizierung des Modells (4.1) - (4.3), das die Bakterienmasse enthält, keine gemessene Bakterienkurve verwendet. (Es wurde nur der Anfangswert von B benutzt. Man hätte auch den nicht gebraucht, wenn man einen unbekanntem, konstanten Faktor an der Funktion  $B(t)$  in Kauf genommen hätte.) Wegen der i.a. sehr unterschiedlichen Abbaukinetik für die Schmutzstoffe wäre es wünschenswert, in dem Flußmodell zwischen schnell und langsam abbaubaren Stoffen zu unterscheiden. Sie werden im folgenden als  $N_1(t)$  bzw.  $N_2(t)$  bezeichnet. Die COD-Meßwerte sind dann Meßwerte von  $N_1+N_2$ . Für die Beschreibung der Abbaukinetik von  $N_1$  bietet sich der Michaelis-Menten-Ausdruck (s. Abschn. 4.1.) an. Für die Abbaukinetik von  $N_2$  dürfte einer der Ausdrücke (4.4), (4.5) realistischer sein, wobei  $N_1$  als Inhibitor wirkt; denn es ist bekannt, daß die Enzyme, die den Abbau der schwer dissimilierbaren Stoffe einleiten, meist erst gebildet werden, wenn die leicht abbaubaren Stoffe verbraucht sind /76/. (Zum großen Teil entstehen diese schwer abbaubaren Stoffe, z.B. die Huminsäuren /42/, erst beim Abbau leicht abbaubarer Stoffe.) Für die Abbaukinetik von  $N_2$  wird im folgenden der Ausdruck (4.4) gewählt, weil er den zur Modellidentifizierung benutzten "Meßwerten" angemessener ist. In anderen Fällen mag der Ausdruck (4.5) besser sein; die im folgenden gemachten Aussagen für das Modell gelten im wesentlichen auch dann. Auf jeden Fall sind die kinetischen Ausdrücke für die Hemmung hier nur als dreiparametrische Näherungsfunktionen aufzufassen, die die wesentlichen Eigenschaften der Kinetik wiedergeben: Bei kleinen  $N_1$  ergibt sich für  $N_2$  die Michaelis-Menten-Kinetik, bei großen  $N_1$  wird der Abbau von  $N_2$  blockiert. Der Unterschied zwischen (4.4) und (4.5) besteht darin, daß im ersten Fall die maximale Abbaugeschwindigkeit für  $N_2$  von  $N_1$  unabhängig ist, im zweiten Fall jedoch nicht.

Die diskutierten Annahmen führen insgesamt für den benthosfreien Fluß zu dem Modell in Abb. 4.5, das anhand von Meßwerten für  $N_1+N_2$ , B, P und O zu identifizieren ist.

Dabei wurde angenommen, daß Wasserzuflüsse während der betrachteten Fließzeit die Konzentrationen im Fluß nicht nennenswert ändern. Andernfalls muß man auf den rechten Seiten der Modellgleichungen die entsprechenden Quellterme addieren. Bei der Erhöhung des COD-Gehalts beispielsweise durch eine einzelne Abwassereinleitung zur Fließzeit  $t_0$  lauten diese für die ersten beiden Gleichungen

$$(4.21) \quad \alpha \cdot z \cdot \delta(t - t_0) \quad \text{bzw.}$$

$$(4.22) \quad (1 - \alpha) \cdot z \cdot \delta(t - t_0),$$

wobei  $z$  die als bekannt vorausgesetzte COD-Konzentrationserhöhung und  $\delta(t-t_0)$  die Impulsfunktion bedeutet. Der Parameter  $\alpha$  gibt das Verhältnis an, in dem die eingeleiteten Schmutzstoffe auf  $N_1$  und  $N_2$  verteilt werden. Wenn man viele Einleitungen auf einer größeren Fließstrecke als eine gleichmäßig verteilte, kontinuierliche Quelle auffassen kann, benutzt man dieselben Quellterme mit der Rechteckfunktion anstelle von  $\delta(t-t_0)$ .

Einen vollständigen Satz von Meßwerten für die o.a. Größen scheint es bisher für einen größeren Flußabschnitt nicht zu geben. Deshalb wurde, um die Brauchbarkeit des Modells (4.16) - (4.20) zu testen und um die in Abschn. 3.2. angesprochenen Fragen der Versuchsplanung zu klären, ein Fluß auf einem Computer simuliert, der die erforderlichen Meßwerte lieferte. Dieser simulierte Fluß wird in Anhang A im Detail besprochen. Er enthält 30 verschiedene Schmutzstoffe, die alle eine andere Abbaukinetik zeigen (gegenseitige Hemmung entsprechend den Ausdrücken (4.4) und (4.5), rein additiver Abbau, Bildung von Exoenzymen) sowie zwei Protozoenarten mit unterschiedlichem stoffwechselfynamischen Verhalten. Die kinetischen Parameter wurden von einem Zufallszahlengenerator innerhalb realistischer Schwankungsbreiten erzeugt. In Abb. 4.6a sind die an diesem "Fluß" gewonnenen Meßwerte wiedergegeben. Die Werte für die Gesamtverschmutzung wurden dabei bzgl. des nicht abbaubaren

$$(4.16) \quad \frac{dN_1}{dt} = -a_{11} \frac{a'_{31} N_1}{a_{32} + N_1} B$$

$$(4.17) \quad \frac{dN_2}{dt} = -a_{21} \frac{a_{33} N_2}{a'_{34} + N_2 + a'_{35} N_1} B$$

$$(4.18) \quad \frac{dB}{dt} = \frac{a'_{31} N_1}{a_{32} + N_1} B + \frac{a_{33} N_2}{a'_{34} + N_2 + a'_{35} N_1} B - a'_{36} \frac{a'_{41} B}{a'_{42} + B} P - a'_{37} B$$

$$(4.19) \quad \frac{dP}{dt} = \frac{a'_{41} B}{a'_{42} + B} P - a_{43} P$$

$$(4.20) \quad \frac{dO}{dt} = +a'_{51} (O_S - O) - a_{52} \frac{a'_{31} N_1}{a_{32} + N_1} B - a_{53} \frac{a_{33} N_2}{a'_{34} + N_2 + a'_{35} N_1} B - a'_{54} a'_{37} B - a'_{55} \frac{a'_{41} B}{a'_{42} + B} P - a'_{56} a_{43} P$$

Abb. 4.5 Modellgleichungen für den benthosfreien Fluß

Anteils korrigiert, indem die Verschmutzungswerte bei  $t = 145$  h subtrahiert wurden (s.o.).

Die Parameter des Modells (4.16) - (4.20) lassen sich, wie nach Abschn. 4.1. zu erwarten, nur dann eindeutig bestimmen, wenn man für einige Parameter Schätzwerte vorgibt. Dies ist beispielsweise möglich, wenn man den Parametern, die in den Gleichungen (4.16) - (4.20) mit einem Strich versehen sind, die in der übernächsten Tabelle stehenden Werte gibt und mit dem Gewicht  $0.003 \cdot g_0$  versehen, wobei  $g_0$  wieder das Gewicht gemäß (3.21) ist. Die Kurven in Abb. 4.6 a zeigen die Lösung des Modells (4.16) - (4.20) bei optimaler Parameterwahl; die Parameterwerte  $a_{jk}$  sind

i \ k	1	2	3	4	5	6	7
1	4.12						
2	5.41						
3	0.543	19.5	0.0769	21.0	0.996	2.52	0.0479
4	0.179	8.21	0.0331				
5	1.05	3.08	3.27	1.04	1.03	1.01	

ausgegangen wurde von den Werten

i \ k	1	2	3	4	5	6	7
1	2.0						
2	2.0						
3	0.5	2.0	0.07	20.0	1.0	2.0	0.04
4	0.135	15.0	0.04				
5	1.0	4.0	1.0	1.0	1.0	1.0	

(Die gestrichelten Kurven zeigen die Ausgangsnäherung  $\vec{c}_0(t)$  (s. Abschn. 3.2.).) Man sieht, daß das einfache Modell die "Meßwerte" gut reproduziert. Die Modellidentifizierung ist in derselben Weise möglich, wenn die "Meßwerte" mit erheblichen Fehlern behaftet sind, Abb. 4.6 b zeigt dafür ein Beispiel. Die Lösungsfunktionen sind gegenüber Abb. 4.6 a nicht wesentlich geändert, das glei-

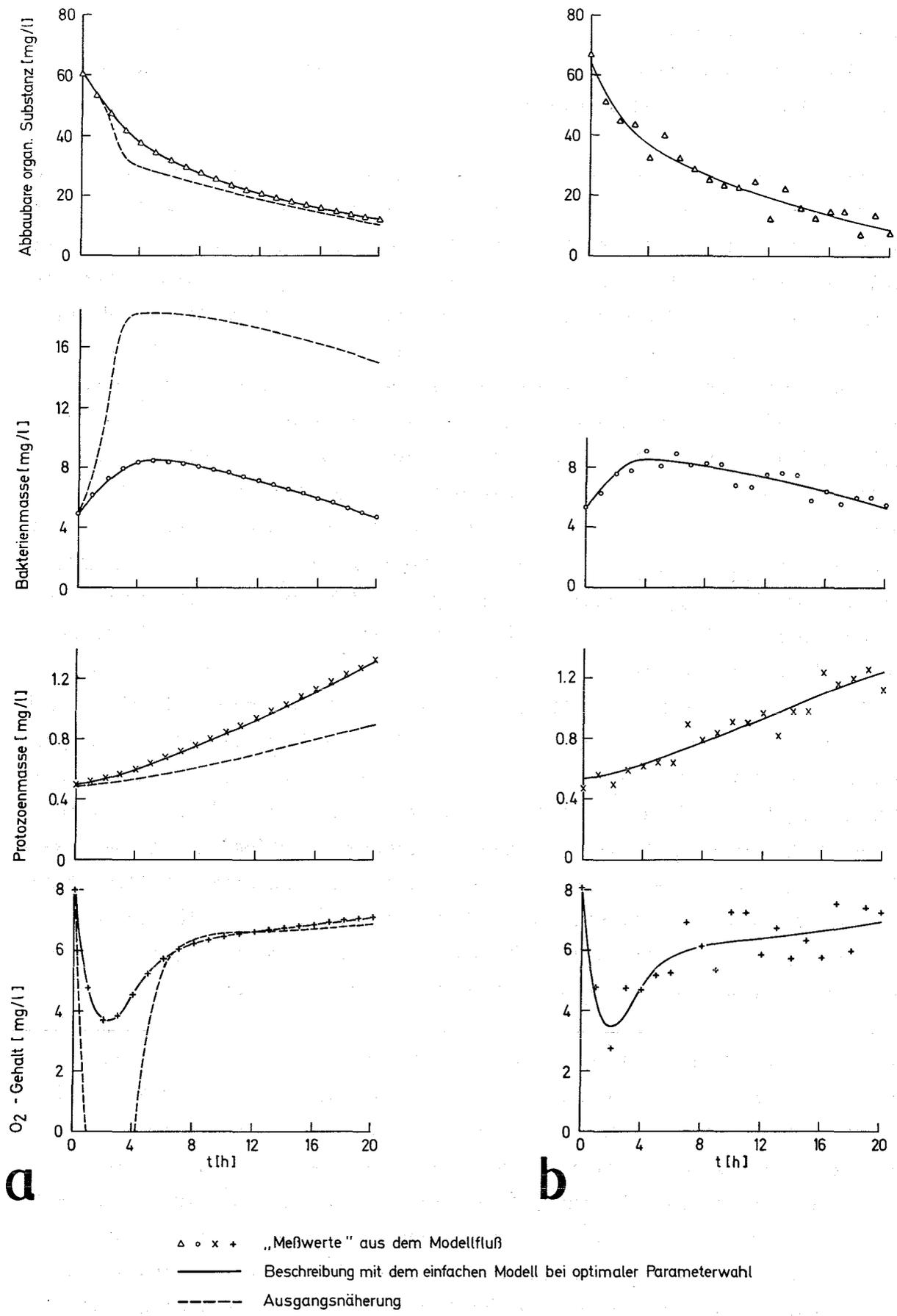
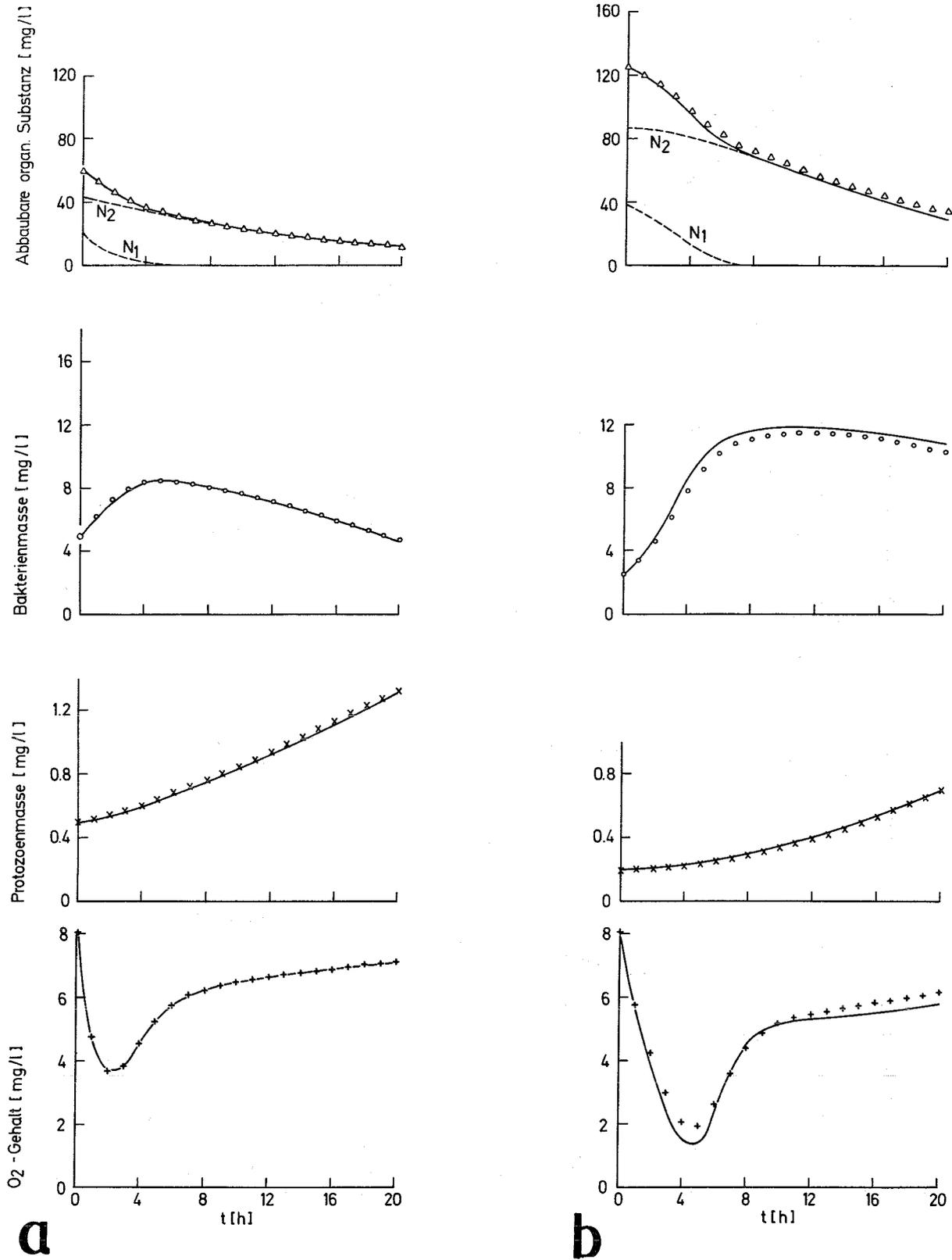


Abb. 4.6 Modellidentifizierung am benthosfreien Fluß  
 a „Meßwerte“ frei von Meßfehlern  
 b „Meßwerte“ mit Fehlern behaftet

che gilt für die Parameterwerte. Das PL/I-Rechenprogramm, das im Falle der Abb. 4.6 b die Modellidentifizierung vornahm, findet sich in Anhang B zusammen mit einer Programmbeschreibung.

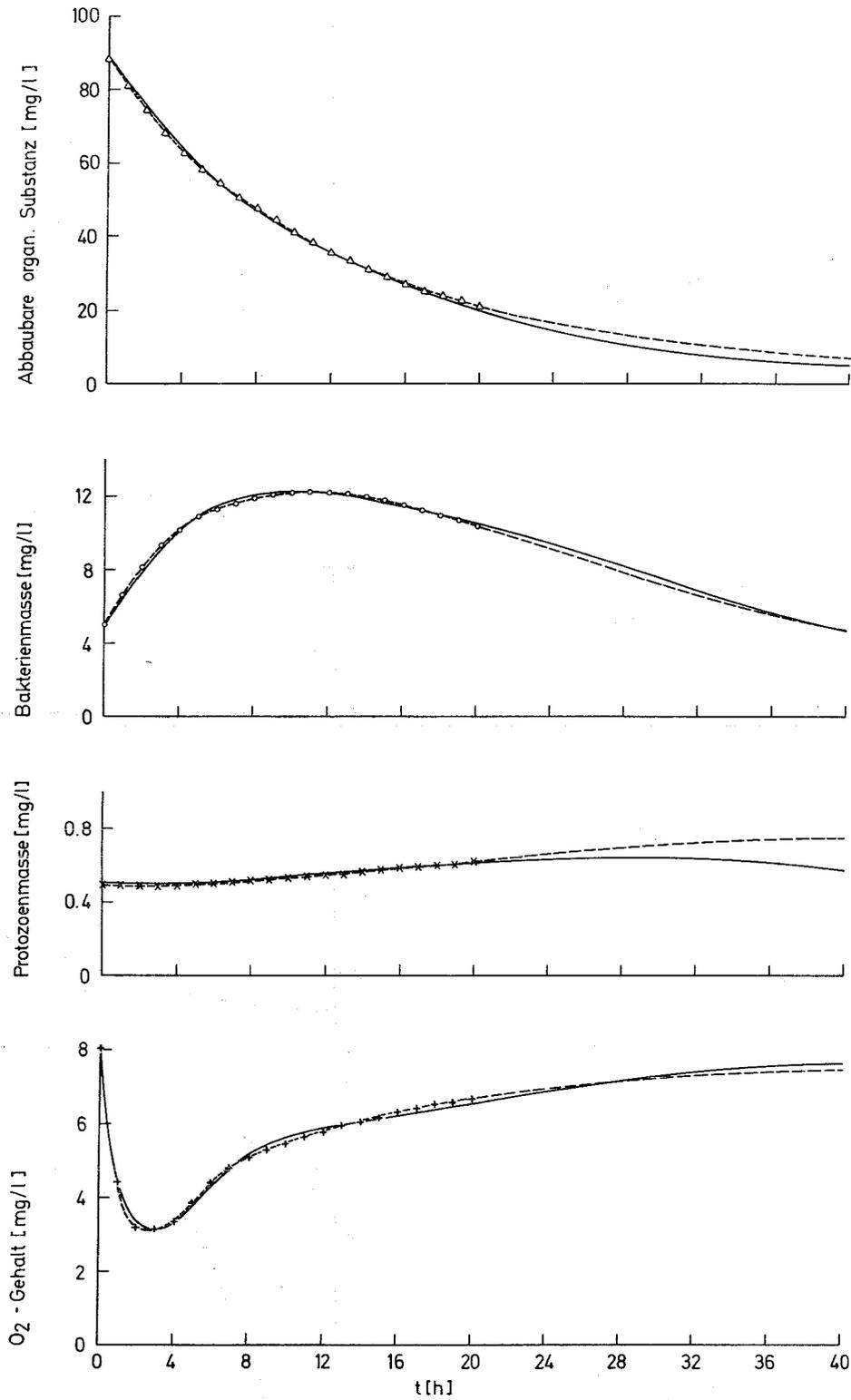
Bei der Auswahl der Parameter, für die Schätzwerte vorgegeben werden sollen, ist zu fragen, ob man für die betreffenden Parameter vernünftige Schätzwerte zur Verfügung hat. So ist es beispielsweise günstiger, für  $a_{31}$  einen Schätzwert vorzugeben als für  $a_{32}$ , weil man weiß, daß  $a_{31}$  in derselben Größenordnung, aber unterhalb der größten bekannten Bakterienwachstumsgeschwindigkeit bei der betreffenden Temperatur liegt, während über  $a_{32}$  bei einem komplexen Substratgemisch sehr wenig vorhergesagt werden kann. (Wenn man  $a_{32}$  vorgebe und  $a_{31}$  freiließe, wäre unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls eine Modellidentifizierung möglich.) Ebenso kann man sicher die kinetischen Parameter für die Wechselwirkung zwischen Bakterien und Protozoen, die man in Laborversuchen ermittelt hat, als Schätzwerte in das Modell übernehmen. Demgegenüber ist es wünschenswert, den Parameter  $a_{43}$  völlig offen zu lassen, weil mit dem Term  $a_{43} \cdot P$  gegebenenfalls die Freßtätigkeit höherer Nahrungskettenglieder näherungsweise berücksichtigt werden soll. Die Parameter  $a_{51}$  und  $a_{37}$  kann man, obwohl das wünschenswert wäre (s.u. bzw. Abschn. 4.3.), nicht frei lassen, ohne daß bei fehlerbehafteten Meßwerten wie in Abb. 4.6 b u.U. mit unsinnigen Werten optimiert wird. Bei dem sehr kleinen Gewicht der Parameterschätzwerte (s.o.) ist die Vorgabe dieser Werte aber in keinem Fall eine starke Einschränkung. Insgesamt läßt sich also feststellen, daß sich aufgrund von COD-, Bakterien-, Protozoen- und Sauerstoffmeßwerten das Modell (4.16) - (4.20), in dem zwischen leicht und schwer abbaubaren Stoffen unterschieden wird, identifizieren läßt. (Dies gilt übrigens auch für den Fall, daß der Anteil der nicht abbaubaren Substanz nicht eliminiert wird. Lediglich die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist dann weniger gut.)

Der Sinn eines Modells besteht nun nicht in der Reproduktion gemessener Werte, sondern in der Prognose des Systemverhaltens unter Bedingungen, für die noch keine Messungen gemacht wurden. Die Abbn. 4.7 und 4.8 zeigen zwei Beispiele für die Übertragbarkeit des Modells auf andere Verhältnisse. Im einen Fall wurden die Anfangswerte geändert, im anderen Fall wurde über die Zeit, bis zu der Meßwerte bei der Modellidentifizierung benutzt wurden, hinaus extrapoliert. (Der zweite Fall läßt sich natürlich auf den ersten zurückführen.) In beiden Fällen (mit recht unterschiedlicher Kinetik) ist die



▽ ○ × + Verlauf der Selbstreinigung im Modellfluß  
 — Beschreibung mit dem einfachen Modell bei optimaler Parameterwahl  
 ▽ ○ × + Verlauf der Selbstreinigung im Modellfluß bei geänderten Anfangswerten  
 — Beschreibung mit dem einfachen Modell unter Beibehaltung der alten Parameter

Abb. 4.7 Modellidentifizierung am benthosfreien Fluß : Gültigkeit des optimierten Modells bei geänderten Anfangswerten



$\triangle \circ \times +$  für die Optimierung verwendete „Meßpunkte“  
- - - Lösung des komplexen Flußmodells  
— Lösung des optimierten einfachen Flußmodells

Abb.4.8 Modellidentifizierung am benthosfreien Fluß : Vergleich zwischen komplexem und optimalisiertem einfachen Modell bei Extrapolation über den Optimierungsbereich hinaus

Übereinstimmung des einfachen Modells (4.16) - (4.20) mit dem simulierten Fluß auch unter geänderten Bedingungen recht gut. Zahlreiche weitere numerische Experimente dieser Art haben ähnliche Ergebnisse geliefert. Allerdings hängt das Maß an Übereinstimmung sicher vom Bau des Flußmodells (in Anhang A.) ab. Demgegenüber dürften die oben formulierten Bedingungen für die Durchführbarkeit der Modellidentifizierung von jeder realistischen Änderung des simulierten Flusses unberührt bleiben.

Man kann natürlich auch mehrere Meßreihen, die am gleichen System unter unterschiedlichen Bedingungen gewonnen wurden (also z.B. die "Meßwerte" in Abb. 4.7 a und b) für die Modellidentifizierung benutzen. Man muß dann lediglich in dem System (3.14) die Gleichungen für die Variablen, die sich geändert haben, entsprechend oft aufführen. Die Unsicherheit der Parameterbestimmung wird dadurch kleiner, u.U. kann man auch auf die Vorgabe von Parameterschätzwerten verzichten. Solche Fälle wurden jedoch noch nicht durchgerechnet. Das Gleiche gilt für die Modellidentifizierung bei weiteren Abwassereinleitung auf der untersuchten Fließstrecke. (Die untersuchte Strecke darf nicht zu kurz sein, weil sonst die Trennung der Schmutzstoffe in  $N_1$  und  $N_2$  zu unsicher wird.) Wenn man dabei viele Einleitungen mit unterschiedlichen  $\alpha$ -Werten (s. (4.21) und (4.22)) einzeln berücksichtigen will, wird eine eindeutige Modellidentifikation anhand von Meßwerten aus dem Fluß unmöglich sein. Dann muß man doch die Selbstreinigungsvorgänge in einer Flußwasserprobe beobachten und anhand der so gewonnenen Meßwerte die Parameter bestimmen. Diese kann man dann wieder als Schätzwerte (u.U. mit höherem Gewicht) in das Modellidentifizierungsverfahren mit den "in-situ"-Meßwerten eingeben.

Zu diesem Vorgehen kann man auch greifen, wenn man die Geschwindigkeitskonstante  $a_{51}$  des physikalischen Sauerstoffeintrags bestimmen will, ohne daß man einen Schätzwert dafür vorgibt. (Dies entspricht dem Vorgehen, das man bisher oft bei der Bestimmung von  $k_2$  in Gleichung (4.15) praktiziert hat /32/.) Gerade über die Größe dieses Parameters besteht ja noch große Unsicherheit, insbesondere bei großen Flüssen, die man im Labor nicht simulieren kann /71/.

Ein weiteres offenes Problem ist die Erweiterung des Modells um die Nitrifikation und die Bestimmung der Bedingungen, unter denen dann eine Modell-

identifizierung möglich ist. Besonders interessant ist dabei die Frage, ob man ohne Meßwerte für die Nitrifikanten-Biomasse auskommt, wenn Meßwerte für  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und den organischen Stickstoff vorliegen.

Auch die Frage, wie eine Abbauehemmung durch toxische Stoffe zu erkennen und zu berücksichtigen ist, bleibt noch zu klären (s. Abschn. 4.1.). In diesen Fällen wird sicher die Verwendung mehrerer Meßreihen für verschiedene Konzentrationen (d.h. Abflußmengen) nötig sein (s.a. /55/).

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß man die oben besprochene Aufteilung der Gesamtverschmutzung in leicht und schwer abbaubare Stoffe auch zur Charakterisierung der Abbaueigenschaften spezieller Abwässer benutzen könnte.

#### 4.3. Modell für die Selbstreinigung des Rheins zwischen Mannheim-Ludwigshafen und der holländischen Grenze

Der Rhein mit seiner großen Wasserführung und seiner großen Fließgeschwindigkeit ist in guter Näherung ein benthosfreier Fluß. Auch für ihn gilt die in Abschn. 4.2. getroffene Feststellung, daß die bisher bekannt gewordenen Meßwerte für eine Modellidentifizierung nicht ausreichen. Zwar liegen sehr viele Meßergebnisse vor, meist wurden dabei aber Größen gemessen, die über die Selbstreinigungsvordänge nur sehr indirekt Auskunft geben. So sind beispielsweise Meßwerte für die zusätzliche Zehrung /56/ wegen der möglichen Wechselwirkungen des zugesetzten Substrats mit bereits vorhandenen Substraten sehr schwer zu deuten. Ähnliches gilt für Meßwerte des biologischen Sauerstoffbedarfs, schon allein wegen der Differenz zwischen Flußwasser- und Versuchstemperatur. Die zahlreichen Meßwerte für den  $\text{KMnO}_4$ - bzw.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Verbrauch, die bisher gewonnen wurden, erfassen meist nur den COD der gelösten Substanzen, die ersteren auch davon nur einen relativ kleinen Teil. Ebenso sind die mit der Plattenmethode gewonnenen Keimzahlen als Maß für die Bakterienmasse im Fluß kaum geeignet, wie schon ein Vergleich der mit verschiedenen Nährmedien erhaltenen Keimzahlen zeigt /90/. Allenfalls lassen sich aus dem Vergleich von Werten, die unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden, gewisse Schlüsse ziehen.

Für die Identifizierung eines Modells entsprechend den Gleichungen (4.16) - (4.20) müßten, wie in Abschn. 4.2. erläutert, Meßreihen für  $N_1+N_2$ , B, P und O vorliegen, die in der fließenden Welle gewonnen wurden und eine einigermaßen genaue Mittelwertbildung über den Flußquerschnitt zulassen. Ferner müßten für die Abwassereinleitungen und sonstigen Zuflüsse die angeführten Größen kurz vor der Einmündungsstelle bekannt sein. Gegebenenfalls sind Parameterschätzwerte in Laborversuchen zu bestimmen (s. Abschn. 4.2.).

Vorab wären einige gesonderte Untersuchungen zur Anwendbarkeit des Modells (4.16) - (4.20) sinnvoll. So müßte geklärt werden, ob über den Bakterienfressern stehende Freßkettenglieder eine wesentliche Rolle spielen; derartige Wirkungen wären natürlich am ehesten am Niederrhein zu beobachten. Auch die Rolle der Bakterienfresser selbst ist noch zu verifizieren. Die Nitrifikation wäre wohl ebenfalls einer genaueren Untersuchung wert, obwohl sie wahrscheinlich im Rhein vernachlässigbar ist. Zwar erreicht die  $NH_4^+$ -Konzentration Werte, bei denen eine vollständige Oxidation den  $O_2$ -Gehalt deutlich beeinflussen würde /5, 57/; da die Nitrifikanten durch organische Schmutzstoffe jedoch gehemmt werden /15/ und ohnehin langsam wachsen /38/, dürfte es aber kaum zur Nitrifikation kommen. Bei der Erarbeitung eines Modells muß ferner damit gerechnet werden, daß die toxische Wirkung verschiedener Abwässer gesondert berücksichtigt werden muß (s. Abschn. 4.1.), oder daß sich das Rechnen mit Mittelwerten über den Flußquerschnitt (s. Abschn. 3.1.) als zu ungenau erweist. Die Voraussetzungen für das Rechnen mit Mittelwerten über den Flußquerschnitt sind allerdings günstiger, als es angesichts kilometerlanger Abwasserfahnen scheinen mag: Die Terme für das Bakterienwachstum in den Modellgleichungen werden ja für große Schmutzkonzentrationen konstant, d.h. sie sind in der Abwasserfahne u.U. kaum größer als außerhalb. (Im selben Sinne wirkt die Abbauhemmung durch toxische Substanzen, die mit zunehmender Verdünnung nachläßt.)

Trotz der vielen fehlenden Meßwerte und der teilweise ungeklärten Voraussetzungen, wurde versucht, in Anlehnung an die Gleichungen (4.16) - (4.20) und aufgrund des vorliegenden Datenmaterials ein Modell für die Selbstreinigungsvorgänge im Rhein zwischen Mannheim und der holländischen Grenze zu formulieren. Ein solches Modell kann natürlich noch keine quantitativen Aussagen liefern, und eine auf ihm basierende Optimierung von Abwassereinleitungen wäre dementsprechend wenig sinnvoll. Es kann aber eine Diskussion

über Probleme des Gewässerschutzes im Rheingebiet erleichtern, denn wesentliche qualitative Züge der Selbstreinigung wird es richtig widerspiegeln. Insbesondere läßt sich an diesem Modell deutlich machen, welche Möglichkeiten ein durch Meßwerte besser abgesichertes Modell bietet und in welchen Punkten noch besonders eingehende Untersuchungen erforderlich sind.

Die Modellgleichungen, die im wesentlichen mit den Gleichungen (4.16) - (4.20) (Abb. 4.5) übereinstimmen, sind in Abb. 4.9 wiedergegeben. Neu gegenüber dem Modell (4.16) - (4.20) sind die Gleichung (4.25) für die nicht abbaubaren Schmutzstoffe, die Terme für die Einleitungen (Abwasser oder Nebenflüsse) in den ersten 3 Gleichungen und der Term  $a_{67}$  in Gleichung (4.28), der den biologischen Sauerstoffeintrag näherungsweise berücksichtigt. Es wird also angenommen, daß die Zuflüsse nur die Schmutzstoffkonzentration ändern und daß der biologische Sauerstoffeintrag längs der Fließstrecke konstant ist. Die erste Annahme müßte bei den Nebenflüssen Neckar und Main, die neben der Schmutzlast auch eine große Bakterienmasse in den Rhein einbringen, für ein quantitatives Modell sicher korrigiert werden, die zweite Annahme ist wegen der Kleinheit des biologischen Sauerstoffeintrags (s.u.) ohne große Bedeutung. Die Parameterwerte wurden so gewählt, daß vorliegende Meßwerte bzw. daraus abgeleitete Werte einigermaßen genau wiedergegeben werden. In Anbetracht der lückenhaften Datenbasis, die ja einen großen Spielraum für die Parameterwerte bei gleich guter Übereinstimmung mit den Meßwerten versprach, wurden die Parameterwerte durch Ausprobieren innerhalb realistischer Schwankungsbreiten und nicht mit dem formalen Verfahren der Modellidentifikation bestimmt. Rückblickend ist jedoch festzustellen, daß es wahrscheinlich effizienter gewesen wäre, ein Modellidentifizierungsprogramm mit entsprechend vielen und entsprechend gewichteten Parameterschätzwerten zu benutzen. Die Lösung des Modells zeigt Abb. 4.10. Das zugehörige, sehr einfache Rechenprogramm befindet sich in Anhang C. Das Modell soll die Stoffwechselfeldynamik im Rhein bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  und einer Abflußmenge vom etwa 1.25-fachen des mittleren Abflusses (ca.  $2500 \text{ m}^3/\text{sec}$  in Köln /17/) beschreiben. Die Verschmutzung entspricht dabei etwa den Verhältnissen von 1969. Den Parametern wurden, soweit sie längs der ganzen Fließstrecke als konstant angesehen wurden, folgende Werte  $a_{jk}$  gegeben:

$$(4.23) \quad \dot{N}_1 = -a_{11} \frac{a_{41} N_1}{a_{42} + N_1} B + a_{12} a_{13}$$

$$(4.24) \quad \dot{N}_2 = -a_{21} \frac{a_{43} N_2}{a_{44} + N_2 + a_{45} N_1} B + (1 - a_{12}) a_{13}$$

$$(4.25) \quad \dot{N}_3 = a_{31} a_{13}$$

$$(4.26) \quad \dot{B} = \frac{a_{41} N_1}{a_{42} + N_1} B + \frac{a_{43} N_2}{a_{44} + N_2 + a_{45} N_1} B - a_{46} \frac{a_{51} B}{a_{52} + B} P - a_{47} B$$

$$(4.27) \quad \dot{P} = \frac{a_{51} B}{a_{52} + B} P - a_{53} P$$

$$(4.28) \quad \begin{aligned} \dot{O} = & a_{61} (O_5 - O) - a_{62} \frac{a_{41} N_1}{a_{42} + N_1} B - a_{63} \frac{a_{43} N_2}{a_{44} + N_2 + a_{45} N_1} B \\ & - a_{64} a_{47} B - a_{65} \frac{a_{51} B}{a_{52} + B} P - a_{66} a_{53} P + a_{67} \end{aligned}$$

Abb. 4.9 Modellgleichungen für die Selbstreinigungsvorgänge im Rhein

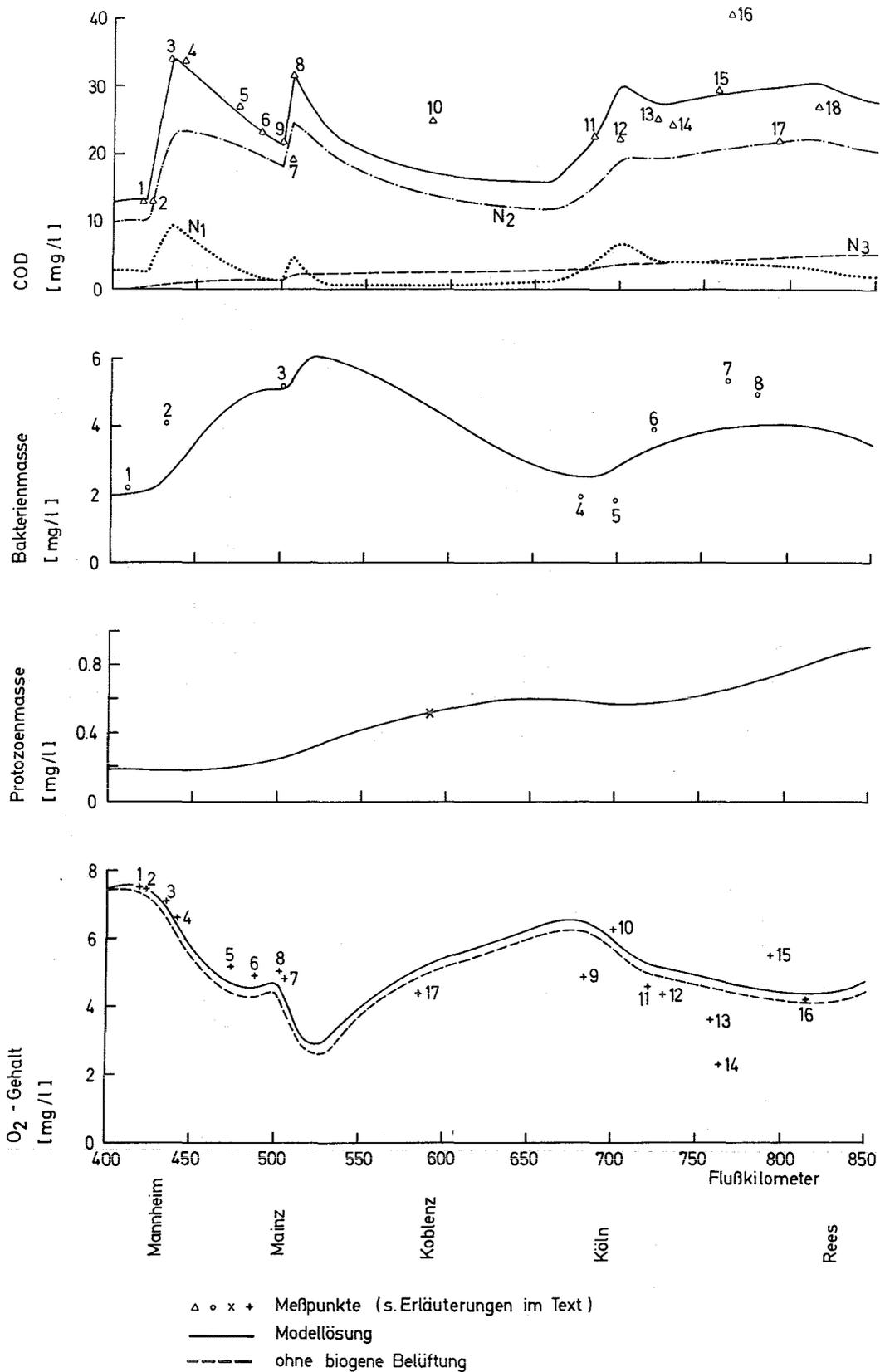


Abb. 4.10 Lösung des Selbstreinigungsmodells des Rheins unter Standardbedingungen (  $T = 20^{\circ}\text{C}$  ,  $Q = 1.25 \text{ MQ}$  )

i \ k	1	2	3	4	5	6	7
1	2.6	$a_{12}$	$a_{13}$				
2	3.4						
3	0.05						
4	0.48	20.0	0.1	20.0	3.0	3.0	0.06
5	0.36	12.0	0.07				
6	$a_{61}$	1.6	2.4	0.06	2.0	1.0	0.07

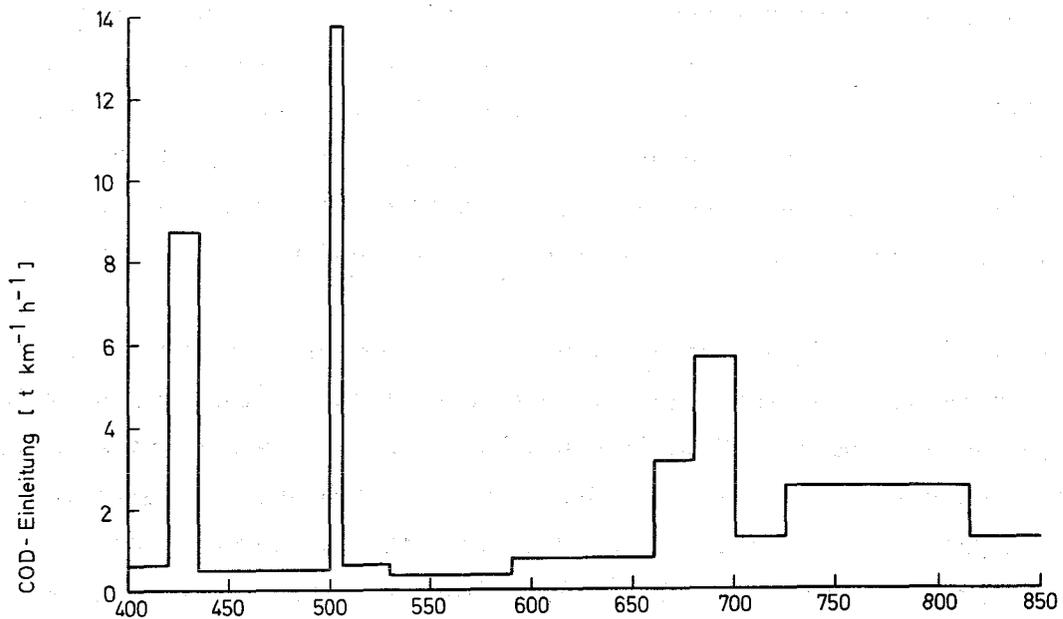
Die maximale Wachstumsrate der Bakterien  $a_{41} + a_{43}$  ist also  $0.58 \text{ h}^{-1}$ , was einer Generationszeit von reichlich einer Stunde entspricht; dies ist bei  $T = 20^\circ\text{C}$  ein realistischer Wert /10/. Die durch  $a_{47}$  gegebene endogene Atmung liegt mit 0.06 wahrscheinlich etwas hoch; aber die in der Literatur gegebenen Werte streuen sehr stark /11, 14, 37, 66, 75/, außerdem kann man ein eventuelles Bakterienabsterben durch toxische Einflüsse näherungsweise durch einen größeren Wert für  $a_{47}$  berücksichtigen. Das Verhältnis zwischen abgebauter Substanzmenge (ausgedrückt als COD) und neu entstehender Biomasse liegt mit 2.6 bzw. 3.4 ebenfalls in dem durch zahlreiche Versuchsergebnisse abgesteckten Bereich /66/. Die Sättigungskonstanten  $a_{42}$  und  $a_{44}$  liegen für Einzelsubstrate maximal bei einigen mg/l /10, 34, 86/, da  $N_1$  und  $N_2$  aber eine Vielzahl von Substraten umfassen, mußten diese Parameter etwas größer gewählt werden. (Würde  $N_1$  beispielsweise  $n$  Substrate umfassen, die gleiche Konzentration sowie gleiches kinetisches Verhalten haben und die rein additiv abgebaut werden, so wäre die Sättigungskonstante für  $N_1$  exakt  $n$ -mal so groß wie die für das Einzelsubstrat.) Die Hemmkonstante  $a_{45}$  wurde schließlich so gewählt, daß bei Werten von  $N_1$ , für die  $a_{41}N_1/(a_{42}+N_1)$  kleiner als  $a_{43}$  ist, keine wesentliche Hemmung mehr ausgeübt wird. Die Werte für  $a_{51}$  und  $a_{52}$  wurden in Anlehnung an /22/ gewählt; die in /87/ angegebenen Werte für die maximale Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Ziliaten sind allerdings durchweg kleiner. Der Wert für  $a_{67}$  basiert auf dem in /54/ angegebenen Wert von  $1.6 \text{ mgO}_2/(1 \cdot \text{d})$  für den biologischen Sauerstoffeintrag bei Koblenz, der mit der Hell-Dunkel-Flaschenmethode gewonnen wurde. Die gestrichelte Kurve in Abb. 5.10 d zeigt den Sauerstoffgehalt ohne Berücksichtigung der biogenen Belüftung. Man sieht, daß die biogene im Verhältnis zur physikalischen Belüftung nicht sehr bedeutend ist (der o.a. Wert wurde sogar im Hochsommer gemess-

sen), so daß kein großer Fehler entsteht, wenn die Änderungen der bioenen Belüftung mit der Fließstrecke und der Tagesperiodik außer acht gelassen werden.

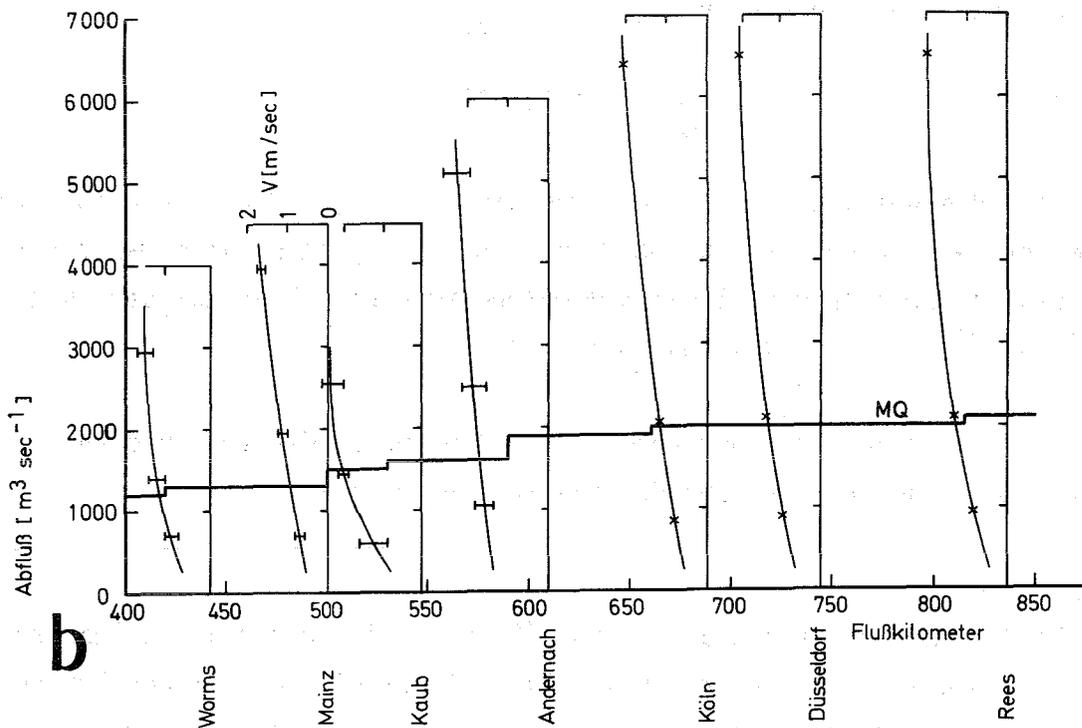
Für die Parameter  $a_{12}$ ,  $a_{13}$  und  $a_{61}$  wurde die Fließstrecke in 12 Abschnitte unterteilt, innerhalb welcher diese Parameter als konstant angesehen wurden. Der Parameter  $a_{13}$ , der die stündliche Konzentrationszunahme der abbaubaren Substanzen durch Einleitungen darstellt, berechnet sich aus der pro Flußkilometer und Stunde anfallenden Schmutzmenge  $A$ , dem Abfluß  $Q$  und der zugehörigen Fließgeschwindigkeit  $v$  (s. Anhang C):

$$a_{13} = \frac{A \cdot v(Q)}{Q}$$

Die Größe  $A$  ist in Abb. 4.11 a aufgetragen. Man erkennt deutlich die 3 Verschmutzungsschwerpunkte Mannheim-Ludwigshafen (an der Neckarmündung), Mainz-Wiesbaden (an der Mainmündung) und Bonn-Köln-Leverkusen sowie die über eine längere Fließstrecke anhaltende starke Belastung im Ruhrgebiet. Die Werte stellen lediglich Abschätzungen dar, die auf COD-Messungen im Fluß (s.u.) und der Änderung der Bevölkerungszahl im Rheineinzugsgebiet mit der Fließstrecke beruhen. Die Emscher, die gegenwärtig noch eine punktförmige, starke Belastung beim Fluß-km 800 darstellen würde, wurde wegen der im Bau befindlichen großen Kläranlage nicht berücksichtigt. Von der Mosel wurde angenommen, daß sie hinsichtlich der Selbstreinigungsgrößen bei der Mündung dieselbe Qualität hat wie der Rhein an dieser Stelle. Ein Vergleich der Meßwerte für Braubach (Rhein) und Koblenz (Mosel) in /78/ zeigt, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Die etwas geringere Verschmutzung der Mosel wird durch die punktuelle Belastung durch die Stadt Koblenz sicher kompensiert. In Abb. 4.11 b sind die Fließgeschwindigkeiten  $v$  als Funktion der Abflußmenge für verschiedene Pegelmeßstellen angegeben. Sie wurden von den zuständigen Wasser- und Schifffahrtsämtern telefonisch mitgeteilt und stellen i.w. Quotienten aus Abfluß und Querschnittsfläche dar. Anhand dieser Funktionen wurden für die 12 Abschnitte die Fließgeschwindigkeiten geschätzt; sie sind für den Fall, der in Abb. 4.10 dargestellt ist ( $Q = 1.25 \cdot MQ$ ), in Anhang C gegeben. Die mittlere Wasserführung  $MQ$  wurde durch die stark ausgezogene Treppenfunktion in Abb. 4.11 b angenähert /17/; Änderungen der Wasserführung gegenüber  $MQ$  wurden im Modell so vorgenommen, daß das Verhältnis  $Q/MQ$  ortsunabhängig blieb.



a



b

Abb. 4.11 Voraussetzungen des Selbstreinigungsmodells des Rheins

- a Annahmen über die pro Flußkilometer und Stunde eingeleitete Schmutzmenge, ausgedrückt in COD-Tonnen
- b Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Abflußmenge an verschiedenen Pegelmeßstellen sowie Näherung für die mittlere Abflußmenge MQ

Der Parameter  $a_{12}$ , der das Verhältnis zwischen leicht und schwer abbaubaren eingeleiteten Schmutzstoffen bestimmt, wurde für die ganze Fließstrecke gleich 0.5 (d.h. 1:1) gesetzt, mit Ausnahme der Strecken zwischen km 420 und 435 sowie zwischen km 500 und 506. Für die letztgenannten Strecken wurde  $a_{12} = 0.4$  gesetzt, womit berücksichtigt werden sollte, daß sich in Neckar und Main, die auf diesen Abschnitten einmünden, das Verhältnis zwischen  $N_1$  und  $N_2$  durch den Abbau zugunsten von  $N_2$  verschoben hat.

Die Werte für den Parameter  $a_{61}$  finden sich ebenfalls in Anhang C; sie liegen alle in der Nähe von 0.25, mit Abweichungen nach unten im Raum Mainz-Bingen und nach oben im Raum Bingen-Koblenz. Die Werte erscheinen etwas hoch, liegen aber innerhalb des Bereichs, der sich aus den verschiedenen Literaturwerten /71/, ergibt. Für den Parameter  $a_{61}$  wurde angenommen, daß er von der Abflußmenge unabhängig ist; denn bei deren Änderung treten zwei Effekte bzgl.  $a_{61}$  auf, die entgegengesetzt wirken: Eine Zunahme von  $Q$  bewirkt eine Erhöhung der Wassertiefe, was ein kleineres  $a_{61}$  zur Folge hätte, andererseits nimmt die Turbulenz zu, was eine Erhöhung von  $a_{61}$  bedeutet. (Die in /48/ angegebene empirische Formel für  $a_{61}$

$$(4.29) \quad a_{61} = c \cdot \frac{v}{h^{3/2}} (1.0241)^{T-20},$$

wobei  $h$  die Wassertiefe,  $T$  die Temperatur (in  $^{\circ}\text{C}$ ) und  $c$  eine Konstante bedeutet, liefert beispielsweise ein von  $Q$  unabhängiges Ergebnis, wenn man ein symmetrisches Dreiecksprofil mit dem Öffnungswinkel  $90^{\circ}$  voraussetzt und  $v(Q) = Q^{3/7}$  (s. Abb. 4.11 b) annimmt.)

Die in Abb. 4.10 gegebenen numerierten Meßpunkte, die verschiedenen Quellen entstammen, sollen nun genauer erläutert werden:

#### COD-Werte:

Es lagen - mit einer Ausnahme - nur COD-Werte für die gelöste Substanz vor. Sie alle wurden mit dem Faktor 2 multipliziert, um ein Maß für den COD der Gesamtverschmutzung zu erhalten. Anhaltspunkte für die Menge von ungelösten organischen Schmutzstoffen geben die von der Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke durchgeführten Messungen des Glühverlusts der Schwebstoffe /5, 4, 6, 7/. Mit ihnen werden sowohl die aktive Biomasse als auch die ungelösten Schmutzstoffe erfaßt, die letzteren sind dabei teilweise erst aus gelösten Stoffen durch Ad-

sorptions-, Flockungs- und Fällungsvorgänge entstanden. Wenn man für den COD der suspendierten Substanzen das 1.5- bis 2-fache ihres Gewichts annimmt (das Verhältnis COD/TOC betrug 1969 für die gelöste Substanz  $\approx 2.5$  /5/), so ergeben sich für den COD des Glühverlustes der Schwebstoffe ähnliche Werte, wie sie für den COD der gelösten Substanzen gemessen wurden /5/. Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich, wenn man die ARW-Meßwerte für den COD bei Koblenz /6/ mit den COD-Meßwerten für Braubach in /78/, die an der unfiltrierten Probe gewonnen wurden, vergleicht. (Dabei muß man vergleichbare Temperaturen und Wasserführungen auswählen.) In allen Fällen, ausgenommen die Probenahmestelle Wiesbaden, werden jedoch die Proben nahe der Wasseroberfläche entnommen. Da sich die suspendierten Stoffe trotz der relativ starken Turbulenz bis zu einem gewissen Grad absetzen, sind die über den Querschnitt ermittelten Konzentrationen der suspendierten organischen Substanz also in Wirklichkeit wesentlich größer. Ein Vergleich der Meßwerte von Mainz und Wiesbaden bestätigt dies: In Wiesbaden, wo nahe der Flußsohle gemessen wird, ist die Konzentration an suspendierter organischer Substanz etwa 2-3 mal so groß wie in Mainz /5/. (Das Verhältnis zwischen beiden Werten hängt natürlich von der Abflußmenge ab; Es wird mit abnehmender Wasserführung, d.h. abnehmender Turbulenz, größer. So kommt es, daß der Jahresmittelwert 1971 für Mainz kleiner ist als der Wert von 1970 (als die Wasserführung wesentlich größer war), während es in Wiesbaden umgekehrt ist /7/). Das bedeutet, daß der COD der gesamten ungelösten Substanz wesentlich größer sein dürfte als der der gelösten /5/. Es ist also eine realistische Annahme, wenn der COD der Gesamtschmutzmenge doppelt so hoch angesetzt wird, wie der COD der gelösten Substanzen, und der dann noch unberücksichtigte Teil der ungelösten Substanz als aktive Biomasse angesehen wird. Den Werten 1 bis 7 liegen die Meßergebnisse zweier Rheinbefahrungen am 26.8. und 9.9.1969 zugrunde /57/. Wasserführung und Temperatur waren an diesen beiden Tagen etwa so groß wie in dem Modell angenommen (s.o.). Die Proben wurden ungefähr in der fließenden Welle entnommen. Der Wert 8 wurde anhand der Meßwerte in der Mainmündung, die bei denselben Befahrungen erhoben wurden, und anhand des Mischungsverhältnisses an diesen beiden Tagen geschätzt. Die Punkte 9 - 18 basieren auf den ARW-Messungen für den COD der gelösten Substanzen im August 1970 /6/. Wasserführung und Temperatur in dieser Zeit sind ungefähr dieselben wie bei den o.g. Rheinbefahrungen. (Für 1969 liegen COD-Messungen der ARW nur für einige Punkte vor /5/. Sie liegen für August ähnlich wie die Punkte 9 - 18.) Der Punkt 19 ist ein von der Internationalen Rheinschmutzkommission am 10.7.1969

(vergleichbare Wasserführung und Temperatur!) gemessener COD-Wert für die unfiltrierte Probe. Obwohl diese Probe nahe der Oberfläche genommen wurde, wurde der Wert nicht erhöht (s.o.), denn einmal dürfen an dieser Stelle wegen der großen Turbulenz die Unterschiede in der Konzentration der suspendierten Substanz nicht so groß sein wie z.B. bei Mainz, außerdem soll dieser Wert die aktive Biomasse nicht mit umfassen, weswegen eine Korrektur nach unten nötig wäre.

#### Bakterienmeßwerte:

Die Meßpunkte stellen bis auf einen gemeinsamen Faktor die geometrischen Mittel der Keimzahlen dar, die im Sommerhalbjahr 1967 von der ARW gemessen wurden /3/. (Für die folgenden Jahre standen derartige Meßwerte nicht vollständig zur Verfügung.) Sie wurden in Abb. 2.2 a zum Teil schon gezeigt. Wegen der Unvollkommenheiten der Meßmethode läßt sich aus den gemessenen Keimzahlen nicht auf die absolute Größe der Biomasse schließen, deshalb wurde der gemeinsame Faktor willkürlich so gewählt, daß die Werte der theoretischen Kurve folgen. Nimmt man als mittlere Bakteriengröße das Volumen eines Zylinders vom Radius  $0.5\mu$  und der Höhe  $4\mu$  und setzt das Trockengewicht in g mit einem Fünftel dieses Volumens in ml an /10/, so ergibt sich, daß mit den Keimzahlwerten aus /3/ nur ca. 1/150 der Gesamtbakterienmasse erfaßt wurde. Dieser geringe Prozentsatz rührt einmal von den Mängeln der Plattenmethode her: Im Nährmedium gedeiht immer nur ein Teil der ausgesäten Bakterien, und die in Flüssen häufig vorkommenden Zusammenballungen von Bakterien werden bei der Versuchsprozedur meist nicht aufgelöst, so daß viele Kolonien von mehr als einer Zelle herrühren. Außerdem ist auch hier zu berücksichtigen, daß die Proben nahe der Oberfläche entnommen wurden; die Unterschiede in den Keimzahlwerten für Mainz und Wiesbaden (s.o.) sind beträchtlich /5/.

#### Protozoen-Werte:

Als einziger Anhaltspunkt für die tatsächliche Protozoendichte im Rhein dienen einige Messungen des Ziliaten-Anteils an den Sink- und Schwebstoffen bei Koblenz aus dem Jahre 1968 /42/. Es ergaben sich im Sommer  $10^5$  -  $10^6$  Organismen/ml Sink- und Schwebstoffen. Gemäß den ARW-Berichten /6/ ist die Schwebstofftrockensubstanz bei Köln ungefähr 30 mg/l. Wenn man die nicht unrealistische Annahme macht, daß dies im ungetrockneten Zustand 0.30 ml/l sind /45/, so erhält man für das Rheinwasser bei Koblenz eine Ziliatendichte von  $3 \cdot 10^4$  -  $3 \cdot 10^5$ /l. Nimmt man auch für die Ziliaten ein Verhältnis von 1:5 zwischen Trocken- und Feuchtmasse an, so ergibt sich der Wert von 0.5 mg/l

in Abb. 4.10, wenn man unterstellt, die Ziliaten seien Kugeln mit Radien zwischen 0.013 und 0.027 mm. Diese Abmessungen entsprechen den Beobachtungen /65/, so daß man sagen kann, die Kurve in Abb. 4.10 ist sicher nicht um Größenordnungen falsch.

Sauerstoff-Werte:

Die  $O_2$ -Konzentrationen 1-7 wurden bei den o.a. Rheinbefahrungen am 26.8. und 9.9.1969 gemessen /69/. Die Werte 8-16 sind Mittelwerte der ARW-Messungen im August und September 1970 /6/. (Es wurden nur 2 Messungen pro Monat gemacht, deshalb wurden auch die Werte vom September mit verwendet, obwohl da Wasserführung und Temperatur nicht so gut den Voraussetzungen des Modells entsprachen.) Der Wert 17 wurde unter denselben Umständen gemessen wie der COD-Wert 19 (s.o.).

Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Kurven befriedigend. Dies gilt besonders bei den Werten, die während der Rheinbefahrungen mit der fließenden Welle gewonnen wurden. Die starken Schwankungen am Niederrhein rühren wahrscheinlich von lokalen Abwassereinflüssen her; sie würden bei echter Mittelung über den Flußquerschnitt wohl verschwinden. Trotz der relativ guten Übereinstimmung soll hier noch einmal betont werden, daß das beschriebene Modell zu unsicher ist, um daraus quantitative Aussagen zu gewinnen.

Um zu testen, ob das Modell auf Änderungen der Randbedingungen wenigstens der Tendenz nach richtig reagiert, wurden die beiden für das Selbstreinigungsverhalten entscheidenden Größen, Temperatur und Wasserführung, geändert.

Bei Änderung der Temperatur ändern sich die biochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, so weit sie im Modell (4.23) - (4.28) auftreten, entsprechend dem Arrhenius-Gesetz

$$v(T) = c_1 \cdot e^{-c_2/T},$$

solange die Temperatur nicht so hoch ist, daß Proteine denaturieren /47/. Abb. 4.12 zeigt, inwieweit dieses Gesetz bei Bakterien befolgt wird /46/. (S.a. /47/.) Der Knick in der Kurve für die Mischpopulation (Belebtschlamm) rührt wohl daher, daß bei niedrigen Temperaturen Organismen die Oberhand gewinnen, die diesen Temperaturen besser angepaßt sind (psychrophile Bakterien). Ähnliche T-Abhängigkeiten sind für die endogene Atmung /11/ und

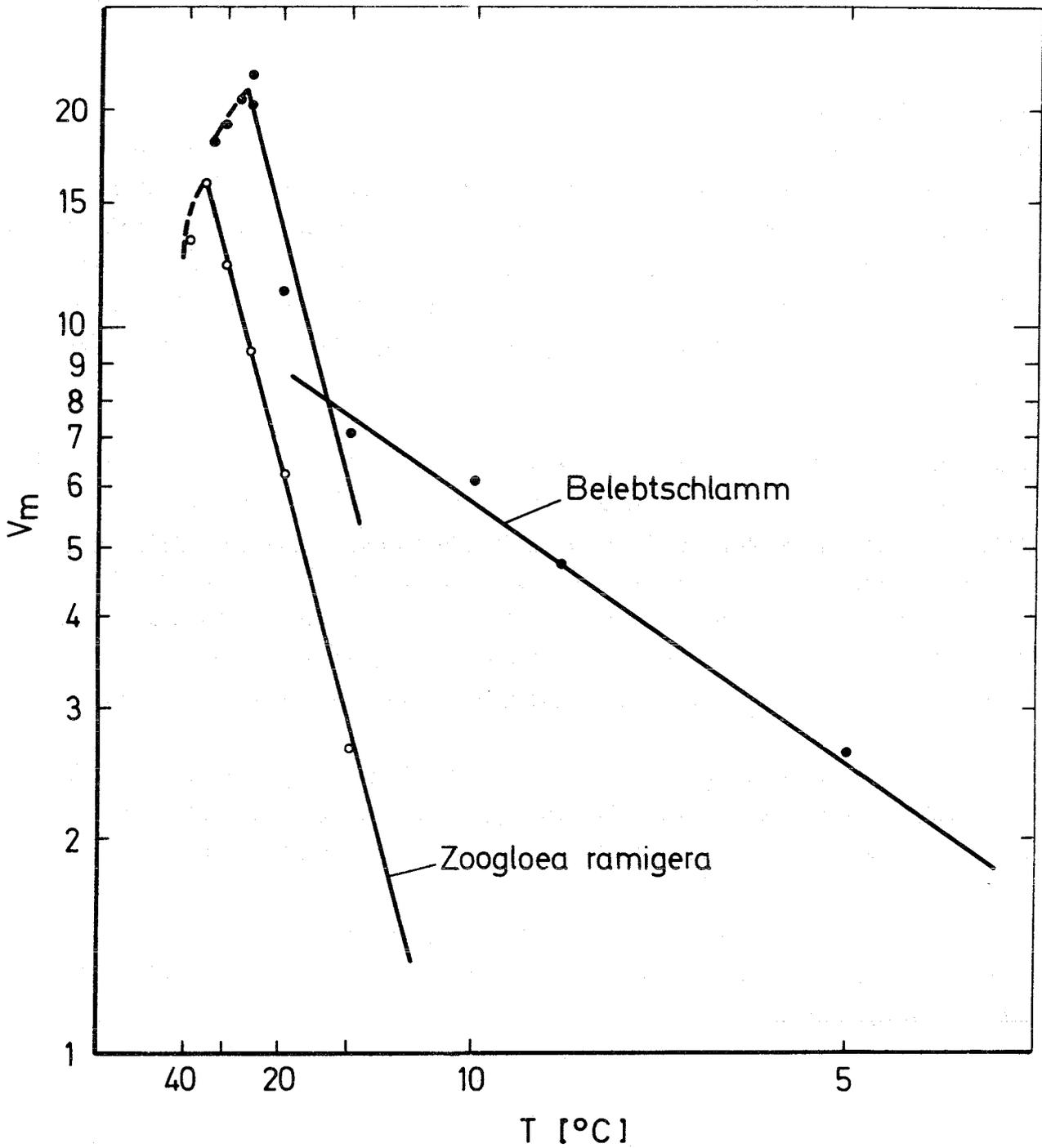


Abb. 4.12 Abhängigkeit der maximalen Abbaurates von der Temperatur für eine homogene und eine heterogene Bakterienpopulation /46/

für die Wachstumsraten von Protozoen /87/ gemessen worden. Entsprechend diesen Messungen wurden beim Übergang von  $T=20^{\circ}\text{C}$  auf  $T=10^{\circ}\text{C}$  die maximalen Wachstumsraten und die Parameter  $a_{47}$  und  $a_{53}$  halbiert, beim Übergang auf  $T=25^{\circ}\text{C}$  wurden sie mit dem Faktor 1.6 multipliziert. Die Änderungen von  $a_{61}$  für einen speziellen Fluß /62/ sowie von  $O_s$  mit der Temperatur zeigt Abb. 4.13. Für die T-Abhängigkeit von  $a_{61}$  wurde im Modell (4.23) - (4.28) jedoch der Zusammenhang (4.29) benutzt. Alle übrigen Parameter wurden als temperaturunabhängig angesehen. Für  $T=10^{\circ}\text{C}$  und unveränderten Abfluß ergaben sich so die ausgezogenen Kurven in Abb. 4.14. Der COD-Gehalt ist jetzt in Köln deutlich kleiner als in Mainz, bei  $T=20^{\circ}\text{C}$  waren die Werte praktisch gleich. Ein ähnliches Verhalten zeigen die COD-Werte, die einerseits im Januar und Dezember andererseits im September 1970 gemessen wurden /6/. Die Bakterienmassendichte in Köln ist bei der niedrigen Temperatur deutlich höher als in Mainz, bei  $T=20^{\circ}\text{C}$  war es umgekehrt. Auch dieses Verhalten wird durch die Messungen bestätigt (s. Abb. 2.2 und /2/). Die Sauerstoffwerte sind in Köln jetzt etwas kleiner als in Mainz, während es vorher umgekehrt war. Aus den entsprechenden Meßwerten in /6/ läßt sich aber wegen der geringen Zahl der Messungen diese Tendenz nicht herauslesen.

Abb. 4.15 zeigt die Modellösungen für die Temperatur  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Die Selbstreinigungslleistung ist, besonders kurz vor der holländischen Grenze, stark gestiegen, der Sauerstoffgehalt ist nahe Mainz und am Niederrhein erheblich schlechter geworden. Die  $O_2$ -Minima haben sich flußaufwärts verschoben. Eine Erhöhung der Rheinwassertemperatur um  $5^{\circ}\text{C}$  steht ja im Zusammenhang mit der Frischwasserkühlung für Kraftwerke zur Diskussion /50/; die Abb. 4.15 läßt trotz der Unsicherheiten des Modells erkennen, daß die Auswirkungen einer solchen relativ geringen künstlichen Erwärmung auf den Sauerstoffgehalt sehr ernst sein können. Bei geringerem Abfluß dürfte sie besonders bei Mainz (s.u.) zu anaeroben Verhältnissen führen.

Die Veränderungen im Selbstreinigungsgeschehen bei Verringerung der Abflußmenge auf 0.77 MQ zeigt Abb. 4.16. Die Wirkung dieser Änderung beruht auf zwei Effekten: Einmal wird das Verdünnungsverhältnis für die eingeleiteten Schmutzstoffe geändert, zum anderen ändern sich die Fließzeiten zwischen den Einleitungsstellen. Beide Effekte führen bei Erniedrigung der Abflußmenge zu einer Steigerung der relativen Abbauleistung über eine bestimmte Fließstrecke. Dies zeigt in Abb. 4.16 deutlich der Kurvenverlauf zwischen Mannheim und Mainz. Am Niederrhein ist dieser Effekt wegen der starken Freß-

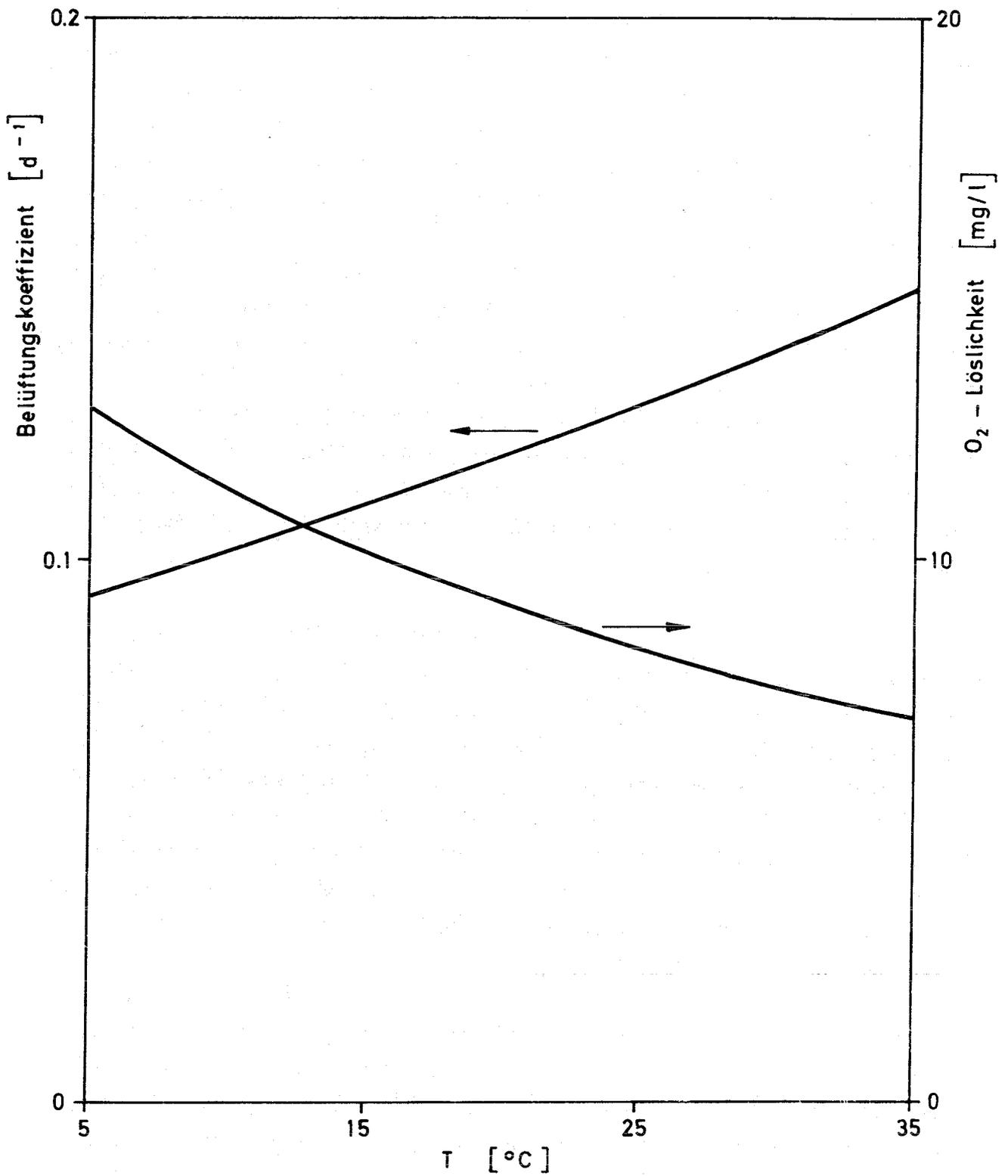


Abb. 4.13 Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffsättigungskonzentration und des Belüftungskoeffizienten in einem speziellen Fall /62/

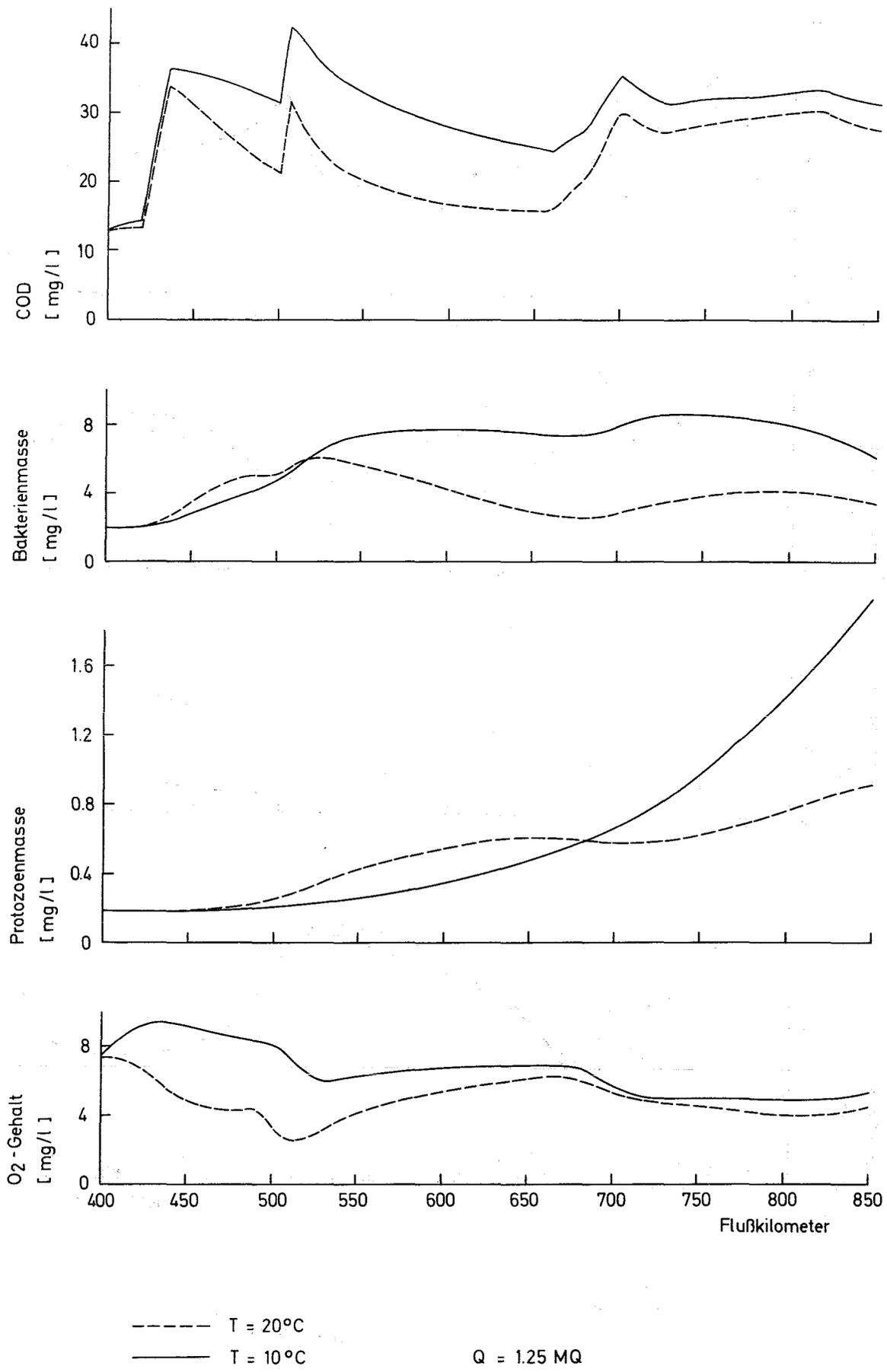


Abb. 4.14 Veränderungen im Selbstreinigungsverhalten des Rheins bei Temperaturerniedrigung

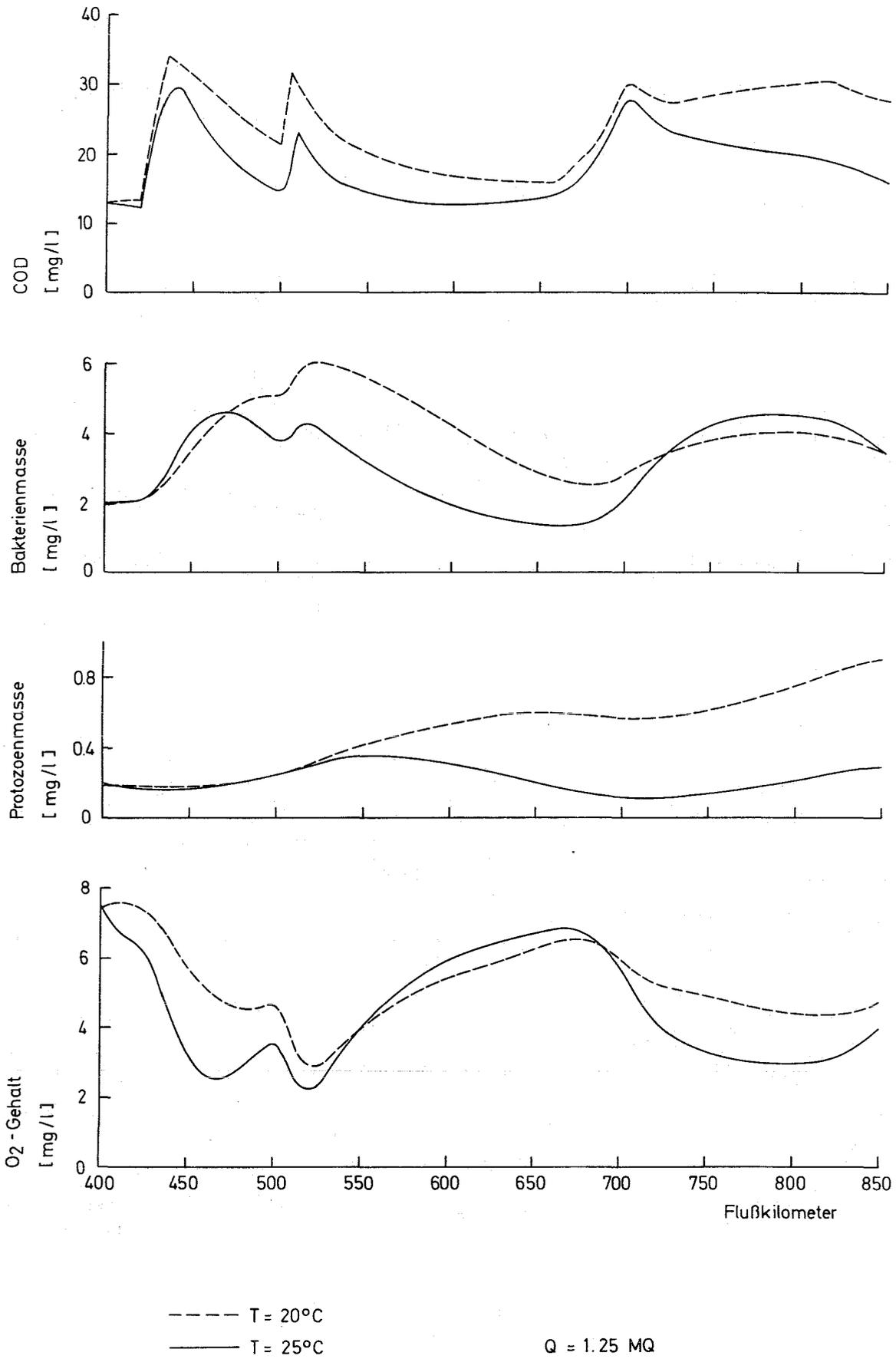
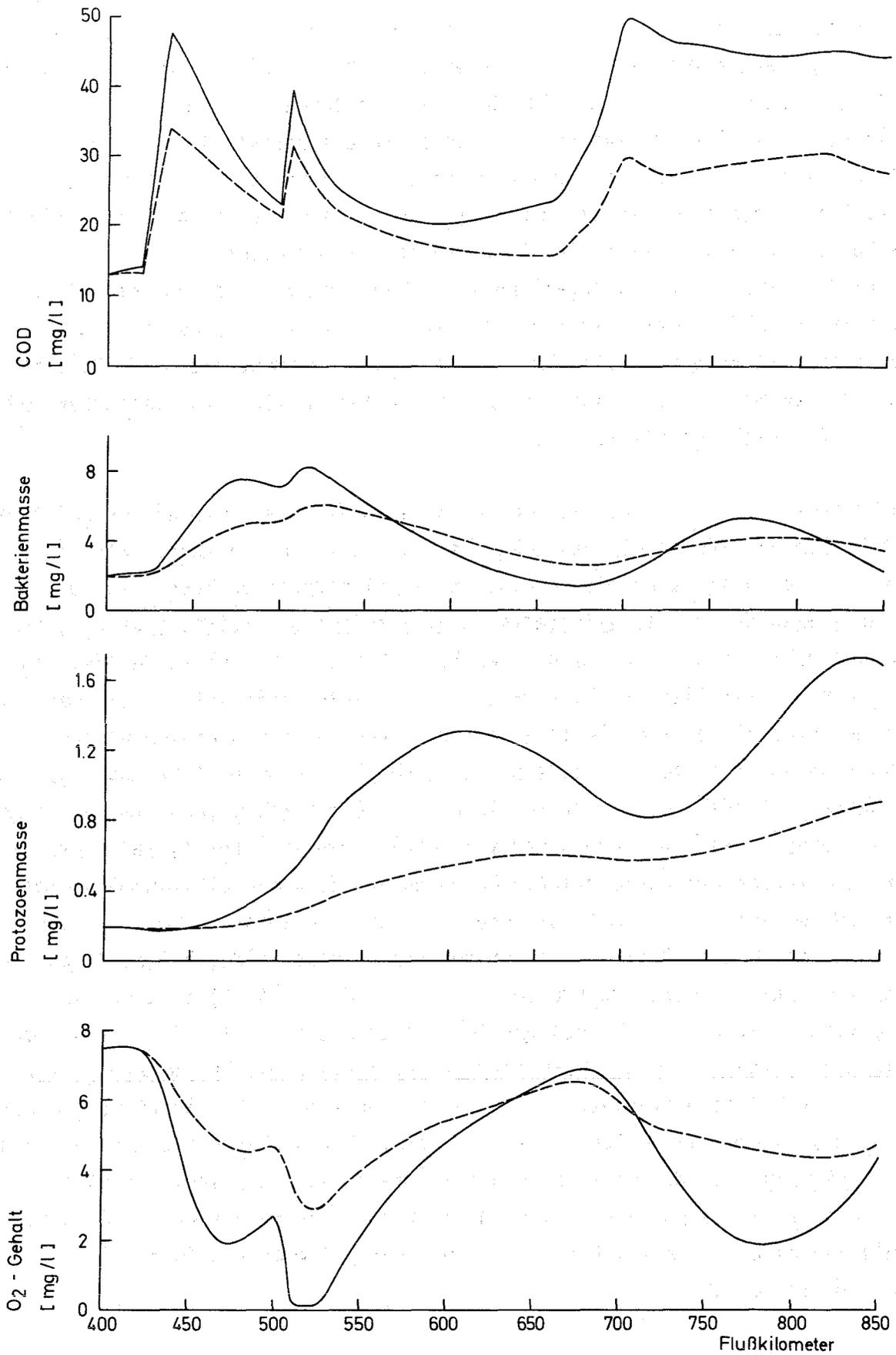


Abb. 4.15 Veränderungen im Selbstreinigungsverhalten des Rheins bei Temperaturerhöhung



----- Q = 1.25 MQ

————— Q = 0.77 MQ

T = 20°C

Abb. 4.16 Veränderungen im Selbstreinigungsverhalten des Rheins bei Verringerung der Abflußmenge

tätigkeit der Protozoen nicht so ausgeprägt, so daß die COD-Konzentrationszunahme am Niederrhein größer ist als etwa bei Mainz. Diese Tendenz zeigt sich z.B. auch beim Vergleich der ARW-Werte für September 1970 bzw. 1971 /6, 7/, allerdings ist sie bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Dies ist vielleicht ein Hinweis darauf, daß man das nächsthöhere Freßkettenglied doch noch mit berücksichtigen muß. Als Ursache kommt aber auch die etwas höhere Temperatur im September 1971 infrage. Der Sauerstoffgehalt erreicht für  $Q=0.77$  MQ bei Mainz den Wert 0 (was im Modell bewirkt, daß nur noch die endogene Atmung aber keine Freßtätigkeit mehr aufrechterhalten wird). Insgesamt sind die  $O_2$ -Werte am Niederrhein jetzt höher als bei Mainz, während sie bei  $Q=1.25$  MQ etwa gleich waren. Auch dies wird durch die ARW-Meßwerte für September 1970 bzw. 1971 bestätigt (s. /7/, p. 30).

Abschließend soll nun noch an zwei Beispielen erläutert werden, welche Möglichkeiten ein Modell wie das eben diskutierte in der Wassergütwirtschaft bietet. Abb. 4.17 zeigt die Änderungen im Selbstreinigungsverhalten des Rheins, wenn bei den eingeleiteten Schmutzstoffen die leicht abbaubare Komponente halbiert wird. Ein ähnlicher Fall könnte Wirklichkeit werden, wenn in Zukunft ausschließlich biologische Kläranlagen errichtet werden. Denn die aus den Kläranlagen eingeleitete Restbelastung besteht überwiegend aus schwer abbaubaren Stoffen, außerdem wird man biologische Kläranlagen vorzugsweise da errichten, wo ein großer Anteil an leicht abbaubaren Stoffen im Abwasser einen hohen Reinigungsgrad verspricht. Die Abb. zeigt, daß trotz der Reduzierung der COD-Einleitungen um nahezu 25 % die COD-Konzentration nirgends wesentlich abnimmt, daß sie streckenweise sogar merklich zunimmt. Dabei zeigt Abb. 4.17 diesen Effekt vergleichsweise milde. Bei etwas anderen, ebenfalls realistischen Parameterwerten in (4.23) - (4.28) ergaben sich wesentlich stärkere Erhöhungen der COD-Konzentration /83/. Die Ursache der Erhöhung ist natürlich die Verringerung der Bakterienwachstumsrate im Vergleich zur Protozoenfreßrate und zur endogenen Atmung. Die praktische Konsequenz dieses Modellverhaltens (das mit ziemlicher Sicherheit unabhängig von den Unsicherheiten des Modells ist) müßte sein, auch die schwer abbaubaren Stoffe zu eliminieren. Sonst könnten trotz einer Verringerung der Abwasser-einleitungen die Schwierigkeiten z.B. bei der Trinkwasseraufbereitung am Niederrhein zunehmen.

Abb. 4.18 zeigt die Selbstreinigungsvorgänge für den Fall, daß die Belastung durch den Main auf 50 % reduziert wird. Entsprechend der Diskussion zu Abb.

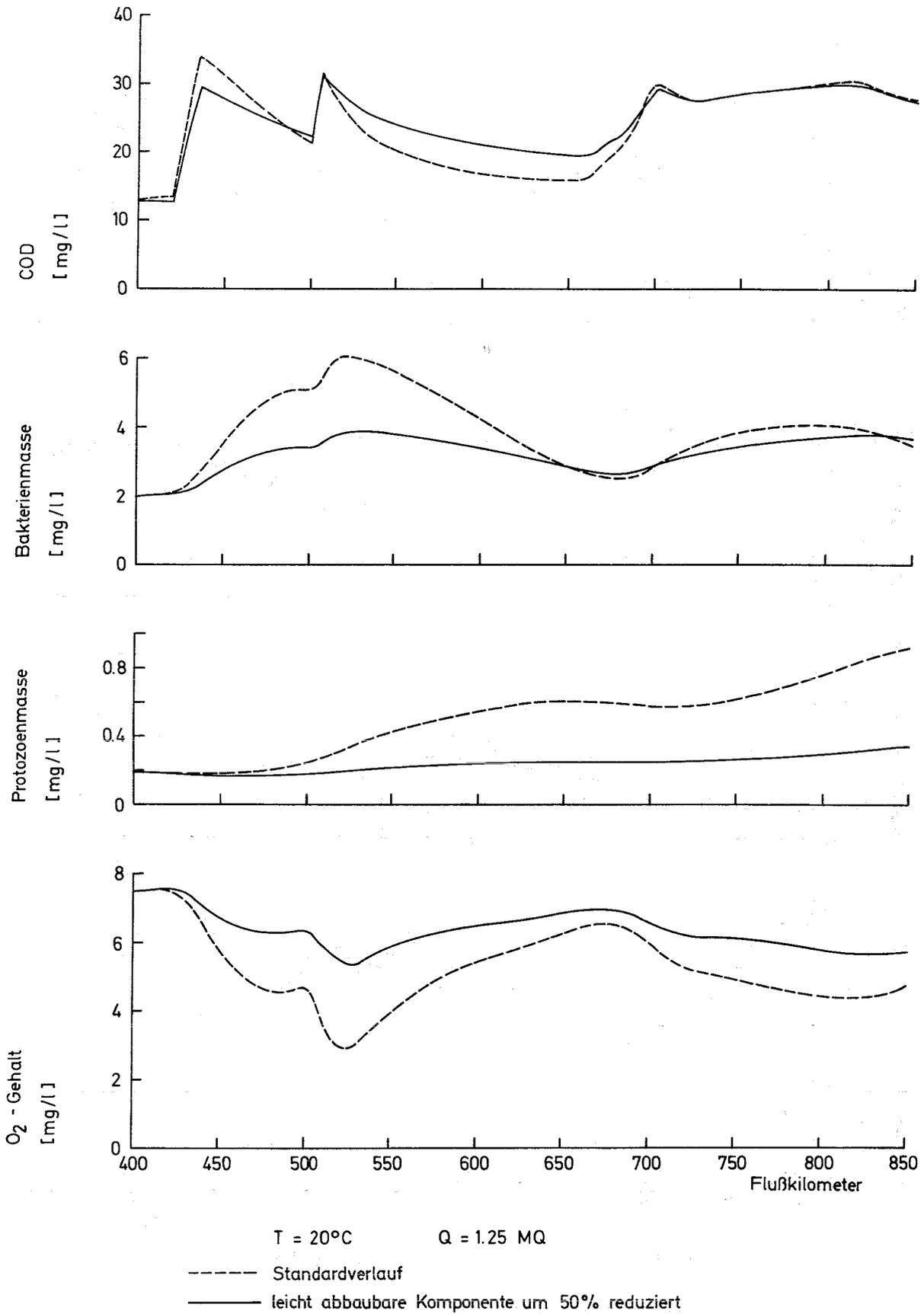


Abb. 4.17 Veränderungen im Selbstreinigungsverhalten des Rheins bei Entfernung eines Teils der leicht abbaubaren Komponente aus dem Abwasser

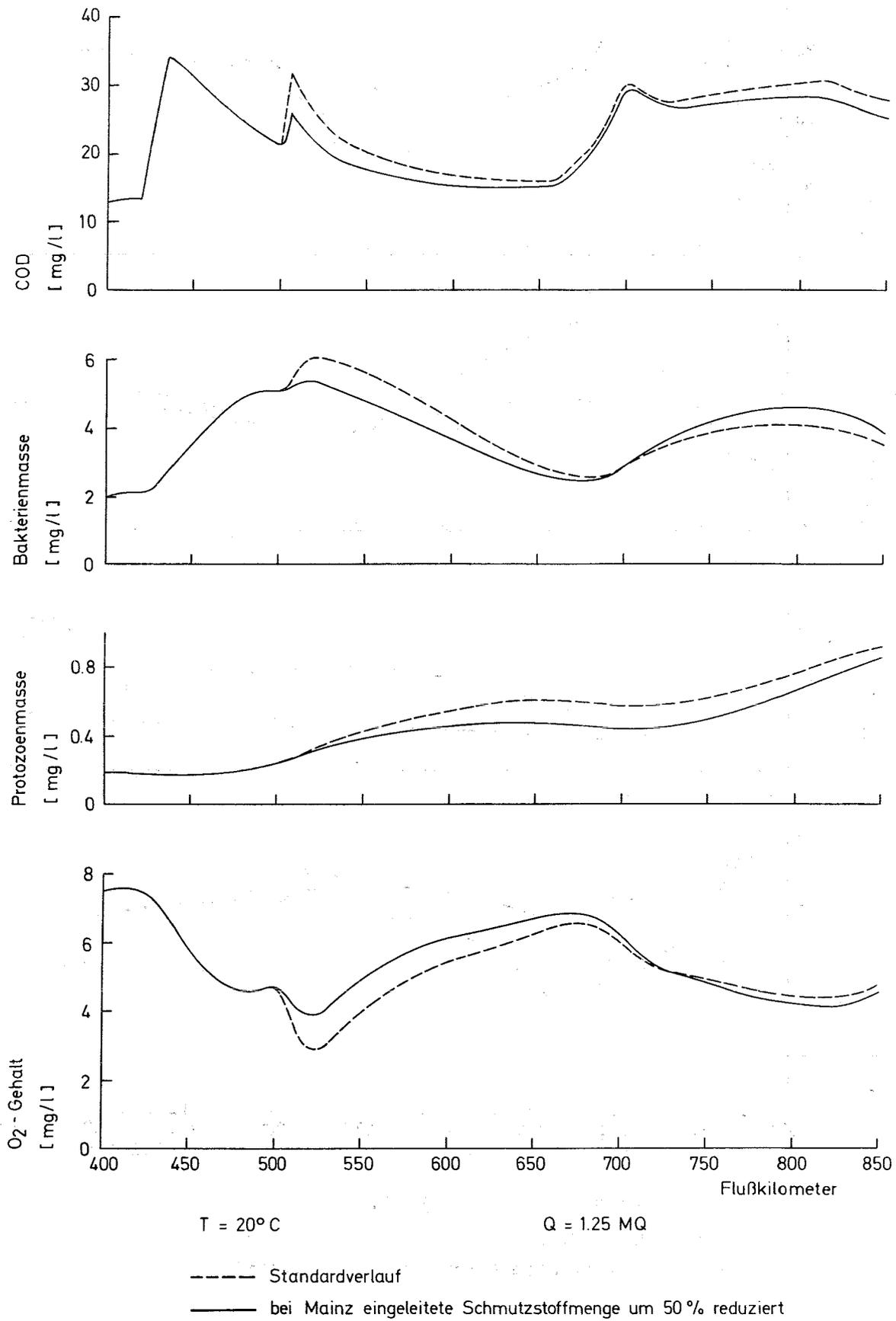


Abb. 4.18 Veränderungen im Selbstreinigungsverhalten des Rheins bei Reduktion der durch den Main eingebrachten Schmutzstoffmenge

4.17 und der in der Literatur geäußerten Ansicht, eine mäßige Vorbelastung steigere die Selbstreinigungsleistung /56/, könnte man befürchten, daß dies am Niederrhein zu einer Zunahme der Verschmutzung führt. Abb. 4.18 zeigt, daß dies nicht unbedingt sein muß. Aufgrund der geringeren Bakteriendichte hinter Mainz erreicht die Protozoendichte am Niederrhein nicht mehr dieselbe Größe wie in Abb. 4.10, so daß die Abbauleistung am Niederrhein deutlich gesteigert wird.

## 5. Kurzgefaßte Schlußfolgerungen

Die Diskussionsergebnisse der Abschnitte 2., 3. und 4. lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Beschreibung der Selbstreinigungsvorgänge in Flüssen durch Systeme von gekoppelten Differentialgleichungen erscheint möglich und sinnvoll. Für die Bestimmung der Modellparameter aus in-situ-Meßwerten (Modellidentifizierung) hat sich das Verfahren der Quasilinearisierung von Bellmann /8/ als brauchbar erwiesen. Es wurde allerdings nur auf Modelle für solche Flüsse angewandt, in denen das Benthos vernachlässigbar und Homogenität der Abbautätigkeit quer zur Fließrichtung gewährleistet ist; in diesen Fällen sind die Modellgleichungen gewöhnliche Differentialgleichungen.
2. Für benthosfreie, homogene Flüsse wird ein Modell vorgeschlagen, das folgende abhängige Variable enthält (Abschn. 4.2): Chemischer Sauerstoffbedarf (COD) der leicht abbaubaren Substanzen, COD der schwer abbaubaren Substanzen, Bakterienmassendichte, Protozoenmassendichte, Sauerstoffkonzentration. Für die Bestimmung der Parameter in diesem Modell ist es ausreichend, wenn man neben Bakterien-, Protozoen- und Sauerstoffmeßwerten nur Meßwerte für den Gesamt-COD zur Verfügung hat. Es müssen aber dann für einige Parameter Schätzwerte vorgegeben werden, die im Rahmen der Modellidentifizierung genauso wie die Meßwerte für die abhängigen Variablen behandelt werden.
3. Trotz streckenweise recht langsamer Quervermischung erscheint die Anwendung dieses Modells auf den Rhein sinnvoll; denn die Unterschiede in der Abbautätigkeit quer zur Fließrichtung sind kleiner als die Unterschiede

in der Schmutzstoffkonzentration. Nach einer ersten Parameterschätzung aufgrund sehr lückenhafter Meßwerte beschrieb es die wesentlichen Züge des Selbstreinigungsverhaltens des Rheins zwischen Mannheim und der holländischen Grenze richtig. Bei Extrapolation auf andere als die heutigen Verhältnisse ergaben sich folgende bemerkenswerten Veränderungen der Rheinwasserqualität:

- a) Eine Erhöhung der Wassertemperatur von 20 auf 25<sup>0</sup>C (die in Zukunft durch die Einleitung von Kraftwerkskühlwasser auftreten könnte) bewirkt im Modell eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration bei Mainz und am Niederrhein von ca. 4mg/l auf ca. 2.5m/l. Dabei wird eine Abflußmenge vom 1.25-fachen des mittleren Abflusses angenommen. (Beim 0.77-fachen des mittleren Abflusses sinkt der Sauerstoffgehalt kurz hinter Mainz bereits bei 20<sup>0</sup>C auf Null.)
- b) Eine Verringerung der leicht abbaubaren Komponente in den eingeleiteten Abwässern um 50 % (bei unveränderter schwer abbaubarer Komponente) ergab eine Erhöhung der Schmutzkonzentration im Rhein. Dieser Fall könnte eintreten, wenn in Zukunft ausschließlich biologische Kläranlagen errichtet werden.
- c) Eine gleichmäßige Verringerung der Schmutzstofffracht des Mains um 50 % ergab eine Erhöhung der Selbstreinigungsleistung am Niederrhein.

Diese Feststellungen bezeichnen angesichts der lückenhaften Datenbasis lediglich Möglichkeiten für zukünftige Entwicklungen, die man allerdings bei der Planung von Umweltschutzmaßnahmen im Auge behalten sollte. Um detailliertere und verbindlichere Aussagen machen zu können, sind noch weitere Messungen am Rhein erforderlich. Vorschläge dafür finden sich in den Abschnitten 4.2 und 4.3. Bei ihrer Planung und Durchführung ist das entwickelte Modell ein wichtiges Hilfsmittel. Die weiteren Messungen müssen insbesondere klären, inwieweit toxische Stoffe, die die Selbstreinigung hemmen, explizit in das Modell aufgenommen werden müssen.

Referenzen:

- /1/ Ames, W.F.  
Numerical Methods for Partial Differential Equations  
Thomas Nelson and Sons, London, 1969.
- /2/ 3. Arbeits- und Erfahrungsbericht der Arbeitsgemeinschaft  
Rheinwasserwerke e.V. (1953-) 1962 - 1964  
Düsseldorf, 1965.
- /3/ 24. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke e.V., 1967  
Karlsruhe, 1969.
- /4/ 25. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke e.V., 1968.  
Karlsruhe, 1969.
- /5/ 26. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke e.V., 1969.  
Karlsruhe, 1970.
- /6/ 27. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke, e.V., 1970.  
Karlsruhe, 1971.
- /7/ 28. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke e.V., 1971  
ARW, Düsseldorf, 1972.
- /8/ Bellman, R.E., Kalaba, R.E.  
Quasilinearization and Nonlinear Boundary-Value Problems  
American Elsevier Publishing Company, New York, 1965.
- /9/ Bellman, R.E., Kagiwada, H., Kalaba, R.E.  
Inverse Problems in Ecology  
J. Theoret. Biol. 11 (1966), 164-167.
- /10/ Bender, H.  
Biologie und Biochemie der Mikroorganismen  
Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- /11/ Benedek, P., Farkas, P., Litheráty, P.  
Kinetics of Aerobic Sludge Stabilization  
Water Research 6 (1972), 91-97.
- /12/ Bhatla, M.N., Gaudy, A.F.  
Role of Protozoa in the Diphasic Exertion of BOD  
J. San. Engng. Div., Proc. ASCE, 91, (1965), 63-87.
- /13/ Bick, H.  
Die Sukzession der Organismen bei der Selbstreinigung von  
organisch verunreinigtem Wasser unter verschiedenen Milieu-  
bedingungen  
Düsseldorf, 1964.
- /14/ Boes, M.  
Mathematische Analyse der Kinetik des biochemischen Sauer-  
stoffbedarfs (Dissertation)  
Karlsruhe, 1970.

- /15/ Bringmann, G.  
Mikrobiologie des Wassers in:  
Souci, S.W., Quentin, K.-E. (Hrsg.)  
Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII: Wasser und Luft, Teil 1  
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
- /16/ Bringmann, G.  
Physiologische Verfahren der biologischen Wasseranalyse in:  
Souci, S.W., Quentin, K.-E. (Hrsg.)  
Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII: Wasser und Luft, Teil 2  
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
- /17/ Bundesanstalt für Gewässerkunde  
Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch: Abflußgebiet Rhein,  
Abflußjahr 1968  
Koblenz, 1970.
- /18/ Bundesministerium des Innern  
Materialien zum Umweltprogramm der Bundesregierung,  
V Bericht der Projektgruppe Wasserwirtschaft  
Anlage zur Drucksache VI/2710 des Deutschen Bundestags (1971).
- /19/ Burkhead, C.E., McKinney, R.E.  
Energy Concepts of Aerobic Microbial Metabolism  
J. Sanit. Engrg. Div., Proc. ASCE, 96 (1969), 253-268.
- /20/ Courant, R., Hilbert, D.  
Methods of Mathematical Physics, Bd. II  
John Wiley & Sons, New York und London, 1962.
- /21/ Curds, C.R., Cockburn, A.  
Continuous Monoxenic Culture of Tetrahymena pyriformis  
J. Gen. Microbiol. 66 (1971), 95-108.
- /22/ Curds, C.R.  
A Computer-Simulation Study of Predator-Prey Relationships  
in a Single-Stage Continuous-Culture System  
Water Research 5 (1971), 793-812.
- /23/ Curds, C.R.  
Computer Simulations of Microbial Population Dynamics  
in the Activated-Sludge Process  
Water Research 5 (1971), 1049-1066.
- /24/ Dawes, E.A., Ribbons, D.W.  
Some Aspects of the Endogenous Metabolism of Bacteria  
Bact. Rev. 28, 2 (1964), 126-149.
- /25/ Dawson, R.N., Murphy, K.L.  
The Temperature Dependency of Biological Dentrification  
Water Research 6 (1972), 71-83.
- /26/ Demmerle, S.D.  
Über die Verschmutzung des Rheins von Schaffhausen bis  
Kaiserstuhl.  
Vierteljahresschrift der Naturforschenden Gesellschaft  
Zürich 111, 2 (1966), 155-224.

- /27/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung  
Verlag Chemie, Weinheim 1960.
- /28/ Eichelberger, J.W., Lichtenberg, J.J.  
Persistence of Pesticides in River Water  
Environmental Science and Technology 5, 6 (1971), 541-544.
- /29/ Fleagle, R.G., Businger, J.A.  
Atmospheric Physics  
Academic Press, New York, 1963.
- /30/ Fraenkel, D.G.  
The Accumulation of Glukose-6-Phosphate from Glukose and Its Effect in an E. coli Mutant Lacking Phosphoglucose Isomerase and Glukose-6-Phosphate Dehydrogenase  
J. Biol. Chem. 243, 24 (1968), 6451-6457.
- /31/ Frobisher, M.  
Microbiology  
W.B. Saunders, Philadelphia and London, 1957.
- /32/ Gates, W.E., Pohland, F.G., Mancy, K.G., Schafie, F.R.  
A Simplified Physical Model for Studying Assimilative Capacity  
Proc. 21st Ind. Waste Cnf., pp. 665-687  
Purdue University Extension Service, 1966.
- /33/ Gates, W.E., Marlar, J.T.  
Graphical Analysis of Batch Culture Data Using the Monod Expressions  
J. WPCF 40 (1968), R469-R476.
- /34/ Gates, W.E., Marlar, J.T., Westfield, J.D.  
The Application of Bacterial Process Kinetics in Stream Simulation and Stream Analysis  
Water Research 3 (1969), 663-686.
- /35/ Gaudy, A.F.  
Studies on Induction and Repression in Activated Sludge Systems  
Applied Microbiology 10 (1962), 264-271.
- /36/ Gaudy, A.F., Komolrit, K., Bhatla, M.N.  
Sequential Substrate Removal in Heterogeneous Populations  
J. WPCF 35 (1963), 903-922.
- /37/ Ghosh, S., Poland, F.G.  
Kinetics of Assimilation of Multiple Substrates in Dispersed Growth Systems  
Water Research 6 (1972), 99-115.
- /38/ Goering, J.J.  
The Role of Nitrogen in Eutrophic Processes in:  
Mitchell, R. (ed.)  
Water Pollution Microbiology  
John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1972.

- /39/ Gunsalus, I.C., Shuster, C.W.  
Energy-Yielding Metabolism in Bacteria in:  
Gunsalus, I.C., Stanier, R.Y. (eds.)  
The Bacteria, A Treatise on Structure and Function, V.II  
Academic Press, New York und London, 1961.
- /40/ Hartmann, L., Laubenberger, G.  
Toxicity Measurements in Activated Sludge  
J. Sanit. Engrg. Div., Proc. ASCE, 94 (1968), 247-256.
- /41/ Hartmann, L., Laubenberger, G.  
Discussion of /40/  
J. Sanit- Engrg. Div., Proc. ASCE, 96 (1970), 607-609.
- /42/ Herrig, H.  
Untersuchungen an Flußwasser-Inhaltsstoffen  
GW, Wasser-Abwasser, 110 (1969), 1385-1391.
- /43/ Hopton, J.W.  
A Survey of some Physiological Characteristics of Stream-  
Borne Bacteria  
Water Research 4 (1970), 493-499.
- /44/ Huber, L.  
Stoffwechselphysiologie der Bakterien und biologische  
Abwasserreinigung  
Wasser- und Abwasser-Forschung, V. 6 (1968), 240-245.
- /45/ Hygiene-Institut des Ruhrgebiets  
Biologische Zusatzuntersuchungen 1962-1966  
Gelsenkirchen.
- /46/ Jahresberichte des Lehrgebiets Ingenieurbiologie der  
Universität Karlsruhe, 1968  
Karlsruhe, 1969.
- /47/ Ingraham, J.L.  
Temperature Relationships in:  
Gunsalus, I.C., Stanier, R.Y. (eds.)  
The Bacteria, A Treatise on Structure and Function, V. IV  
Academic Press, New York und London, 1962.
- /48/ Isaacs, W.P., Gaudy, A.F.  
Atmospheric Oxygenation in a Simulated Stream  
J. Sanit. Engrg. Div., Proc. ASCE, 94 (1968), 319-344.
- /49/ Jannasch, H.W.  
New Approaches to Assessment of Microbial Activity in  
Polluted Waters in:  
Mitchell, R. (ed.)  
Water Pollution Microbiology  
John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1972.
- /50/ Jansen, P.J., Schikarski, W., Stehfest, H.  
Beitrag zur Analyse der zulässigen Kraftwerksbelegung des  
Rheins im Hinblick auf die thermische Belastung  
KFK 1511, 1971.

- /51/ Javornický, P., Prokešová, V.  
The Influence of Protozoa and Bacteria upon the Oxidation of  
Organic Substances in Water  
Int. Revue ges. Hydrobiol. 48,2 (1963), 335-350.
- /52/ Kelker, N.E., Anderson, R.L.  
Sorbitol Metabolism in *Aerobacter aerogenes*  
J. Bacteriol. 105 (1971), 160-164.
- /53/ Kneese, A.V., Bower, B.T.  
Die Wassergütwirtschaft  
R. Oldenbourg, München, 1972.
- /54/ Knöpp, H.  
Untersuchungen über das Sauerstoff-Produktions-Potential von  
Flußplankton  
Schweizerische Zeitschr. f. Hydrologie 22 (1960), 152-166.
- /55/ Knöpp, H.  
Der A-Z-Test, ein neues Verfahren zur toxikologischen  
Prüfung von Abwässern  
Deutsche Gewässerkundl. Mitt. 5 (1961).
- /56/ Knöpp, H.  
Die "zusätzliche Zehrung" - eine neue biochemische Kennzahl  
zur Bewertung von Selbstreinigungskraft und Verschmutzung  
GWf, Wasser-Abwasser, 105 (1964), 92-97.
- /57/ Knöpp, H., Sontheimer, H.  
Untersuchungen und Überlegungen zur Durchführung einer  
Rheinwasseraufbereitung im Hessischen Ried  
Gutachten im Auftrag des Hessischen Ministers für  
Landwirtschaft und Forsten, Wiesbaden, 1969.
- /58/ Kölle, W., Ruf, H., Stieglitz, L.  
Die Belastung des Rheins mit organischen Schadstoffen  
Die Naturwissenschaften 59 (1972), 299-305.
- /59/ Kölle, W.  
Persönliche Mitteilung, die ATP-Messungen im Rhein betreffend.
- /60/ Kothandaraman, V.  
Effects of Contaminants on Reaeration Rates in River Water  
J. WPCF, 43, 5 (1971), 806-817.
- /61/ Krampitz, L.O.  
Cyclic Mechanisms of Terminal Oxidation in:  
Gunsalus, I.C., Stanier, R.Y. (eds.)  
The Bacteria, A Treatise on Structure and Function, V. II  
Academic Press, New York und London, 1961.
- /62/ Krenkel, P.A., Parker, F.L.  
Engineering Aspects, Sources, and Magnitude of Thermal  
Pollution in:  
Biological Aspects of Thermal Pollution,  
Proc. of the Nat. Symp. on Thermal Pollution, Portland,  
Oregon, June 3-5, 1968  
Vanderbilt University Press, Nashville, 1969.

- /63/ Laidler, K.J.  
The Chemical Kinetics of Enzyme Action  
Oxford University Press, Oxford, 1958.
- /64/ Leithe, W.  
Moderne Instrumentation zur analytischen Erfassung organischer  
Laststoffe in Abwässern  
Chemische Rundschau 25 (1972), 978.
- /65/ Liebmann, H.  
Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie, Bd. I+II  
R. Oldenbourg, München, 1962.
- /66/ McCarthy, P.L.  
Thermodynamics of Biological Synthesis and Growth  
Proc. Second International Conference on Water  
Pollution Research, Vol. 2 (1964), 169-199.
- /67/ Monod, J.  
Zufall und Notwendigkeit  
Piper, München, 1970.
- /68/ Morris, D.L.  
Quantitative Determination of Carbohydrates with  
Dreywood's Anthrone Reagent  
Science 107 (1948), 254-255.
- /69/ Müller, D.  
Persönliche Mitteilung  
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz
- /70/ Münch, F.  
Der Einfluß der Temperatur auf den Peptonabbau und die  
damit verknüpfte Organismensukzession unter besonderer  
Berücksichtigung der Populationsdynamik der Ciliaten  
Int. Revue ges. Hydrobiol. 55, 4 (1970), 559-594.
- /71/ Negulescu, M., Rojanski, V.  
Recent Research to Determine Reaeration Coefficient  
Water Research 3 (1969), 189-202.
- /72/ Neubaur, J., Hollmann, S.  
Über den Abbau von Sorbit durch Bakterien der Rattenfaeces  
Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 348 (1967), 871-876.
- /73/ O'Connor, D.J.  
The Temporal and Spatial Distribution of Dissolved  
Oxygen in Streams  
Water Resources Research, 3 (1967), 65-79.
- /74/ Patterson, C.C., Gloyna, E.F.  
Dispersion Measurement in open Channels  
J. Sanit. Engng. Div., Proc. ASCE, 91 (1965), 17-29.

- /75/ Pirt, S.J.  
The Maintenance Energy of Bacteria in Growing Culture  
Proc. R. Soc., Ser. B., 165 (1965), 224-231.
- /76/ Pollock, M.R.  
Exoenzymes in:  
Gunsalus, I.C., Stanier, R.Y. (eds.).  
The Bacteria, A Treatise on Structure and Function, V. IV  
Academic Press, New York und London, 1962.
- /77/ Pomeranz, K.B.  
Conservation Laws and the Dispersal Equations for  
Chemical and Thermal Pollution  
American Journal of Physics 39 (1971), 1069-1072.
- /78/ Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen  
Verunreinigung  
Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen  
des Rheins sowie der Mosel/Koblenz, 1969  
Koblenz, 1970.
- /79/ Round, F.E.  
The Biology of the Algae  
Edward Arnold, London, 1965.
- /80/ Senez, J.C.  
Some Considerations on the Energetics of Bacterial Growth  
Bact. Rev. 26 (1962), 95-107.
- /81/ Servizi, J.A., Bogan, R.H.  
Thermodynamic Aspects of Biological Oxidation and Synthesis  
J. WPCF 36, 5 (1964), 607-618.
- /82/ Sonnichsen, Jr., J.C., Kottwitz, D.A., Jaske, R.T.  
Dispersion Characteristics of the Columbia River between  
River Miles 383 and 355  
BNWL 1477, 1970.
- /83/ Stehfest, H.  
Definition und Verwirklichung von Qualitätsstandards für  
Flüsse in:  
Gupta, D., Häfele, W., Halbritter, G., Jansen, P.,  
Schikarski, W., Stehfest, H., Wintzer, D., Zajonc, H.  
Umweltbilanzen - ein Kernproblem der Umweltschutzpolitik,  
Beitrag zum 2. internationalen Expertengespräch  
"Anwendung des Verursacherprinzips im Gewässerschutz"  
am 20./21. November 1972 in Karlsruhe  
KFK-1804 (1973).
- /84/ Strange, R.E., Dark, F.A., Ness, A.G.  
The Survival of Stationary Phase *Aerobacter aerogenes*,  
Stored in Aqueous Suspensions  
J. Gen. Microbiol. 25 (1961), 61-76.

- /85/ Straskrabová-Prokešová, V., Leqner, M.  
Interrelations Between Bacteria and Protozoa During Glucose  
Oxidation in Water  
Int. Revue ges. Hydrobiol. 51, 2 (1966), 279-293.
- /86/ Stumm-Zollinger, E.  
Effects of Inhibition and Repression on the Utilization  
of Substrates by Heterogeneous Bacterial Communities  
Appl. Microbiol. 14, 4 (1966), 654-664.
- /87/ Sudo, R., Aiba, S.  
Growth Rate of Aspidiscidae Isolated from Activated Sludge  
Water Research 6 (1972), 137-144.
- /88/ Sutton, O.G.  
Micrometeorology  
McGraw-Hill, New York-Toronto-London, 1953.
- /89/ Takamatsu, T., Hashimoto, I., Sioya, S.  
Model Identification of Wet Air Oxidation Process  
Thermal Decomposition  
Water Research 4 (1970), 33-59.
- /90/ van Haaren, F.W.J.  
Die Qualität des Rheinwassers im Jahre 1969 bei  
Vreeswijk, Holland  
Niederschrift der 1. Arbeitstagung der Internationalen  
Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet,  
22.-24. Oktober 1970  
Zürich, 1971.
- /91/ Wezernak, C.T., Gannon, J.J.  
Evaluation of Nitrifikation in Streams  
J. Sanit. Engng. Div., Proc. ASCE, 94 (1970), 883-895.
- /92/ Wilderer, P.  
Die Enzymkinetik als Grundlage der BSB-Reaktion  
Dissertation, Karlsruhe, 1969.
- /93/ Wilderer, P., Hartmann, L.  
Der Einfluß der Temperatur auf die Lösungsgeschwindigkeit  
von Sauerstoff in Wasser  
GWf, Wasser-Abwasser 110 (1969), 707-711.
- /94/ Wilderer, P., Hartmann, L., Janeckova, J.  
Kritik an der Verwendung des Langzeit-BSB zur Beurteilung  
von Rohabwasser  
Wasser- und Abwasser-Forschung 1 (1970), 7-12.
- /95/ Wolf, P.  
Die Berücksichtigung neuerer Erkenntnisse in Sauerstoff-  
haushaltsberechnungen für Fließgewässer, Teil I und II  
GWf, Wasser-Abwasser, 112 (1971),  
200-203 u. 250-254.

- /96/ Wuhrmann, K.  
Stream Purification in:  
Mitchell, R. (ed.)  
Water Pollution Microbiology  
John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1972.
- /97/ Zurmühl, R.  
Praktische Mathematik  
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1965.

Anhang A. Beschreibung des komplexen Flußmodells (s. Abschn. 4.2.)

Das Modell besteht aus 39 gewöhnlichen Differentialgleichungen, die in Abb. A.1 wiedergegeben sind. In ihm bedeuten

- $N_i$  Substratkonzentrationen,
- $E_i$  Exoenzymkonzentrationen,
- $B$  Bakterienmassenkonzentration,
- $P_i$  Protozoenmassenkonzentrationen,
- $O$  Sauerstoffkonzentration,
- $O_s$  Sauerstoffsättigungskonzentration.

Die Indizierung der Parameter ist dieselbe wie im Rechenprogramm des Anhangs B. Die Parameter sind zum größten Teil entweder Zufallszahlen oder aus Zufallszahlen abgeleitet. Von diesen Zufallszahlen wird im folgenden immer angenommen, daß sie aus einer Grundgesamtheit gezogen wurden, die über dem jeweils angegebenen Intervall gleichverteilt ist.

Die ersten 15 Schmutzstoffe bilden 3 Gruppen zu je 5, innerhalb derer sich die Substanzen gegenseitig kompetitiv hemmen (s. Abschn. 4.1.). (Man kann sich darunter die Stoffgruppen Kohlehydrate, Eiweiße und Fette vorstellen /44/.) Die Konstanten  $a_{i,k}$  in den Nennern der ersten 15 Gleichungen wurden entsprechend

$$(A.1) \quad a_{i,k} = \frac{1}{\alpha_{i,k}}$$

bestimmt, wobei die  $\alpha_{i,k}$  Zufallszahlen aus dem Intervall (0.1,20) sind. (D.h., falls die Ausdrücke zu gewöhnlichen Michaelis-Menten-Ausdrücken entarten, sind die Sättigungskonstanten im Intervall (0.1, 20) gleichverteilt.) Auf der Basis dieser Parameterwerte wurden die Parameter  $a_{36,i}, 1 \leq i \leq 15$ , (in der 36. Gleichung) entsprechend

$$(A.2) \quad a_{36,i} = \varphi_i \cdot a_{5k+1, i-5k+1}, \quad k = 0, 1, 2,$$

bestimmt. Dabei kennzeichnet  $k$  die Substratgruppe, zu der das  $i$ -te Substrat gehört,  $\varphi_i$  ist eine Zufallszahl aus dem Intervall (0,  $v_k$ ) und  $v_k$  ist die

$$\begin{aligned}
 \dot{N}_1 &= - \frac{a_{1,1} N_1}{1 + \sum_{i=1}^5 a_{1,i+1} N_i} B \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_5 &= - \frac{a_{5,1} N_5}{1 + \sum_{i=1}^5 a_{1,i+1} N_i} B \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_6 &= \dots \\
 \dot{N}_{10} &= \dots \\
 \dot{N}_{11} &= \dots \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_{15} &= \frac{a_{15,1} N_{15}}{1 + \sum_{i=11}^{15} a_{11,i+1} N_i} B \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_{16} &= - \frac{a_{16,1} N_{16}}{1 + a_{16,2} N_{16} + \sum_{i=1}^{15} a_{16,i+2} N_i} B \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_{20} &= \dots \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_{21} &= - \frac{a_{21,1} N_{21}}{(1 + a_{21,2} N_{21}) (1 + a_{21,3} N_{\xi 21})} B \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_{25} &= \dots \\
 \dot{N}_{26} &= - \frac{a_{26,1} N_{26}}{1 + a_{26,2} N_{26}} E_1 \\
 &\vdots \\
 \dot{N}_{30} &= \dots \\
 \dot{E}_1 &= \frac{a_{31,1} N_{26}}{(1 + a_{31,2} N_{26}) (1 + \sum_{i=1}^{15} a_{31,i+2} N_i)} B \\
 &\vdots \\
 \dot{E}_5 &= \dots \\
 \dot{B} &= - \sum_{i=1}^{30} a_{36,i} \frac{\dot{N}_i}{a_{i,1}} - a_{36,31} B - \frac{a_{36,32} B}{1 + a_{36,33} B} P_1 - \frac{a_{36,34} B}{1 + a_{36,35} B} P_2 \\
 \dot{P}_1 &= \frac{a_{37,1} B}{1 + a_{36,33} B} P_1 - a_{37,2} P_1 \\
 \dot{P}_2 &= \dots \\
 \dot{O} &= \sum_{i=1}^{30} a_{39,i} \frac{\dot{N}_i}{a_{i,1}} - a_{39,31} B - \frac{a_{39,32} B}{1 + a_{36,33} B} P_1 - \frac{a_{39,33} B}{1 + a_{36,35} B} P_2 - a_{39,34} P_1 \\
 &\quad - a_{39,35} P_2 + a_{39,36} (O_S - O)
 \end{aligned}$$

Abb. A.1 Gleichungen des komplexen Flußmodells

maximal zugelassene Bakterienwachstumsgeschwindigkeit aufgrund der betreffenden Substratgruppe. Die  $v_k$  wurden als Zufallszahlen so gewählt, daß  $v_0 + v_1 + v_2 = 1$  und  $\langle v_i \rangle = \frac{1}{3}$  ist. (Es wurden zwei Zufallszahlen  $\xi_1$  und  $\xi_2$  aus dem Intervall  $(0,1)$  gezogen und  $v_0 = \text{Min}\{\xi_1, \xi_2\}$ ,  $v_1 = |\xi_2 - \xi_1|$ ,  $v_2 = 1 - \text{Max}\{\xi_1, \xi_2\}$  gesetzt.) D.h. die größtmögliche Bakterienvermehrungsrate aufgrund der ersten 15 Substrate ist 1.0, was einer Verdoppelungszeit von ca. 20 min entspricht. Die tatsächlich realisierte maximale Wachstumsrate ist die Summe der drei Maximalwerte von  $\varphi_i$  bezüglich der drei Substratgruppen. (Es ist nämlich der größte Wert, den

$$\sum_{i=1}^I \frac{a_i N_i}{1 + \sum_{i=1}^I b_i N_i}$$

für beliebige  $N_i \geq 0$  annehmen kann,  $\text{Max}\left\{\frac{a_1}{b_1}, \frac{a_2}{b_2}, \dots, \frac{a_I}{b_I}\right\}$ .)

Die zu den Werten  $a_{36,i}$ ,  $1 \leq i \leq 15$ , gehörenden Parameter  $a_{i,1}$  wurden durch Multiplikation mit einer Zufallszahl  $\eta_i$  aus dem Intervall  $(2,6)$  erhalten:

$$(A.3) \quad a_{i,1} = a_{36,i} \cdot \eta_i$$

Analog wurden die Parameter  $a_{39,i}$  bestimmt:

$$(A.4) \quad a_{39,i} = a_{36,i} \cdot \zeta_i$$

wobei  $\zeta_i$  eine Zufallszahl aus dem Intervall  $(1,4)$  ist. Für die Schmutzstoffe  $N_{16}$  bis  $N_{20}$  wird eine einseitige Hemmung durch die ersten 15 Schmutzstoffe nach Art der kompetitiven Hemmung angenommen. Die Konstanten  $a_{i,k}$ ,  $16 \leq i \leq 20$ ,  $2 \leq k \leq 17$ , wurden dabei ebenfalls entsprechend (A.1) bestimmt; im Falle  $k=2$  war auch das Intervall, aus dem die  $a_{i,k}$  gezogen wurden, dasselbe wie oben, bei den übrigen Werten lag das Intervall  $(0.5, 50)$  zugrunde. Die Parameter  $a_{36,i}$  wurden gemäß

$$(A.5) \quad a_{36,i} = a_{i,2} \cdot v_i$$

bestimmt, wobei die  $v_i$  Zufallszahlen aus dem Intervall  $(0, 0.06)$  darstellen. (D.h., die maximalen Wachstumsraten auf der Basis dieser Schmutzstoffe sind im Mittel geringer als oben.) Die Werte von  $a_{i,1}$  und  $a_{39,i}$  wurden auch wie oben ermittelt, die  $\eta_i$  in Gleichung (A.3) wurden allerdings aus dem Intervall  $(2,9)$  gezogen. (D.h. im Mittel wird mehr Substrat pro Gramm neu entstehender

Biomasse verbraucht.)

Für die Substrate  $N_{21}$  bis  $N_{26}$  wird eine nicht kompetitive Hemmung (s. Abschn. 4.1.) durch jeweils eines von den ersten 15 Substraten angenommen, die Auswahl des hemmenden Substrats wird dabei auch dem Zufall überlassen. Die Parameterwerte  $a_{i,2}$ ,  $a_{36,i}$ ,  $a_{i,1}$  und  $a_{39,i}$ ,  $21 \leq i \leq 25$ , werden auf dieselbe Weise festgelegt wie für  $16 \leq i \leq 20$ , die Werte  $a_{i,3}$  sind Zufallszahlen aus dem Intervall (0.1, 10).

Von den Substraten  $N_{26}$  bis  $N_{30}$  wird angenommen, daß ihre Abbaukinetik durch eine Reaktion bestimmt wird, die durch Exoenzyme katalysiert wird und der Michaelis-Menten-Kinetik folgt. Alle zugehörigen Parameterwerte werden in derselben Weise bestimmt wie bei den Substraten  $N_{16} - N_{20}$ , lediglich die  $v_i$  in (A.5) sind jetzt aus dem Intervall (0, 0.2) gezogen.

Die Gleichungen, die die Veränderungen der Exoenzymkonzentrationen beschreiben, sind sicher nur grobe Näherungen für die tatsächliche Kinetik der Enzymbildung. Immerhin beinhalten sie die plausiblen Annahmen, daß die Enzymsynthese unterbleibt, wenn die Konzentration der leicht abbaubaren Substanzen  $N_1 - N_{15}$  groß ist, und daß die Enzymbildungsgeschwindigkeit bei kleinen Substratkonzentrationen dieser proportional ist, bei großen Substratkonzentrationen aber konstant wird. Die Parameterwerte  $a_{i,2}$ ,  $31 \leq i \leq 35$ , wurden wieder genauso bestimmt wie die entsprechenden Werte in den vorangehenden Gleichungen. Die Werte  $a_{i,1}$  wurden daraus durch Multiplikation mit einer Zufallszahl aus dem Intervall (0, 0.5) gewonnen, die übrigen  $a_{i,k}$  sind Zufallszahlen aus dem Intervall (0,1). (Die Konstanten  $a_{i,1}$  sollten in den Gleichungen für  $\dot{N}_{26} - \dot{N}_{30}$  eigentlich wesentlich größer, in den Gleichungen für  $\dot{E}_1 - \dot{E}_5$  wesentlich kleiner sein als die entsprechenden Konstanten in den Gleichungen für  $N_1 - N_{25}$ ; denn die Konzentrationen  $E_i$  sind um Größenordnungen kleiner als die Bakterienmassenkonzentration. Konstanten in der gewählten Größenordnung ergeben sich jedoch, wenn man sich die  $E_i$  mit einem konstanten Faktor  $\gg 1$  behaftet denkt.)

Die Konstanten  $a_{36,31}$  und  $a_{39,31}$  wurden in allen Rechnungen 0.05 gesetzt. Ebenso wurden den Parametern  $a_{37,2}$ ,  $a_{38,2}$ ,  $a_{39,34}$  und  $a_{39,35}$  sowie dem Parameter  $a_{39,36}$  feste Werte von 0.04 bzw. 1.0 erteilt.

Die Sättigungskonstanten für die Freßtätigkeit der zwei Protozoenarten ( $1/a_{36,33}$  bzw.  $1/a_{36,35}$ ) wurden als Zufallszahlen aus dem Intervall (5,25) gezogen, die maximalen Freßraten ( $a_{37,1}/a_{36,33}$  bzw.  $a_{38,1}/a_{36,35}$ ) waren Zufallszahlen aus dem Intervall (0.1, 0.5). Für das Verhältnis Wachstumsrate zu Freßrate der Protozoen wurde eine Zufallszahl aus dem Intervall (0.3, 0.6) genommen, für den Sauerstoffverbrauch pro gefressener Bakterienmasseeinheit wurden schließlich Zufallszahlen aus dem Intervall (0.8, 1.2) gezogen.

Abschließend soll noch einmal betont werden, daß das beschriebene Modell in erster Linie dazu diente, ein breites Spektrum möglicher Meßwerte als Grundlage für das Modellidentifizierungsverfahren des Abschnitts 4.2. zu produzieren; es kam also nicht so sehr auf die exakte Beschreibung jedes Einzelvorgangs an. Daß die angegebenen Schwankungsbereiche für die Parameter realistisch sind, läßt sich der Diskussion in Abschn. 4.3. entnehmen.

#### Anhang B Rechenprogramm zur Modellidentifizierung mittels Quasilinearisierung

Das im folgenden beschriebene und wiedergegebene PL/I-Programm berechnet aufgrund des Modells aus Anhang A die "Meßwerte" in Abb. 4.6 b und bestimmt mit dem Verfahren der Quasilinearisierung die Parameter in den Gleichungen (4.16) - (4.20) so, daß die Lösung dieser Gleichungen die "Meßwerte" möglichst gut (im Sinne minimaler Abweichungsquadratsumme) reproduziert. Da der Programmablauf im wesentlichen linear ist, wird kein formales Flußdiagramm gegeben, sondern es werden die Anweisungen bzw. Anweisungsgruppen fortlaufend kommentiert:

Anweisungs-  
nummer

3 Die wichtigsten Variablen haben folgende Bedeutung:

- T ist die Zeit.
- MW enthält die "Meßwerte".
- HW enthält die Gewichte entsprechend Gleichung (3.21).
- GX, PR, X entsprechen den Variablen  $X_r$ ,  $p_r$ ,  $c_0$ ,  $c_1 \dots c_{10}$  in den Gleichungen (3.15) und (3.17).

Anweisungs-  
nummer

- DGX, DPR, DX enthalten die Ableitungen dieser Funktionen.
- JM ist die Jacobi-Matrix für das entsprechend Gleichung (3.14) erweiterte System (4.16) - (4.20)
- A, B, C sind homogener und inhomogener Matrixanteil sowie die Lösung des linearen Gleichungssystems (3.20).
- G enthält die rechten Seiten des entsprechend Gleichung (3.14) erweiterten Systems (4.16) - (4.20).
- CO enthält die Parameter des komplexen Flußmodells (in Anhang A  $a_{i,k}$  genannt).
- FH enthält in seinem ersten Element die Zahl der Parameter des Modells (4.16) - (4.20), für die Schätzwerte vorgegeben werden. Auf den folgenden Plätzen stehen die Indizes dieser Parameter, die durch die Reihenfolge gegeben sind, in der sie in  $\vec{c}$  (s. (3.14)) eingeordnet wurden.
- GH enthält die Gewichte dieser Parameter.
- R entspricht dem Index r in Gleichung (3.15).
- N ist die Zahl der abhängigen Modellvariablen (einschließlich der Parameter). Sie ist im vorliegenden Fall 23.
- 4-52 Das Unterprogramm berechnet die rechten Seiten des komplexen Flußmodells (s. Anhang A)
- 53-81 Berechnet die rechten Seiten des Gleichungssystems (3.18) und der Gleichungssysteme für  $\vec{p}_r(t)$ ,  $\vec{c}_0(t)$ ,  $\vec{c}_1(t)$ , ...  $\vec{c}_{r-1}(t)$ .
- 82-110 Mit diesem Unterprogramm wird ein Runge-Kutta-Integrationsschritt für das Gleichungssystem, dessen rechte Seiten F1 berechnet, ausgeführt. Gleichungen, in denen auf der rechten Seite 0 steht (und die nur der Übersichtlichkeit des Programmes wegen erscheinen) werden bei der Rechnung ausgespart.
- 111-169 Es wird die Jacobi-Matrix berechnet.
- 170-181 Berechnet die rechten Seiten des Systems (3.14).

Anweisungs-  
nummer

- 182-188 Multiplikation einer Matrix mit einem Vektor.
- 189-201 Multiplikation einer Matrix A mit NV Zeilen und N Spalten mit einer NxN-Matrix B, die ab der NV-ten Spalte neben Einsen in der Hauptdiagonalen nur Nullen aufweist.
- 202-207 Zufallszahlengenerator. Es wird das multiplikative Kongruenzverfahren angewandt. Es entstehen gleichverteilte Pseudozufallszahlen im Intervall (U, 0).
- 213-271 Bestimmung der Parameterwerte für das Modell des komplexen Flusses (Anhang A)
- 272-284 Bestimmung der Anfangswerte für die Variablen dieses Modells.
- 285-286 Ausdrucken der Parameter- und Anfangswerte des komplexen Modells.
- 287-315 Integration der Modellgleichungen aus Anhang A und Berechnung der "fehlerfreien Meßwerte" für Abb. 4.6 b. Das Element MW(2,0) enthält die Summe über alle  $N_i$  zur Zeit  $T = 145$  h. Der Wert wird als Maß für die innerhalb von 20 h überhaupt nicht abbaubare Substanz genommen und von MW (1,\*) subtrahiert. Die Werte der abhängigen Variablen zu den Zeitpunkten  $T = 20$  und  $T = 145$  werden ausgedruckt.
- 316-332 Es werden die Gewichte entsprechend Gleichung (3.21) berechnet und die Werte in MW mit einem zufälligen Fehler versehen und ausgedruckt. Die Fehler sind normal verteilt mit einer Streubreite von + 7.5 % des Maximalwerts der betreffenden Variablen.
- 333-360 Festlegung der Parameter, für die Schätzwerte vorgegeben werden, sowie der entsprechenden Gewichte. Vorgabe von N und einigen Hilfsgrößen.
- 361-390 Festlegung der Anfangswerte für  $\vec{c}_0$ ,  $X_i$  und  $\vec{p}_i$  (s. Gleichungen (3.17) und (3.18)).

Anweisungs-  
Nummer

391-436 Berechnung der  $\vec{c}_n(o)$  entsprechend dem Vorgehen in Abschn. 3.2.. Die Koeffizienten des Gleichungssystems (3.20) werden sukzessive, von Meßpunkt zu Meßpunkt fortschreitend, aufgebaut. (Anweisungen 397-404 für  $T = 0$ , Anweisungen 417-422 für die übrigen  $T$ -Werte.) Der Beitrag der Parameter-Meßwerte (Schätzwerte) zu den Koeffizienten wird in den Anweisungen 424-427 berechnet. Das externe Unterprogramm MINV berechnet das Inverse der Matrix A. Es ist die doppeltegenaue Version eines Unterprogramms aus dem "System/360 Scientific Subroutines Package (PL/I)" von IBM.

Die Rechenzeit des Programms beträgt auf der IBM/370-165 einige Minuten. (Eine genauere Angabe ist nicht möglich, da die Rechenzeit (CPU-Zeit!) stark von den anderen, zur gleichen Zeit bearbeiteten Programmen abhängt.) Nach den 10 im Programm vorgesehenen Iterationsschritten verändern sich die Komponenten von  $\vec{c}_n(o)$  bei weiteren Iterationsschritten um weniger als 5 %.

SOURCE LISTING

STMT LEV NT

```
1      (NOUNDERFLOW):
      VS: PROC OPTIONS(MAIN);
2      1  OPEN FILE(SYSPRINT) LINESIZE(132);
3      1  DCL (H,EPS,T,DS,MW(5,0:40),HW(5),(YH,Y)(810),YO(810) INITIAL((810)0),
           H1,H2,Z,(JM,A)(23,23),(B,C,G,GH)(23),CO(39,39),D,VM(3),R1,R2,
           GX(23,23) BASED(QP),      DGX(23,23) BASED(QQP),
           PR(23) BASED(RP),        DPR(23) BASED(DRP),
           X(0:10,23) BASED(SP),    DX(0:10,23) BASED(DSP) ) FLOAT(15),
           (I,J,K,L,M,N,NM,NQ,NN,NV,(NU,NO)(13),P,FH(0:23),
           XI(21:25)) FIXED BINARY,
           IR INITIAL (3111693) FIXED BINARY(31,0),
           MINV ENTRY;

4      1  FO: PROCEDURE(T,Y,DY);
5      2  DCL (T,Y(*),DY(*),H,H1,H2) FLOAT(15),
           (I,NH) FIXED BINARY;
6      2  H1=Y(36)*Y(37)/(1+CO(36,33)*Y(36));
7      2  H2=Y(36)*Y(38)/(1+CO(36,35)*Y(36));
8      2  DY(36)=-CO(36,31)*Y(36)-CO(36,32)*H1-CO(36,34)*H2;
9      2  DY(37)=CO(37,1)*H1-CO(37,2)*Y(37);
10     2  DY(38)=CO(38,1)*H2-CO(38,2)*Y(38);
11     2  DY(39)=-CO(39,31)*Y(36)-CO(39,32)*H1-CO(39,33)*H2-CO(39,34)*Y(37)
           -CO(39,35)*Y(38)+CO(39,36)*(DS-Y(39));
12     2  DO I=1 TO 11 BY 5;
13     2  1  H=1;
14     2  1  DO K=1 TO 5;
15     2  2  H=H+CO(I,K+1)*Y(I+K-1);
16     2  2  END;
17     2  1  H=1/H;
18     2  1  DO K=1 TO 5;
19     2  2  NH=I+K-1;
20     2  2  DY(NH)=-CO(NH,1)*Y(NH)*Y(36)*H;
21     2  2  DY(36)=DY(36)-CO(36,NH)*DY(NH)/CO(NH,1);
22     2  2  DY(39)=DY(39)+CO(39,NH)*DY(NH)/CO(NH,1);
23     2  2  END;
24     2  1  END;
25     2  DO I=16 TO 20;
26     2  1  H=1+CO(I,2)*Y(I);
27     2  1  DO K=1 TO 15;
28     2  2  H=H+CO(I,2+K)*Y(K);
29     2  2  END;
30     2  1  DY(I)=-CO(I,1)*Y(I)*Y(36)/H;
31     2  1  DY(36)=DY(36)-CO(36,I)*DY(I)/CO(I,1);
32     2  1  DY(39)=DY(39)+CO(39,I)*DY(I)/CO(I,1);
33     2  1  END;
34     2  DO I=21 TO 25;
```

STMT LEV NT

```
35 2 1 DY(I)=-CO(I,1)*Y(I)*Y(36)/((1+CO(I,2)*Y(I))*(1+CO(I,3)*Y(XI(I)))));
36 2 1 DY(36)=DY(36)-CO(36,I)*DY(I)/CO(I,1);
37 2 1 DY(39)=DY(39)+CO(39,I)*DY(I)/CO(I,1);
38 2 1 END;
39 2 DO I=26 TO 30;
40 2 1 DY(I)=-CO(I,1)*Y(I)*Y(I+5)/(1+CO(I,2)*Y(I));
41 2 1 DY(36)=DY(36)-CO(36,I)*DY(I)/CO(I,1);
42 2 1 DY(39)=DY(39)+CO(39,I)*DY(I)/CO(I,1);
43 2 1 END;
44 2 DO I=31 TO 35;
45 2 1 H=1;
46 2 1 DO K=1 TO 15;
47 2 2 H=H+CO(I,K+2)*Y(K);
48 2 2 END;
49 2 1 DY(I)=CO(I,1)*Y(I-5)/(1+CO(I,2)*Y(I-5))/H*Y(36);
50 2 1 END;
51 2 RETURN;
52 2 END;

53 1 F1: PROCEDURE (T,Y,DY);
54 2 DCL (T,Y(*),DY(*)) FLOAT (15),
    (I,K) FIXED BINARY;
55 2 QP=ADDR(Y(I)); DQP=ADDR(DY(1));
57 2 RP=ADDR(Y(NQ)); DRP=ADDR(DY(NQ));
59 2 SP=ADDR(Y(NQN)); DSP=ADDR(DY(NQN));
61 2 CALL JACOBI (X(R-1,*),JM);
62 2 CALL MMSS (JM,GX,N,NV,DGX);
63 2 CALL RS (X(R-1,*),G);
64 2 CALL MMGV (JM,PR-X(R-1,*),NV,DPR);
65 2 DO I=1 TO NV; DPR(I)=DPR(I)+G(I); END;
68 2 IF R>1 THEN CALL RS(X(0,*),G);
69 2 DO I=1 TO NV; DX(0,I)=G(I); END;
72 2 DO K=1 TO R-1;
73 2 1 CALL JACOBI (X(K-1,*),JM);
74 2 1 IF K>1 THEN CALL RS(X(K-1,*),G);
75 2 1 CALL MMGV(JM,X(K,*)-X(K-1,*),NV,DX(K,*));
76 2 1 DO I=1 TO NV; DX(K,I)=DX(K,I)+G(I); END;
79 2 1 END;
80 2 RETURN;
81 2 END;

82 1 RK: PROCEDURE (T,H,Y,N,FKT);
83 2 DCL FKT ENTRY,
    (T,H,Y(*),HH,(DY1,DY2,DY3,DY4)(N)) FLOAT(15),
    (N,I,K) FIXED BINARY;
84 2 HH=H/2;
85 2 CALL FKT(T,Y,DY1);
86 2 DO I=1 TO NM;
87 2 1 DO K=NU(I) TO NO(I);
```

STMT LEV NT

```
88 2 2 YH(K)=Y(K)+HH*DY1(K);
89 2 2 END;
90 2 1 END;
91 2 CALL FKT(T,YH,DY2);
92 2 DO I=1 TO NM;
93 2 1 DO K=NU(I) TO NO(I);
94 2 2 YH(K)=Y(K)+HH*DY2(K);
95 2 2 END;
96 2 1 END;
97 2 CALL FKT(T,YH,DY3);
98 2 DO I=1 TO NM;
99 2 1 DO K=NU(I) TO NO(I);
100 2 2 YH(K)=Y(K)+H*DY3(K);
101 2 2 END;
102 2 1 END;
103 2 CALL FKT(T,YH,DY4);
104 2 DO I=1 TO NM;
105 2 1 DO K=NU(I) TO NO(I);
106 2 2 Y(K)=Y(K)+H*(DY1(K)+2*(DY2(K)+DY3(K))+DY4(K))/6;
107 2 2 END;
108 2 1 END;
109 2 RETURN;
110 2 END;

111 1 JACOBI: PROCEDURE (X,J);
112 2 DCL (X(*),J(*,*),H1,H2,H3,H4,H5) FLOAT(15);
113 2 H1=1/(X(7)+X(1));
114 2 H2=1/(X(9)+X(2)+X(23)*X(1));
115 2 H3=1/(X(13)+X(3));
116 2 H4=X(17)/X(6);
117 2 H5=X(18)/X(8);
118 2 J(1,1)=-X(6)*X(10)*X(3)*X(7)*H1*H1;
119 2 J(1,3)=-X(6)*X(10)*X(1)*H1;
120 2 J(1,6)=-X(10)*X(1)*X(3)*H1;
121 2 J(1,7)=-J(1,1)*X(1)/X(7);
122 2 J(1,10)=J(1,6)*X(6)/X(10);
123 2 J(2,1)=X(8)*X(11)*X(2)*X(3)*H2*H2*X(23);
124 2 J(2,2)=-J(2,1)*(X(9)+X(23)*X(1))/(X(2)*X(23));
125 2 J(2,3)=-X(8)*X(11)*X(2)*H2;
126 2 J(2,8)=J(2,3)*X(3)/X(8);
127 2 J(2,9)=J(2,1)/X(23);
128 2 J(2,11)=J(2,8)*X(8)/X(11);
129 2 J(2,23)=J(2,9)*X(1);
130 2 J(3,1)=-J(1,1)/X(6)-J(2,1)/X(8);
131 2 J(3,2)=-J(2,2)/X(8);
132 2 J(3,3)=-J(1,3)/X(6)-J(2,3)/X(8)-X(12)*X(15)*X(4)*X(13)*H3*H3-X(14);
133 2 J(3,4)=-X(12)*X(15)*X(3)*H3;
134 2 J(3,7)=-J(1,7)/X(6);
135 2 J(3,9)=-J(2,9)/X(8);
```

STMT LEV NT

```
136 2 J(3,10)=-J(1,10)/X(6);
137 2 J(3,11)=-J(2,11)/X(8);
138 2 J(3,12)=J(3,4)*X(4)/X(12);
139 2 J(3,13)=-J(3,4)*X(4)*H3;
140 2 J(3,14)=-X(3);
141 2 J(3,15)=J(3,12)*X(12)/X(15);
142 2 J(3,23)=-J(2,23)/X(8);
143 2 J(4,3)=X(15)*X(4)*X(13)*H3*H3;
144 2 J(4,4)=-J(3,4)/X(12)-X(16);
145 2 J(4,13)=-J(4,3)*X(3)/X(13);
146 2 J(4,15)=-J(3,12)/X(15);
147 2 J(4,16)=-X(4);
148 2 J(5,1)=J(1,1)*H4+J(2,1)*H5;
149 2 J(5,2)=J(2,2)*H5;
150 2 J(5,3)=J(1,3)*H4+J(2,3)*H5-J(4,3)*X(19)-X(20)*X(14);
151 2 J(5,4)=J(3,12)*X(19)/X(4)-X(21)*X(16);
152 2 J(5,5)=-X(22);
153 2 J(5,7)=J(1,7)*H4;
154 2 J(5,9)=J(2,9)*H5;
155 2 J(5,10)=J(1,10)*H4;
156 2 J(5,11)=J(2,11)*H5;
157 2 J(5,13)=-J(4,13)*X(19);
158 2 J(5,14)=-X(20)*X(3);
159 2 J(5,15)=-J(4,15)*X(19);
160 2 J(5,16)=-X(21)*X(4);
161 2 J(5,17)=J(1,6);
162 2 J(5,18)=J(2,8);
163 2 J(5,19)=J(3,12);
164 2 J(5,20)=-X(14)*X(3);
165 2 J(5,21)=-X(16)*X(4);
166 2 J(5,22)=OS-X(5);
167 2 J(5,23)=J(2,23)*H5;
168 2 RETURN;
169 2 END;

170 1 RS: PROCEDURE (X,G);
171 2 DCL (X(*),G(*),H1,H2,H3) FLOAT(15);
172 2 H1=X(10)*X(1)*X(3)/(X(7)+X(1));
173 2 H2=X(11)*X(2)*X(3)/(X(9)+X(2)+X(23)*X(1));
174 2 H3=X(15)*X(3)*X(4)/(X(13)+X(3));
175 2 G(1)=-X(6)*H1;
176 2 G(2)=-X(8)*H2;
177 2 G(3)=H1+H2-X(12)*H3-X(14)*X(3);
178 2 G(4)=H3-X(16)*X(4);
179 2 G(5)=-X(17)*H1-X(18)*H2-X(19)*H3-X(20)*X(14)*X(3)-X(21)*X(16)*X(4)
    +X(22)*(OS-X(5));
180 2 RETURN;
181 2 END;
```

STMT LEV NT

```

182 1   MMGV: PROCEDURE (A,B,N,C);
183 2   DCL (A(*,*),B(*),C(*)) FLOAT(15),
      (N,I) FIXED BINARY;
184 2   DO I=1 TO N;
185 2 1   C(I)=SUM(A(I,*)*B);
186 2 1   END;
187 2   RETURN;
188 2   END;

189 1   MMSS: PROC (A,B,N,NV,C);
190 2   DCL (A(*,*),B(*,*),C(*,*),S) FLOAT(15),
      (I,K,L,N,NV) BINARY FIXED;
191 2   DO I=1 TO NV;
192 2 1   DO K=1 TO N;
193 2 2   S=0;
194 2 2   DO L=1 TO NV;
195 2 3   S=S+A(I,L)*B(L,K);
196 2 3   END;
197 2 2   IF K>NV THEN S=S+A(I,K);
198 2 2   C(I,K)=S;
199 2 2   END;
200 2 1   END;
201 2   END;

202 1   (NOFIXEDOVERFLOW):
      ZUFL: PROCEDURE (U,0) RETURNS(FLOAT(15));
203 2   DCL (U,0) FLOAT(15);
204 2   IR=IR*65539;
205 2   IF IR<0 THEN IR=IR+2147483647+1;
206 2   RETURN(U+IR*0.4656613E-9*(0-U));
207 2   END;

208 1   ON ERROR SNAP BEGIN; PUT LIST (0,R,T,Y); GO TO ENDE; END;
212 1   CO=0;
213 1   OS=8.0;
214 1   R1=ZUFL(0,1); R2=ZUFL(0,1);
216 1   VM(1)=MIN(R1,R2); VM(2)=ABS(R2-R1); VM(3)=1-MAX(R1,R2);
219 1   DO I=1 TO 11 BY 5;
220 1 1   DO K=1 TO 5;
221 1 2   CO(I,K+1)=1/ZUFL(0.1,20);
222 1 2   CO(36,I+K-1)=ZUFL(0,VM(I/5+1))*CO(I,K+1);
223 1 2   CO(39,I+K-1)=ZUFL(1,4)*CO(36,I+K-1);
224 1 2   CO(I+K-1,1)=ZUFL(2,6)*CO(36,I+K-1);
225 1 2   END;
226 1 1   END;
227 1   DO I=16 TO 20;
228 1 1   CO(I,2)=1/ZUFL(0.1,20);
229 1 1   CO(36,I)=ZUFL(0,0.06)*CO(I,2);
230 1 1   CO(39,I)=ZUFL(1,4)*CO(36,I);

```

STMT LEV NT

```
231 1 1 CO(I,1)=ZUFL(2,9)*CO(36,I);
232 1 1 DO K=1 TO 15;
233 1 2 CO(I,K+2)=1/ZUFL(0.5,50);
234 1 2 END;
235 1 1 END;
236 1 1 DO I=21 TO 25;
237 1 1 CO(I,2)=1/ZUFL(0.1,20);
238 1 1 CO(36,I)=ZUFL(0,0.06)*CO(I,2);
239 1 1 CO(39,I)=ZUFL(1,4)*CO(36,I);
240 1 1 CO(I,1)=ZUFL(2,9)*CO(36,I);
241 1 1 CO(I,3)=ZUFL(0.1,10);
242 1 1 XI(I)=ZUFL(1,16);
243 1 1 END;
244 1 1 DO I=26 TO 30;
245 1 1 CO(I,2)=1/ZUFL(0.1,20);
246 1 1 CO(36,I)=ZUFL(0,0.2)*CO(I,2);
247 1 1 CO(39,I)=ZUFL(1,4)*CO(36,I);
248 1 1 CO(I,1)=ZUFL(2,9)*CO(36,I);
249 1 1 END;
250 1 1 DO I=31 TO 35;
251 1 1 CO(I,2)=1/ZUFL(0.1,20);
252 1 1 CO(I,1)=ZUFL(0,0.5)*CO(I,2);
253 1 1 DO K=1 TO 15;
254 1 2 CO(I,K+2)=ZUFL(0,1);
255 1 2 END;
256 1 1 END;
257 1 CO(36,31)=0.05;
258 1 CO(36,33)=1/ZUFL(5,25); CO(36,32)=ZUFL(0.10,0.50)*CO(36,33);
260 1 CO(36,35)=1/ZUFL(5,25); CO(36,34)=ZUFL(0.10,0.50)*CO(36,35);
262 1 CO(37,1)=ZUFL(0.3,0.6)*CO(36,32); CO(37,2)=0.04;
264 1 CO(38,1)=ZUFL(0.3,0.6)*CO(36,34); CO(38,2)=0.04;
266 1 CO(39,31)=0.05; CO(39,32)=ZUFL(0.8,1.2)*CO(36,32); CO(39,34)=0.04;
269 1 CO(39,33)=ZUFL(0.8,1.2)*CO(36,34); CO(39,35)=0.04; CO(39,36)=1.0;
272 1 MW(1,0)=0;
273 1 DO I=1 TO 30;
274 1 1 Y(I)=ZUFL(0,6);
275 1 1 MW(1,0)=MW(1,0)+Y(I);
276 1 1 END;
277 1 DO I=31 TO 35; Y(I)=0; END;
280 1 MW(3,0),Y(36)=5.0;
281 1 Y(37)=ZUFL(0,0.5); Y(38)=0.5-Y(37); MW(4,0)=0.5;
284 1 MW(5,0),Y(39)=0.5;
285 1 PUT EDIT ((Y(I),CO(I,*)) DO I=1 TO 39)) (F(9,3),SKIP,3 (13 F(9,3),SKIP),
SKIP);

286 1 PUT EDIT ((Y(I) DO I=1 TO 39)) (SKIP,3 (13 F(9,3),SKIP),SKIP);
297 1 T=0; H=0.05; NM=1; NU(1)=1; M,ND(1)=39;
292 1 DO I=1 TO 20;
293 1 1 DO J=1 TO 20;
294 1 2 CALL RK(T,H,Y,M,F0);
```

STMT LEV NT

```
295 1 2 T=T+H;
296 1 2 END;
297 1 1 MW(1,I)=0;
298 1 1 DO J=1 TO 30;
299 1 2 MW(1,I)=MW(1,I)+Y(J);
300 1 2 END;
301 1 1 MW(3,I)=Y(36); MW(4,I)=Y(37)+Y(38); MW(5,I)=Y(39);
304 1 1 END;
305 1 PUT EDIT ((Y(I) DO I=1 TO 39)) (SKIP,3 (13 F(9,3),SKIP),SKIP);
306 1 DO I=1 TO 2500;
307 1 1 CALL RK(T,H,Y,M,F0);
308 1 1 T=T+H;
309 1 1 END;
310 1 PUT EDIT ((Y(I) DO I=1 TO 39)) (SKIP,3 (13 F(9,3),SKIP),SKIP);
311 1 MW(2,*)=0;
312 1 DO I=1 TO 30;
313 1 1 MW(2,0)=MW(2,0)+Y(I);
314 1 1 END;
315 1 MW(1,*)=MW(1,*)-MW(2,0);
316 1 DO I=1,3,4,5;
317 1 1 HW(I)=MW(I,0);
318 1 1 DO K=1 TO 20;
319 1 2 IF MW(I,K)>HW(I) THEN HW(I)=MW(I,K);
320 1 2 END;
321 1 1 H1=HW(I)*0.15; H2=0.797884/H1;
323 1 1 DO K=0 TO 20;
324 1 2 ZV:
      Z=ZUFL(-H1,H1);
325 1 2 IF H2*EXP(-2*(Z/H1)**2)<ZUFL(0,H2) THEN GOTO ZV;
326 1 2 MW(I,K)=MW(I,K)+Z;
327 1 2 END;
328 1 1 HW(I)=1/HW(I)**2;
329 1 1 END;
330 1 DO I=0 TO 20; PUT LIST (MW(*,I)) SKIP; END;
333 1 FH(0)=11; FH(1)=10; FH(2)=9; FH(3)=12; FH(4)=14; FH(5)=13;
339 1 FH(6)=19; FH(7)=20; FH(8)=21; FH(9)=22; FH(10)=15; FH(11)=23;
345 1 GH=0.003;
346 1 EPS=1E-50; H=0.05;
348 1 Y=0; C=0; JM=0;
351 1 N=23; NQ=N*N+1; NQN=NQ+N;
354 1 NV=5; NU(1)=1; NO(1)=N*NV;
357 1 DO I=2 TO 13;
358 1 1 NU(I)=NQ+N*(I-2); NO(I)=NU(I)+NV-1;
360 1 1 END;
361 1 YO(NQN)=MW(1,0)*0.45; YO(NQN+1)=MW(1,0)*0.55;
363 1 YO(NQN+2)=MW(3,0); YO(NQN+3)=MW(4,0);
365 1 YO(NQN+4)=MW(5,0); YO(NQN+5)=2.0; YO(NQN+6)=2.00;
368 1 YO(NQN+7)=2.0; YO(NQN+8)=20.0; YO(NQN+9)=0.5;
371 1 YO(NQN+10)=0.07; YO(NQN+11)=2.0; YO(NQN+12)=15.0;
```

STMT LEV NT

```
374 1 YO(NQN+13)=0.04; YO(NQN+14)=0.135; YO(NQN+15)=0.04;
377 1 YO(NQN+16)=4.0; YO(NQN+17)=1.0; YO(NQN+18)=1.0;
380 1 YO(NQN+19)=1.0; YO(NQN+20)=1.0; YO(NQN+21)=1.0;
383 1 YO(NQN+22)=1.0;
384 1 L=0;
385 1 DO I=1 TO N;
386 1 1 DO K=1 TO N;
387 1 2 L=L+1;
388 1 2 IF I=K THEN YO(L)=1;
389 1 2 END;
390 1 1 END;
391 1 DO R=1 TO 10;
392 1 1 NM=R+2;
393 1 1 M=N*(N+R+1); T=0; A=0; B=0;
397 1 1 B(1),B(2)=MW(1,0)*HW(1); B(3)=MW(3,0)*HW(3);
399 1 1 B(4)=MW(4,0)*HW(4); B(5)=MW(5,0)*HW(5);
401 1 1 A(1,1),A(1,2),A(2,1),A(2,2)=HW(1); A(3,3)=HW(3);
403 1 1 A(4,4)=HW(4); A(5,5)=HW(5);
405 1 1 DO I=1 TO M;
406 1 2 YH(I),Y(I)=YO(I);
407 1 2 END;
408 1 1 DO I=1 TO 20;
409 1 2 DO K = 1 TO 20;
410 1 3 CALL RK(T,H,Y,M,F1) ;
411 1 3 T=T+H ;
412 1 3 END;
413 1 2 QP=ADDR(Y(1)); RP=ADDR(Y(NQ)); SP=ADDR(Y(NQN));
416 1 2 PUT EDIT(T,(X(R-1,L) DO L=1 TO 5)) (SKIP, 6 E(11,3));
417 1 2 DO J=1 TO N;
418 1 3 B(J)=B(J)+(GX(1,J)+GX(2,J))*(MW(1,I)-PR(1)-PR(2))*HW(1)+GX(3,J)*
(MW(3,I)-PR(3))*HW(3)+GX(4,J)*(MW(4,I)-PR(4))*HW(4)+
GX(5,J)*(MW(5,I)-PR(5))*HW(5);
419 1 3 DO K=1 TO N;
420 1 4 A(J,K)=A(J,K)+(GX(1,J)+GX(2,J))*(GX(1,K)+GX(2,K))*HW(1)+
GX(3,J)*GX(3,K)*HW(3)+GX(4,J)*GX(4,K)*HW(4)+
GX(5,J)*GX(5,K)*HW(5);
421 1 4 END;
422 1 3 END;
423 1 2 END;
424 1 1 DO I=1 TO FH(0);
425 1 2 A(FH(I),FH(I))=A(FH(I),FH(I))+GH(I)/YO(NQN+FH(I)-1)**2;
426 1 2 B(FH(I))=B(FH(I))+GH(I)/YO(NQN+FH(I)-1);
427 1 2 END;
428 1 1 CALL MINV (A,N,D,EPS);
429 1 1 CALL MMGV (A,B,N,C);
430 1 1 PUT SKIP;
431 1 1 PUT LIST (C);
432 1 1 DO I=1 TO N;
433 1 2 YO(M+I)=C(I);
```

STMT LEV NT

434 1 2 END;  
435 1 1 END;  
436 1 ENDE:  
END;

**Anhang C**

**Rechenprogramm für das Selbstreinigungsmodell des Rheins**

SOURCE LISTING

STMT LEV NT

```
1      RH: PROC OPTIONS (MAIN);
2      1  DCL (H,HH,T,W,WFV,WT,OM,Y(6),A(6,7),(DC,V,W,DK,SV)(12),KM,K4N) FLOAT(15),
          (UG(13),I,J,M) FIXED BINARY;

3      1  FO: PROC (T,Y,DY);
4      2  DCL (T,Y(*),DY(*),H1,H2,H3) FLOAT (15);
5      2  H1=A(4,1)*Y(1)*Y(4)/(A(4,2)+Y(1));
6      2  H2=A(4,3)*Y(2)*Y(4)/(A(4,4)+Y(2)+A(4,5)*Y(1));
7      2  H3=A(5,1)*Y(4)*Y(5)/(A(5,2)+Y(4));
8      2  IF Y(6)<0.1 THEN H1,H2,H3=0;
9      2  DY(1)=-A(1,1)*H1+A(1,2)*A(1,3);
10     2  DY(2)=-A(2,1)*H2+(1-A(1,2))*A(1,3);
11     2  DY(3)=A(3,1)*A(1,3);
12     2  DY(4)=H1+H2-A(4,6)*H3-A(4,7)*Y(4);
13     2  DY(5)=H3-A(5,3)*Y(5);
14     2  DY(6)=A(6,1)*(OM-Y(6))-A(6,2)*H1-A(6,3)*H2-A(6,4)*A(4,7)*Y(4)-A(6,5)*H3
          -A(6,6)*A(5,3)*Y(5)+A(6,7);
15     2  RETURN;
16     2  END;

17     1  RK: PROCEDURE (T,H,Y,N,FKT);
18     2  DCL FKT ENTRY,
          (T,H,Y(*),HH,(YO,DY1,DY2,DY3,DY4)(N)) FLOAT(15),
          (N,I,K) FIXED BINARY;
19     2  HH=H/2;
20     2  CALL FKT(T,Y,DY1);
21     2  DO I=1 TO N; YO(I)=Y(I)+HH*DY1(I); END;
24     2  CALL FKT(T,YO,DY2);
25     2  DO I=1 TO N; YO(I)=Y(I)+HH*DY2(I); END;
28     2  CALL FKT(T,YO,DY3);
29     2  DO I=1 TO N; YO(I)=Y(I)+H*DY3(I); END;
32     2  CALL FKT(T,YO,DY4);
33     2  DO I=1 TO N;
34     2  1 Y(I)=Y(I)+H*(DY1(I)+2*(DY2(I)+DY3(I))+DY4(I))/6;
35     2  1 END;
36     2  RETURN;
37     2  END;

38     1  GET LIST (A); PUT EDIT ('PARAMETER',A) (X(25),A,SKIP(2),6(SKIP,
          7 F(10,3)));
40     1  PUT EDIT ('KM','A(1,3)','A(1,2)','V','MQ','A(6,1)'
          (SKIP(4),A,X(8),A,X(9),A,X(11),A,X(14),A,X(11),A);
41     1  GET LIST (UG,DC,W,SV,DK,V);
42     1  GET LIST (WFV,WT,OM);
43     1  DK=DK*1.2*1.0241**(WT-20);
44     1  DO I=1 TO 12;
```

STMT LEV NT

```

45 1 1 PUT EDIT (UG(I),DC(I),SV(I),V(I),W(I),DK(I)) (SKIP,F(3,0),5 E(15,3));
46 1 1 END;
47 1 PUT EDIT ('Q/MQ','T','OS') (SKIP(3),X(10),A,X(5),A,X(7),A);
48 1 PUT EDIT (WFV,WT,OM) (SKIP,X(9),F(5,2),2 F(8,2));
49 1 KM=400.00; T=0; H=0.05; M=6; J=1;
54 1 GET LIST (Y); HH=Y(1)+Y(2)+Y(3);
56 1 PUT EDIT (KM,HH,Y) (SKIP(20),F(6,0),7 E(15,5));
57 1 DO WHILE (KM<850);
58 1 1 IF (KM>=UG(J)) THEN DO;
59 1 2 A(1,3)=DC(J)*V(J)/(WFV*W(J))*277.778;
60 1 2 A(1,2)=SV(J);
61 1 2 A(6,1)=DK(J);
62 1 2 J=J+1;
63 1 2 END;
64 1 1 CALL RK(T,H,Y,M,FO);
65 1 1 T=T+H; KMN=KM+V(J-1)*H;
67 1 1 IF (TRUNC(KM/2)<TRUNC(KMN/2)) THEN DO;
68 1 2 HH=Y(1)+Y(2)+Y(3);
69 1 2 PUT EDIT (KMN,HH,Y) (SKIP,F(6,0),7 E(15,5));
70 1 2 END;
71 1 1 KM=KMN;
72 1 1 END;
73 1 1 END;

```

PARAMETER

2.600	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.400	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.480	20.000	0.100	20.000	3.000	3.000	0.060
0.360	12.000	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	1.600	2.400	1.000	2.000	1.000	0.070

KM	A(1,3)	A(1,2)	V	MQ	A(6,1)
400	6.250E-01	5.000E-01	5.000E+00	1.200E+03	2.520E-01
420	8.750E+00	4.000E-01	5.000E+00	1.300E+03	2.520E-01
435	5.000E-01	5.000E-01	5.000E+00	1.300E+03	2.520E-01
500	1.375E+01	4.000E-01	4.000E+00	1.500E+03	2.280E-01
506	6.250E-01	5.000E-01	3.500E+00	1.500E+03	2.160E-01
530	3.750E-01	5.000E-01	6.500E+00	1.600E+03	2.640E-01
590	7.500E-01	5.000E-01	6.000E+00	1.900E+03	2.400E-01
660	3.125E+00	5.000E-01	5.000E+00	2.000E+03	2.400E-01
680	5.625E+00	5.000E-01	5.000E+00	2.000E+03	2.400E-01
700	1.250E+00	5.000E-01	5.000E+00	2.000E+03	2.400E-01
725	2.500E+00	5.000E-01	5.000E+00	2.000E+03	2.520E-01
815	1.250E+00	5.000E-01	5.000E+00	2.100E+03	2.400E-01

Q/MQ	T	OS
1.25	20.00	9.20

