

Anwendung von Biofilm-Reaktoren für die Charakterisierung der biologischen Eliminierbarkeit von Abwasserinhaltsstoffen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
an der Fakultät für
Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe
(Technische Hochschule)

eingereichte

Dissertation

VON

Dipl.-Ing. Sebastian Hesse
aus Baden-Baden

Tag des Kolloquiums: 15. November 2001

Referent: Prof. Dr. Dr. habil. F. H. Frimmel

Korreferent: Prof. Dr. C. Posten

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 1995 bis September 2000 am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).

Eine wissenschaftliche Arbeit gelingt nur selten ohne die Hilfe anderer, sei es durch die praktische Unterstützung bei der experimentellen Arbeit, durch wertvolle Anregungen und Diskussionen oder durch Schaffung angenehmer Rahmenbedingungen.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. F.H. Frimmel danke ich für die Themenstellung dieser Arbeit und für hervorragenden wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen am Institut.

Herrn Prof. Dr. C. Posten möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die damit verbundenen fachlichen Gespräche und Anregungen danken.

Frau Dr. G. Abbt-Braun, Frau Dr. B. Gordalla, Herrn Dr. Th. Gremm, Frau Dr. J. Jahnel und Herrn Dr. Ch. Zwiener danke ich für die zahlreichen fachlichen Ratschläge und für die vielfältige Unterstützung.

Dr. Stefan Huber möchte ich ganz herzlich danken. Seine intensive Betreuung während meiner Diplomarbeit am gelchromatographischen Analysesystem und die zahlreichen Ratschläge während meiner Doktorarbeit trugen zum Gelingen der Arbeit bei. Ferner möchte ich Frau Dr. Irina Perminova aus Moskau danken. Im Rahmen einer intensiven Zusammenarbeit während ihres einjährigen Forschungsaufenthaltes am Engler-Bunte-Institut erhielt ich wichtige Grundlagen zum Verständnis und zur kritischen Interpretation der chromatographischen Analysenergebnisse.

Einen ganz besonderen Dank gilt Herrn Dr. Lou Kaplan, durch ihn ich erst während meines Forschungsaufenthaltes am Stroud Water Research Center in Philadelphia die Leistungsfähigkeit der Biofilm-Reaktoren entdeckt habe.

Durch das große Engagement und Arbeitspensum lieferten im Rahmen von Diplom- und Studienarbeiten Wolfgang Bächler, Stefan Bechtel, Rüdiger Bickle, Thomas Büchner, Andreas Gerber, Thomas Glauner, Andreas Gorenflo, Wolfgang Hasselbring, Volker Hellstern, Julia Kern, Thomas Kraft, Stefan Kramer, Peter Liebetanz, Andreas Möller, Christian Reichert, Dominic Sabo, Jochen Schöner, Marco Volz, Dirk Wagner, Sven Wielsch und Niklas Ebner die wichtigen, wertvollen Beiträge zu dieser Arbeit. Danken möchte ich für ihre allesamt große Selbständigkeit, für die erbrachte gegenseitige Hilfsbereitschaft und Motivation innerhalb des LCDOC/Biofilm-Teams, wodurch die gemeinsame Schaffensperiode mir sehr viel Freude bereitet hat.

Herrn Haug, Fredy Herbst und den anderen Mitarbeitern der Metallwerkstatt des Engler-Bunte-Instituts sowie Herrn Brunner, Herrn Donnerhacke und Herrn Schöner möchte ich mich für die stets schnelle und zuverlässige Erledigung meiner Anliegen und für ihre Hilfe bei technischen Problemen bedanken.

Ferner möchte ich mich bei all meinen Kollegen und bei dem gesamten labor- und verwaltungstechnischen Personal bedanken, die für eine konstruktive und herzliche Arbeitsatmosphäre gesorgt und mich durch die vielen Anregungen unterstützt haben. Insbesondere gilt ein Dank an Gabi Kollipoulos, die mir bei den gelchromatographischen Laborarbeiten stets zur Seite stand.

Die Arbeit möchte ich meinen beiden Töchtern widmen, durch die ich den eigentlichen Sinn des Lebens und die Freude des Vaterwerdens und Vaterseins kennen gelernt habe. Schließlich gilt mein größter Dank meiner Lebenspartnerin Martina für ihre unendliche Geduld und das große Verständnis für meine unzähligen nächtlichen Arbeiten im Institut. Und letztendlich möchte ich mich bei meinen Eltern und Großeltern für ihre liebevolle Unterstützung bedanken.

1	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	1
2	GRUNDLAGEN	6
2.1	Gelchromatographische Methoden zur Charakterisierung von Abwasserinhaltsstoffen	6
2.1.1	Fließinjektionsanalyse	7
2.1.2	Gelchromatographie.....	18
2.1.3	Gelchromatographische Kohlenstoff-Analyse	26
2.1.4	Gelchromatographische Stickstoff-Analyse	30
2.2	Biologische Testmethoden.....	36
2.2.1	Testprinzipien.....	36
2.2.2	Meßgrößen	37
2.2.3	Testverfahren.....	38
2.2.4	Testbedingungen	39
2.2.5	Bewertungsgrundlagen der Testverfahren	40
2.2.6	Vergleich der Testverfahren.....	43
2.2.7	Schlußfolgerung.....	46
3	EXPERIMENTELLE ANGABEN	47
3.1	Analytische Methoden	47
3.1.1	Probenvorbereitung und Probenkonservierung.....	47
3.1.2	Summenkonzentration der Kohlenstoffverbindungen.....	47
3.1.3	Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs	49
3.1.4	Bestimmung der gelösten Sauerstoffkonzentration	49
3.1.5	Bestimmung des pH-Wertes	50
3.1.6	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.....	50
3.1.7	Bestimmung der UV-Absorption.....	50
3.1.8	Bestimmung der Temperatur	50
3.1.9	Bestimmung der Trockenmasse.....	51
3.2	Weitergehende versuchsbegleitende analytische Untersuchungen	52
3.2.1	Gelchromatographische Kohlenstoff-Analyse	52
3.2.2	Gelchromatographische Stickstoff-Analyse	53
3.2.3	Analyse von Kohlenhydraten	57
3.2.4	Analyse von niedermolekularen organischen Säuren.....	58
3.2.5	Schlammextraktion.....	59
3.2.6	Filtration.....	60
3.3	Methoden zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit	61
3.3.1	Modellkläranlage	62
3.3.2	Biofilm-Reaktoren.....	65
3.4	Verwendete Originalwässer und eingesetzte Medien	71
3.4.1	Oberflächenwässer	71
3.4.2	Abwasser.....	71
3.4.3	Synthetische Abwasserlösung	72
3.4.4	Kohlenstoffminimierte Nährsalzlösung.....	73
3.4.5	Modellsubstanzen	73
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	74
4.1	Gelchromatographische Charakterisierung von Abwasser.....	74

4.1.1	Aussagekraft der gelchromatographischen Analysen.....	74
4.1.1.1	LC-UV/DOC-Analyse.....	74
4.1.1.2	LC-DN-Analyse.....	90
4.1.2	Problematik der Probenaufbereitung.....	98
4.1.2.1	Filtration.....	98
4.1.2.2	Konservierung.....	105
4.1.3	Gelchromatographische Charakterisierung von Rohabwässern.....	109
4.1.4	Gelchromatographische Charakterisierung der Abwasserbehandlung.....	113
4.1.5	Charakterisierung der Abwasserinhaltsstoffe nach Säurehydrolyse.....	124
4.1.6	Untersuchungen zum Gehalt von niedermolekularen organischen Säuren im Abwasser.....	134
4.1.7	Untersuchungen zum Einfluß des Kläranlagenablaufs auf Fließgewässer.....	135
4.2	Biologische Charakterisierung von Abwasser mittels Biofilm-Reaktoren.....	137
4.2.1	Anforderungsprofil des Testsystems.....	137
4.2.2	Konditionierung des Testsystems.....	139
4.2.3	Verhalten des Testsystems bei veränderten Belastungssituationen.....	145
4.2.4	Einfluß der Biosorption auf veränderten Belastungssituationen.....	151
4.2.5	Einflußfaktoren auf das Eliminationsverhalten.....	156
4.2.5.1	Substratkonzentration.....	157
4.2.5.2	Verweilzeit.....	160
4.2.5.3	Biologische Abbaubarkeit.....	162
4.2.5.4	Konditionierung.....	165
4.2.6	Sensitivität.....	170
4.2.7	Leistungsvergleich des Biofilm-Reaktors und des Zahn-Wellens-Tests.....	171
4.2.8	Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Einzelstoffen.....	172
4.2.9	Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasserinhaltsstoffen.....	175
4.2.9.1	Notwendige Testdauer.....	176
4.2.9.2	Blindwertproblematik.....	179
4.2.9.3	Möglichkeit zur Verkürzung der Testdauer.....	180
4.2.9.4	Problematik der Probenalterung.....	182
4.2.9.5	Anwendungsbeispiele bei Abwasserproben.....	183
4.2.9.6	Anwendung zur Beurteilung einer oxidativen Vorbehandlung von Oberflächen- und Abwasser.....	188
4.2.10	Bewertung von außergewöhnlichen Abwassersituationen.....	195
4.2.11	Sauerstoffverbrauch als weiterer Charakterisierungsparameter.....	207
4.2.12	Einsatz des Biofilm-Reaktors als Online-Meßsystem.....	209
4.2.12.1	Simulation einer Tagesganglinie.....	215
4.2.12.2	Simulation einer Stoßbelastung mit einer leicht abbaubaren Substanz.....	217
4.2.12.3	Simulation von Stoßbelastungen mit schwer abbaubaren Substanzen.....	219
4.2.12.4	Zusammenfassung.....	227
4.2.13	Eignung des Biofilm-Reaktors als Frühwarnsystem.....	229
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	235
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	240
7	ANHANG.....	254
7.1	Abkürzungen.....	254
7.2	Chemikalien.....	256
7.3	Meßwerte.....	257
7.4	Gelchromatographische Analyse von synthetischem Abwasser.....	283
7.5	Bestimmung der mittleren Verweilzeit.....	283
7.5.1	Biofilm-Reaktor.....	283
7.5.2	Modellkläranlage.....	284

1 Motivation und Zielsetzung

Wasser, das schon im Altertum als eines der vier Grundelemente galt, ist wesentlicher Bestandteil der Natur und die Lebensgrundlage des Menschen. Die menschliche Aktivität hat – vor allem in der technisierten Welt – inzwischen eine Größenordnung erreicht, die die Natur nicht mehr ohne weiteres verkraftet. Dem Handeln des Menschen kommt Systembedeutung zu. Neben dem essentiellen Eigenbedarf spielt Wasser bei der zunehmend höheren Lebensanforderung des Menschen eine immer wichtigere Rolle als Produktions-, Reaktions-, Kühl- und Transportmedium. Die daraus resultierenden Verunreinigungen und die intensive Nutzung haben zur Folge, daß die Verfügbarkeit von Frischwasser bereits vielerorts gefährdet ist und ein Potential für ernste Konflikte in der Zukunft darstellt. Insbesondere aus der grundlegenden Erkenntnis, daß die Trinkwasservorräte der Erde begrenzt und unersetzlich sind, stellt der Schutz des Lebensguts Wasser für das Ökosystem Erde und folglich für die kommenden Generationen eines der wichtigsten Ziele dar.

Der wichtigste Ansatz für einen wirksamen Schutz liegt zum einen in der Weiterentwicklung von emissionsarmen Produktionsverfahren, bei denen keine Verlagerung des relevanten Entsorgungsproblems in Luft, Wasser und Boden erfolgt. Andererseits müssen die Entsorgungstechniken im Hinblick auf die wachsende Entsorgungsproblematik ökonomisch und ökologisch optimiert werden. Letztendlich wird stets ein „nach häuslichem, gewerblichem oder industriellem Gebrauch verändertes, insbesondere verunreinigtes, abfließendes, auch von Niederschlägen stammendes und in die Kanalisation gelangendes Wasser“ [DIN 4045] anfallen und eine Umweltbelastung darstellen, wenn keine effiziente Behandlung des Abwassers erfolgt.

Die möglichst vollständige Entfernung der Schadstoffe bei der Abwasserbehandlung stellt in vieler Hinsicht eine große Herausforderung dar. Abwassermenge und Abwasserzusammensetzung unterliegen in der Regel erheblichen Schwankungen. Die Abwassersituation ist eine Folge der Veränderungen, die im Klima, den Lebensgewohnheiten der Menschen, sowie der industriellen Produktion zu verzeichnen sind. Bei einer biologischen Abwasserbehandlung ist die weitgehende Reinigung des Abwassers nur möglich, wenn seine Inhaltsstoffe biologisch abbaubar sind. Extreme Stoßbelastungen, sowohl qualitativer als quantitativer Natur, können die biologische Eliminationsleistung der Kläranlage erheblich herabsetzen und im schlimmsten Fall eine kritische Deaktivierung der biologischen Stufe zur Folge haben.

Um das Gefährdungspotential für die Funktionsfähigkeit der Kläranlage möglichst rechtzeitig erkennen zu können, sind schnelle und aussagekräftige Analysen- bzw. Testmethoden erforderlich. Im Fall einer „ungewöhnlichen“ Belastungssituation sind Kenntnisse einerseits über den Schadstoffeintrag und

andererseits über die „biologische Abbaubarkeit“ der im Abwasser enthaltenen Inhaltsstoffe notwendig, um ein gezieltes Eingreifen (z.B. Zugabe von spezifischen Reagenzien oder gesonderte Behandlung des Abwasserstroms) einleiten zu können.

Wegen der Vielzahl der im Abwasser möglichen anthropogenen Chemikalien ist es außerordentlich schwierig und in der Regel mit immensem Aufwand verbunden, das Gefährdungspotential frühzeitig zu erkennen. Es ist für die Praxis unrealistisch zu versuchen, anhand von zahlreichen spezifischen Einzelstoffbestimmungen die aktuelle Belastungssituation zu analysieren. Das Spektrum von möglichen toxischen Stoffen ist groß: Schwermetalle, Öle und Lösemittel, Pestizide, Detergenzien, usw.. Eine Vollanalyse der Abwasserbestandteile ist prinzipiell auch mit modernster Analytentechnik sehr zeitaufwendig (Monate, evt. Jahre) und würde dementsprechend an Aktualität verlieren [Koppe und Stozek 1990]. Für die Funktionskontrolle einer Kläranlage sind daher Summen-, Leit- und Wirkparameter vom Grundsatz her eher geeignet, da sie verhältnismäßig schnell das Spektrum der möglichen Abwasserinhaltsstoffe integral erfassen. Beispielsweise zählen die Parameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB) und die Korrelation der beiden Parameter CSB/BSB bislang zu den wichtigsten Beurteilungsgrößen für die Abwasserqualität.

Der gesamte bzw. gelöste organisch gebundene Kohlenstoff (TOC, bzw. DOC) wird zukünftig an Bedeutung gewinnen und möglicherweise den CSB als vom Gesetzgeber vorgegebene Überwachungsgröße ablösen, da die Bestimmung automatisierbar und im Gegensatz zum CSB umweltschonender ist. Für eine weitergehende Charakterisierung des Abwassers und zur Bewertung der systemspezifischen Leistung der biologischen Reinigung sind summarische Analysenparameter naturgemäß nicht informativ genug. Durch vorgeschaltete spezifische Stofftrennungs-, bzw. Stoffisolierungstechniken können sie jedoch qualitative Aussagen über die Abwasserzusammensetzung liefern. Beispielsweise ergeben Membrantrenntechniken oder gelchromatographische Analyseverfahren anhand der Molmassenverteilung ein abwassertypisches Muster („finger print“). Stoffgruppenparameter, wie zum Beispiel der Gehalt an organische Säuren, Kohlenhydraten oder Proteinen, können zusätzlich als charakteristische Leitparameter zur Charakterisierung der Abwasserqualität eingesetzt werden. Bislang wurden diese Bestimmungsmethoden zur Abwassercharakterisierung nur selten angewendet. Eine Vereinheitlichung bzw. Standardisierung der Methoden fehlt weitgehend. Aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Analysenbedingungen und der zum Teil erheblichen Matrixprobleme lassen sich viele der unterschiedlichen Analysenergebnisse erklären. Es besteht daher ein dringender Forschungsbedarf, die weitergehenden Analysenparameter im Hinblick auf die Abwassercharakterisierung konsequent zu entwickeln und anzuwenden.

Aus praktischer Sicht besitzt die Entwicklung und der Einsatz eines Frühwarnsystems ein hohes Anforderungsprofil (Abbildung 1.1). Einerseits sollen die Test- und Analyseverfahren das Vorhandensein von Stoffen bzw. Stoffgruppen nachweisstark detektieren. Andererseits müssen die Verfahren auch die Wirkung auf die biologische Stufe der Kläranlage und ihr Abbaupotential signifikant aufzeigen. Das eindeutig interpretierbare Meßsignal sollte im Hinblick auf eine praxisorientierte Abwasserkontrolle möglichst kontinuierlich ermittelt werden können (online monitoring). Das Test- bzw. Analysesystem sollte ferner mit möglichst geringem instrumentellem und personellem Aufwand betrieben werden.

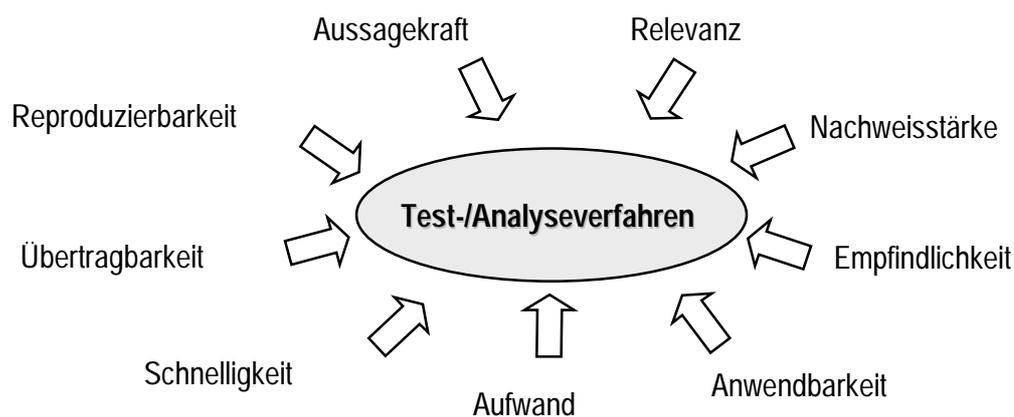


Abbildung 1.1: Anforderungsprofil eines Testverfahrens zur Beurteilung der ökologischen Relevanz von Umweltchemikalien

Um die Auswirkung einer kritischen Belastungssituation auf die Eliminationsleistung der Kläranlage zu prognostizieren, sind chemische Analysenparameter alleine nicht ausreichend. Es sind daher biochemische Testverfahren erforderlich, die den biologischen Abwasserbehandlungsprozeß möglichst authentisch wider spiegeln. Die derzeit in der Praxis angewendeten biochemischen Testverfahren mit Belebtschlamm sind jedoch meist sehr zeitaufwendig (z.B. BSB₅: biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen, Zahn-Wellens-Test mit einer Testdauer von 28 Tagen). Die langen Analysenzeiten bei diesen traditionellen Parametern erlauben daher nur eine nachträgliche Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit und können nicht als biochemisches Frühwarnsystem bei Kläranlagen im on-line Betrieb eingesetzt werden.

Für die Überwachung der Rohwasser-, bzw. Abwasserqualität werden schnell ansprechende Testverfahren benötigt, die den Aufbereitungsprozeß authentisch abbilden und für eine kontinuierliche Meßwerterfassung geeignet sind (online-Verfahren). Die Einsatzmöglichkeit eines solchen Testsystems bei Kläranlagen zeigt Abbildung 1.2. Kontinuierlich mit dem Kläranlagenzulauf versorgt sollte das Testsystem eine unerwartete,

kurzzeitige Veränderungen der biologischen Abbaubarkeit des Abwassers schnell erfassen und ein gezieltes Eingreifen in den Aufbereitungsprozeß ermöglichen.

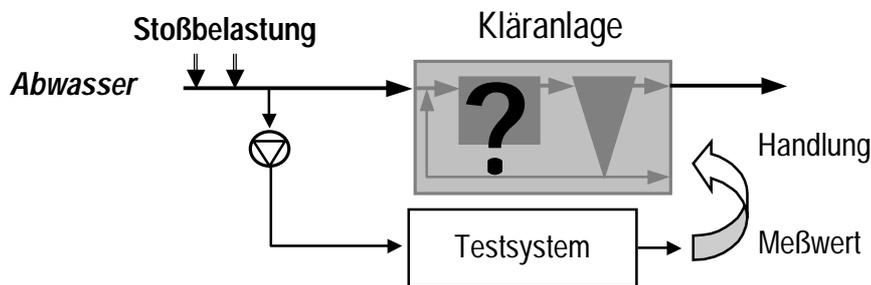


Abbildung 1.2: Einsatzkonzept eines biochemischen Warnsystems bei Kläranlagen

Ziele der vorliegenden Arbeit sind einerseits die *Charakterisierung von Abwasser* im Hinblick auf die biochemische Abbaubarkeit und andererseits die Entwicklung eines *schnellen und aussagekräftigen biochemischen Testsystems*, mit dem das Gefährdungspotential einer „ungewöhnlichen“ Abwassersituation praxisorientiert erfaßt werden kann:

- Zur weitergehenden Charakterisierung der Abwässer wird ein gelchromatographisches Analyseverfahren mit kontinuierlicher Detektion des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs und der UV-Absorption eingesetzt. Anhand der Hydrophobizität und molekularen Dispersität soll die Zusammensetzung der Abwässer und ihre Veränderung während des Behandlungsprozesses beschrieben werden. Um gelöste Stickstoffverbindungen gelchromatographisch erfassen zu können, wird versucht, zusätzlich zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs eine kontinuierliche Detektionseinheit auf Basis der Fließinjektionsanalyse für gelösten Stickstoff zu entwickeln und für die Charakterisierung von Abwasser einzusetzen. Anhand weiterer Probenaufbereitungsverfahren soll versucht werden, das Potential der gelchromatographischen Analyseverfahren für einen weiteren Informationsgewinn zu nutzen.
- Bei der Entwicklung eines biochemischen Schnelltestverfahrens sollen kontinuierlich durchflossene Säulenreaktoren mit immobilisierter Biomasse (Biofilm-Reaktoren) eingesetzt werden. Hierbei soll die biologische Eliminierbarkeit der Abwasserinhaltsstoffe entweder direkt über die durch die Reaktoren eintretende Konzentrationsänderung oder indirekt respirometrisch quantifiziert werden. Um die Ansprechzeit des Testsystems zu verringern und folglich den Einsatz als Frühwarnsystem zu ermöglichen, wird die Anwendbarkeit von auf wenige mL Reaktorvolumen miniaturisierten Biofilm-Reaktoren im Vergleich zu konventionellen biologischen Testverfahren untersucht. Hierbei ist der

Einfluß von wesentlichen Betriebsparametern (Reaktortyp, Belastung, Verweilzeit, Sauerstoffversorgung, Art der Konditionierung) auf das Eliminationsverhalten der Biofilm-Reaktoren zu klären. Die gelchromatographische Analysemethode soll hierbei helfen, die Leistungsfähigkeit der Biofilm-Reaktoren für einen kontinuierlichen Einsatz zu dokumentieren.

Die Arbeit soll wichtige Erkenntnisse für zukünftige Experimente mit Biofilm-Reaktoren und für den Einsatz einer aussagekräftigen biologischen Abwasseruntersuchung bringen.

2 Grundlagen

2.1 Gelchromatographische Methoden zur Charakterisierung von Abwasserinhaltsstoffen

Die analytische Charakterisierung von Wässern und Abwässern hinsichtlich ihrer organischen Zusammensetzung bereitet bislang erhebliche Probleme. Trotz der Entwicklung von unterschiedlichen spezifischen Analysemethoden ist die Identifikation und Quantifikation der Einzelstoffverbindungen, die beispielsweise im Abwasser vorhandenen sind, in der Regel weit geringer als 50 % [Barker und Stuckey 1999, Olesky-Frenzel und Jekel 1995]. Der Hauptbestandteil der organischen Abwasserinhaltsstoffe bleibt folglich unbestimmt. Nach einer Studie der Umweltbehörde in den USA (EPA) sind derzeit etwa 6 Millionen chemische Einzelstoffe bekannt, die im Abwasser vorkommen. Von ihnen wurden lediglich ca. 10 % genauer untersucht, die auf Grund ihres häufigen Auftretens in Abwässern als relevant angesehen werden [Hefler 1995].

Die Vielzahl von möglichen Inhaltsstoffen im Abwasser führt dazu, daß eine Vollanalyse nicht alle Komponenten einer Abwasserprobe erfassen kann und unwirtschaftlich ist. Aus diesem Grund nehmen summarische Meßgrößen eine zentrale Stellung im Bereich der chemischen Charakterisierung von Wasserproben ein. Summarische Parameter ermöglichen einen schnellen Überblick über die Wasserqualität [Huber et al. 1993]. Nicht zuletzt auf Grund der in der Regel hohen Reproduzierbarkeit stellen sie eine Basisgröße zur Bewertung der Effizienz und Reststoffabgabe einer Kläranlage dar. Seit Inkrafttreten des Abwasserabgabengesetzes im Jahr 1976 (Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer, 13.9.1976, idF. d. ÄndG vom 2.11.1990, BGBl I, 6.11.1990, S. 2432) gilt beispielsweise der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) als wichtigster Standard-Summenparameter zur Quantifizierung der organischen und anorganischen Restbelastung von Abwassereinleitungen [Gruber 1999].

Mittelfristig soll jedoch der CSB aufgrund der relativ schlechten Praktikabilität und aus Toxizitätsgründen (Verwendung von Quecksilber und Chromschwefelsäure) durch den Summenparameter DOC bzw. TOC als Überwachungsparameter abgelöst werden. DOC-Analysen ergeben über das Element Kohlenstoff prinzipiell eine schnelle und zuverlässige Totalbilanzierung aller gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffverbindungen. Sie stellen somit eine wichtige Bezugsbasis für alle anderen Analysenparameter in der Wasseranalytik dar [Frimmel 1996]. Jedoch können DOC-Analysen allein keine qualitativen Aussagen über die stoffliche Zusammensetzung von organischen Wasserinhaltsstoffen geben. Aus diesem Grund werden chromatographische Verfahren oder Membranverfahren eingesetzt, die durch eine experimentell definierte Trennung der organischen Matrix in spezifische Fraktionen und nach einer

summarischen Bestimmung der Einzelfractionen, qualitative Informationen über den DOC geben [Marquet et al. 1999, Abbt-Braun et al. 1991, Amy et al. 1987]. Eine wesentlich bessere Auflösung der chromatographischen Verfahren ergibt die Kopplung der Trennsäule mit einer kontinuierlichen Detektionseinheit.

Erst durch die Entwicklung eines kontinuierlichen DOC-Detektors auf Basis der Fließinjektionsanalyse konnte ein chromatographisches Analysenverfahren realisiert werden, mit dem die Zusammensetzung der in einer Probe enthaltenen organischen Stoffe charakterisiert bzw. identifiziert werden kann [Huber et al. 1992]. Es ist folglich naheliegend, die summarischen Basisparameter gelöster organisch gebundener Kohlen- bzw. Stickstoffverbindungen auf Basis der kontinuierlichen Fließinjektionsanalyse für die chromatographische Charakterisierung von wäßrigen Proben weiterzuentwickeln und einzusetzen [Hesse und Frimmel 1999b, 1999c, Frimmel et al. 1998, Olesky-Frenzel und Jekel 1995, Huber und Frimmel 1992a].

2.1.1 Fließinjektionsanalyse

Die Ursprünge der Fließinjektionsanalyse (FIA) liegen in den Fünfziger Jahren. Von Skeggs (1957) wurde eine Analysetechnik entwickelt, die als „Continuous Flow Analysis“ (CFA) bezeichnet wird. Kennzeichnend für diese Methode ist, daß die Analyse eines Stoffes nicht mehr im Reagenzglas, sondern in einem kontinuierlich fließenden Flüssigkeitsstrom stattfindet, der durch Gasblasen segmentiert ist. Durch die Segmentierung wird eine unerwünscht große Dispersion im laminaren Flüssigkeitsstrom und eine damit verbundene Verdünnung der Probe verhindert. Mit Hilfe der CFA konnten viele Analysemethoden automatisiert und zunehmend in der Industrie zur Kontrolle bzw. zur Steuerung von Einzelprozessen eingesetzt werden.

Etwa zwanzig Jahre später wurde die CFA-Technik 1974 von Ruzicka und Hansen in Kopenhagen [Ruzicka und Hansen 1975], und unabhängig davon von Stewart et al. (1974) in Washington D.C. als „Flow Injection Analysis“ weiterentwickelt. Entscheidende Neuerungen waren hierbei der Verzicht auf Segmentierung durch die Verwendung von Kapillarleitungen und die Durchführung der Messungen vor dem Erreichen der chemischen Gleichgewichtszustände. Die Vermischung von Probe und Reagenz wird durch die Dispersion entlang des laminaren Flüssigkeitsstroms bewirkt, wobei der Dispersionsgrad durch die Länge und den Durchmesser der Kapillarleitung sowie die Durchflußrate der Lösung bestimmt wird. Es zeigte sich, daß dieses Verfahren viele Vorteile mit sich brachte, wie zum Beispiel eine bessere Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bei strikter Einhaltung aller Systemparameter und einen höheren

Probendurchsatz durch das nicht Erreichen des Gleichgewichtszustandes der ablaufenden Reaktion [Betteridge 1978].

Aus der Grundidee, eine automatisierte kontinuierliche Meßtechnik zu entwickeln, sind im Laufe der Jahre eine Vielzahl von Anwendungen entstanden, was durch zahlreiche Veröffentlichungen belegt ist. Im Zuge zunehmender Meßaufgaben, zum Beispiel im Umweltbereich, gewinnt die FIA immer mehr an Bedeutung. Betteridges Vergleich (1978) der Entwicklung der Fließinjektionsanalyse mit der Einführung des Fließbandes im Automobilbau durch Henry Ford macht die Bedeutung der neuen Technik deutlich. Aus der Fließinjektionsanalyse haben sich eine Reihe von weitergehenden, kontinuierlichen Analysemethoden beispielsweise chromatographische Verfahren entwickeln können.

Ein nicht unwesentlicher Vorteil der FIA ist der einfache Aufbau (Abbildung 2.1), der aus Standard-Bauteilen aus dem Bereich der Flüssigkeitschromatographie besteht und den speziellen analytischen Anforderungen des zu bestimmenden Stoffes schnell angepaßt werden kann [Möller 1988]. Prinzipiell wird die flüssige Probe in einem flüssigen Trägerstrom, der bereits Reagenzien enthalten kann, injiziert und in einem kapillaren Leitungssystem zum kontinuierlich arbeitenden Detektor transportiert. Auf der Strecke zwischen Injektion und Detektion können sowohl chemische Reaktionen (mit oder ohne weitere kontinuierliche Reagenzienzugabe) stattfinden, als auch sonstige Techniken eingesetzt werden, die die Analyse der Probe effektiver machen. Zum Beispiel spielen Temperaturänderung, photochemische Reaktionen, Entgasungs- und Vermischungsvorgänge bei der FIA-Anwendung eine wichtige Rolle.

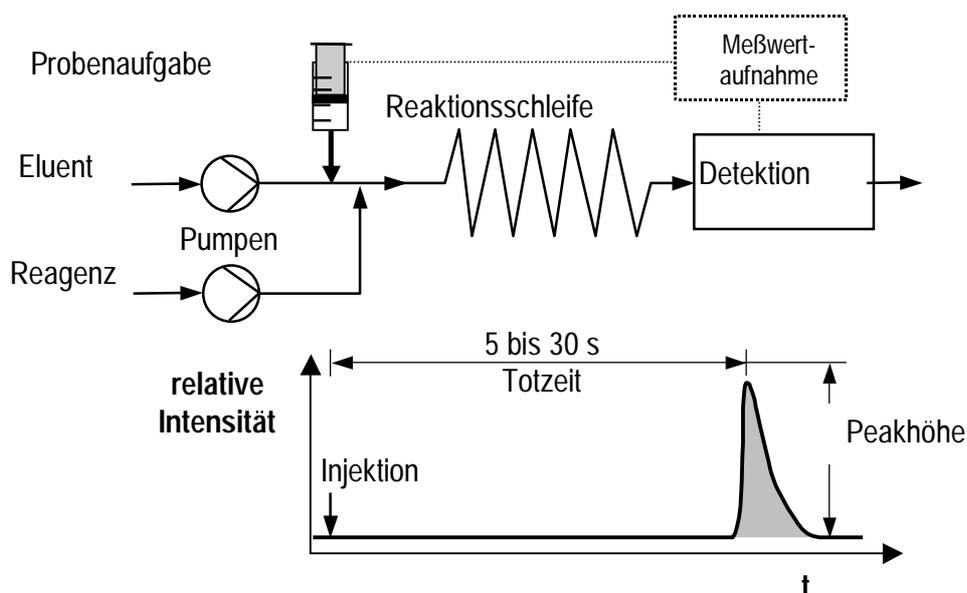


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Fließinjektionsanalyse und resultierendes Meßsignal

Das Meßsignal wird dabei kontinuierlich als Funktion der Zeit in Form eines Signalpeaks an eine Auswerteeinheit weitergegeben. Die Peakhöhen bzw. die Peakflächen sind das Maß für die Konzentration, die durch eine Verdünnungsreihe mit einer geeigneten Kalibriersubstanz definiert wird. Für eine gute Auswertbarkeit der Signale ist allerdings die Form der Peaks von Bedeutung, welche sich durch die Anlagenparameter (Probenvolumen, Fließgeschwindigkeit, Reaktionsstrecke, Kapillarleitungsdurchmesser, etc.) beeinflussen lassen.

Grundsätzlich stehen sich beim Aufbau eines FIA-Systems zwei unvereinbare Anforderungen gegenüber. Einerseits sind kurze Analysenzeiten, sowie schmale, hohe Peaks durch die Verwendung von Kapillarleitungen mit möglichst geringem Innendurchmesser erwünscht, um eine genauere Auswertung der Meßsignale zu erreichen. Andererseits werden lange Reaktionszeiten und ausreichende Dispersion gefordert, damit eine möglichst gute Vermischung von Analyt und Reagenz und vollständige Umsetzung sich positiv auf die Nachweisgrenze auswirkt. Es ist daher von Bedeutung, den richtigen Kompromiß zwischen Peakschärfe und vollständiger Umsetzung zu finden.

Die Dispersion charakterisiert die Ausbreitung einer Probezone als Folge von Diffusionsvorgängen beim Durchströmen des Systems. In röhrenförmigen Reaktoren ist die Dispersion einer Probezone prinzipiell das Ergebnis einer ständigen Umverteilungen des Stoffbestandes durch Umlagerungen der Fluid-Elemente. Analog zu den Fick'schen Gesetzen der Diffusion läßt sich die axiale Dispersion in Röhren mit folgender Gleichung 1 beschreiben [Tichacek et al. 1957, Taylor 1953/1954, Aris 1959]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Gleichung 1}$$

Hierbei ist D_{ax} der axiale Dispersionskoeffizient, der näherungsweise von der Konzentration C unabhängig ist. Mit der Einführung der mittleren Verweilzeit T und der normierten Längenkoordinate z ergibt sich die grundlegende Differentialgleichung zur Beschreibung des Modells einer dispergierten Probezone zu (Gleichung 2):

$$\frac{\partial C}{\partial t / T} = \left(\frac{D_{ax}}{v \cdot L} \right) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Gleichung 2}$$

$T = (v \cdot L)^{-1}$ mittlere Verweilzeit
 $L =$ Leitungslänge

$v =$ mittlere Fließgeschwindigkeit
 $z = x / L$ normierte Längenkoordinate

Der dimensionslose Ausdruck $\frac{D_{ax}}{v \cdot L}$ wird als „Dispersionszahl“ δ bezeichnet. Als Lösung der Gleichung 2 erhält man für kleine δ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit t die Konzentration C (Gleichung 3):

$$C = \frac{1}{2(\pi\delta)^{0,5}} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(1 - \frac{t}{T}\right)^2}{4\delta}\right\} \quad \text{Gleichung 3}$$

Bei geringen Fließgeschwindigkeiten verhindern radiale Vermischungsvorgänge teilweise die Ausbildung des parabolischen Geschwindigkeitsprofils. Dieser Effekt wurde erstmals durch Taylor (1953) erklärt und mathematisch beschrieben. Die Konzentrationsverteilung einer Probe mit Volumen V , an der Stelle $x = 0$ und zur Zeit $t = 0$ injiziert, ergibt sich bei langsamer Durchströmung einer Leitung mit Radius r in Gleichung 4 zu:

$$C = V \cdot \frac{1}{\pi r^2 L} \cdot \left[\frac{1}{2(\pi\delta)^{0,5}} \cdot \exp\left\{-\frac{(L-x)^2}{L^2 \cdot 4\delta}\right\} \right] \quad \text{Gleichung 4}$$

mit $\delta = \frac{D_m \cdot t}{L^2}$ ($D_m = \text{molekularer Diffusionskoeffizient}$)

Nach Taylor (1953) wird das Geschwindigkeitsprofil durch die radiale Diffusion erst bei mittleren Verweilzeiten von $T \geq r^2/(3,8^2 \cdot D_m)$ beeinflusst. Für einen Leitungsdurchmesser von $2r = 0,5$ mm und einem molekularen Diffusionskoeffizienten von $D_m = 7 \cdot 10^{-6}$ cm²/s (Wasser) ist dies nach etwa 6,2 Sekunden der Fall. Bei FIA-Anwendungen sind die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Taylor-Modells in der Regel immer erfüllt [Vanderslice et al. 1981, Ruzika und Hansen 1978].

Bei der FIA-Anwendung wird die Analysenprobe in der Regel über das Injektionsventil als nahezu ideale rechteckförmige Probezone aufgegeben (Abbildung 2.2/b). Das Pfropfenprofil der Probe verändert sich sofort nach der Injektion als Folge des laminaren Strömungsprofils des Trägerstroms (Abbildung 2.2/a). Ist keine Strömung vorhanden, vermischt sich die Probe durch radiale und axiale Diffusion gleichmäßig im Leitungssystem (Abbildung 2.2/d). Kommt in erster Linie der Wandreibungseinfluß zum Tragen, so ergibt sich ein Strömungsbild wie in Abbildung 2.2/c dargestellt. Abbildung 2.2/e stellt den Realfall dar. Welcher der beiden Effekte überwiegt, hängt von der Flußrate, dem Leitungsquerschnitt, der Verweilzeit

(entsprechend der Leitungslänge) und dem Diffusionskoeffizienten des Analyten im Eluentenstrom ab [Betteridge 1978, Vanderslice et al. 1981].

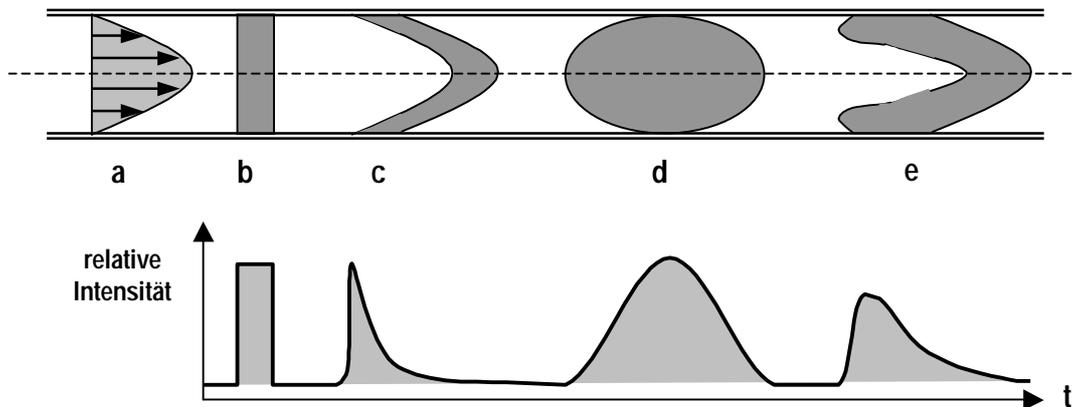


Abbildung 2.2: Laminare Strömung und Dispersionserscheinungen als Folge von Konvektion und Diffusion (nach Vanderslice 1981)

- a) laminares Strömungsprofil (Poiseuille-Strömung)
- b) rechteckförmige Probezone direkt nach Injektion (idealisiert)
- c) Dispersion als Folge von a) und Wandreibungseinfluß
- d) Dispersion als Folge von axialer und radialer Diffusionsvorgängen
- e) Dispersion als Folge der Überlagerung von Konvektion und Diffusion

Bei den gebräuchlichen Leitungsdurchmessern der FIA-Anwendung von 0,2 mm bis 2 mm und den charakteristisch geringen Volumenströmen von 0,5 mL/min bis 5 mL/min stellt sich ein laminares Strömungsprofil ein. Unter diesen Bedingungen liegt die Reynoldszahl (Re) weit unter der für turbulente Strömungsbedingungen definierten kritischen Reynoldszahl von $Re_{krit} \approx 2.300$. Innerhalb dieser charakteristischen Strömungsverhältnisse kommt es unter dem Einfluß der Wandreibung zur Ausbildung einer Poiseuille-Strömung. Die Dispersion ist eine Überlagerung von axialer Konvektion, radialer und axialer Diffusion, wobei die axiale Diffusion im Verhältnis zum Strömungseffekt im allgemeinen vernachlässigt werden kann [Betteridge 1978].

Zur Beschreibung der Dispersion führten Rudzicka und Hansen (1981) in Gleichung 5 den dimensionslosen Dispersionskoeffizienten D als Verhältnis der Anfangskonzentration der zu analysierenden Probe C_0 zu der maximalen Konzentration der dispergierten Probe nach Durchströmung des Systems C_{max} ein:

$$D = \frac{C_0}{C_{max}} = \frac{H_0}{H_{max}} = \frac{A_0}{A_{max}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Anstelle der Konzentration kann die Dispersion auch mit den Höhen H der Meßkurven, direkt über die Absorption A (Gleichung 5) oder auch durch die Signalamplituden der Detektoren beschrieben werden.

Um eine Aussage über die Dispersion zu erhalten, muß zunächst die maximale Konzentration C_{max} bestimmt werden. Dies geschieht durch Einsetzen von $C = C_{max}$, $t = T$, $x = L$ und mit dem Radius der Leitung r in Gleichung 6:

$$C_{max} = \frac{V}{\pi r^2 L} \cdot \frac{1}{2(\pi\delta)^{0,5}} \quad \text{Gleichung 6}$$

Die Dispersion D ist demnach abhängig von der Dispersionszahl σ :

$$D = \frac{C_0}{C_{max}} = k \cdot 2 \cdot (\pi\delta)^{0,5} = k \cdot (2\pi)^{0,5} \cdot \sigma \quad \text{Gleichung 7}$$

Mit Gleichung 7 und der durch Taylor bestimmten axialen Dispersion (Gleichung 8)

$$\sigma_t^2 = \frac{T \cdot r^2}{24 \cdot D_m} \quad \text{Gleichung 8}$$

lassen sich folgende Aussagen über die Abhängigkeit der Dispersion von den Strömungsparametern machen (Gleichung 9 bis 11) [Ruzicka und Hansen 1981]:

$$D \sim T^{0,5} \quad \text{Gleichung 9}$$

$$D \sim L^{0,5} \quad \text{Gleichung 10}$$

$$D \sim r^2 \quad \text{Gleichung 11}$$

Über den Wert der Dispersion können FIA-Analysesysteme in drei anwendungsbezogene Kategorien eingeteilt werden [Möller 1988].

1. Begrenzte Dispersion ($D = 1$ bis 3)

Der Transport der Probe vom Injektionsort zum Detektor steht hierbei im Vordergrund. Die Probe soll möglichst im Originalzustand detektiert werden. Starke systembedingte Vermischungen und Verdünnungen sind hierbei nicht erwünscht.

2. Mittlere Dispersion ($D = 3$ bis 10)

Anwendungen, bei denen die Probe ausreichend mit den Reagenzien vermischt werden muß, um einen möglichst hohen Umsatz zu erreichen (z.B. Farbreaktionen).

3. Hohe Dispersion ($D > 10$)

Anwendung vor allem bei konzentrierten Proben, die durch eine hohe Durchmischung verdünnt werden sollen.

Die auftretende Dispersion eines FIA-Systems setzt sich zusammen aus dem Produkt der Einzeldispersionen der durchströmten Komponenten (Gleichung 12) [Möller 1988]:

$$D_{\text{Gesamt}} = D_{\text{Injektion}} \cdot D_{\text{Leitungssystem}} \cdot D_{\text{Detektor}} \quad \text{Gleichung 12}$$

Während D_{Detektor} durch die Abmessungen der Durchflußzelle festgelegt ist, lassen sich die durch die Injektion und das Leitungssystem bedingten Dispersionen gezielt beeinflussen.

Für die Entwicklung und Optimierung von FIA-Systemen ist es daher von großem Interesse, grundlegende Zusammenhänge der möglichen Einflußfaktoren auf die Dispersion und im übertragenen Sinn auf das Meßsignal zu verstehen. Die Ermittlung der Dispersion geschieht durch die Messung der Absorption einer Farbstofflösung im unverdünnten Zustand (Konzentration C_0 bzw. Peakhöhe H_0) und der anschließenden Messung derselben injizierten Farbprobe in dem Trägerstrom (Konzentration C_{max} bzw. Peakhöhe H_{max}). Dieses Vorgehen ist in Abbildung 2.3 schematisch aufgezeichnet.

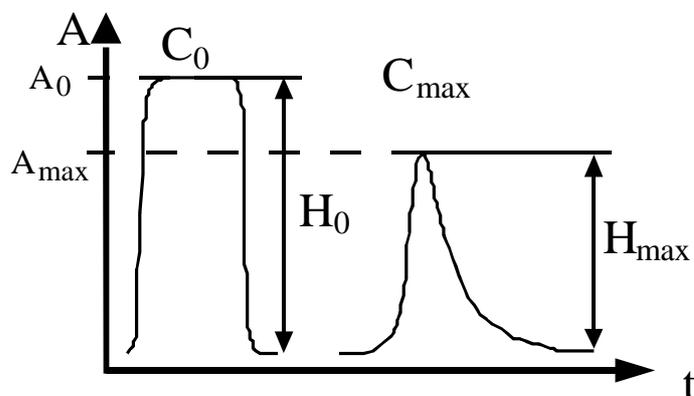


Abbildung 2.3: Meßgrößen zur Bestimmung des Dispersionskoeffizienten

Die Anwendbarkeit des theoretischen Ansatzes der Dispersionsabhängigkeit von den Strömungsparametern wurde anhand eines einfachen FIA-Systems gemäß Abbildung 2.1 überprüft [Kraft 1996]. Für diese Untersuchung wurde eine Farbstofflösung (Chromeazurol) verwendet. Als Trägerstrom und als „Reagenzienstrom“ dienten demineralisiertes Wasser. Die Detektion erfolgte photometrisch in einer Durchflußzelle. Zur Berechnung der Dispersion (Gleichung 7) wurde die maximale Intensität der unverdünnten Farbstofflösung durch die Aufgabe der Lösung direkt in die Durchflußküvette des Detektors

ermittelt. Um die Ergebnisse deutlicher darstellen zu können, wurden die Peaks der einzelnen Meßkurven in Abbildung 2.4 auf eine gemeinsame Startzeit verschoben.

Eine Änderung der Leitungslänge bei sonst konstanten Anlagenbedingungen bewirkt eine Vergrößerung des Leitungsvolumens und somit eine Zunahme der Transportzeit: Im Gegensatz zur Flußrate (nicht dargestellt) hat der Parameter Leitungslänge einen direkten Einfluß auf die Dispersion: Eine sehr kurze Reaktionsstrecke bringt einen scharfen Peak mit sich. Mit Zunahme der Leitungsstrecke wird die Meßkurve flacher und eine integrale Auswertung der Meßkurve schwieriger. Eine Leitungslänge von $L = 0,3$ m bewirkt einen nahezu symmetrischen Peak. Bei der langen Leitung ($L = 2$ m) kommt es infolge der zunehmenden Dispersion zu einer großen Verbreiterung der Verweilzeitverteilung und die Peaks werden unsymmetrischer. Im Experiment wird die von Ruzicka und Hansen (1981) gefundene Abhängigkeit $D = \text{const} \cdot L^{0,5}$ (Regressionskurve) bestätigt.

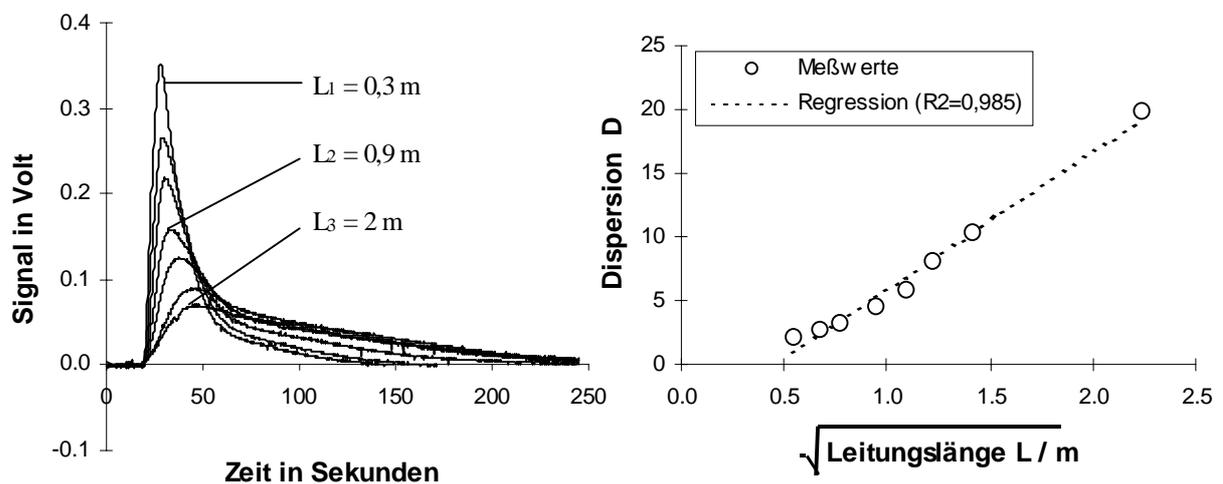


Abbildung 2.4: Auswirkung der Leitungslänge auf die Peakform [Kraft 1996]

Mit einer Zunahme des Leitungsdurchmessers der Reaktionsstrecke ist in Anlehnung an Gleichung 11 bei gleichem Leitungsvolumen eine Zunahme der Asymmetrie und folglich eine Verbreiterung der Meßkurve zu erwarten. Die Ergebnisse in Abbildung 2.5 zeigen, daß mit geringerem Leitungsdurchmesser die Meßkurve bei konstantem Leitungsvolumen symmetrischer werden.

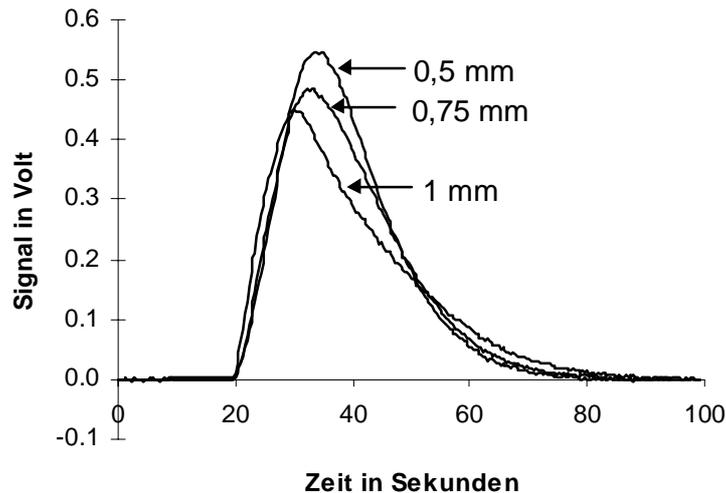


Abbildung 2.5: Meßkurven für verschiedene Leitungsinndurchmesser [Kraft 1996]

Eine weitere Verringerung des Durchmessers läßt zwar eine noch symmetrischere Kurve erwarten, demgegenüber nimmt der Druckverlust bei geringer werdendem Durchmesser drastisch zu und führt in der Regel zu einer Überlastung der Pumpen und des Leitungssystems.

Für den Druckverlust (Δp) in einer Rohrleitung gilt allgemein Gleichung 13, wobei die Viskosität des Fluids in dem Verlustkoeffizienten berücksichtigt wird (s. Gleichung 19) [Zierrep 1990]:

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \cdot c_m^2 \cdot \frac{l}{d} \cdot \lambda \quad \text{Gleichung 13}$$

ρ = Dichte des strömenden Fluids λ = Verlustkoeffizient
 l = durchströmte Leitungslänge d = Leitungsdurchmesser
 c_m = volumetrisches Mittel der Strömungsgeschwindigkeit

Im Fall von laminaren Strömungsverhältnissen ist die mittlere Strömungsgeschwindigkeit halb so groß wie die maximale Strömungsgeschwindigkeit (Gleichung 14).

$$c_m = \frac{1}{2} c_{\max} \quad \text{Gleichung 14}$$

Für den Verlustkoeffizienten λ ergibt sich folglich Gleichung 15:

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}_d} = \frac{64 \cdot \mu}{c_m \cdot d \cdot \rho} \quad \text{Gleichung 15}$$

mit: μ = dynamische Viskosität

Unter konstanten Strömungsbedingungen (μ , c_m) ist der Druckverlust (Δp) reziprok proportional zum Quadrat des Leitungsinneindurchmessers (Gleichung 16):

$$\Delta p = 32 \cdot \mu \cdot c_m \cdot \frac{l}{d^2} = \text{konst} \cdot \frac{l}{d^2} \quad \text{Gleichung 16}$$

In der Praxis sind bei der FIA-Anwendung Leitungsinneindurchmesser von 0,25 mm bis 0,75 mm sinnvoll, um einerseits den Druckverlust möglichst gering zu halten und andererseits bei einem Probentransport in langen Leitungen die Dispersion möglichst gering zu halten. Vermischungseinheiten, Reaktionsschleifen mit großen Leitungsdurchmessern (2 bis 5 mm) und Totbereiche sind insbesondere bei analytischen Anwendungen zu vermeiden, bei denen eine möglichst hohe Trennschärfe erforderlich ist (z.B. Chromatographie). In vielen Fällen ist bei der FIA-Anwendung eine bestimmte Grunddispersion durch die Verbindung von Injektionsventil und Detektor vorgegeben. Aus diesem Grund werden ideal symmetrische Peakformen nicht erreicht.

Die Menge des injizierten Probevolumens (Länge der injizierten Probezone) hat einen wesentlichen Einfluß auf den Dispersionsgrad. Die Abbildung 2.6 zeigt die Ergebnisse zum Einfluß des angegebenen Probevolumens auf die Dispersion im System [Kraft 1996]. Hierbei wurden die Anlagenparameter konstant gehalten und das Probevolumen durch den Austausch der Probenschleife variiert [Kraft 1996].

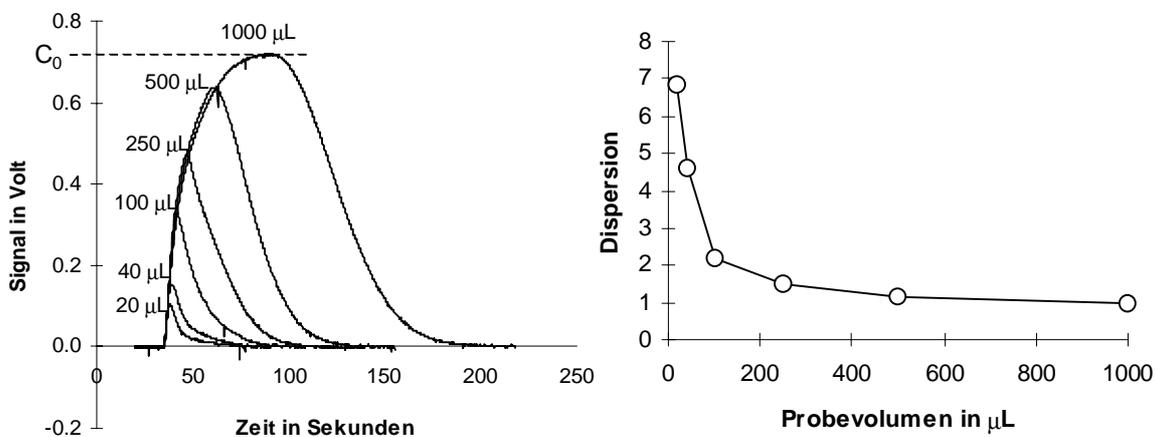


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Dispersion vom Probevolumen [Kraft 1996]

Ab einem bestimmten Probevolumen (in Abbildung 2.6: 1000 µL) wird das maximal mögliche Meßsignal C_0 der unverdünnten Probe erreicht. Daraus folgt eine Dispersion von $D \approx 1$. Die Vermischung von Probe und Trägerstrom findet bei sehr großen Probevolumina nur noch im Randbereich der Probezone statt. Dies bedeutet auch, daß sich zugeführte Chemikalien mit dem Zentrum der Probezone nur geringfügig vermischen können und deshalb die Umsetzung von Analyt und Reagenz sinkt. Bei zu kleinem

Probenvolumen ist hingegen die Produktausbeute durch die entsprechend geringe Substanzmenge klein, was zu einer Verringerung der Meßempfindlichkeit führt. Für eine Farbreaktion sollte die Dispersion in der Regel zwischen den Werten 3 und 10 liegen. Am Beispiel von Abbildung 2.6 wird die Dispersion von größer 3 erst ab einem Probenvolumen von weniger als 100 μL erreicht.

Die Dispersion spielt bei der FIA-Anwendung mit photometrischer Detektion eine wesentliche Rolle, wenn zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Brechungsindizes (insbesondere bei schwer miteinander vermischbaren Fluiden) miteinander in Kontakt gebracht werden. Es bildet sich im unvermischten Zustand „spiegelnde“ Grenzflächen aus. Diese unerwünschte Erscheinung wird als „Schlieren-Effekt“ bezeichnet (Abbildung 2.7). Die Schlierenzonen verursachen in der Durchflußküvette des Photometers starke Schwankungen der Absorption. Es entsteht ein Grundrauschen, das sich nachteilig auf die Nachweisgrenze auswirkt.

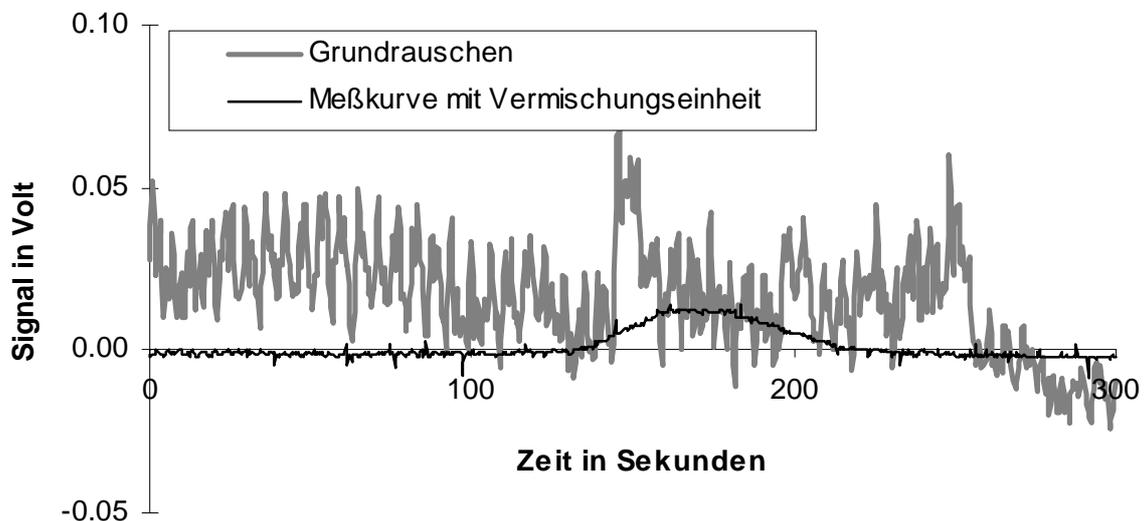


Abbildung 2.7: Schliereneffekt und dessen Verminderung durch Einsatz einer Vermischungseinheit unter sonst gleichen Bedingungen

Zur Vermeidung des Schliereneffektes können spezielle Vermischungseinheiten eingesetzt werden. Entweder können klein dimensionierte Füllkörpersäulen eingesetzt werden, die jedoch eine unerwünscht hohe Verschleppung von der Probe innerhalb der Säule verursachen können [Kraft 1996]. Es besteht auch die Möglichkeit, durch eine Wicklung der Reaktionsleitung einen axialen Strömungsgradienten zu erzeugen und so die Vermischung von Probe und Reagenzlösung infolge eines axialen Strömungsgradienten zu realisieren.

Weitere Probleme für die Basislinienstabilität bei der FIA-Anwendung sind Druckschwankungen, die durch die Pulsation von Pumpen (z.B. Schlauchpumpen) hervorgerufen werden. Beim Einsatz mehrerer Pumpen können Druckschwankungen im Leitungssystem chaotische instabile Durchflußzustände und folglich starke

Schwankungen der Basislinie bewirken [Kraft 1996]. Da pulsationsfreie Pumpen sehr kostspielig sind (z.B. Mikrozahnpumpen, Mehrkolbenpumpen), werden bei Schlauchpumpen häufig Pulsation-Dämpfungssysteme eingesetzt.

Die FIA-Technik findet in vielen Bereichen Anwendung, bei denen physikalische, chemische und biologische Prozesse in kleinen durchflossenen Systemen ablaufen. In dieser Arbeit wurden einerseits kontinuierliche Analyseverfahren, andererseits kontinuierlich durchflossene biologische Testsysteme entwickelt und angewendet, wobei die theoretischen Aspekte der FIA für das Verständnis und für die Optimierung der Systeme hilfreich eingesetzt werden konnten.

2.1.2 Gelchromatographie

Die Ursprünge der Gelchromatographie liegen in den sechziger Jahren. Diese „neue“ chromatographische Methode (damals noch als Gel-Filtrationschromatographie bezeichnet) wurde in der Polymer- und Biochemie zur Trennung von (Bio-) Polymeren in wäßriger Lösung eingesetzt [Porath 1960]. Im Jahr 1959 wurde von Porath und Flodin (1959) ein Gel aus dem Reaktionsprodukt vom löslichen Dextran mit Epichlorhydrin gewonnen, welches zur Stofftrennung universell einsetzbar unter dem bekannten Handelsnamen Sephadex vertrieben wurde. Seit der Entwicklung von druckstabilen organischen Gelmaterialien mit hoher Trennleistung durch Moore (1964) hat sich die Gelchromatographie innerhalb von 20 Jahren zu der am meisten angewendeten Trennmethode für die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren entwickelt [Scheinert 1982].

Das Trennprinzip der Gelchromatographie beruht auf einem hybriden Mechanismus. Zum einen werden die Stoffe nach ihrer Molekülgröße getrennt (Size-Exclusion), zum anderen sind hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den zu trennenden Substanzen mit der Gelmatrix für die Retardierung verantwortlich (Hydrophobic Interaction, Ion Interaction). Letztere können durch Wahl der chromatographischen Festphase, beispielsweise Polyvinyl-Harze mit Butylgruppen, und des Elutionsmittels gezielt für die Trennung von Verbindungen mit hydrophoben Charakter genutzt werden [Fuchs und Heidt 1994].

Zur Beschreibung der gelchromatographischen Trennmechanismen gibt es bislang zwei Modellvorstellungen. Nach dem einfachen *Ausschlusskonzept* von Flodin (1962) eluieren die gelösten Moleküle nach ihrer Molekülgröße. Wie in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt, wird das Elutionsvolumen durch die Diffusionsmöglichkeit der Moleküle in das Porenvolumen vom Trenngel bestimmt. Folglich eluieren größere Moleküle vor den kleineren, falls sie keine hydrophoben und elektrostatischen

Wechselwirkungen mit dem Trenngel eingehen. Ab einer kritischen Größe können die Moleküle nicht mehr in die Poren eindringen und werden vom Trennprozeß ausgeschlossen (Ausschlußvolumen).

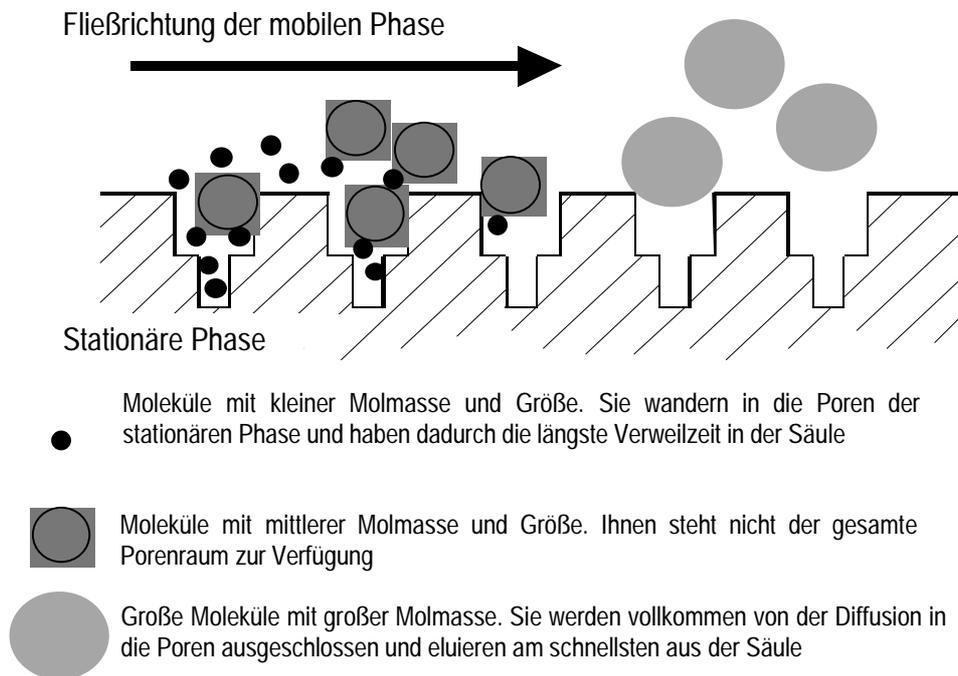


Abbildung 2.8: Ausschlußkonzept nach Flodin (1962) [in Anlehnung an Heisz 1985]

Im Gegensatz zur klassischen Chromatographie ist bei dem gelchromatographischen Trennprinzip das Elutionsvolumen nahezu unabhängig vom Durchfluß, von der Probenkonzentration und der Temperatur [DeNobili et al. 1989]. Dies bedeutet, daß unter den chromatographischen Bedingungen den Molekülen ausreichend Zeit zur Verfügung steht, um ungehindert in das Poreninnere diffundieren zu können [Flodin 1962].

Eine ganz andere Modellvorstellung des gelchromatographischen Trennmechanismus ist das *Konzept der Diffusionsbehinderung* nach Ackers (1964). Hierbei wird angenommen, daß die stationäre Phase mit dem Eluenten eine immobilisierte Gelmatrix ausbildet, wobei das Elutionsverhalten von Makromolekülen durch deren Diffusionsgeschwindigkeit in die Gelmatrix bestimmt wird. Wegen der sterischen Diffusionsbehinderung dringen die größeren Moleküle nicht so weit in die Gelmatrix ein und werden früher eluiert. Die Unempfindlichkeit des Elutionsvolumens gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit wird durch die geschwindigkeitsabhängige Expansion der Gelmatrix erklärt [DeNobili et al. 1989].

Prinzipiell treten bei Gelchromatographie weitere Wechselwirkungen auf, die zur Bestimmung der Molmassen in der Regel nicht erwünscht sind. *Hydrophobe Wechselwirkungen* werden durch eine nicht-elektrostatische Anziehungskraft zwischen dem Gel und den zu trennenden Substanzen verursacht. Eine

starke Hydrophobizität bewirkt eine entsprechend starke Affinität zur Gelmatrix und eine hohe Retardierung der Substanz [Janado 1988]. Dies gilt vor allem für Stoffe, die einen hohen Anteil an aromatischen Strukturen und geringen Anteil an funktionellen Gruppen aufweisen [Fuchs 1985].

Ferner können *elektrostatische (ionische) Wechselwirkungen* erheblich die Trenneigenschaft der Gelmatrix beeinflussen [Dubin 1988]. Hierbei spielt die Ionenstärke des Elutionsmittels sowie des Salzzusatzes zu den Probelösungen eine wichtige Rolle [Janson 1967, Swift und Posner 1971, Kraus und Rogers 1983, Fuchs 1986]. Bei einer geringen Ionenstärke treten höhere Abstoßungskräfte von negativ geladenen Molekülen auf, wodurch diese früher eluieren [DeNobili et al. 1989]. Mit Zunahme der Ionenstärke werden die negativen Ladungen der Gel-Oberfläche abgeschirmt und den negativ geladenen dissoziierten Molekülen ist mehr Porenraum zugänglich. Dadurch werden diese entsprechend verzögert aus der Säule eluiert. Unter Zuhilfenahme von unterschiedlichen Neutralsalz-Zusätzen im Eluenten kann gezielt die ionische Affinität verändert werden [Fuchs und Heidt 1994]. In Anlehnung an die Hofmeisterschen Ionenreihe [Ullmann 1967] ergibt sich bei Phosphatsalzen der größte Aussalzungseffekt. Jedoch werden bei dem Phosphat-Zusatz die hydrophoben Wechselwirkungen verstärkt [DeNobili et al. 1989], was zu einer unerwünscht hohen Retardierung und zu einer Zunahme der notwendigen Analysenzeit führt.

Inzwischen werden für die Gelchromatographie eine Reihe von unterschiedlichen Säulenmaterialien angeboten, die durch die Polydispersität des vorliegenden Substanzspektrums in einer wäßrigen Probe einigen Anforderungen genügen müssen. Hierbei sollte zum einen die Porengröße durch Wahl des Eluenten genau beeinflussbar sein (definiertes Quellvermögen), das Gel eine möglichst geringe Affinität zu den trennenden Stoffen haben. Zum anderen sollten die Körnung möglichst klein sein und die Korngrößenverteilung in einem engen Bereich liegen, um eine hohe Trennleistung (Bodenzahl) der Säule zu erreichen [Determann 1967]. Diese Eigenschaften zeigen unter anderem Dextrangele (Sephadex) und Gele auf Polymerbasis mit zum Teil silikatischem Kern. In zahlreichen Arbeiten wurden erfolgreich synthetische TSK-Gele (TOSOHAAS) auf der Basis von hydrophilen Vinylpolymeren zur gelchromatographischen Analyse von gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen eingesetzt [Fuchs 1985, Huber 1992, Hesse und Frimmel 1997, 1999c]. Die hydrophilen Eigenschaften sind auf das Vorhandensein von Hydroxyl- und Ethergruppen an der Polymeroberfläche zurückzuführen [Fuchs 1985]. Ferner ist das synthetische Gel biologisch inert, wodurch diese Gele eine hohe Langzeitstabilität gegenüber der Trennleistung zeigen.

Mit standardisierten Bedingungen (Gelmaterial, Pufferzusammensetzung des Eluenten) wurden bereits intensive Untersuchungen zur Charakterisierung von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen

durchgeführt [Abbt-Braun und Frimmel 1999, Perminova et al. 1998, Huber 1992, Frimmel et al. 1992, Fuchs 1986], wodurch reichlich Erfahrung bei der Interpretation der Elutionschromatogramme vorliegt.

Um die Ergebnisse einer gelchromatographischen Stofftrennung auch bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen vergleichen zu können, wird eine dimensionslose Kennzahl (Verteilungskoeffizienten K_D) vorgeschlagen [DeNobili et al. 1989]. Anhand des Verteilungskoeffizienten K_D (Gleichung 17) können die Einflußgrößen Säulengeometrie und Trenneigenschaft der Säule (z.B. Bodenzahl bzw. Auflösung) innerhalb des Trennbereichs (Ausschlußgrenze und Permeationsvolumen) weitgehend vernachlässigt werden. Das Kriterium des K_D -Wertes ist die Elutionszeit des Peakmaximums nach der gelchromatographischen Auftrennung bezogen auf den Trennbereich der gelchromatographischen Säule:

$$K_D = \frac{V_R - V_t}{V_o - V_t} \qquad \text{Gleichung 17}$$

Hierbei ist V_R das Elutionsvolumen der Probe in mL, V_o das Gesamtvolumen der Säule in mL (Permeationsgrenze) und V_t das Totvolumen der Säule in mL (Ausschlußgrenze). Bei der gelchromatographischen Trennung von gelösten organischen Stoffen wird die Ausschluß- und Permeationsgrenze mit Dextran Blau (ca. 2 mio g/mol) bzw. mit Methanol (32 g/mol) bestimmt (Abbildung 2.9). Liegt das Elutionsvolumen der Probe innerhalb des Trennbereichs so ergibt sich ein K_D -Wert < 1 . Bei einem K_D -Wert von > 1 tritt eine Retardierung durch ionische und hydrophobe Wechselwirkung des Stoffs mit der Gelmatrix auf. In der Praxis zeigt sich der K_D -Wert als eine sehr wertvolle säulenunabhängige Größe zur Bestimmung der mittleren nominellen Molmasse von Fraktionen, die innerhalb des Trennbereichs liegen.

Bei realen Wässern liegen organische Wasserinhaltsstoffe als wenig definierte Stoffgemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Molmasse vor (Polydispersivität). Hydrophobe und ionogene Wechselwirkungen der zu trennenden Stoffe mit dem Trenngel führen bei der Bestimmung der Molmassen zu erheblichen Schwierigkeiten. Bereits scheinbar geringe Unterschiede in den chemischen Eigenschaften von niedermolekularen, gut wasserlöslichen Substanzen können ein völlig unterschiedliches Elutionsverhalten zur Folge haben [Fuchs 1986]. Diese Effekte lassen sich zwar durch definierte chromatographische Bedingungen (Trenngel, Zusammensetzung des Eluenten, Probenvorbereitung) verringern, aber nicht vollständig eliminieren. Aus diesem Grund sind keine absoluten Angaben über die wahre Molekülgröße oder über die Molmassen durch den Vergleich der jeweiligen Elutionsvolumina mit Stoffen bekannter Molmasse möglich [Perminova et al. 1998]. Die Angabe der Molmasse von unbekanntem

Stoffgemischen sollte sinnvollerweise nominell erfolgen, d.h. bezogen auf eine Bezugssubstanz mit bekannter Molmasse und chemischer Struktur.

Mit dem folgenden Zusammenhang zwischen dem auf die Pumpenrate (\dot{Q}) bezogenen Elutionsvolumen (V_R) bzw. der Retentionszeit (t_R) des Peakmaximums und der mittleren nominellen Molmasse (M_w) können die mittleren nominellen Molmassen von organischen Wasserinhaltsstoffen nach Gleichung 18 ermittelt werden. Die Konstanten a und b sind hierbei mittels Kalibriersubstanzen durch eine Linearisierung zu bestimmen (Peakpositionskalibrierung).

$$\frac{V_R}{\dot{Q}} = t_R = a + b \cdot \ln(M_w) \quad \text{Gleichung 18}$$

Zur Bestimmung der mittleren nominellen Molmassen von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen schlägt Fuchs (1985) für die gelchromatographische Analyse ein Standard-Set mit Kalibriersubstanzen vor, bestehend aus Polyethylenglykol (PEG: 6000 g/mol, 1550 g/mol, 1000 g/mol), sowie Raffinose (504 g/mol), Maltose (342 g/mol), Glucose (180 g/mol) und Glycerin (92 g/mol). Diese Kalibriersubstanzen sind geometrisch genau definiert und zeigen eine geringe Retardierung am Trennmaterial infolge von hydrophoben und ionogenen Wechselwirkungen.

Für eine weitergehende authentische Molmassenbestimmung müssen jedoch Bezugssubstanzen gefunden werden, die physikalisch-chemisch möglichst eng mit dem zu untersuchenden Stoff verwandt sind. Derzeit werden beispielsweise je nach sterischen, hydrophoben und ionogenen Eigenschaften Polystyrol-, Polyacryl- und Polymetacryl-Verbindungen als hochmolekulare Kalibriersubstanzen eingesetzt [Perminova et al. 1998]. Durch die begrenzte Trennleistung der Gelsäule kommt es bei heterogen zusammengesetzten natürlichen organischen Stoffgemischen zu einer breiten meist asymmetrischen Verteilungskurve von nicht separaten Fraktionen. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Modelle zur Molmassenberechnung entwickelt, um die Peakformen der Chromatogramme möglichst getreu und aussagekräftig wiederzugeben.

Allgemein wird bei nicht monodispersen Stoffgemischen der Gewichtsmittelwert der Molmassen M_w (Gleichung 19) und der Zahlenmittelwert der Molmassen M_n (Gleichung 20) wie folgt beschrieben [Yau et al. 1979].

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Gleichung 19} \quad \text{und} \quad M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Gleichung 20}$$

Das Verhältnis M_w/M_n gibt die Molmassenverteilung an, die bei Kalibriersubstanzen im Zahlenbereich von $1,0 \leq M_w/M_n \leq 1,1$ liegen sollte. In der Regel ist der Gewichtsmittelwert größer als der Zahlenmittelwert der Molmassen.

Durch die meist unvollständige Trennung der organischen Wasserinhaltsstoffe in „Einzelfraktionen“ ist in der Praxis die Molmassenbestimmung anhand der Gleichung 19 und Gleichung 20 schwierig durchzuführen. Eine Möglichkeit zur Interpretation des gelchromatographischen Trennergebnisses ist die Einteilung des Chromatogramms in mehrere nach der Retentionszeit t_R definierten Fraktionsbereiche („Fraktionsschnitt-Methode“). Die Grenzen der Retentionszeitbereiche werden meist subjektiv festgelegt. Der Vorteil der „Fraktionsschnitt-Methode“ ist eine sehr einfach durchzuführende Auswertung und Interpretation des chromatographischen Trennergebnisses. Hierbei kann die Bereichsgrenze der jeweiligen Fraktionsschnitte mittels Kalibriersubstanzen bekannter Molmasse explizit angegeben werden. Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der gelchromatographischen Analyse mit DOC-Detektion einer Flußwasserprobe (Ruhr). Gemäß der Fraktionsschnitt-Methode wurde das Chromatogramm in 4 chromatographische Fraktionsbereiche eingeteilt (siehe auch Kap 4.1.1.1).

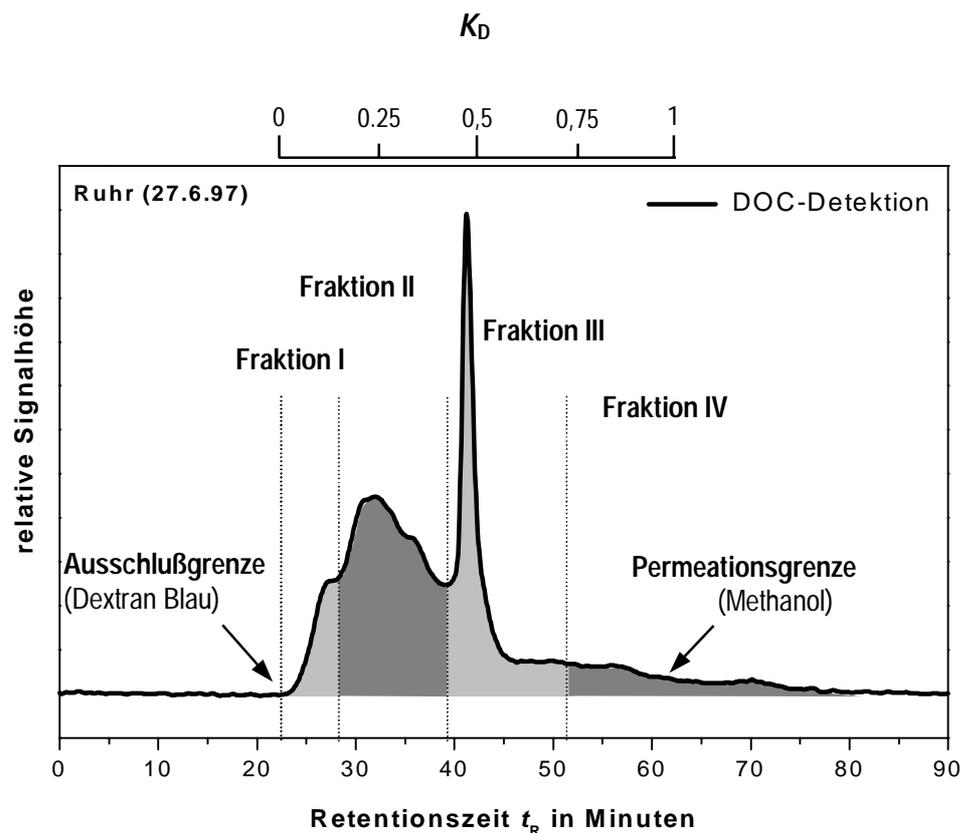


Abbildung 2.9: Chromatographische Auswertung nach der „Fraktionsschnitt-Methode“ in vier chromatographische Fraktionsbereiche

Die „Fraktionsschnitt-Methode“ ist prinzipiell mit der experimentellen Vorgehensweise bei einer präparativen gelchromatographischen Trennung von Stoffgemischen in Einzelfraktionen vergleichbar. Diese Methoden haben die erheblichen Schwierigkeiten bei der Isolierung bzw. Interpretation von chromatographisch nicht vollständig getrennten Einzelpeaks gemeinsam. Um hingegen eine getrennte Betrachtung sich überlagernden Einzelpeaks zu ermöglichen, sind bei der chromatographischen Auswertung Kurvenanpassungen notwendig, die möglichst das chromatographische Trennprinzip wider spiegeln.

Die von der hochauflösenden Flüssigkeitschromatographie (HPLC) abgeleitete Peakauswertung anhand einzelner Gauss-Verteilungskurven kann auch bei der gelchromatographischen Analyse sinnvoll eingesetzt werden. Voraussetzung ist jedoch eine möglichst symmetrische Peakform der getrennten Einzelfraktionen. Die Zuordnung der Molmassen zu den einzelnen Gauss-Verteilungskurven kann mittels Standardlösungen mit bekannter Molmasse erfolgen.

Bei der Kurvenanpassung sollte die Anzahl der Gauss-Verteilungskurven und ihre Position (Peakmaximum) konstant bleiben, um die Ergebnisse von unterschiedlichen Chromatogrammen vergleichen zu können. In den meisten Fällen wird bei der gelchromatographischen Auswertung eine zufriedenstellende Anpassung mit 7 bis 9 Einzelkurven erreicht. Die Güte der Anpassung mit Gauss-Verteilungskurven ist hierbei abhängig von der chromatographischen Verteilung der Einzelfraktionen und von der Anzahl der verwendeten Einzelkurven. Die bei der Kurvenanpassung angewendete mathematische Funktion der Gauss-Verteilung ist in Gleichung 21 dargestellt.

$$y = y_o + \frac{H}{w\sqrt{\pi/2}} \exp[-2z^2] \quad \text{mit} \quad z = \frac{x - x_c}{w} \quad \text{Gleichung 21}$$

Hierbei sind die Parameter Offset (y_o), Retentionszeit des jeweiligen Peak-Zentrums (x_c), Peakbreite (w) und Amplitude (H) ausgehend von geeigneten Startwerten iterativ zu bestimmen.

Exemplarisch ist in Abbildung 2.10 eine graphische Auswertung eines Chromatogramms von einer Flußwasserprobe (Ruhr) mit sieben Gauss-Verteilungskurven und die daraus resultierende Anpassungskurve dargestellt. Die Problematik der Mehrfach-Gausskurvenanpassung zeigt sich zum einen bei der Fraktion der Retentionszeit $t_R = 26$ min, die als Schulter ausgebildet ist. Zum anderen fällt bei der scharf ausgebildeten Fraktion der Retentionszeit $t_R = 42$ min eine deutliche Fehlanpassung mit der symmetrischen Verteilungskurve auf.

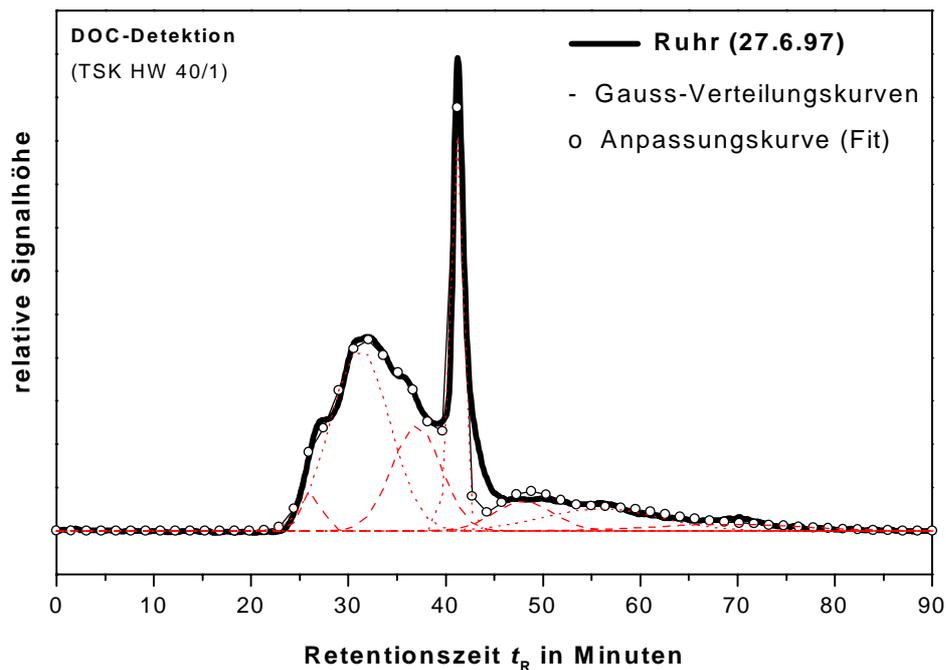


Abbildung 2.10: Chromatographische Auswertung mittels Gauss-Verteilungskurven (Multi-Gauss-Fit)

In mehreren aktuellen Arbeiten werden neue Auswertemethoden vorgestellt, mit denen die polydisperse Molmassenverteilung von Wasserinhaltsstoffen mittels nicht symmetrischer Verteilungskurven beschrieben werden kann [Kudryavtsev et al. 2000, Schupp 1999, Perminova et al. 1998]. Hierbei wurde versucht, die chromatographischen Trennmechanismen möglichst authentisch zu modellieren. Eine entsprechend anwendbare mathematische Funktion, die eine asymmetrische Verteilung beschreiben kann, ist in Gleichung 22 dargestellt.

$$y = y_o + H \cdot \exp[-\exp(-z) - z + 1] \quad \text{mit} \quad z = \frac{x - x_c}{w} \quad \text{Gleichung 22}$$

Hierbei sind die Parameter Offset (y_o), Retentionszeit des jeweiligen Peak-Zentrums (x_c), Peakbreite (w) und Amplitude (H) ausgehend von geeigneten Startwerten iterativ zu bestimmen.

Abbildung 2.11 zeigt exemplarisch die Anpassung des Gelchromatogramms einer Flußwasserprobe (Ruhr) mit sieben einzelnen asymmetrischen Verteilungskurven.

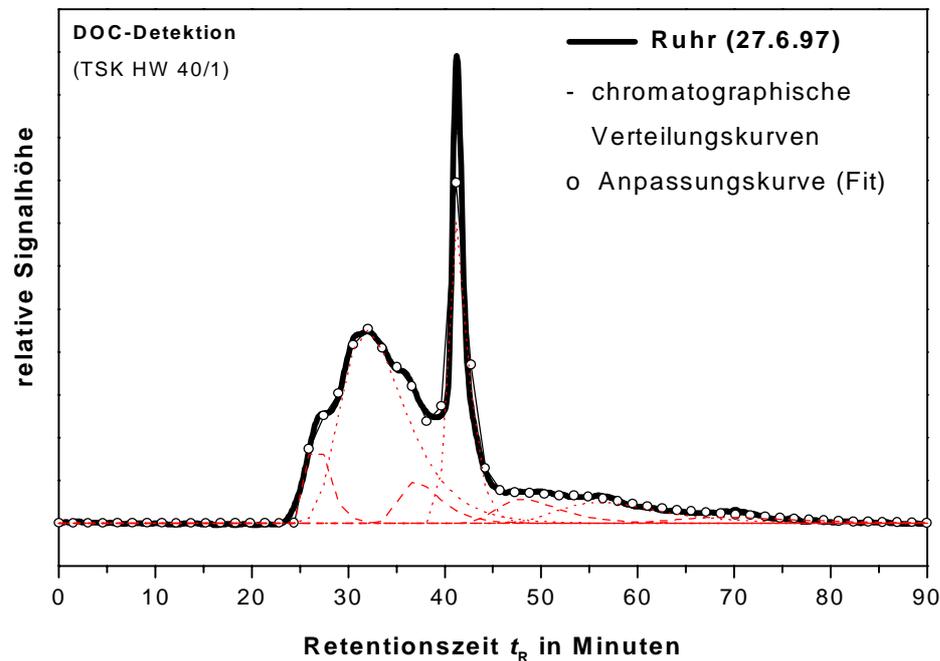


Abbildung 2.11: Chromatographische Auswertung mittels asymmetrischen Verteilungskurven (gemäß Gleichung 22)

Gegenüber einer Anpassung mit Gauss-Verteilungskurven ergibt sich mittels asymmetrischer Einzelkurven bei derselben Kurvenanzahl eine deutlich bessere Anpassung. Insbesondere bei den Fraktionsbereichen bei den Retentionszeiten $t_R = 42$ min und $t_R = 26$ min zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der resultierenden Anpassungskurve. Bei der Anpassung der Chromatogramme mit asymmetrischen Verteilungskurven ist es jedoch schwierig, geeignete Asymmetriefaktoren (Peakweiten) zu finden. Die Asymmetriefaktoren müssen entweder durch getrennte Einzelanalysen des vermuteten Stoffes bestimmt oder in Anlehnung an die theoretisch zu erwartende Dispersion von der jeweiligen Einzelfraktion abgeschätzt werden.

2.1.3 Gelchromatographische Kohlenstoff-Analyse

Der Informationsgehalt des Basisparameters gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (DOC) ist wegen seines summarischen Charakters prinzipiell sehr eingeschränkt. Durch die über das Element Kohlenstoff klar definierte Meßgröße wird zwar eine schnelle und zuverlässige Totalbilanzierung aller gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffverbindungen erreicht, jedoch sind keine Aussagen über die Zusammensetzung (Qualität) der Kohlenstoffverbindungen möglich. Für eine weitergehende

Charakterisierung des Parameters DOC sind chromatographische Trennverfahren naheliegend, bei denen der DOC in einzelne charakteristische Fraktionen aufgetrennt und qualitativ beurteilt werden kann. Voraussetzung für eine chromatographische DOC-Charakterisierung ist die Verwendung eines DOC-„freien“ Eluenten. Hierzu stellt die Gelchromatographie ein schonendes chromatographisches Trennverfahren dar [Phenomenex 1994], bei dem die Trennung mit wäßrigen Elutionsmitteln ohne Zusatz von organischen Lösemitteln durchgeführt werden kann (siehe Kap. 2.1.2). Die Wasserprobe kann direkt in das chromatographische Analysesystem eingebracht werden.

Eine große Schwierigkeit der chromatographischen DOC-Analysemethode ist die kontinuierliche Quantifizierung der Meßgröße DOC. Aus diesen Gründen werden für die weitergehende Charakterisierung des DOC bislang getrennte chromatographische Einzelfraktionen gewonnen und die DOC-Konzentration der Fraktionen einzeln bestimmt. Je nach Anzahl der Einzelfraktionen ergibt sich folglich ein mehr oder weniger grob gerastetes chromatographisches Bild. Da für die DOC-Analyse ein größeres Probevolumen notwendig ist und folglich die chromatographische Trennung meist im präparativen Maßstab durchgeführt werden muß, wird die Auflösung der Trennung zusätzlich herabgesetzt.

Wünschenswert wäre daher ein kontinuierliches DOC-Meßsystem, das direkt an die Chromatographie angeschlossen werden kann. Konventionelle DOC-Analysatoren sind aufgrund der geringen Meßwertfrequenz (in der Regel $> 0,02$ Hz) und durch die Trägheit gegenüber hohen DOC-Konzentrationsgradienten nicht für chromatographische Anwendungen geeignet. Ein zusätzliches Problem für den kontinuierlichen Meßeinsatz eines DOC-Analysators ist der hohe Zusatz von Puffersalzen, um unerwünschte Trenneinflüsse bei der Gelchromatographie verringern zu können (Kap. 2.1.2). Konventionelle Analysatoren auf Basis der thermischen Oxidation sind sehr störanfällig gegenüber hohen Salzkonzentrationen in wäßrigen Proben. Durch die Belegung der Katalysatoroberfläche mit den Salzurückständen wird die Leistungsfähigkeit des Analysators sehr schnell herabgesetzt, und er kann folglich für die gelchromatographische Anwendung nicht eingesetzt werden. Naßchemische Verfahren hingegen können ihre Reaktionslösung kontinuierlich austauschen und sind daher prinzipiell für den chromatographischen Einsatz eher geeignet. Jedoch haben naßchemische DOC-Analyseverfahren zum Teil erhebliche Schwierigkeiten bei der quantitativen Oxidation zahlreicher organischer Kohlenstoffverbindungen [Sharp 1997, Koprivnjak et al. 1995, Chen und Wangersky 1993, Benner und Hedges 1993, Kaplan 1992].

Die Kinetik und der Wirkungsgrad der naßchemischen Oxidation von organischen Wasserinhaltsstoffen kann in der Regel verbessert werden, wenn zusätzlich zum Oxidationsmittel eine möglichst kurzweilige und entsprechend energiereiche UV-Bestrahlung eingesetzt wird [Blume und Güsten 1977]. Strahlung der

Wellenlänge von $\lambda < 300$ nm greift gezielt delokalisierte Elektronensysteme im Molekül an. Bei Stählen im kurzwelligem UV-Bereich von weniger als $\lambda = 200$ nm werden durch die Eigenabsorption des Wassers OH· Radikale erzeugt [Barret und Baxendale 1960]. Dabei werden auch Stoffe oxidiert, die kein delokalisiertes Elektronensystem aufweisen [Beattie et al. 1961].

In der Regel werden bei den naßchemischen DOC-Analyseverfahren Kaliumperoxodisulfat als Oxidationsmittel eingesetzt. Kaliumperoxodisulfat gilt in saurer Lösung als sehr starkes Oxidationsmittel ($E_0 = + 2,18$ Volt) und wird infolge der kurzwelligigen Strahlung zunächst zu sehr reaktiven Sulfatradikalen gespalten [Holleman und Wiberg 1985]. Diese reagieren entweder direkt mit organischen Stoffen [Holleman und Wiberg 1985] oder mit Wasser unter Bildung von freien OH· Radikalen [House 1962]. Die OH· Radikale reagieren dann unspezifisch mit den organischen Wasserinhaltsstoffen weiter (Abbildung 2.12).

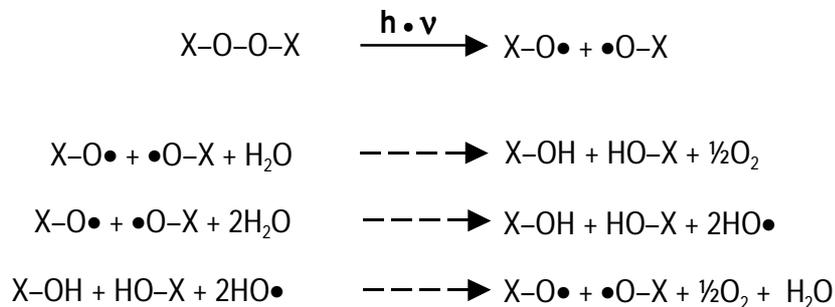


Abbildung 2.12: Radikalbildung von Kaliumperoxodisulfat infolge von kurzwelliger UV-Strahlung, X = KSO_3 (nach House 1962)

Um für die quantitative DOC-Bestimmung eine ausreichende Anzahl von freien OH· Radikalen direkt durch die Spaltung von Wasser erzeugen zu können, müssen UV-Strahler eine möglichst hohe Quantenausbeute im kurzwelligem UV-Bereich aufweisen. Niederdruck-Quecksilberstrahler, die aus Suprasil®-Glas hergestellt sind, können neben der 254 nm-Linie je nach Fertigung UV-Strahlen der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm erzeugen. Die Quantenausbeute der 185 nm-Spektrallinie kann hierbei 18 % betragen [Huber 1992]. Die wesentliche Schwierigkeit liegt darin, daß die Eindringtiefe der kurzwelligigen UV-Strahlung in die Wasserphase lediglich bei ca. 0,1 mm liegt [Beattie et al. 1961]. Um eine möglichst effektive Bestrahlung zu erreichen, muß die Wasserprobe folglich entweder innerhalb einer Kapillare mit entsprechend geringem Innendurchmesser (Kap. 3.2.2) oder als dünner Film bestrahlt werden.

Mit der Entwicklung des Dünnschichtreaktors wurde ein Analysesystem realisiert, mit dem nach dem Prinzip der naßchemischen Oxidation bei kurzwelliger UV-Bestrahlung ohne Zusatz eines Oxidationsmittels eine nachweisstarke kontinuierliche DOC-Analyse erreicht wird (Abbildung 2.13).

Bislang gibt es nur wenige Arbeiten über kontinuierlich arbeitende DOC-Analysatoren auf Basis der Fließinjektionsanalyse, mit denen eine reproduzierbare Meßwertausgabe im Sekundenbereich erreicht werden kann [Goulden und Brooksbank 1975, Edwards et al. 1992, Oleksy-Frenzel und Jekel 1995]. Durch die Entwicklung des Dünnfilm-Reaktors in den achtziger Jahren [Fuchs 1985/86] und die spätere Weiterentwicklung durch Huber (1992) wurde die Voraussetzung eines chromatographischen DOC-Analysesystems geschaffen und in zahlreichen Untersuchungen von aquatischen Systemen erfolgreich eingesetzt [Huber und Frimmel 1991a bis c, 1992a und b, 1996, Hesse et al. 1997, Huber 1998, Frimmel und Abbt-Braun 1999, Hesse et al. 1999]. Erste chromatographische Untersuchungen mit DOC-Detektion wurden von Axt (1969) am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe aufgenommen. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des kontinuierlichen DOC-Analysesystems wurden die Messungen jedoch noch im präparativen Maßstab durchgeführt, wobei die Probe zusätzlich aufkonzentriert werden mußte.

Erst die Entwicklung des Dünnfilm-Reaktors (GRÄNTZEL, Physikalische Werkstätten, Karlsruhe) ermöglichte chromatographische Arbeiten ohne eine Probenanreicherung [Fuchs 1985, 1986]. Eine Verbesserung der Nachweisstärke des Dünnfilmreaktors ermöglichte eine gelchromatographische Analyse von Reinst- und Grundwässern mit geringen DOC-Konzentrationen [Huber et al. 1990]. Es wurden zusätzlich weitere Detektionseinheiten in das Analysesystem integriert, um weitere Informationen über die Stoffeigenschaften der jeweiligen Fraktion erhalten zu können [Huber und Frimmel 1992a].

2.1.4 Gelchromatographische Stickstoff-Analyse

Gegenüber der Kohlenstoff-Analyse ist die Analyse von Stickstoffverbindungen weitaus schwieriger zu realisieren. Grund für die analytische Schwierigkeit einer Stickstoffbestimmung ist die Vielzahl von möglichen Stickstoffspezies, die in wäßrigen Proben anzutreffen sind [Wielsch 1998].

Bei den in Gewässern relevanten Stickstoffverbindungen handelt es sich im wesentlichen um Abbau- und Zersetzungsprodukte von stickstoffhaltigen organischen Substanzen (z.B. Proteine, Harnstoff). Infolge von biochemischen Prozessen (z.B. Nitrifikation, Denitrifikation, Nitratammonifikation) liegt Stickstoff in unterschiedlichen organischen bzw. anorganischen Bindungszuständen vor. Stickstoff kann hierbei Oxidationsstufen zwischen -3 und $+5$ annehmen (Abbildung 2.14. Im System $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ liegt Stickstoff in seiner niedrigsten Oxidationsstufe (-3), im gasförmigen Stickstoff, einer möglichen Zwischenstufe der Nitrifikation und Denitrifikation, in der Oxidationsstufe (± 0), um schließlich über Nitrit ($+3$) im Nitrat seine maximale Oxidationsstufe ($+5$) zu erreichen [Wagner 1969].

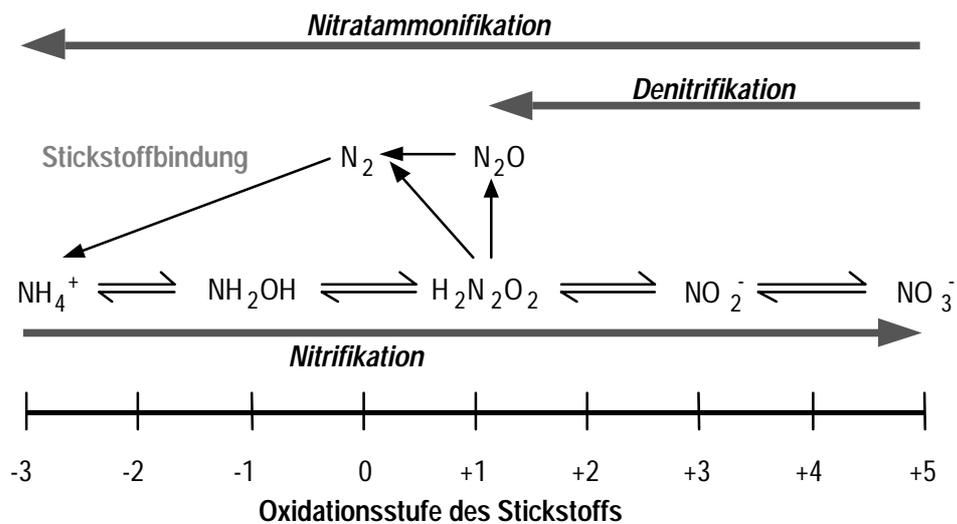


Abbildung 2.14: Anorganisch Spezies des Stickstoffs in aquatischen Systemen

Aufgrund der möglichen Bindungszustände stellt die Stickstoffbestimmung für die Wasseranalytiker bislang einen großen Meßaufwand dar [Braun et al. 1991]. Während die anorganischen Stickstoffverbindungen getrennt quantifiziert werden können, müssen die organischen Stickstoffverbindungen zunächst in eine geeignete stickstoffspezifische Meßgröße überführt werden. Da in der Regel in Wasserproben anorganischer Stickstoff enthalten ist, sind folglich bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs mehrere Analysen erforderlich [Schlegel und Baumann 1996, Mehlhorn 1996, Soeder und Groeneweg 1993]. Hierbei müssen einerseits der gesamte Stickstoff nach Überführung in die bestimmbare Stickstoffspezies und andererseits die einzelnen anorganischen Stickstoffspezies getrennt quantifiziert werden (Gleichung 23).

$$\text{TN} = \underbrace{\text{TON} + \text{N}_{\text{NH}_4^+}}_{\text{reduzierter Stickstoff}} + \underbrace{\text{N}_{\text{NO}_2^-} + \text{N}_{\text{NO}_3^-}}_{\text{oxidiertes Stickstoff}} \quad \text{Gleichung 23}$$

anorganischer Stickstoff

Der organisch gebundene Stickstoff (TON) ergibt sich nach folgender Gleichung 24 aus der Differenz des Gesamt-Stickstoffs (TN) und der einzelnen anorganischen Stickstoffspezies.

$$\text{TON} = \text{TN} - \text{N}_{\text{NH}_4^+} - \text{N}_{\text{NO}_2^-} - \text{N}_{\text{NO}_3^-} \quad \text{Gleichung 24}$$

Die analytischen Bestimmungsverfahren für die *anorganischen* Stickstoffspezies beruhen in der Regel auf spezifischen Farbreaktionen und einer anschließenden photometrischen Quantifizierung des Farbstoffkomplexes. Demgegenüber erfolgt der Aufschluß der *organischen* Stickstoffverbindungen entweder auf oxidativem Weg zu Nitrit, Nitrat, Stickstoffmonoxid oder auf reduktivem Weg zu Ammonium [Wagner 1970]. Aufgrund der unterschiedlichen Analysenmethoden haben sich bei der Stickstoffbestimmung eine Reihe von summarischen Größen entwickelt.

Reduktive Verfahren:

- Reduktion mit Devardascher Legierung und katalytischem Aufschluß nach KJELDAHL [Kjeldahl, 1883] (DIN 38409-H28). Der in organischen Substanzen fixierte Stickstoff wird durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und Katalysatoren als $\text{NH}_4\text{-N}$ freigesetzt und mit bereits vorhandenem Ammonium bestimmt.
- Katalytische Reduktion mit Wasserstoff. Der gebundene Stickstoff wird am Nickelkatalysator bei 700°C in einer H_2 -Atmosphäre zu NH_3 hydriert. Das Ammoniakgas wird anschließend durch einen LiOH-Adsorber gereinigt und mikrocoulometrisch über pH-Wert-Änderung quantifiziert.

Oxidative Verfahren:

- Aufschluß mit Peroxodisulfat (Koroleff-Aufschluß). Der gebundene Stickstoff wird mit alkalischem Peroxodisulfat in Nitrat überführt. Das hierbei entstehende Nitrat-Ion wird mit einer sauren 2,6-Dimethylphenollösung als 4-Nitrophenol spektrophotometrisch quantifiziert.
- Katalytische Oxidation mit Sauerstoff (DIN 38409-H27). Der gesamte gebundene Stickstoff wird mit reinem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid verbrannt. Das NO reagiert mit Ozon zu NO_2 , wobei Photonen freigesetzt werden. Diese Chemolumineszenz wird mittels Photomultiplier quantitativ bestimmt.
- Naßchemische Photooxidation. Der organisch gebundene Stickstoff wird mit einem starken Oxidationsmittel und bei kurzweiliger UV-Bestrahlung zu Nitrat oder Nitrit oxidiert. Die gebildeten anorganischen Stickstoffspezies werden anschließend spektrophotometrisch quantifiziert

Die gemeinsame Schwierigkeit bei den Verfahren ist der vollständige Aufschluß der organischen Stickstoffverbindungen. Aromatische Stickstoffverbindungen werden bei dem Aufschluß-Verfahren nach KOROLEFF nicht vollständig erfaßt [Nydahl 1978]. Stickstoff in heterozyklischer Bindung ist bei der Methode von KJELDAHL häufig nur schwer aufzuschließen und muß zunächst mit HI behandelt werden [Wagner 1969]. Liegen Stickstoffverbindungen mit höheren Oxidationsstufen (z.B. N-N- oder N-O-

Bindungen statt nur N–C oder N–H-Bindungen) vor, treten bei der Methode von KJELDAHL ebenfalls Verluste auf [Fischer 1990]. Eine weitere Schwierigkeit ist die zum Teil geringe Geschwindigkeit der Umsetzung, so daß diese Verfahren nicht für kontinuierliche Meßsysteme eingesetzt werden können.

Mit den bisherigen Methoden werden die einzelnen Stickstoffspezies stets summarisch erfaßt, wobei eine getrennte Analyse der einzelnen Stickstoffspezies notwendig ist [Braun et al. 1991]. Es ist daher wünschenswert, einerseits den Aufwand der Einzelbestimmungen zu reduzieren und andererseits weitere Informationen über die Zusammensetzung des organisch gebundenen Stickstoffes zu erlangen. Naheliegend ist die Entwicklung einer chromatographischen Methode, die bislang noch keine Anwendung gefunden hat. Eine wesentliche Voraussetzung für eine gelchromatographische Stickstoffanalyse ist zum einen eine vollständige Überführung aller Stickstoffverbindungen zu einer stickstoffspezifischen Meßgröße. Hierbei bietet sich an, alle organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen entweder zu Nitrat zu oxidieren oder zu Ammonium zu reduzieren. Zum anderen muß die Detektion dieser stickstoffspezifischen Meßgröße kontinuierlich erfolgen.

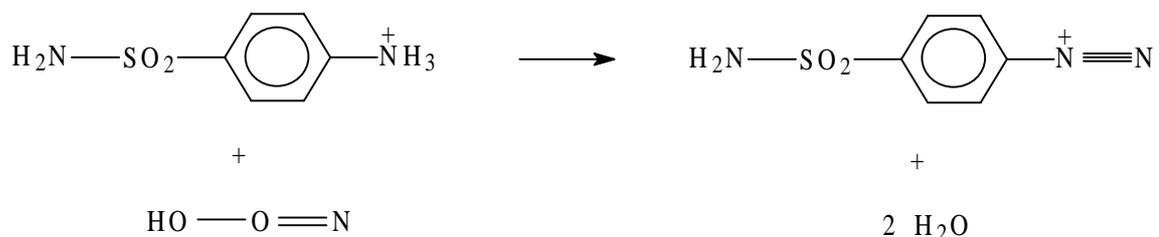
Da für die gelchromatographische Trennung prinzipiell eine hohe Puffersalzkonzentration erforderlich ist, sind *thermische Verfahren* nicht sinnvoll einzusetzen. Die Puffersalze an der Katalysatoroberfläche würden sich anlagern und den Katalysator schnell deaktivieren. *Naßchemische Oxidationsverfahren* zeigen diese Schwierigkeiten nicht. Jedoch werden bei naßchemischen Verfahren je nach Verwendung der Oxidationsquellen (z.B. UV-Licht, Oxidationsmittel) und der Wahl der Reaktionsbedingungen (z.B. pH-Wert, Temperatur) zum Teil hohe Minderbefunde festgestellt [Gustafsson 1984]. Zur Beschleunigung der Oxidationsreaktion müssen entweder eine hohe Reaktionstemperatur von bis zu 120 °C [Nydahl 1978] oder kurzwelliges UV-Licht [McKelvie et al. 1993, Kroon 1993, Gustafsson 1984, Robards et al. 1994] angewendet werden. Die Methoden ohne UV-Bestrahlung erzielen zwar für die meisten organischen Stickstoffverbindungen zufriedenstellende Wiederfindungen, jedoch werden diese erst nach 15 Minuten bis 3 Stunden Reaktionszeit erreicht [Nydahl 1978].

Weitaus effektiver und folglich schneller sind Photooxidationsverfahren mit kurzwelligem UV-Licht und mit Zugabe von Peroxodisulfat. Bei einer durchschnittlichen Verweilzeit der gelösten organischen Stickstoffverbindungen in einem kontinuierlich durchströmten UV-Reaktor von 0,7 Minuten wurden Wiederfindungen von mehr als 60 % erreicht [McKelvie et al. 1993]. Versuche, eine höhere Umsetzung durch Erwärmung der Probe vor der UV-Bestrahlung auf 70 °C zu erzielen, zeigten jedoch keine Zunahme der Wiederfindung von Harnstoff und Glycin. Bei einer Verringerung des pH-Wertes der Peroxodisulfatlösung auf 2 wurde für Harnstoff und p-Aminobenzoesäure eine höhere quantitative

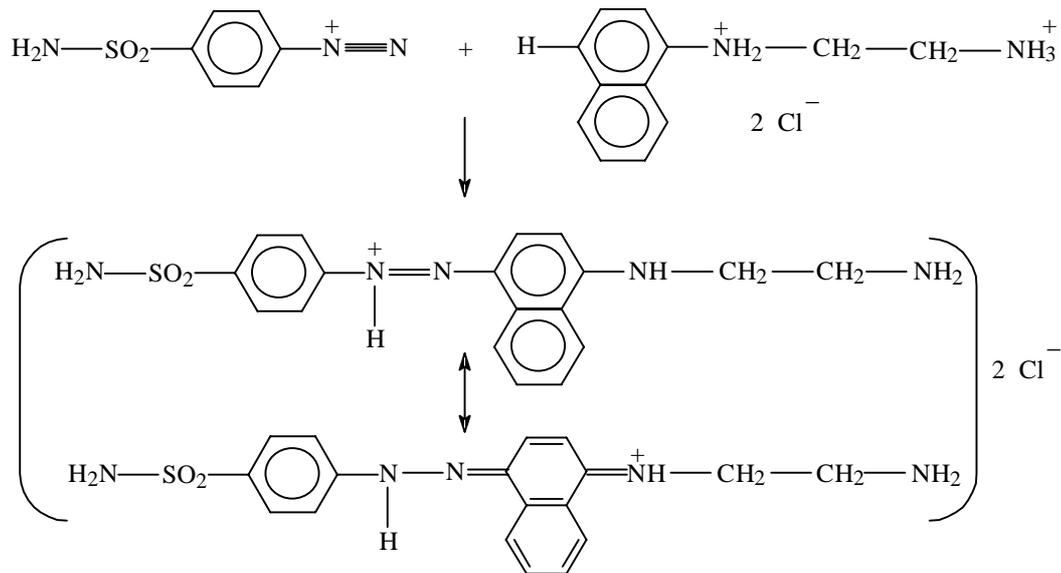
Umsetzung festgestellt, wohingegen Glycin, Ammonium, n-Butylamin erst ab einem pH-Wert von 7 umgesetzt wurden [Blazka und Prochazkova 1979].

Die kontinuierliche Quantifizierung der nach dem Aufschluß gebildeten anorganischen Stickstoffspezies kann entweder nach Zugabe eines Farbstoffkomplexes photometrisch oder anhand ionenselektiver Elektroden erfolgen. Die ionenselektiven Elektroden sind derzeit jedoch noch sehr störanfällig gegenüber Fremdionen und verfügen über eine für chromatographische Anwendungen zu geringe Meßwertstabilität. Die photometrischen Methoden sind für die chromatographische Anwendung eher geeignet, da sie auf Basis der Fließinjektionsanalyse eine hohe Selektivität und Nachweisstärke aufweisen.

Bei der reduktiven Aufschlußmethode kann die photometrische Bestimmung von *Ammonium* nach der Methode von BERTHELOT (1859) erfolgen [Scheiner 1975]. Hierbei beruht der Nachweis von Ammonium unter stark alkalischen Bedingungen auf die Bildung eines blauen Indophenol-Farbstoffs. Bei der oxidativen Aufschlußmethode kann die Bestimmung von *Nitrat* nach Reaktion mit 2,6-Dimethylphenol in schwefel- und phosphorsaurer Lösung zu Nitro-2,6-dimethylphenol [DIN 38405-D9] durchgeführt werden. Ferner ist die photometrische Nitratbestimmung nach Zugabe von Natriumsalicylat und Schwefelsäure durch die Reaktion der Sulfosalizylsäure und nachfolgender Behandlung mit Alkali möglich [DIN 38405-D29]. Eine weitere photometrische Methode ist die Reduktion von Nitrat zu Nitrit mit metallischem Cadmium und anschließender GRIESS-ILOSVAY-Reaktion. In saurer Lösung reagiert das Nitrition mit einem primären aromatischen Amin (z.B. Sulfanilamid) unter Bildung von Diazoniumsalzen:



Die Diazoniumsalze reagieren mit aromatischen Verbindungen, die eine Amino- oder Hydroxylgruppe enthalten (z.B. N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiamin-dihydrochlorid, weiter zu intensiv rot gefärbten Farbstoffen.



Die Diazotierungsreaktion ist sehr spezifisch und empfindlich. Es können mit dieser Methode Bestimmungsgrenzen von wenigen $\mu\text{g/L}$ Nitrit erzielt werden. Die Reaktionsfähigkeit des Nitrits bzw. der daraus durch Ansäuern entstehenden salpetrigen Säure ermöglicht eine schnelle spezifische Nachweismethode. Aufgrund der relativ hohen Eigenabsorption des Nitrits im kurzwelligen UV-Bereich ist prinzipiell auch eine direkte photometrische Bestimmung möglich. Diese Methode ist jedoch nicht spezifisch und kann folglich zu einer Überbewertung der vorhandenen Nitrit-Konzentration führen.

Die photometrische Bestimmung von Nitrit nach einer Kupplungsreaktion mit einem Azofarbstoff ist auf Basis der Fließinjektionsanalyse weitaus spezifischer und empfindlicher zu realisieren als eine direkte Bestimmung von Nitrat [Wagner 1970, Ruzika und Hansen 1981]. Jedoch muß das bei der UV-Oxidation gebildete Nitrat zunächst vollständig zu Nitrit reduziert werden.

Als Reduktionsmittel wird bereits erfolgreich in zahlreichen Applikationen metallisches Cadmium eingesetzt [Anderson 1979]. Eine zusätzliche Kupferdotierung von Cadmium erbringt eine weitere Verbesserung der Reduktionsleistung, wodurch eine geringere Menge des Reduktionsmittels notwendig ist. Eine geringere Reduktordimension (Kontaktzeit 1 bis 2 Sekunden) kann die Empfindlichkeit der Nitrit-Detektion durch die resultierende geringere Dispersion im Reduktor weiter steigern [Nydaahl 1978]. Eine effektive Reduktionsleistung von Cadmium wird in der Regel bei einem pH-Wert von 8 bis 9 gefunden und ist durch eine Puffersalzlösung einzustellen [Nakashima 1984, Nydaahl 1978]. Die Verwendung von Ammoniumpuffer (150 mg/L NH_4Cl , 20 mL/L NH_3 (25%)) hat sich als sehr günstig erwiesen. Die Lebensdauer der Reduktionsleistung von Cadmium wird erheblich herabgesetzt, wenn in der Probelösung freies

Oxidationsmittel vorhanden ist. Da bei der UV-Oxidation Peroxodisulfat zugegeben wird, kann das noch überschüssige Peroxodisulfat mit Cadmium unter Bildung von schwerlöslichem Cadmiumhydroxid ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) reagieren. Dieses scheidet sich an der Oberfläche der Cadmiumkörner ab und inaktiviert den Reduktor. Aus diesem Grund ist es erforderlich, das überschüssige Peroxodisulfat durch ein geeignetes Reduktionsmittel zu entfernen. Als Reduktionsmittel finden Natriummetabisulfit [McKelvie et al. 1994], Hydrazin und Ascorbinsäure [Holleman und Wiberg 1985] Verwendung.

Die bisher angewendeten Methoden sind sehr unterschiedlich in der experimentellen Vorgehensweise. Die offensichtlich große Schwierigkeit, den gesamten organisch gebundenen Stickstoff vollständig umsetzen zu können, stellt an die Entwicklung der weitergehenden Stickstoff-Analyse große Anforderungen dar.

2.2 Biologische Testmethoden

Grundlage aller Verfahren zur Beurteilung des biologischen Abbauverhaltens von Wasserinhaltsstoffen ist der biologische Test [Wagner 1988]. Zwar sind chemische Analysen die Basis für die Beurteilung der Wasserqualität, jedoch sind anhand chemischer Analysen keine Aussagen über die biologische Abbaubarkeit von Umweltchemikalien möglich. Die Komplexität der Umweltchemikalien und das mehr oder minder breite Wirkungsspektrum auf biologische Prozesse stellt hohe Anforderungen an das biologische Testverfahren [Obst 1993, Dohrmann 1999]. Die Komplexität der Umweltchemikalien führte zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Testmethoden [Wagner 1988]. Jedoch sind bislang die biologischen Testmethoden stets Modellsysteme, wodurch die Testergebnisse nur bedingt auf den realen Fall übertragen werden können.

2.2.1 Testprinzipien

Grundlegend basieren die biologischen Methoden auf der Verfolgung des Stoffumsatzes [Wagner 1988] oder auf der Wirkung der vorliegenden Stoffe auf den Testorganismus [Obst 1993]. Ob eine Stoffwirkung oder ein Stoffumsatz eintritt, hängt hierbei maßgeblich von der am Wirkort verfügbaren Stoffmenge (Bioverfügbarkeit) und der Verweildauer im Testorganismus ab. Die biologische Abbaubarkeit beschreibt die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Mineralisation einer Testsubstanz zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsalzen unter Bildung von neuer Biomasse [Schlegel 1992]. In vielen Fällen kann die Testmethode zwischen biologischen (Abbau, Mineralisation) und abiotischen Prozessen (Adsorption, Ausgasen) unterscheiden, wobei nur Aussagen über die biologische Eliminierbarkeit einer Testsubstanz getroffen

werden können. Je nach Verfahren ergeben die Testresultate Aussagen über die biologische Eliminierbarkeit, den biologischen Primärabbau und den maximal möglichen Endabbau einer Testsubstanz.

Bei der Verfolgung des Stoffumsatzes bzw. des biologischen Abbaus ergeben sich prinzipiell eine Reihe von unterschiedlichen Testmethoden [Wagner 1988]:

- o Verfolgung der Substratabnahme
- o Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs
- o Messung der Metabolite bzw. Abbauprodukte
- o Verfolgung des Biomassenzuwachses

Direkte Aussagen über den biologischen Abbau können durch die Verfolgung der Substratabnahme getroffen werden. Hingegen wird die biologische Abbaubarkeit bei der Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs oder der Bildung von Abbauprodukten (z.B. CO₂, anorganische Ionen) indirekt durch die gesamten biogenen Stoffwechselforgängen bestimmt. Ferner ergeben sich bei der Verfolgung der Biomassenzunahme nur indirekt Aussagen über die Abbaubarkeit einer Testsubstanz. Die Methode der Biomassenbestimmung hat den Nachteil, daß die Bestimmung der Biomasse erheblichen Schwankungen unterworfen ist [Wagner 1988]. Bei substratlimitierten Wässern stellt hingegen die Aufnahme der Biomassenzunahme (z.B. Trübungsmessung) eine aussagekräftige Methode hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit von organischen Inhaltsstoffen und dem Wiederverkeimungspotential bei Brauch- und Trinkwässern dar [Hamsch et al. 1992].

Die Abbaugeschwindigkeit selbst wird durch eine Vielzahl von unterschiedlichen Faktoren bestimmt. Im wesentlichen hängt das Testresultat von der Art und Menge der vorhandenen Mikroorganismen und von deren Lebensbedingungen ab. Neben Sauerstoff- und Nährstoff- bzw. Zehrstoffversorgung spielen bei den Testmethoden die Betriebsweise (kontinuierlich, diskontinuierlich) und die analytische Meßgröße selbst eine erhebliche Rolle [Wagner 1988]

2.2.2 Meßgrößen

Die einzelnen Testparameter können jeweils für sich betrachtet werden, ergeben jedoch in Kombination mehr Aufschluß über die vorliegende Belastungssituation. Summenparameter stellen nach wie vor eine wichtige Basisgröße dar. So werden bei der Verfolgung der Substrat-Abnahme (Primärabbau) häufig summarische Bestimmungsgrößen wie zum Beispiel chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) oder gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (DOC) eingesetzt. Gegenüber Einzelstoffanalysen, die in der Regel mit erheblichen instrumentellen und zeitlichen Aufwand verbunden sind, können summarische Parameter

einen schnellen Überblick über die Abbauvorgänge in komplex zusammengesetzten Wässern geben. Da der biologische Abbau zumeist über viele verschiedene Zwischenstufen abläuft, werden hierbei alle die dabei entstehenden Metabolite summarisch miterfaßt. Spezifische Analysen sind hingegen erforderlich, falls eine Prüfung der biologischen Abbaubarkeit einer Substanz vorgenommen und die möglichen Abbauprodukte identifiziert werden sollen [Wagner 1988].

2.2.3 Testverfahren

Die biologischen Testmethoden haben das Ziel, das Verhalten von Chemikalien in der aquatischen Umwelt möglichst authentisch simulieren bzw. vorhersagen zu können. Zum einen kann das Abbauverhalten der Testsubstanz mit dem Abbaugrad einer in ihrem Umweltverhalten bekannten Referenzsubstanz klassifiziert werden. Auf diesem Prinzip basieren die allgemein häufig angewendeten *die-away*-Tests (Abkling-Test), bei denen die Abbaubarkeit einer Prüfsubstanz bzw. des Abwassers in leicht abbaubar (*ready biodegradability*) bis überhaupt keine Abbaubarkeit (*inherent biodegradability*) eingestuft wird. Zum anderen kann das Abbauverhalten einer Testsubstanz unter umweltähnlichen Bedingungen (*simulation test*) charakterisiert werden. Hierbei werden in Testmodellen die in der Praxis ablaufenden Abbauvorgänge unter möglichst realistischen Bedingungen nachempfunden [Wilderer et al. 1980].

Diskontinuierliche Testverfahren

Bei den *die-away*-Tests wird die Abnahme einer einmal vorgegebenen Konzentration der Substanz über der Zeit direkt und unmittelbar verfolgt. Dieser diskontinuierliche Versuchsansatz (statischer Test) erfolgt entweder bei geringer oder hoher Impfdichte mit einer möglichst praxisorientierten, polyvalenten Mischpopulation. Beispiele sind der Zahn-Wellens-Test [Wellens 1984, Zahn und Wellens 1974] oder der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) [Riedel 1993], bei denen die Konzentrationsabnahme des organischen Materials bzw. die verbrauchte Sauerstoffmenge über eine definierte Testdauer (bis zu mehreren Wochen) aufgezeichnet wird. Beim Zahn-Wellens-Test handelt es sich um ein genormtes statisches Testverfahren zur Bestimmung der biologischen Eliminierbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen unter aeroben Bedingungen [38412-L25, Zahn und Wellens 1974]. Der Test wird batchweise mit Belebtschlamm durchgeführt und dauert gewöhnlich 28 Tage. Der Zahn-Wellens-Test zeigt prinzipiell dieselben Eliminationswege der Abwasserinhaltsstoffe, die auch bei einer biologischen Kläranlage vorliegen können. Hierbei werden die Vorgänge des Ausstrippens von flüchtigen Bestandteilen, die Adsorption der Stoffe am Belebtschlamm und biochemische Prozesse erfaßt. Aus diesem Grund dient dieser Test häufig zur klärwerksrelevanten Bestimmung der biologischen Eliminierbarkeit von organischen

Abwasserinhaltsstoffen. Man unterscheidet nach der jeweiligen Stoffbelastung zwei Typen des Testansatzes. Zum einen erfolgen Ansätze mit niedriger Mikroorganismenkonzentration (geringe Animpfung und hohe anfängliche Substratbelastung), um zum Beispiel die Einleitung eines Abwassers in einen Fluß zu simulieren. Zum anderen dienen die Ansätze mit hoher Mikroorganismenkonzentration (Belebtschlamm-Animpfung und relativ niedrige anfängliche Substratbelastung), um das Abbauverhalten von Abwasserinhaltsstoffen in Anlehnung an die klärwerksrelevanten Bedingungen untersuchen zu können [Wagner 1988].

Halbkontinuierliche Testverfahren

Bei den Testmethoden in halbkontinuierlicher Arbeitsweise wird die Probe in regelmäßigen Zeitintervallen gegen die bereits vorliegende ausgetauscht (*fill-and-draw-Test* bzw. *semi-continuous-activated-sludge-Test*, SCAS-Test). Die Testergebnisse werden hierbei sequentiell innerhalb einer vorgegebenen Testdauer ermittelt, wobei die verbleibende Konzentration der Testsubstanz in dem entnommenen Überstand bestimmt wird [Temmink et al. 1993]. Voraussetzung ist eine bereits an die Belastungssituation weitgehend angepaßte und hochaktive Mischpopulation [Gernaey et al. 1999].

Kontinuierliche Testverfahren

Als kontinuierliche Testsysteme werden sowohl Laborversuchsanlagen mit Belebtschlamm [DIN 38412-L26] aber auch Bioreaktoren eingesetzt, bei denen die Testorganismen an geeigneten Trägermaterialien immobilisiert sind [Baumann et al. 1990]. Bei kontinuierlich betriebenen Testsystemen ist die Testsubstanz nicht die einzige Kohlenstoff-Quelle. Die Abbaubarkeit wird in der Konkurrenzsituation mit den leicht abbaubaren Inhaltsstoffen innerhalb einer begrenzten Aufenthaltsdauer anhand der aktuell vorhandenen biologischen Aktivität des Testsystems bestimmt. Die Primäraussage der kontinuierlichen Testverfahren bezieht sich daher auf die Elimination (Entfernung) der Testsubstanz und nicht auf den eigentlichen Endabbau (Mineralisation). Abiotische Eliminationsvorgänge werden in der Regel nicht erfaßt. Die eigentliche Testphase schließt sich erst nach einer Einarbeitungsphase an, bei der in dem Testsystem ein Fließgleichgewicht zu erreichen ist.

2.2.4 Testbedingungen

Grundlegend versuchen alle biologischen Testverfahren für den Abbautest annähernd optimale Umgebungsbedingungen zu schaffen. Das Testresultat, d.h. die Ansprechzeit des Tests, hängt wesentlich

von der Art und Menge der im Wasser enthaltenen Testorganismen und deren Lebensbedingungen ab [Wagner 1988]. Aussagen über die biologische Abbaubarkeit sind generell nur möglich, wenn konstante Versuchsbedingungen eingehalten werden [DIN 38412-L26, Frias et al. 1991, Wagner 1988].

Um prinzipiell ein bakterielles Wachstum im Testmedium zu ermöglichen, müssen die zur Biosynthese und zum Erhalt der Stoffwechselvorgänge notwendigen Nährstoffe und Spurenelemente, sowie ggf. Kohlenstoff- und Stickstoffquellen vorhanden sein [Gallert und Winter 1999]. Die Nährmedien können entweder aus definierten Komponenten (synthetisches Medium) oder aus nicht im Einzelnen analysierten Bestandteilen bestehen (komplexes Medium). Während auch in komplexen Medien der Primärabbau mittels spezifischer Analysen verfolgt werden kann, ist im Gegensatz zu synthetischen Medien bei den Abbaustests mit komplexem Medium keine differenzierte Aussage zum Endabbau einer Substanz möglich [Wagner 1988].

Für den ungestörten Ablauf aerober Abbauuntersuchungen ist eine ausreichende Versorgung der Testorganismen mit Sauerstoff sicherzustellen. Die kritische Sauerstoffkonzentration für ein unlimitiertes aerobes Wachstum liegt je nach Substrat in einem Bereich von 1 bis 6 mg/L [Schlegel 1992]. Hierbei muß durch geeignete Vermischungsverfahren für eine möglichst homogene Verteilung des gelösten Sauerstoffs gesorgt werden. Neben der Sauerstoffversorgung kommt die Einstellung des pH-Wertes und der Pufferkapazität gegen abrupte pH-Wert-Änderungen eine große Bedeutung zu.

Eine Standardisierung der Tests und die mathematisch-statistische Auswertung der Testresultate sollen die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse sichern. Die Standardisierung betrifft unter anderem Temperatur, pH-Wert, Versuchsdauer, Zusammensetzung der Testlösung, Meßparameter, die zu verwendenden Geräte und die Mindestaktivität. Bei Tests mit Mischkulturen ist jedoch nicht die Zusammensetzung des bakteriellen Inokulums vorgeschrieben. Trotz der jahrelangen Bemühungen in vielen Labors haben die Testsysteme aufgrund verschiedenartiger experimenteller Voraussetzung keine unmittelbar vergleichbaren Ergebnisse gezeigt [Wagner 1988].

2.2.5 Bewertungsgrundlagen der Testverfahren

Der biologische Abbau erfolgt in der Regel über viele verschiedene Zwischenstufen (Abbildung 2.15), wobei für jede Reaktion ein spezifisches Enzym verantwortlich ist. Charakteristisch für derartige Versuchsabläufe mit einmaliger Zugabe des Testguts (diskontinuierliche Verfahren) ist häufig das Auftreten einer Anlaufphase mit geringen Abbauraten (*lag*-Phase), gefolgt von einer exponentiellen Wachstumsphase der Testorganismen (*log*-Phase) mit einer Zunahme der Abbauraten. Bei der anschließenden Abklingphase

(stationäre Phase) ist das Wachstum der Testorganismen durch die Abnahme der Substratkonzentration und durch wachstumsbegrenzende Faktoren (pH-Wert, O_2 -Partialdruck, Anhäufung von toxischen Metaboliten) limitiert [Obst 1993, Wagner 1988].

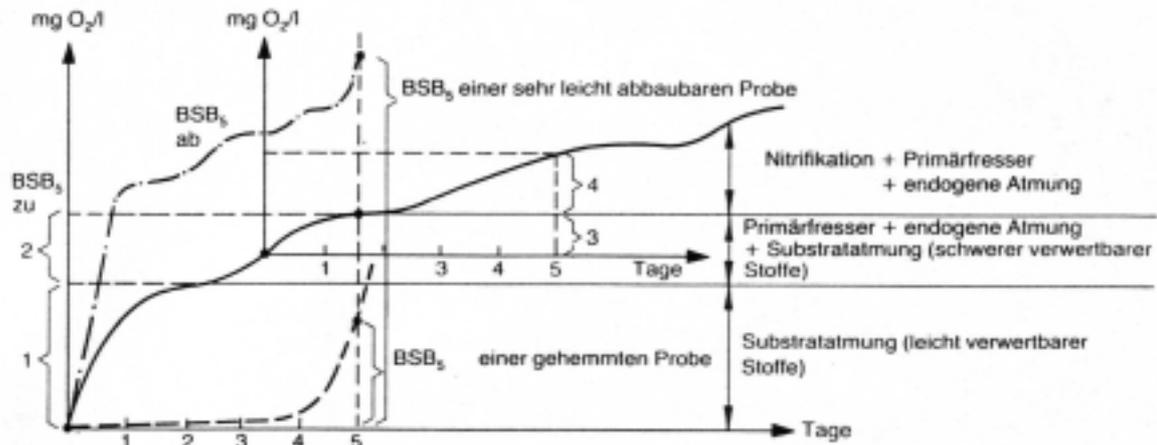


Abbildung 2.15. Zehrungskurven beim BSB-Test [aus Kunz 1995]

Während der Abklingphase werden zum Erhalt der biologischen Aktivität Speicherstoffe genutzt und ein Teil der Ribosome abgebaut, ferner können Enzyme gebildet werden, die einen weiteren Abbau des restlichen Substrates bzw. von Metaboliten ermöglichen [Schlegel 1992]. In der letzten Phase (Absterbephase), lösen sich Zellen auf (Autolyse) und sterben ab. Die Abbaukurven erreichen in diesem Fall einen dem Abbaugrad entsprechenden maximalen Plateauwert.

Zusätzlich zum testspezifischen Endwert ergeben sich anhand des Abbaukurvenverlaufs (Dauer der Anlaufphase, Steilheit des exponentiellen Kurvenverlaufs) weitere Informationen über die biologische Abbaubarkeit [Khan et al. 1998, Wellens 1984, Zahn und Wellens 1980]. Beispielsweise werden bei der Bewertung der Bakterienvermehrung die kinetischen Parameter Wachstumsrate und Vermehrungsfaktor innerhalb der exponentiellen Phase eingesetzt [Hamsch et al. 1992]. Hinsichtlich des Wiederverkeimungspotentials von Trink- und Brauchwässern werden auch bei der Quantifizierung des assimilierbaren organischen Kohlenstoffs (AOC) bzw. des biologisch abbaubaren Kohlenstoffs (BDOC) ein kinetischer Versuchsansatz vorgeschlagen [Joret et al. 1991, 1989]. Aufgrund der Komplexität des Systems ist es meist schwierig, den Kurvenverlauf mathematisch zu beschreiben. Je nach äußeren Bedingungen können experimentell hyperbolische Funktionen (Reaktionsordnung > 1), Exponential- (Reaktionsordnung = 1) oder Michaelis-Menten-Funktionen (Reaktionsordnung < 1) für die Beschreibung des Kurvenverlaufs verwendet werden.

Bei kontinuierlich betriebenen Testverfahren ist in der Regel die Testsubstanz nicht die einzige Kohlenstoff-Quelle, sondern wird in der Konkurrenzsituation mit den leicht abbaubaren Inhaltsstoffen bei begrenzter Aufenthaltsdauer beeinflusst. Bewertet wird nach einer Einarbeitungszeit die Abnahme der Testsubstanz im Testsystem (Abbildung 2.16). Der Eliminationsgrad (DR) wird aus der relativen Abnahme der Substratkonzentration ($\beta(\text{Substrat})$) im Testsystem bezogen auf die Ausgangskonzentration des Substrates nach Gleichung 25 ermittelt [DIN 38412 Teil 26].

$$\text{DR} = (\beta(\text{Substrat})_{\text{Zulauf}} - \beta(\text{Substrat})_{\text{Ablauf}}) / \beta(\text{Substrat})_{\text{Zulauf}} \quad (\text{Gleichung 25})$$

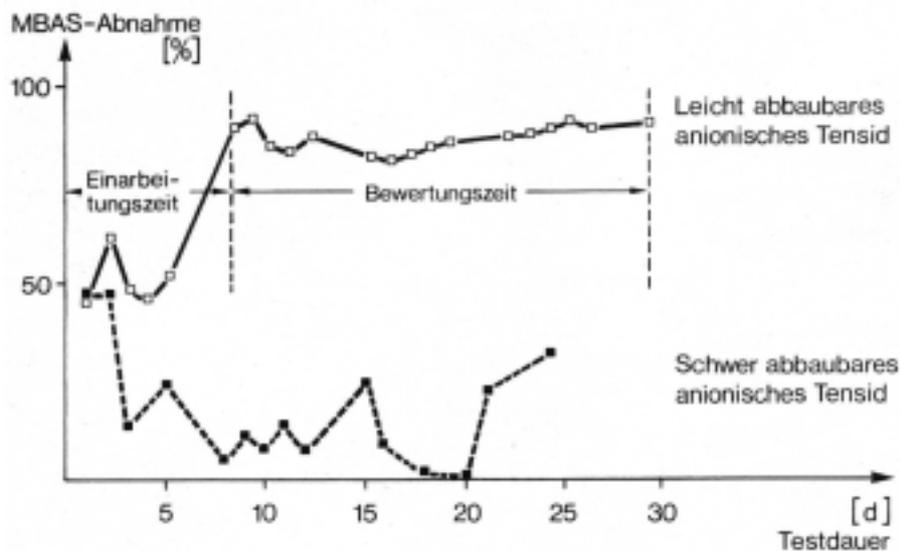


Abbildung 2.16: Unterschiedlicher Abbau eines leicht (—) und eines schwer (- -) abbaubaren Detergens (MBAS) in einer kontinuierlich betriebenen Testanlage [aus Wagner 1988]

Aufgrund der begrenzten Aufenthaltsdauer bezieht sich die Primäraussage von kontinuierlichen Tests prinzipiell auf die Elimination der Testsubstanz bzw. des Substanzgemisches und nicht auf die Endabbaubarkeit [Wagner 1988]. Die Testdauer muß in jedem Fall so bemessen sein, daß der vom Inokulum ausgehenden Biozönose eine angemessene Zeit zur Adaptation an die Testsubstanz zur Verfügung steht. Im Fall einer längeren Exposition können auch bei kontinuierlich durchflossenen Testsystemen die Wirkung einer Bioakkumulation von toxischen Schadstoffen untersucht werden. Durch eine entsprechende lange Verweilzeit der Probe im Testsystem wurde anhand kontinuierlich durchströmter Testfilter die potentielle biologische Abbaubarkeit (Wasserwerkrelevanz) ermittelt [Lindner et al. 1998, Mälzer 1992, Sontheimer 1988, Gimbel und Mälzer 1987].

Die Ergebnisse von biologischen Tests sind natürlichen Schwankungen unterworfen. Aus diesem Grund sollte eine statische Auswertung der Testresultate erfolgen, um die Signifikanz der experimentellen Ergebnisse bewerten zu können.

2.2.6 Vergleich der Testverfahren

Biozönose

Das Ergebnis eines biologischen Tests wird im wesentlichen von der mikrobiellen Beimischung des Testansatzes bestimmt. Um die Testresultate auf die Umwelt übertragen zu können, müssen Mikroorganismen des Testsystems ein möglichst breites Wirkungsspektrum aufweisen und in der natürlichen Systemen entsprechenden Vielfalt vorhanden sein. Dadurch können sukzessive Abbauprozesse erfaßt werden, die bei der Verwendung von reinen Kulturen nicht möglich sind. Jedoch kann die Animpfung des Testsystems mit einem Mischinokulum von verschiedenen Entnahmeorten bzw. Entnahmezeitpunkten zu einer weniger exakten Reproduzierbarkeit des Testergebnisses führen als bei der Verwendung von Reinkulturen. Im Fall eines längeren Kontaktes mit der Testsubstanz können insbesondere bei kontinuierlichen Verfahren Mischkulturen durch Adaptationsprozesse hinreichend signifikante Untersuchungsergebnisse erbringen [Wagner 1988]. Bei kontinuierlich durchströmten Verfahren kann ferner der hydrodynamisch bedingte Konzentrationsgradient im Testsystem für die Entwicklung und Aktivität der Mikroorganismen eine wichtige Rolle spielen.

Es wurde festgestellt, daß insbesondere beim Abbau von komplexeren Stoffgemischen immobilisierte Mischkulturen ein breites Wirkungsspektrum aufweisen und durch synergistische Wechselwirkungen bei außergewöhnlichen Milieubedingungen ein weitaus höheres Rekonvaleszenzverhalten zeigen als frei suspendierte Mikroorganismen [Diekmann et al. 1990, Gerdes-Kühn et al. 1989]. Ferner zeichnen sich immobilisierte Mikroorganismen häufig durch eine höhere Aktivitätsstabilität aus, da sich in der Regel eine Mikrobiozönose mit erheblich höherem Schlammalter ausbildet [Wagner 1988]. Unter diesen Voraussetzung erhalten auch Mikroorganismen mit niedrigen Reproduktionsraten eine Existenzchance, wodurch beim Test auch der schwer abbaubare Stoffanteil erfaßt werden kann.

Testmedium

Die Zusammensetzung des Testmediums ist für den Modellcharakter und für die Aussagekraft des biologischen Testsystems von wesentlicher Bedeutung. Das Testmedium soll einerseits für die notwendigen Stoffe zum Erhalt der Stoffwechselforgänge sorgen, andererseits alleine oder zusammen mit der Testsubstanz als C- und N-Quelle dienen. Bei Simulationstests, bei denen das Abbauverhalten der

Testsubstanzen in der Umwelt beschrieben werden soll, werden in der Regel komplexe Medien oder Realwässer verwendet. Hierbei soll die Versorgung des Testsystems möglichst die reale Situation wider spiegeln. Synthetisch hergestelltes Abwasser stellt bei Laboruntersuchungen die Basis für die Ermittlung naturwissenschaftlicher Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung und für die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Chemieprodukten dar. Das nach der DIN-Vorschrift definierte synthetische Abwasser (DIN 38412-L24) soll in der Zusammensetzung möglichst dem kommunalen Abwasser entsprechen. Bei den summarischen Kenngrößen (C:N:P = 100:33:10) ergeben sich praktisch keine Unterschiede zwischen dem synthetischen und dem kommunalen Abwasser. Jedoch wurden hinsichtlich der Dispersitivitätsverteilung und der Abbaubarkeit in Laborkläranlagen bzw. in Testfiltern erhebliche Unterschiede zwischen realem und synthetischem Abwasser festgestellt [Klopp und Koppe 1990], wobei der Realitätsbezug in Frage gestellt wurde.

Testdauer

Prinzipiell ist der Zeitbedarf, der für den biologischen Abbau benötigt wird, von der Konzentration der Mikroorganismen im Testsystem und von den Adaptationsprozessen abhängig. Um die biologische Abbaubarkeit unter Berücksichtigung der notwendigen Adaptationszeit erfassen zu können, liegt die Testdauer der statischen Tests in der Regel bei mehreren Tagen bzw. Wochen [Haltrich et al. 1980]. Dadurch erlauben die statischen Testmethoden prinzipiell nur eine nachträgliche Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit [Riedel 1993]. Die Entwicklung von Biosensoren brachte im Hinblick auf die Testdauer bei diskontinuierlichen Verfahren einen entscheidenden Fortschritt [Chee et al. 1999, Xu und Hasselblad 1996, Riedel et al. 1993, Riedel et al. 1990]. Bei diesem kinetischen Meßprinzip wird der assimilierbare Substratanteil über die Atmungsaktivität immobilisierter Mikroorganismen mittels Sauerstoffelektroden bestimmt. Bei dieser respirometrischen Testmethode wurde jedoch erst durch die Verwendung von reinen Mikroorganismen-Stämmen eine hinreichend gute Reproduzierbarkeit gefunden.

Kontinuierlich betriebene Laboranlagen, die dem Funktionsprinzip der biologischen Stufe einer Kläranlage entsprechen, können durch die Versorgung mit Realwasser Abbauvorgänge unter realistischen Randbedingungen simulieren. Jedoch erfordert die kontinuierliche Versuchsanordnung einen höheren Zeitbedarf für die Einarbeitungsphase (Konditionierung), bis sich das Fließgleichgewicht (*steady state*) eingestellt hat. Adsorptionsprozesse spielen hierbei eine wichtige Rolle. Die Einstellung des Fließgleichgewichtes muß bei kontinuierlich betriebenen Testverfahren anhand einer Trendanalyse des Eliminationsverhaltens ermittelt werden.

In der Regel kann mit höher Mikroorganismenkonzentration im Testsystem die notwendige Testzeit verkürzt werden [Wagner 1988]. Aufgrund der hohen raumspezifischen Populationsdichte stellen kontinuierlich betriebene Testverfahren mit fixierter Biomasse Systeme dar, die hohe Abbauleistungen erreichen [Rodgers 1999, Flemming 1994] und folglich prinzipiell interessantes Potential für die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit darstellen [Kaplan und Newbold 1995, Frias et al. 1992, Baumann et al. 1990].

Substratkonzentration

Ein Problem bei der Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit anhand biologischer Testsysteme liegt in der Konzentrationsabhängigkeit der mikrobiellen Verstoffwechslung der Testsubstanz bzw. im Substanzgemisch. Umweltchemikalien, die in höheren Konzentrationen metabolisiert werden können, können unter Umständen in Spurenkonzentrationen nicht abgebaut werden. Es können während der Testphase Abbauprodukte gebildet werden, die weitaus toxischer bzw. persistenter als die Muttersubstanz sind. Die Konzentrationsabhängigkeit der stoffspezifischen Umsetzung kann aber zur weitergehenden Charakterisierung des Umweltverhaltens beitragen wie beispielsweise zur Ermittlung der konzentrationsabhängigen Abbaubarkeit in aquatischen Systemen. Der Versuchsansatz der Dosis-Wirkungsbeziehung findet in Form von Konzentrationsreihen insbesondere bei den immunochemischen Testverfahren ihre Anwendung. Bei den *die-away*-Tests kann anhand der Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Abbauverhaltens der inerte bzw. toxische Anteil abgeschätzt werden [Wellens 1984]. In den Routinearbeiten wird in der Regel auf die Variation der Testkonzentration verzichtet, und man orientiert sich bei den festzulegenden Konzentrationen an Praktikabilitätskriterien [Wagner 1988].

Blindwert

Ein wesentlicher Nachteil diskontinuierlicher Testmethoden kann die Blindwertproblematik sein, wodurch das Testresultat verfälscht werden kann. Einerseits kann bereits zu Testbeginn durch das Animpfen organische Substanz von den Testorganismen abgegeben werden. Andererseits können infolge der Substratverarmung durch Absterbeprozesse und beginnende Eigenzersetzung der eingesetzten Testorganismen erhebliche Stoffmengen freigesetzt werden. Bei der Verfolgung des Abbaus mittels substanzspezifischer Parameter (Primärabbau) treten diesbezüglich keine grundsätzlichen Probleme auf [Rump 1998]. Werden jedoch summarische Meßgrößen eingesetzt, ist keine differenzierte Aussage zum Endabbau der Testsubstanz möglich. Bei den diskontinuierlichen Testverfahren (z.B. Zahn-Wellens-Test) wird der Blindwert in der Regel anhand eines getrennten Ansatzes ohne die Testsubstanz ermittelt.

2.2.7 Schlußfolgerung

Das Abbauverhalten einer Substanz wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. Aufgrund dieser Schwierigkeit wurde eine Reihe von unterschiedlichen biologischen Testverfahren entwickelt, mit dem Ziel, das Abbauverhalten von Substanzen in der Umwelt prognostizieren zu können. Jedoch können biologische Testsysteme aufgrund des möglichst geringen experimentellen und zeitlichen Aufwandes nur einen Teilaspekt des Umweltverhaltens einer Substanz wiedergeben. Die Übertragbarkeit der Testergebnisse auf die reale Situation ist entsprechend eingeschränkt. Je nach Testverfahren und nach ihrer experimentellen Durchführung sind die Aussageinhalte der Testergebnisse sehr unterschiedlich.

Um die in der Praxis ablaufenden Abbauvorgänge unter realistischen Randbedingungen simulieren zu können, müssen die Testsysteme weitgehend in ihrem Funktionsprinzip und den gewählten Betriebsparametern den Praxisbedingungen entsprechen. Bei der Entwicklung und Anwendung von biochemischen Testverfahren ist es daher dringend erforderlich, die einzelnen Testparameter und Einflußfaktoren genau zu verstehen und zu optimieren, um die angestrebte realitätsbezogene Übertragbarkeit der Testresultate auf die Realsituation zu erreichen.

3 Experimentelle Angaben

In dieser Arbeit wurden Abwässer hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer biologischen Abbaubarkeit untersucht. Für die analytischen Untersuchungen wurden einerseits die wasserchemischen Grundparameter und andererseits weitergehende spezifische Charakterisierungsparameter eingesetzt. Die biologischen Untersuchungen wurden anhand von unterschiedlichen biologischen Testsystemen durchgeführt.

3.1 Analytische Methoden

3.1.1 *Probenvorbereitung und Probenkonservierung*

Die Probenvorbereitung umfaßte die Entfernung des partikulären Anteils mittels Membranfiltration (Polycarbonat, 0,45 µm Porenweite, 25 mm Filterdurchmesser, Fa. MILLIPORE). Hochbelebtschlammhaltige Proben wurden in einer dafür speziell entwickelten Vorrichtung mit einem Druck von 3 bar (Stickstoff, Reinheitsgrad 5.0) filtriert (vgl. Kap. 4.1.2). Vor dem Auffangen des für die Analyse bestimmten Filtrats wurden jeweils ca. 2 mL Filtrat verworfen. Proben mit einer DOC-Konzentration > 10 mg/L wurden mittels 24-h-bestrahltem Reinstwasser verdünnt. Um den Verdünnungsfehler zu minimieren, wurde der Verdünnungsschritt mit einer Analysenwaage (BP 310 S, Fa. SARTORIUS) kontrolliert.

Die Proben wurden bis zur Messung maximal 6 Stunden im Kühlschrank bei ca. 6°C aufbewahrt. Bei längeren Standzeiten wurden die Proben in der Regel bei - 20°C eingefroren. Es wurden Glasvials verwendet, die zuvor mit einer 2%igen Tensidlösung (Mucosol®) gespült worden waren. Alle Proben mit unbekannter DOC-Konzentration wurden zunächst am TOC-Analysator (SHIMADZU) gemessen, um den optimalen DOC-Gehalt für die weiteren Meßverfahren einstellen zu können. Die Proben, die gelchromatographisch analysiert wurden, wurden bis zu Analyse im gekühlten Stellplatz des Autosamplers bei 5°C aufbewahrt.

3.1.2 *Summenkonzentration der Kohlenstoffverbindungen*

Die Bestimmung des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC) erfolgte je nach Anwendungsfall an vier unterschiedlichen Analysegeräten:

Bei dem TOC-Analysator TOC-5000 der Firma SHIMADZU, der nach dem Prinzip der thermischen Oxidation arbeitet, wurde nach Ansäuerung der Probe mit 2 molarer HCl (2 Tropfen auf 5 mL Probe, pH-Wert 2) zunächst der anorganische Kohlenstoff-Anteil durch Ausblasen entfernt. Die Oxidation der

Kohlenstoffverbindungen erfolgte im Sauerstoffstrom (Reinheitsgrad 4.8) mit Hilfe eines Platinkatalysators bei ca. 680°C. Das gebildete CO₂ wurde mit einem NDIR-Detektor (Nondispersiv-Infrarotgasanalysator) erfaßt. Der Meßfehler bei diesem Analysegerät liegt in der Regel bei dem DOC-Konzentrationsbereich von 1 mg/L bis 10 mg/L unterhalb von 2 %. Die DOC-Bestimmungsgrenze wurde für die Standardlösung von Kaliumhydrogenphthalat abhängig vom Katalysator-Zustand zu ca. 100 µg/L ermittelt.

Zum Gerätevergleich wurde der Carbon Analyzer DC80 der Firma DOHRMANN eingesetzt, der nach dem Prinzip der naßchemischen Oxidation mit Oxidationsmittel (Kaliumperoxodisulfat, K₂S₂O₈) und einer UV-Quelle der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ arbeitet. Vor der Oxidation wurde der anorganische Kohlenstoff manuell durch Ansäuern mit konzentrierter Phosphorsäure im Stickstoffstrom (Reinheit 5.0) ausgetrieben. Die Detektion des bei der Oxidation gebildeten CO₂ erfolgte IR-spektrometrisch. Der Meßfehler bei diesem Analysegerät liegt in der Regel bei dem DOC-Konzentrationsbereich von 1 mg/L bis 10 mg/L unterhalb von 3 %. Die DOC-Bestimmungsgrenze wurde für die Standardlösung von Kaliumhydrogenphthalat zu < 200 µg/L ermittelt.

Bei dem auf dem Verfahren der naßchemischen Oxidation basierenden TOC-Analysator 820 der Firma SIEVERS (Boulder, USA) erfolgte die Ansäuerung der kontinuierlich zugeführten Probe direkt im Gerät. Der anorganische Kohlenstoffanteil wurde mittels eines Zusatzgerätes (IC-Removal-Einheit) nach dem Prinzip des Dialyseverfahrens nahezu vollständig (< 20 µg/L Kohlenstoff) entfernt. Nach optionaler Zudosierung von Kaliumperoxodisulfat erfolgte die Oxidation der Kohlenstoffverbindungen durch kurzweilige UV-Bestrahlung zu CO₂. Das gebildete CO₂ wurde mit Hilfe einer auf Membrantechnik basierenden temperaturkompensierten Leitfähigkeitsdetektion quantifiziert. Die Meßwertausgabe erfolgte alle 5 Minuten. Der Meßfehler bei diesem Analysegerät liegt bei dem DOC-Konzentrationsbereich von 0,1 mg/L bis 10 mg/L unterhalb von 1,5 %, die DOC-Bestimmungsgrenze bezüglich Glucose wird mit < 0,1 µg/L angegeben und ist wegen dem Blindwert des verwendeten Reinstwassers ($\beta(\text{DOC}) > 10 \text{ µg/L}$) praktisch nicht erreichbar .

Bei dem Dünnschichtreaktor der Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe, der ebenfalls nach dem Prinzip der naßchemischen Oxidation arbeitet, erfolgte die Ansäuerung und Entfernung des anorganischen Kohlenstoffanteils in kontinuierlicher Verfahrensweise direkt im Gerät. Nach einer optionalen Zudosierung eines Oxidationsmittels (Kaliumperoxodisulfat) wurden die Kohlenstoffverbindungen durch kurzweilige UV-Bestrahlung in einem um eine UV-Niederdruck-Quecksilberlampenröhre rotierenden Spezialglaszylinder im Stickstoffstrom (Reinheit 5.0) zu CO₂ oxidiert. Das gebildete CO₂ wurde nach Trocknung des Meßstroms kontinuierlich mittels Infrarot-Licht (Ultramat 5, SIEMENS) bei 10 Hz (analog, 12 Bit, PCL-818LS, SPECTRA) mit einem angepaßten Datenerfassungsprogramm (LABTECH-NOTEBOOK, SPECTRA) detektiert. Der

Meßfehler bei diesem Analysegerät liegt bei dem DOC-Konzentrationsbereich von 100 µg/L bis 10 mg/L unterhalb von 2 %. Die DOC-Bestimmungsgrenze wurde für Kaliumhydrogenphthalat zu 20 µg/L ermittelt. Die Funktionsweise des Analysators wird in Kap.3.2.1 eingehend beschrieben.

Die Kalibrierung der DOC-Analysatoren erfolgte regelmäßig spätestens nach einem 1 Monat (bei dem thermischen Verfahren häufiger) mittels einer Kaliumhydrogenphthalat (KHP)-Lösung. Bei den thermischen Meßverfahren (SHIMADZU) wurde zusätzlich vor und nach jeder Meßreihe die Geräte-Kalibrierung mit einer KHP-Standardlösung bei dem Konzentrationsbereich der gemessenen Proben überprüft.

3.1.3 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs

Die kontinuierliche Quantifizierung des anorganischen Kohlenstoffs (IC: inorganic carbon) erfolgte bei den biologischen Experimenten an zwei unterschiedlichen Analysegeräten:

Bei dem ersten Verfahren handelte es sich um eine selbst entwickelte Meßeinrichtung, bestehend aus einer Ansäuerungs- (Phosphorsäure), Entgasungs- (Stickstoff, Reinheitsgrad 4.8) und einer Entfeuchtungseinheit (1°C, PELTIER-Element, M&M). Die Bestimmung des im Stickstoff-Gasstrom enthaltenen CO₂ erfolgte mittels NDIR-Detektion (SIEMENS Ultramat 3.1). Die Meßsignale wurden kontinuierlich bei 10 Hz (analog, 12 Bit, PCL-818LS, SPECTRA) mit einem angepaßten Datenerfassungsprogramm (LABTECH-NOTEBOOK, SPECTRA) erfaßt.

Zur Kalibrierung wurde stets eine frisch angesetzte Natriumhydrogenkarbonat-Stammlösung verwendet. Der Meßfehler bei diesem Analysegerät liegt bei dem experimentell relevanten IC-Konzentrationsbereich von 5 mg/L bis 50 mg/L unterhalb von 1 %. Aufbau und Funktionsprinzip der IC-Meßeinrichtung sind ausführlich in der Diplomarbeit von Sabo (1999) beschrieben.

Als zweites Meßverfahren wurde ein TOC-Analysator 820 der Firma SIEVERS (Boulder, USA) eingesetzt. Optional konnte zusätzlich zur DOC-Analyse der anorganische Kohlenstoffanteil ohne Verwendung der externen IC-Removal-Einheit konduktometrisch bestimmt werden. Die Ansäuerung erfolgt dabei direkt im Gerät. Die Meßwertausgabe erfolgte jede 5. Minute. Der Meßfehler bei diesem Analysegerät liegt innerhalb des experimentell relevanten IC-Konzentrationsbereiches von 5 mg/L bis 50 mg/L unterhalb von 1 %.

3.1.4 Bestimmung der gelösten Sauerstoffkonzentration

Zur Messung des Sauerstoffgehalts wurde eine tragbares Meßgerät Multiline P4 der Firma WTW mit einer sauerstoffsensitiven Meßelektrode (WTW CellOx325) eingesetzt. Zur kontinuierlichen Erfassung der

Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken wurde die Elektrode in einer Durchflußzelle mit einem Teilstrom des Reaktorinhalts vertikal angeströmt (Kreispumpe EHEIM, Typ 1021), um somit eine hohe Meßgenauigkeit zu erzielen (nach Angaben des Herstellers > 18 cm/s für 1 % Meßtoleranz). Die analogen Meßsignale wurden kontinuierlich auf einen PC übertragen. Da die Basislinie bei längerem, kontinuierlichen Betrieb einen hohen Drift aufwies, wurde die Elektrode semikontinuierlich über eine Zeitschaltuhr betrieben.

3.1.5 Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte mit einem tragbaren Meßgerät Multiline P4 der Firma WTW und einer pH-Elektrode (pH 91, bzw. SenTix 96, WTW). Die Daten der pH-Messung wurden ggf. mittels PC über einen Analogausgang kontinuierlich erfaßt.

3.1.6 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit einem tragbaren Meßgerät Multiline P4 der Firma WTW und einer Leitfähigkeits-Meßelektrode (WTW TeraCon 96) ermittelt. Das Meßprinzip beruht auf einem 4-Elektrodensystem. Die Meßgenauigkeit beträgt nach Herstellerangaben ca. 1,5 % des Meßwertes. Bei kontinuierlichen Messungen wurde die Elektrode in einer Durchflußzelle vertikal angeströmt, wobei die Meßlösung zuvor entgast wurde. Die Meßsignale wurden mittels PC über einen Analogausgang kontinuierlich erfaßt.

3.1.7 Bestimmung der UV-Absorption

Zur kontinuierlichen Messung der UV-Absorption wurde ein UV/VIS-Detektor (Modell 502) der Firma GAT mit einer Durchflußküvette der optischen Schichtdicke von 1 cm eingesetzt. Die Meßsignale wurden mittels PC über einen Analogausgang bei 10 Hz bis 1 Hz erfaßt. Zur Kalibrierung der UV-Absorption bei der Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm wurden optional ermittelte Meßergebnisse von einem UV-Spektralphotometer (Modell Lamda 5) der Firma PERKIN-ELMER verwendet.

3.1.8 Bestimmung der Temperatur

Die Temperatur wurde in der Regel mit den Temperaturrefern der verwendeten temperaturkompensierten Elektroden (pH, elektrische Leitfähigkeit) miterfaßt.

3.1.9 Bestimmung der Trockenmasse

Die Bestimmung der Trockenmasse (TS) erfolgte in Anlehnung an die Anleitung der Deutschen Einheitsverfahren zur Abwasser und Schlammuntersuchung [DIN 38414-S2].

Je nach Schlammbeschaffenheit wurden 50 bzw. 100 mL Belebtschlamm mit einem zuvor getrockneten und gewogenen Papierfilter filtrierte und für 8 Stunden in einem Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Der Filter wurde direkt nach Entnahme aus dem Trockenschrank gewogen. Aus der Differenz des Filtereigengewichtes und der ermittelten Masse nach der Filtration wurde der TS-Gehalt ermittelt und auf 1 Liter umgerechnet (Angabe in g/L TS).

Um die zeit- und energieaufwendige Bestimmung der Trockenmassen-Konzentration zu vereinfachen, wurde der Gehalt an Trockensubstanz bei den mit synthetischen Abwasser konditionierten Testsystemen über das spektrale Absorptionsmaß der Probe bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm bestimmt (A_{500}). Dazu wurde über eine Verdünnungsreihe eine Korrelation zwischen Absorption und Trockensubstanzgehalt erstellt (Abbildung 3.1). Als Meßgerät diente das UV/VIS Spektrophotometer Lambda5 der Firma PERKIN-ELMER. Um innerhalb des linearen Bereichs messen zu können, mußten die Probe teilweise vor der Analyse verdünnt werden. Bei einem Kontrollvergleich der Methoden ergab sich bei einer hohen TS-Konzentration des Belebtschlammes aus einer mit synthetischem Abwasser betriebenen Modellkläranlage lediglich eine Abweichung von < 3 % [Kern 1999].

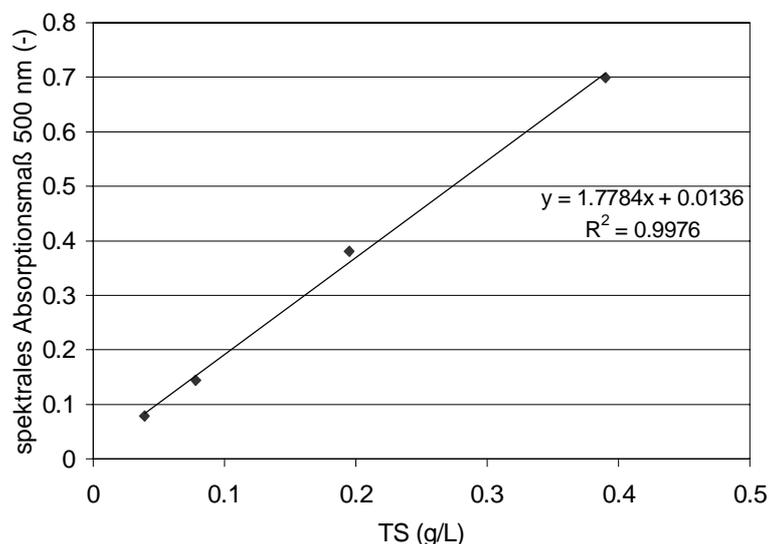


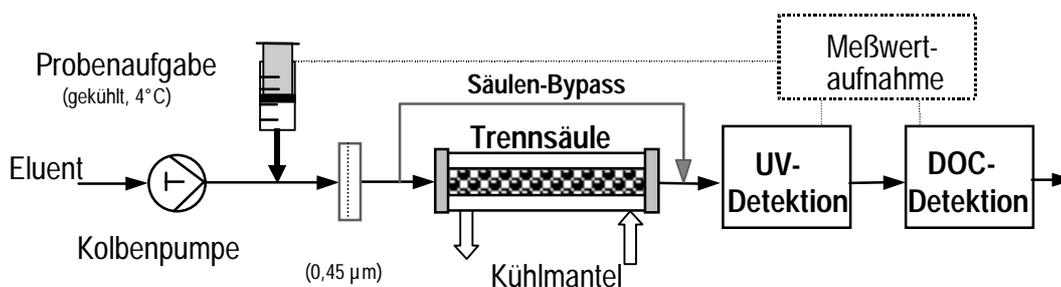
Abbildung 3.1: Korrelation TS-Gehalt und UV-Absorptionsmaß bei Belebtschlamm aus einer mit synthetischem Abwasser konditionierten Modellkläranlage [Kern 1999]

3.2 Weitergehende versuchsbegleitende analytische Untersuchungen

3.2.1 Gelchromatographische Kohlenstoff-Analyse

Das Prinzip des gelchromatographischen Analysesystems mit kontinuierlicher Detektion der UV-Absorption bzw. mit DOC-Detektion (Dünnschichtreaktor) ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Wasserprobe (DOC < 10 mg/L, 0,5 bis 2 mL) wurde mit einem Autosampler (231 XL, ABIMED) in das Elutionsmittel injiziert. Das Elutionsmittel (Phosphat-Puffer: 28 mmol/L; pH 6,6: 1,25 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,5 g/L KH_2PO_4) wurde mit einer Hochdruck-Doppelkolbenpumpe (LC-10 AD, SHIMADZU) mit einem konstanten Volumenstrom (1 mL/min) gefördert. Vor der chromatographischen Trennung erfolgte optional eine online-Filtration (0,45 μm Porenweite, 25 mm Durchmesser, MILLIPORE), um gegebenenfalls den partikulären Anteil bei Proben mit geringen Feststoffgehalt zu entfernen.

Nach der chromatographischen Trennung erfolgte die Detektion der UV/VIS-Absorption (1 cm Durchflußküvette, PHD-601, GAT) bei unterschiedlichen Wellenlängen (wahlweise: $\lambda = 210 \text{ nm}$ bis 436 nm). Nach Ansäuerung (Phosphorsäure 0,85 %: 0,5 mL/min) mit einer Hochdruck-Doppelkolbenpumpe (LC-10 AD, SHIMADZU) wurde der DOC kontinuierlich erfaßt (Dünnschichtreaktor, GRÄNTZEL). Da in der Regel organische Verunreinigungen im Elutionsmittel und in der Ansäuerungslösung vorhanden sein können, mußten diese vor ihrer Verwendung mit einem Niederdruck-Quecksilberstrahler 30 bis 40 Stunden bestrahlt werden. Durch die UV-Bestrahlung verringert sich die Hintergrundbelastung, wodurch eine höhere Empfindlichkeit der DOC-Detektion (Bestimmungsgrenze: 10 $\mu\text{g/L}$ DOC bei 2 mL Injektionsvolumen) erzielt werden kann.



Anlagenbedingungen (LC-UV/DOC)

Eluent	Phosphat-Puffer: 28 mmol/L; pH 6,6 (1,25 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 2,5 g/L KH_2PO_4)
Flußrate	1,0 mL/min (isokratisch)
Injektionsvolumen	2 mL (Chromatographie) und 0,2 mL (Säulenbypass)
Bestimmungsgrenze	10 μg (2 mL Injektionsvolumen)

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des gelchromatographischen Analyseverfahrens (LC-UV/DOC)

Für die analytischen Arbeiten wurden die Gele TSK HW 40S (5 μm Porengröße) mit einer vom Hersteller (TosoHAAS) angegebenen Ausschlußgrenze bzgl. Polyethylenglykol von 3000 g/mol und TSK HW 50S (12,5 nm Porengröße, 20000 g/mol) eingesetzt. Die Säulen (BIAX-Edelstahl, 250 mm x 20 mm) wurden von der Firma GROM (Herrenberg) maschinell hergestellt, wodurch eine höhere theoretische Bodenzahl (> 3000) erreicht wurde als bei den manuell gepackten (< 400 , Huber 1992). Der Druckabfall in den Säulen lag bei etwa 1 bar (bei einer Flußrate von 1 mL/min). Als Eluent diente standardisiert eine Phosphat-Pufferlösung (0,028 mol: 2,5 g/L H_2KPO_4 und 1,5 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, pH-Wert: 6,58) der Ionenstärke 0,16 mol/L, die mit membranfiltriertem Reinstwasser (MilliQ) angesetzt wurde.

3.2.2 Gelchromatographische Stickstoff-Analyse

Die gelchromatographische Stickstoffbestimmung erfolgte auf Basis der Fließinjektionsanalyse. Funktionsschema des gelchromatographischen Stickstoff-Analysesystems (LC-DN) ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

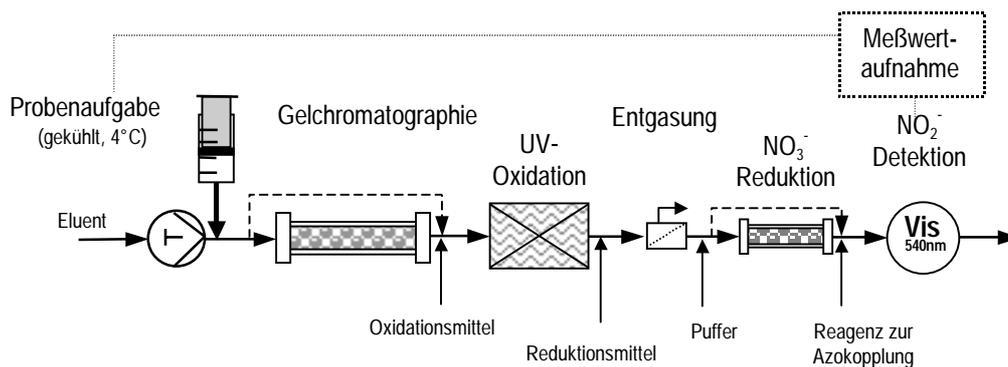


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip des LC-DN-Analysesystems

Die Probenaufgabe und die gelchromatographische Trennung erfolgte bei den gleichen Bedingungen wie bei dem LC/DOC-Analyseverfahren. Die gelösten Stickstoffverbindungen (DN) wurden mittels eines UV-Reaktors in Anwesenheit von Kaliumperoxodisulfat zunächst zu Nitrat oxidiert. Nach Entfernung des überschüssigen Oxidationsmittels durch die Zugabe einer Fructose-Lösung und nach der Entfernung der bei der Oxidation freigesetzten Gase wurde Nitrat zu Nitrit reduziert. Die Reduktion erfolgte bei leicht alkalischen Bedingungen mit Hilfe von kupferisiertem Cadmium. Nach der Reaktion mit einem Azofarbstoff wurde Nitrit photometrisch bei der Wellenlänge von $\lambda = 540 \text{ nm}$ detektiert.

UV-Oxidation

Die UV-Oxidation mittels eines neu entwickelten UV-Kapillar-Reaktors (Abbildung 3.4), der von der Physikalischen Werkstatt der Firma GRÄNTZEL gefertigt wurde. In die Lampenröhre (Suprasil®-Glas, Durchmesser 15 mm) wurden zwei Kapillaren aus Silica® Glas mit einem Innendurchmesser von 1,2 mm und der Länge von 450 mm eingeschmolzen.

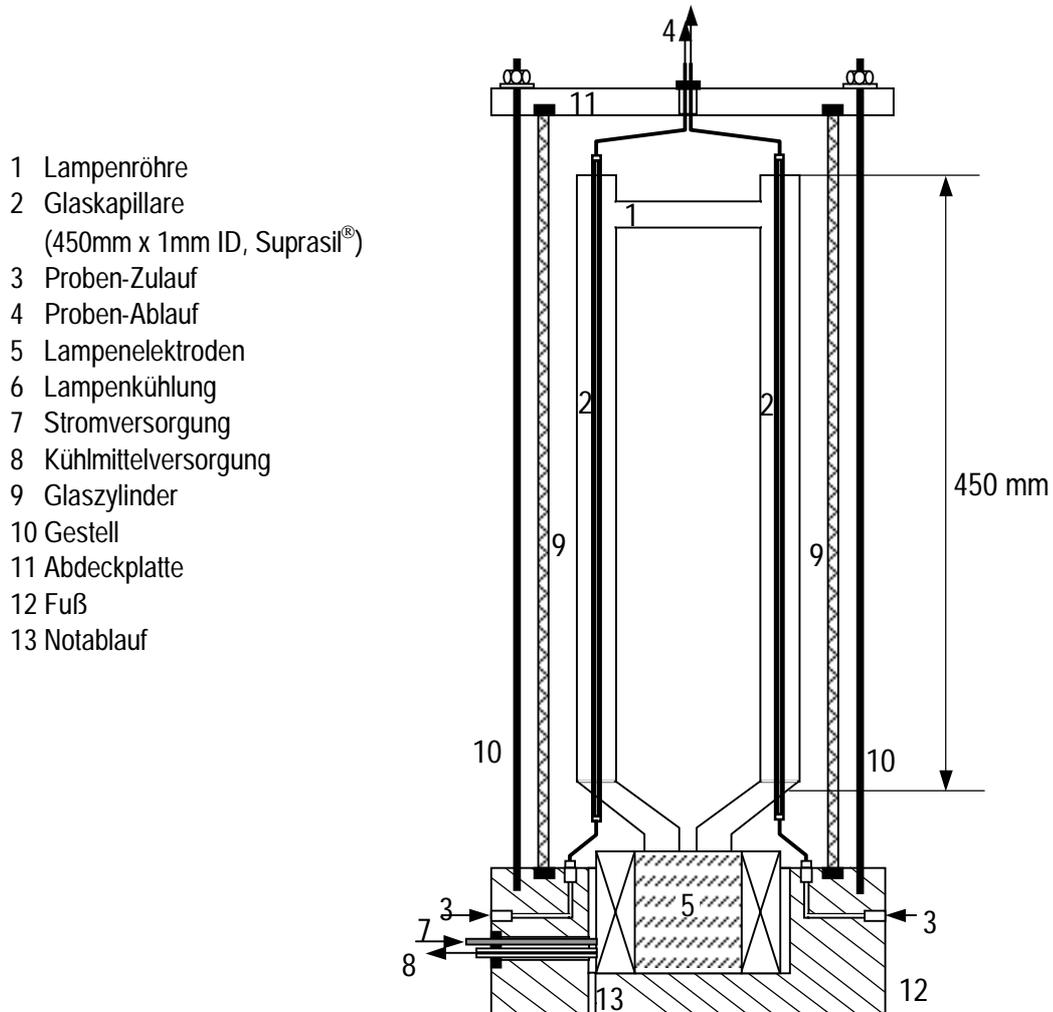


Abbildung 3.4: Funktionsschema des UV-Kapillar-Reaktors

Die Lampenelektroden wurde mit 150 mA bei 2000 V versorgt, wodurch laut Hersteller eine UV-Strahlungsleistung (85 %: 254 nm, 15 %: 185 nm) von 75 Watt erreicht wird. Die Lampenelektroden wurden mit einem Kühlmantel gekühlt. Die gesamte Bestrahlungsapparatur wurde in einen Glaszylinder eingefasst, um die Freisetzung von Ozon in die Laborluft zu verhindern. Um eine höhere Bestrahlungsintensität zu erreichen und um die Bildung von Ozon in der Umgebungsluft zu vermeiden, wurde die Lampenröhre vollständig mit Aluminiumfolie verkleidet. Ferner wurden zahlreiche ca. 5 cm²

große Aluminiumflügel angebracht, um für ausreichende Wärmeabfuhr zu sorgen. Die Zugabe des Oxidationsmittels (3,4 g/L Kaliumperoxodisulfat, 0,3 mL/min) erfolgte direkt am Reaktoreingang.

Entgasung

Für die Stickstoff-Analyse wurde eigens eine Entgasungsvorrichtung entwickelt, bei der eine effiziente Entfernung der gasförmigen Oxidationsprodukte (i.R. CO_2) erreicht wird [Möller 1996]. Wie in Abbildung 3.5 dargestellt erfolgte nach einer Vermischung der Probelösung und dem Reinstgas (Stickstoff, Reinheitsgrad: 5.0: 20L/h) die Eindüsung in das Entgasungsmodul. Die entgaste Probelösung wurde im Sumpf abgezogen. Der Überlauf im U-Rohr diente zur Einstellung des Flüssigkeitsspiels im Entgasungsmodul. Die Geometrie des Entgasungsmoduls betrug wenige mL, um einen möglichst geringen Dispersionsgrad und entsprechend eine hohe Empfindlichkeit des Analysesystems zu erreichen.

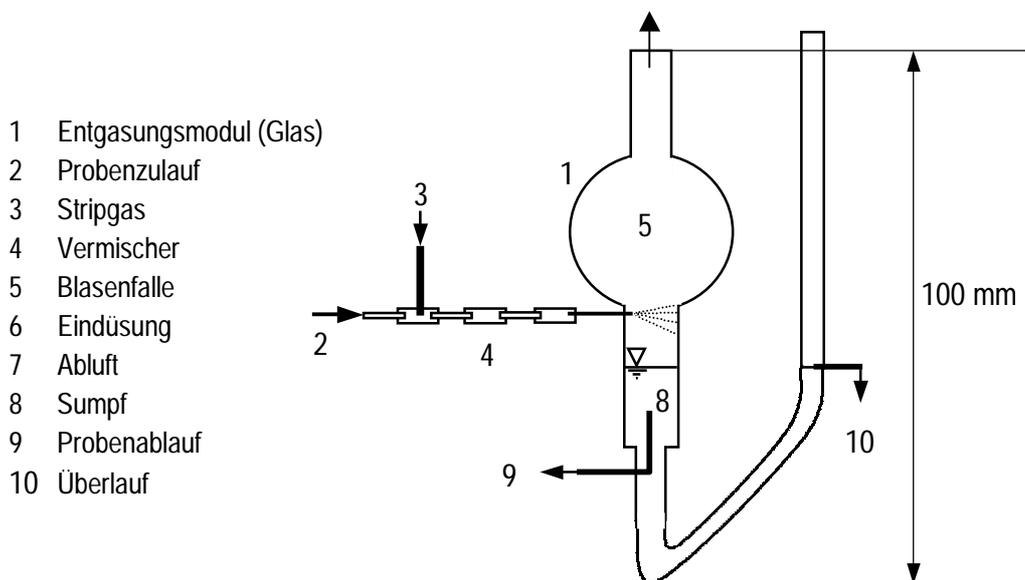


Abbildung 3.5: Funktionsschema der Entgasungsvorrichtung

Reduktion

Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit erfolgte mit einem Cadmium-Reduktor bei einem pH-Wert von 9 durch die Zugabe von Ammoniumpuffer (150 mg/L Ammoniumchlorid, 20 mL/L Ammoniak-Lösung_{25%}).

Der Reduktor wurde aus Edelstahl mit einem Leerohrvolumen von ca. 2,5 mL angefertigt. Wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht dienen die Verschraubungen zur besseren Handhabung bei der Befüllung des Reduktors. Es wurden jeweils engmaschige Netzeinlagen (Edelstahl, 0,3 mm) direkt an den Verschraubungen eingebracht, um ein Verstopfen der Kapillarleitungen zu verhindern.

Direkt vor der Verwendung wurde gekörntes Cadmium mit einer Korngröße von 0,5 bis 1,5 mm in 1 molarer Salzsäure gewaschen. Anschließend wurden die metallisch glänzenden Körner mehrere Minuten in einer Kupfersulfatlösung ($\beta(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/L}$) geschwenkt. Die auf diese Weise kupferisierten Cadmiumkörner wurden direkt in den Reduktor gefüllt. Der Reduktor wurde während den Analysen von oben noch unten betrieben.

- 1 Reduktor-Gehäuse (Edelstahl)
- 2 Cadmium
(gekörnt, 0,5-1,5 mm)
- 3 Verschraubungen (Edelstahl)
- 4 Anschluß für 1/16"
- 5 Dichtungsring (Teflon)
- 6 Edelstahlnetz (0,3 mm)

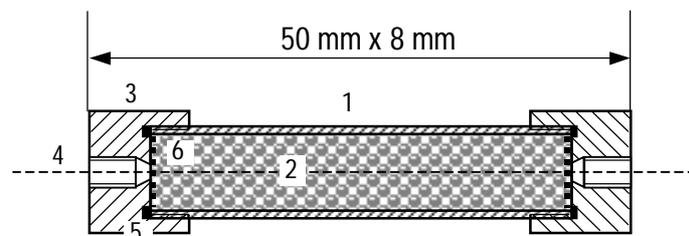


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Cadmium-Reduktors

Nitrit-Bestimmung

Die Nitrit-Bestimmung erfolgte photometrisch nach Zugabe der Kupplungsreagenzlösung (40 g/L Sulfanilamid, 2 g/L N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid, 100 mL/L konzentrierte Phosphorsäure). Um die Vermischung der Kupplungsreagenzlösung und der Probelösung zu verbessern, wurde die Reagenzlösung (0,5 mL/min) in zwei Teilströmen mittels einer Mehrkanalschlauchpumpe (ISMATEC) zugeführt. Zwischen den beiden Zudosierungen wurde eine Kapillarleitung (0,5 mm ID) als Reaktionsschleife von 10 cm Länge eingebaut. Nach der zweiten Zudosierung folgte bis zur Meßküvette der Detektors eine Kapillarleitung (0,5 mm ID) von 100 cm Länge. Beide Kapillarleitungen wurden geknotet, um eine vollständige Durchmischung der Lösungen zu erreichen und folglich eine Bildung von Schlieren in der Meßküvette zu verhindern. Die Detektion des Farbstoffs erfolgte photometrisch bei der Wellenlänge von 540 nm (GAT LCD 502).

Automatisierung

Die Probeneinspritzung erfolgte automatisch mit einem Autosampler (231 XL) der Firma ABIMED (Langenfeld). Bei diesem Gerät kann eine Injektionsmenge von 0,1 mL bis 2 mL vorgegeben werden. Eine auf 4 °C gekühlte Probenhalterung ermöglicht die Vorhaltung eines Probensatzes von 14 Proben. Die Meßwertaufnahme und die Ansteuerung des Autosamplers wurde mit einem PC und mit einem Meßwerterfassungspaket bestehend aus einer hochauflösenden A/D-Karte PCL-818L (SPEKTRA

Computersysteme, Echterdingen) und einem modular aufgebauten Programm NOTEBOOK 8.0 (LABTECH, USA) durchgeführt.

Durchführung der Stickstoffanalyse

Feststoffhaltige Proben wurden stets filtriert (0,45 µm, Polycarbonat-Membranfilter, MILLIPORE), ggf. mit Reinstwasser (MilliQ) verdünnt und bis zur Analyse bei 4 °C gekühlt aufbewahrt. In der Regel wurden bei der gelchromatographischen Analyse 1,5 mL und bei der Analyse ohne der Trennsäule 0,5 mL Probe aufgegeben. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Stickstoffspezies erfolgte entweder bei der gelchromatographischen Analyse durch die Auswertung der Einzelfractionen oder bei Analyse ohne Trennsäule aus einer Bilanzrechnung nach dem experimentellen Umgehen von einzelnen Analyseschritten. Ohne Trennsäule wurde Nitrit durch Ausschalten des UV-Kapillar-Reaktors und Abstellen der Oxidationsmittel-Zudosierung im Bypass des Cadmium-Reduktors bestimmt. Die Nitrat-Bestimmung erfolgte ohne UV-Oxidation und Zugabe des Oxidationsmittels mit Hilfe des Cadmium-Reduktors. Hierbei wurden die Ergebnisse der Nitrit-Bestimmung berücksichtigt. Ammonium und gelöster organisch gebundener Stickstoff konnten nur chromatographisch bestimmt werden. Da in der Regel bei allen relevanten Proben zusätzlich eine gelchromatographische DOC-Analyse mit denselben Trennbedingungen durchgeführt wurde, konnte bei der gelchromatographischen DN-Auswertung zwischen organischen und anorganischen Stickstofffraktionen unterschieden werden.

Das LC-DN-Analysesystem wurde direkt vor und nach jeder Meßreihe mit Harnstoff-, Kaliumnitrat-, Natriumnitrit- und Ammoniumchlorid-Standardlösungen (p.A. Qualität, MERCK) unterschiedlicher Stickstoffkonzentration im Bereich von 0,5 mg/L bis 10 mg/L kalibriert. Die Wiederfindungen der einzelnen Stickstoffspezies wurden bei der Auswertung berücksichtigt.

3.2.3 Analyse von Kohlenhydraten

Zur Bestimmung des Anteils gebundener Kohlenhydrate in Abwasserproben nach einer Säurehydrolyse wurden zwei unterschiedliche Analysemethoden verwendet. Zum einen diente das LC/DOC-Analyseverfahren zur Quantifizierung des hydrolysierbaren niedermolekularen DOC-Anteils [Hesse und Frimmel 1999c]. Zum anderen wurde ein *ionenchromatographisches Analyseverfahren* (IC-Analyse) zur Identifizierung der einzelnen hydrolysierten Monosaccharide eingesetzt [Jahnel et al. 1998].

Für die Hydrolyse wurden 30 mL Probe (0,45 µm filtriert, Polycarbonate, MILLIPORE) mit 10 mL einer 0,4 molaren HCl-Lösung versetzt und in geschlossenen Schraubdeckelgläsern bei 110°C 16 h lang im Trockenschrank zur Reaktion gebracht.

Für die *gelchromatographische Analyse* wurden die Proben nach der Säurehydrolyse mit einer 0,4 molaren NaOH-Lösung neutralisiert und filtriert (0,45 µm, Polycarbonate, MILLIPORE). Zur Quantifizierung des hydrolysierbaren DOC-Anteils wurden die chromatographischen Analyseergebnisse von den Proben vor und nach ihrer Hydrolyse untereinander verglichen. Durch die Säurehydrolyse und Neutralisation erhöht sich der Salzgehalt der Proben, wodurch die gelchromatographische Trennung beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurde der Salzgehalt bei den nicht hydrolysierten Proben auf die erwartete Salz-Konzentration nach der Säurehydrolyse und Neutralisation durch Zugabe eines NaCl-Konzentrates angepaßt.

Für die *ionenchromatographische Analyse* wurden 8 mL der hydrolysierten Probenlösung über einen Kartuschensatz (OnGuardP und OnGuardA, DIONEX) aufbereitet. Die aus einem Polyvinylpyrrolidon (PVP) bestehende OnGuardP-Kartusche diente hierbei der Abtrennung der für die IC-Analyse störenden Probenmatrix (u.a. Phenole, aromatische Aldehyde, aromatische Carbonsäuren). Bei der zur Neutralisation der säurehaltigen Proben eingesetzten OnGuardA-Kartusche handelt es sich um ein Anionen-Austauscher auf Styrol-Basis. Beide Kartuschen konnten durch eine Regeneration (OnGuardP: 1 molare NaOH-Lösung OnGuardA: 1 molare NaCO₃-Lösung) mehrfach wiederverwendet werden.

Die ionenchromatographische Analyse basierte auf dem Prinzip der hochauflösenden Anionenaustausch-Chromatographie (High Performance Anion Exchange Chromatography) mit gepulster amperometrischer Detektion (HPAE-PAD, DIONEX). Bei der elektrochemischen Detektion werden die zu untersuchenden Substanzen an einer Goldelektrode oxidiert. Eine Ablagerung der Oxidationsprodukte wird durch Anlegen einer alternierenden Potentialsequenz aus drei Potentialen verhindert, wobei U₁ das Meßsignal darstellt (U₁ = 0,05 V, U₂ = 0,75V, U₃ = - 0,15 V). Die Meßbedingungen der ionenchromatographischen Analyse waren in Anlehnung an Jähnel et al. (1998): Vorsäule: CarboPac PA1 (4 x 50mm), Trennsäule: CarboPac PA1 (4 x 250mm), Eluent: 12 mmol/L NaOH, Flußrate: 1mL/min.

3.2.4 Analyse von niedermolekularen organischen Säuren

Zur spurenanalytischen Bestimmung von niedermolekularen organischen Säuren (u.a. Essig-, Ameisen-, Malon-, Oxalsäure) wurde ein neuentwickeltes Verfahren auf Basis der Anionenaustauschchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt [Brinkmann et al. 2000]. Die Proben wurden vor der Analyse filtriert

(0,45 μm , Millex HV, PVDF/PE, MILLIPORE) und ohne weitere Vorbehandlung analysiert. Die speziellen Meßbedingungen des DIONEX DX 500 Analysesystems sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 3.1: Meßbedingungen der Anionenaustausch-Chromatographie mit Detektion der elektrischen Leitfähigkeit

IC System	Dionex DX-500, Autosampler AS40, Pumpe GP40
Trennsäulen	Ionpac AG11 (50 mm x 4 mm) und Ionpac AS11 (250 mm x 4 mm)
Fluß	2,0 mL/min
Injektionsvolumen	25 μL
Eluent	NaOH-Gradient (β (NaOH) von 0,2 bis 15 mol/L in 10 min)
Suppression	ASRS I im Autosuppressionsmodus bei 50 mA
Detektion	ED40 im Leitfähigkeitsmodus
Zelltemperatur	35 °C
Temperaturkompensation	1,7 °C
Datenakquisitionsrate	5,0 Hz
Systemsteuerung/ Auswertung	PeakNet 4.11 – Software

3.2.5 Schlammextraktion

Zur Schlammextraktion wurden jeweils 50 mL Belebtschlamm für 30 Minuten bei 5000 U/min (Varifuge 3.2 RS, HERAEUS) zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der eingeeengte Schlamm wurde mit 30 mL kohlenstoffminimierter Nährsalzlösung (synthetische Abwasserlösung ohne organische Komponenten, vgl. Kap. 3.4.4) resuspendiert [Hellstern 1999]. Die Nährsalz-Schlamm suspension wurde erneut für 30 Minuten bei 5000 U/min zentrifugiert, der Überstand verworfen und der eingeeengte Schlamm mit 0,1 molarer NaOH-Lösung resuspendiert. Diese Suspension wurde für 15 min im Ultraschallbad (Sonorex RK 156BH, BANDELIN) behandelt. Das Gerät hat eine Ultraschalleistung von 0,26 W/cm² bei einer Frequenz von 50 kHz.

Nach 4stündiger Inkubation bei Raumtemperatur wurde die Suspension erneut für 30 Minuten bei 5000 U/min zentrifugiert und der Überstand mit einem Polycarbonatfilter (0,45 μm , MILLIPORE) filtriert. 2 mL des filtrierten Überstandes wurden in einem 20 mL Meßkolben mit einer 0,4 molaren HCl neutralisiert und der Meßkolben mit kohlenstofffreiem Wasser aufgefüllt. Bis zur DOC- und LC-DOC-Analyse wurden die Proben gekühlt (4°C) aufbewahrt. Bei der Blindprobe wurde anstelle von Belebtschlamm eine kohlenstoffminimierte Nährsalzlösung eingesetzt.

3.2.6 Filtration

Je nach benötigter Probemenge, vorliegendem Feststoffgehalt und erwarteter DOC-Konzentration der Proben wurden zur Entfernung des partikulären Anteils unterschiedliche Filtrationsmethoden eingesetzt.

Bei *größerer Probemenge* (> 100 mL) mit hohem Feststoffgehalt (z.B. Belebtschlamm) wurden die Proben zunächst bei 0°C mit 5000 U/min für 20 bis 30 min zentrifugiert (Varifuge 3.2 RS, HERAEUS) und der Überstand mittels einer Glasfiltrationseinheit (Saugflasche) und einem Glasfaserfilter (1,2 µm, 47 mm Durchmesser, SARTORIUS) vorfiltriert. Die weitere Filtration der vorfiltrierten Proben und die Filtration von gering feststoffhaltigen Proben (Oberflächenwässer) erfolgte mit einem Membranfilter (Polycarbonat, 47 mm Durchmesser, SARTORIUS).

Bei *kleinerer Probemenge* (z.B. für die DOC-Analysen) wurden gering feststoffhaltige Proben mit einem Membranfilteraufsatz aus Polycarbonat mit der Porenweite von 0,45 µm handfiltriert (Polycarbonat, 25 mm Durchmesser, MILLIPORE). Proben mit einem hohen Feststoffgehalt (z.B. Abwasserproben) wurden mit einer mit Stickstoff betriebenen Druckfiltrationsapparatur (Abbildung 3.7) bei konstanten Filtrationsbedingungen (Druck, Filtratdurchsatz) filtriert.

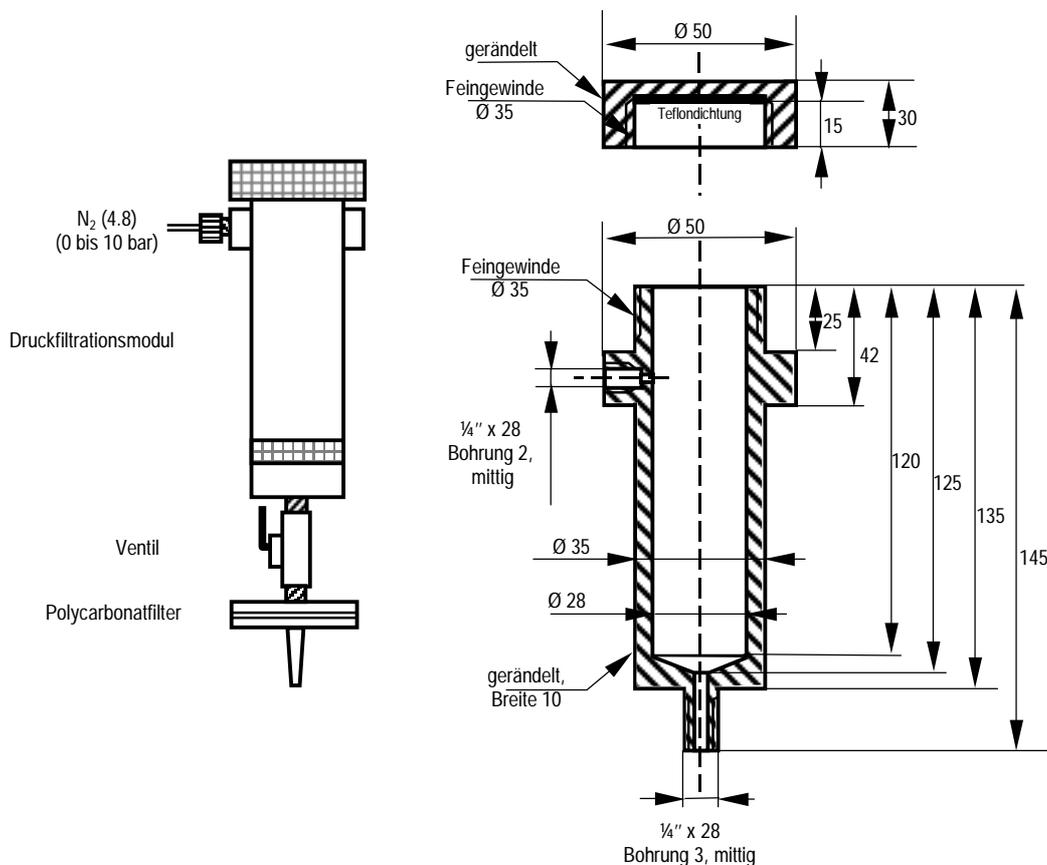


Abbildung 3.7: Konstruktionszeichnung der Druckfiltrationsapparatur

Die eigens konstruierte Druckfiltrationsapparatur wurde aus einem Edelstahlgehäuse gefertigt, das am oberen Ende durch einen mit einer Dichtung versehenen Schraubdeckel aus Edelstahl geöffnet und verschlossen werden konnte. Über eine Gewindebohrung im oberen Teil des Gehäuses wurde diese über Teflonschläuche mit dem Regelventil der Stickstoffzuleitung verbunden. Durch ein Entlüftungsventil konnte diese Apparatur auch ohne Sperrung der Stickstoffzuleitung aufgeschraubt und gefüllt sowie gespült werden. Am unteren Teil des Gehäuses wurde der Filteraufsatz auf ein Gewinde geschraubt, an dessen Ablauf der Filtratdurchsatz durch ein stellbares Ventil geregelt werden konnte. Die Membranfilter wurden vor ihrer Verwendung in Reinstwasser aufbewahrt. Die in das Filtergehäuse eingelegten Filter wurden direkt vor ihrer Verwendung mit Reinstwasser gespült, um eine mögliche Kontamination der Probe durch Verunreinigungen des Filtermaterials ausschließen zu können.

3.3 Methoden zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit

Bei der Durchführung der Zahn-Wellens-Tests wurde der DOC-Gehalt der Probe (faltenfiltrierte Abwasserlösung bzw. Lösung mit Modellsubstanzen) auf eine Konzentration von 100 mg/L eingestellt. Im Anschluß wurde der Versuchsansatz mit frischem Belebtschlamm von einer kommunalen bzw. industriellen Kläranlage beimpft (ca. 1 g/L Trockensubstanz). Der Gesamtansatz umfaßte 1,5 L und wurde in eine Dreihalsflasche mit Rührer gegeben. Die Suspension wurde fortlaufend mit angefeuchteter Luft über eine Waschflasche belüftet, um oxische Versuchsbedingungen sicher zu stellen. Ferner wurde der Zahn-Wellens-Test bzgl. der Versuchszeit, Probemenge und Belüftung modifiziert. Hierbei wurden die Versuche in 200 mL Steilbrustflaschen durchgeführt. Der Lufteintrag erfolgte durch Schütteln auf einem Labortisch bei 150 U/min. Die Versuchstemperatur bei beiden Methoden lagen bei etwa 20° C. Eine Bewertung des ausstripbaren Stoffanteils durch einen getrennten Versuchsansatz mit Quecksilber(II)chlorid (PC-Ansatz) wurde nicht vorgenommen, da bei den verwendeten Modell-Lösungen keine signifikante Einflußnahme auf das Versuchsergebnis zu erwarten war.

Problematisch bei Testmethoden mit Belebtschlamm ist hingegen die zum Teil erhebliche Freisetzung von gelösten organischen Material aus dem Belebtschlamm. Dieser Blindwert wurde mit Hilfe eines Ansatzes mit kohlenstoffminimierter Nährsalzlösung nach 3, 5 und 21 Tagen Versuchszeit ermittelt. Im weiteren Versuchsverlauf wurde der von der Kläranlage frisch entnommene Belebtschlamm vor seiner Verwendung filtriert (1,2 µm Glasfaser, SARTORIUS), mit kohlenstoffminimierter Nährsalzlösung gewaschen und anschließend mit der Modell-Lösung auf einen Trockensubstanz-Gehalt von 1 g/L resuspendiert.

3.3.1 Modellkläranlage

Bei der Modellkläranlage handelte es sich um ein Labor-Belebtschlammverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation (Abbildung 3.8) [Gorenflo 1997].

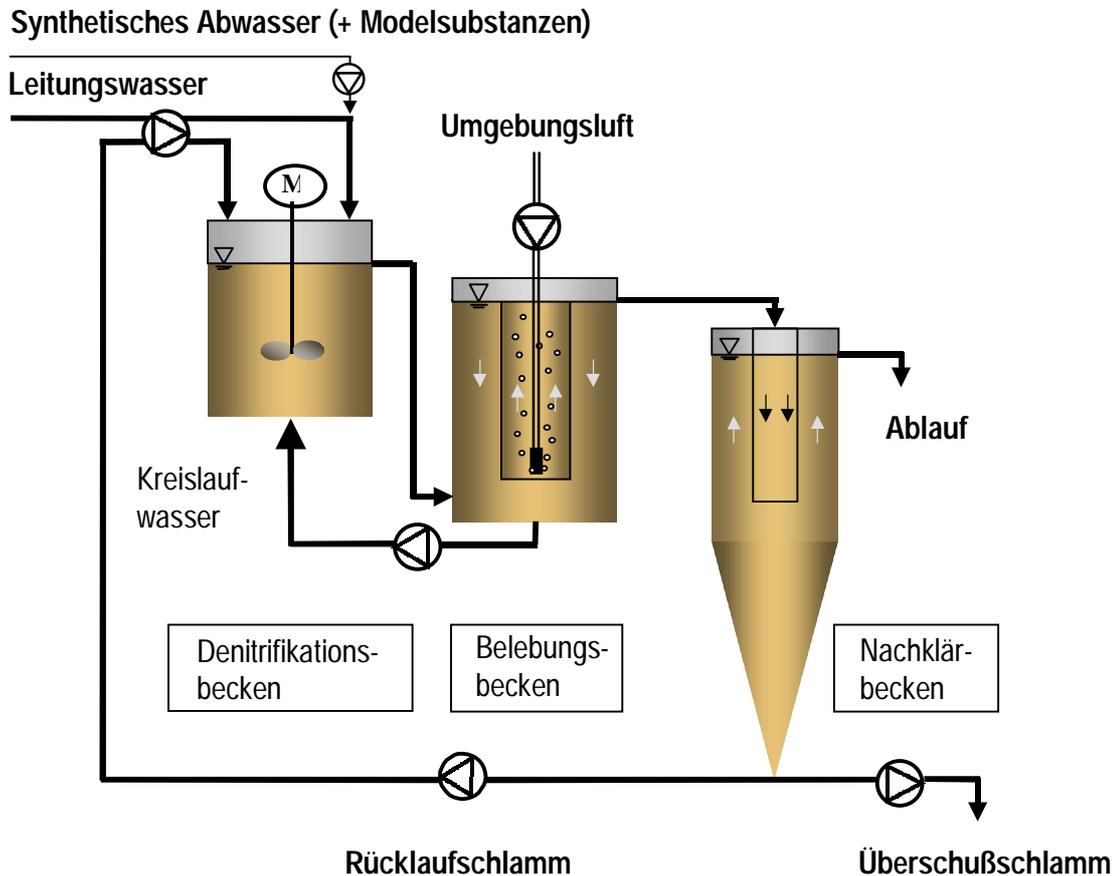


Abbildung 3.8: Schema der Modellkläranlage

Aus Vorüberlegungen, die sowohl die finanziellen Möglichkeit als auch praktischen Gesichtspunkte berücksichtigen, wurde der Modellkläranlage (MKA) ein Gesamtvolumen von ca. 21 L zu Grunde gelegt. Die MKA wurde aus den inerten Materialien Glas (Reaktorbehälter, Verbindungsstücke), Teflon[®] (Deckel, Zwischenringe, Dichtungen und Schläuche), Viton[®] bzw. Tygon[®] (Pumpenschläuche) und Edelstahl (Rührer, Anschlußstutzen) gefertigt. Die Einzelkomponenten wurden in einem modular aufgebauten Metallgestell eingehängt.

Das Denitrifikationsbecken (DNB) wurde als kontinuierlich durchströmter Rührreaktor gefertigt. Das einstellbare Flüssigkeitsvolumen von 5 bis 10 L wurde mit einem Blattrührer durchmischt. Das DNB wurde mit zwei gekühlten synthetischen Abwasserkonzentrat-Lösungen (Lösung A und Lösung B, in Anlehnung an DIN 38412-L24, siehe Kap. 3.4.3) und mit Leitungswasser beschickt. Ferner wurden dem Becken

Kreislaufwasser und Rücklaufschlamm zugeführt. Zur Dosierung bzw. Förderung der Einzelströme wurden Schlauchpumpen eingesetzt (ISMATEC BVP für Lösungen A, B, und Leitungswasser; WATSON-MARLOW 302 S für Kreislaufwasser), da diese Pumpentypen eine hohe Zuverlässigkeit aufweisen. Der Überlauf des DNB floß in das Belebungsbecken.

Als Belebungsbecken (BB) wurde ein Schlaufenreaktor mit eingehängtem Leitrohr gewählt. Dadurch konnte eine Durchmischung des Flüssigkeitsvolumens ohne Rührwerk allein durch die Belüftung erreicht werden. Die Konstruktion des BB wird in Abbildung 3.9 verdeutlicht.

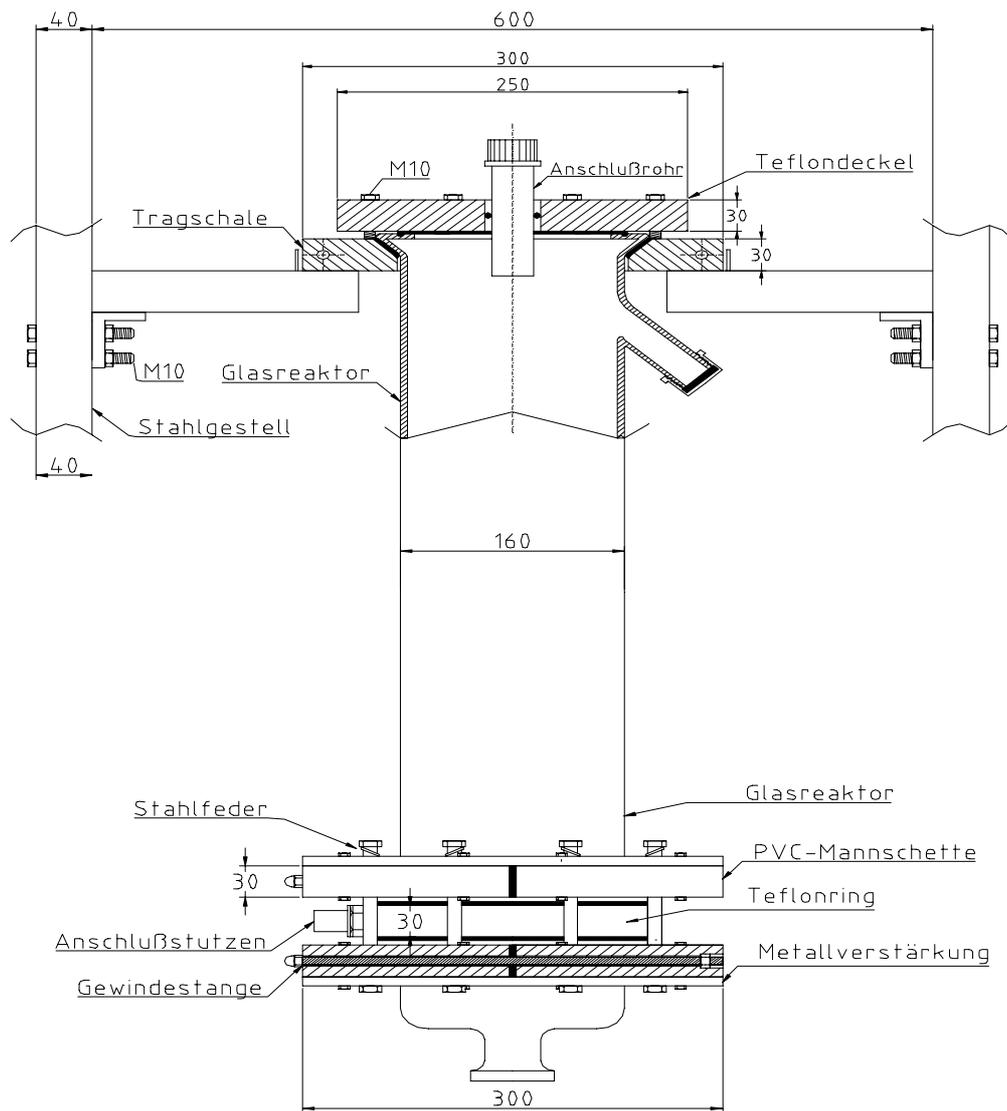


Abbildung 3.9: Konstruktionszeichnung des Belebungsbeckens (oberer Teil in der Zeichenebene geschnitten)

Die Belüftung erfolgte im Innenrohr mit Raumluft durch einen Sprudelstein und einer Aquarium-Membranpumpe (Wisa 300). Der Luft-Volumenstrom konnte über ein Rotameter geregelt werden (20-200

L/h). Um Meßsonden oder Anschlüsse auch nachträglich anbringen zu können, was bei einem soliden Glasreaktor nur mit erheblichen Aufwand möglich ist, wurde das Becken im unteren Abschnitt durch einen 3 cm hohen Teflonring geteilt. Der Teflonring wurde zwischen den zwei Glasflanschen (Reaktorrohr und Reaktorboden) mit zwei aus Kunststoff gefertigten Manschetten zusammengehalten.

Das Nachklärbecken (NKB) wurde aus einem Imhofftrichter und einem Glasrohr gefertigt und hatte ein Volumen von 8,6 L (Abbildung 3.10).

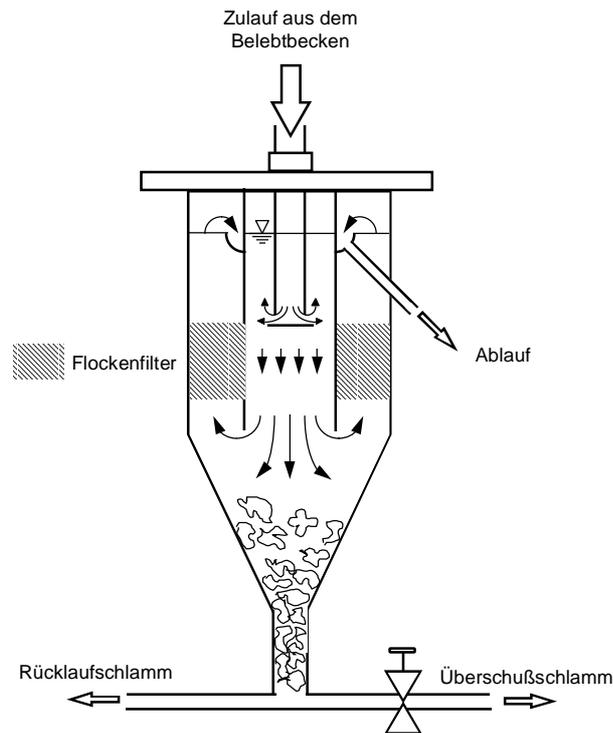


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Funktionsweise und Aufbaus des Nachklärbeckens

Eine bessere Abscheidung des Belebtschlammes konnte durch die Verwendung eines Tauchrohres erzielt werden. Der Überschussschlamm wurde nach Bedarf mit einer Schlauchpumpe (MULTIFIX M 80) abgezogen.

Die Volumenströme der Lösungen A und B betragen bei Normalbetrieb der Anlage jeweils 1,5 mL/min. Die Volumenströme von Leitungswasser und Rücklaufschlamm (Rücklauf-Verhältnis von 1) betragen 52 bis 56 mL/min. Der Kreislaufwasserstrom wurde mit ca. 200 mL/min betrieben, dies entsprach einem Rücklauf-Verhältnis von etwa vier.

Das Konzentrat A wurde portionsweise eingefroren (je 250 mL) und direkt vor Gebrauch aufgetaut und zwanzigfach mit Leitungswasser verdünnt. Lösung A wurde in einem Kühlschrank bei einer Temperatur von ca. 3° C aufbewahrt, um mikrobielle Abbauvorgänge im Vorlagebehälter so gering wie möglich zu halten. In der Regel wurden die Vorlagen mindestens alle drei Tage frisch angesetzt.

Die Belastung der Modellkläranlage lag bei 100 mg/L DOC im Zulauf (Hochlast) oder 55 bis 65 mg/L DOC (Schwachlast). Der Sauerstoffgehalt lag im DNB unter 0,3 mg/L, im BB zwischen 2 und 5 mg/L. Die elektrische Leitfähigkeit betrug durch die Verwendung von Trinkwasser mehr als 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Temperatur beider Becken entsprach ungefähr der Raumtemperatur (zwischen 20°C und 25°C). Die pH-Werte des DNB und BB lagen zwischen 7,5 und 8,1.

Der TS wurde in unregelmäßigen Abständen für das BB und den Rücklaufschlamm bestimmt. Im Mittel lag der TS im Belebungsbecken zwischen 0,5 und 3 g/L TS, für den Rücklaufschlamm ergaben sich Werte von 0,8 bis 4,0 g/L TS.

Die Sedimentationseigenschaften des Belebtschlammes im Nachklärbecken waren sehr unterschiedlich. Zeitweise kam es zu einem Schlammaustrag über den Ablauf infolge schlechter Abscheidung der Schlammflocken (Blähschlamm-Bildung). Der Überschussschlammabzug erfolgte diskontinuierlich. Bei Versuchen mit einer hohen DOC-Zulaufkonzentration wurde infolge eines starken Biomassenzuwachses häufiger Schlamm abgezogen. Da die Entnahme von Überschussschlamm unregelmäßig erfolgte, konnte das Schlammalter in der Modellkläranlage nicht genau eingestellt werden. Es wurde jedoch darauf geachtet, ein Schlammalter von mehr als 10 Tagen zu erreichen.

Die durchschnittlichen Verweilzeiten in den einzelnen Becken wurden mittels elektrischer Leitfähigkeit und Kochsalz-Lösung ermittelt (siehe Anhang). Hierzu wurde eine 5%-ige Kochsalz-Lösung 10 min lang zum Lösungsstrom A zudosiert (Deltaimpulsverfahren). Durch die hohe Rückvermischung vom Denitrifikations- und Belebungsbecken war bei beiden Becken der zeitliche Konzentrationsverlauf während der Zudosierung der Kochsalz-Lösung gleich. Beim BB ergab sich eine mittlere Verweilzeit von 45 Minuten und beim NKB von ca. 2,5 Stunden.

3.3.2 Biofilm-Reaktoren

Versuchsaufbau

Als biochemisches Testsystem wurden Biofilm-Reaktoren unterschiedlicher Bauform und mit unterschiedlichen Bettvolumina entwickelt und verwendet.

Als *Säulenreaktoren* dienten Chromatographiesäulen (PHARMACIA) mit einem Innendurchmesser von 12 bis 16 mm und einer Länge von 65 bis 90 cm. Die Säulen wurden mit porösen Bimssteinkörnern (Korndurchmesser: 1 bis 2 mm, p.A., MERCK) bepackt. Die Schüttdichte bei diesem Material beträgt nach Herstellerangabe ca. 400 g/L.

Um die Investitionskosten der Biofilm-Reaktoren verringern und das Bettvolumen selbst bestimmen zu können, wurden Reaktoren aus einem Teflon[®]-Rohrstück mit einem Innendurchmesser von 10 mm gefertigt. Als Anschlüsse wurden SWEAGELOK-Verbindungen (1/8") aus Edelstahl verwendet. Auch diese Reaktoren wurden mit Bimsstein befüllt.

Zur Konditionierung wurden die Reaktoren mit einem Inokulum aus Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage beimpft und vor Versuchsbeginn jeweils mehrere Monate kontinuierlich (1 mL/min, Peristaltic P-3, Pharmacia) mit synthetischem Abwasser (SAW) in Anlehnung an DIN 38412-L24 oder mit einer 24-h-Tagesmischprobe (TMP) einer Kläranlage (faltenfiltriert) versorgt.

Die Reaktoren wurden in Aufstromrichtung betrieben. Die Konzentration der organischen Substrate des synthetischen Abwassers wurde auf etwa ein Viertel verringert (DOC: ca. 20 mg/L). Die TMP wurde auf eine DOC-Konzentration von 25 mg/L (\pm 5 mg/L) eingestellt.

Ein Teil der Reaktoren wurde zusätzlich am Reaktorzulauf mit 0,3 mL/min belüftet. Dadurch wurden bei diesen Reaktoren oxische Milieubedingungen erreicht (O_2 -Konzentration des Zulaufs > 3 mg/L; Oxi 91, WTW). Bei den unbelüfteten Reaktoren blieb hingegen die Sauerstoffkonzentration des Reaktorzulaufs unterhalb von 0,5 mg/L. Um ein Algenwachstum durch Lichteinfall zu verhindern, wurden die Reaktoren mit Aluminiumfolie umwickelt. Als Zu- und Ableitungen der Reaktoren dienten Teflon[®]-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 1 mm. Das Versuchsschema der Biofilm-Reaktoren ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

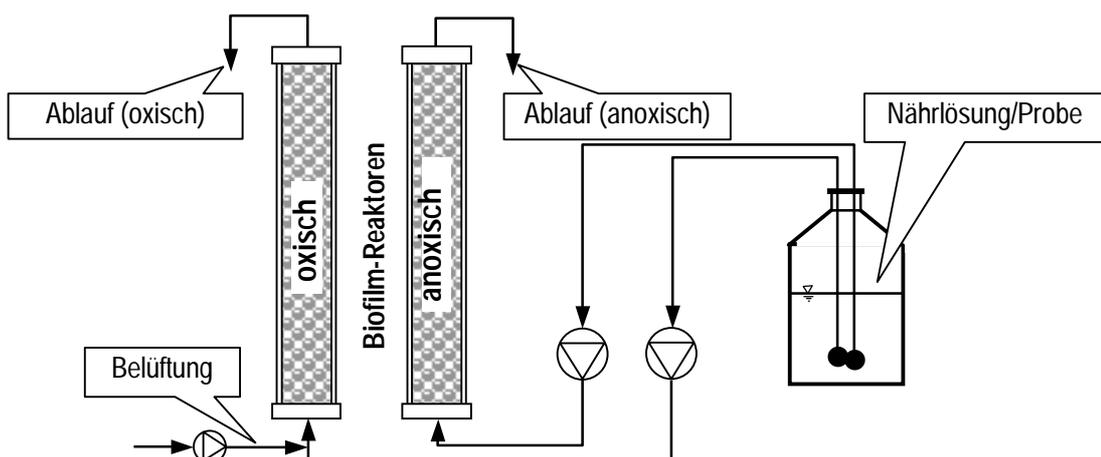


Abbildung 3.11: Versuchsschema der Biofilm-Reaktoren

Um die Möglichkeit zu haben, die Konditionierung der Reaktoren direkt vorort vornehmen zu können, zum Beispiel am BB einer Kläranlage, wurden die Biofilm-Reaktoren in Form von *Kartuschen-Reaktoren* weiterentwickelt. Die Konstruktionszeichnung des Kartuschen-Reaktors ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

Das Festbett (Bimsstein) wurde in einen Edelstahl-Netzkörper (55 x 17 mm) gefüllt, der in eine verschraubbare Edelstalhülse mit angebrachten Schlauchanschlüssen eingebracht werden konnte. Zur Reinigung konnte der Netzkörper herausgenommen und mit kohlenstoffminimierter Nährlösung gespült werden. Durch die einfache Entnahme der Bimssteinkörner aus dem Netzkörper konnte ferner die Aufwuchsdichte des Biofilms leicht ermittelt werden.

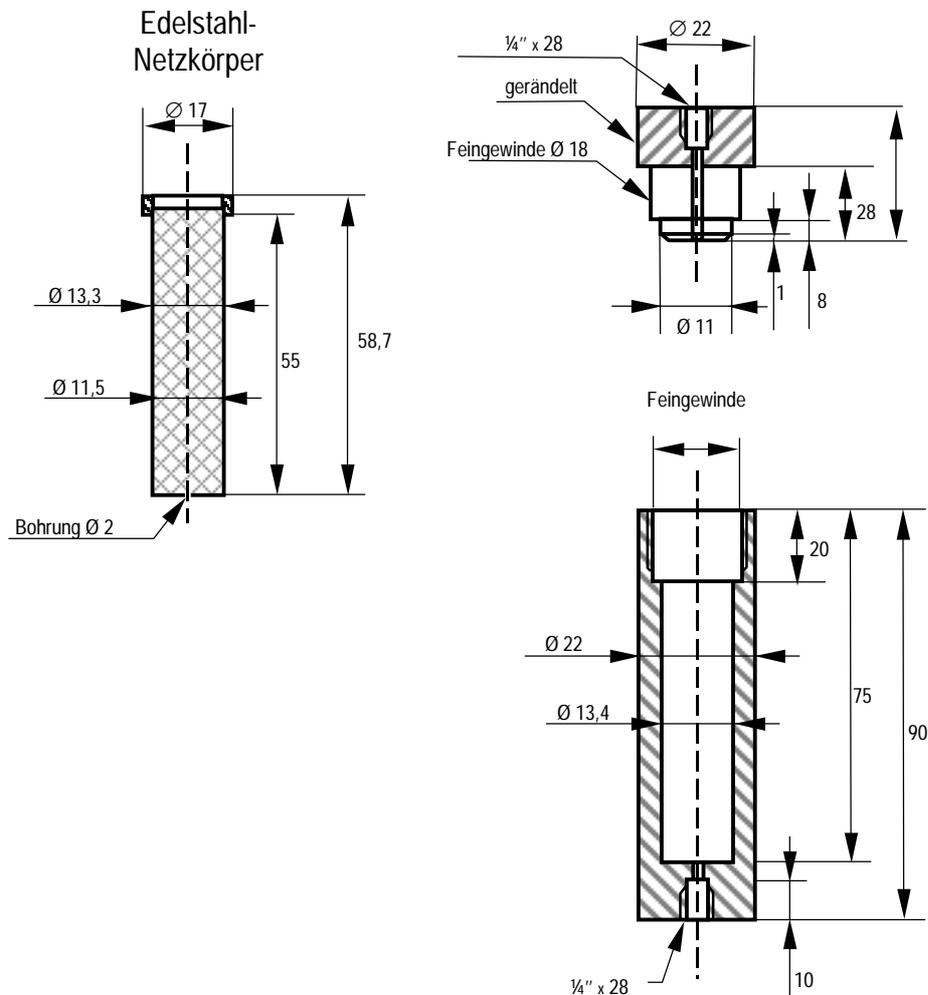


Abbildung 3.12: Konstruktionsskizze des Kartuschen-Biofilmreaktors (Längenangaben in mm)

Während der Betriebsphase der Biofilm-Reaktoren zeigte sich, daß auch die Teflon[®]-Zuleitungen trotz ihrer geringen Oberflächenporosität mit Biomasse zuwuchsen und in regelmäßigen Zeitabständen mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung (5 %) gereinigt werden mußten. Dieses Phänomen wurde ausgenutzt, um in einem inerten Silikonkautschuk-Schlauch (TYGON[®]) mit einem Innendurchmesser von 1 mm bis 2 mm und einer Schlauchlänge von 1,6 m bis 9 m einen Biofilm direkt an der Schlauchinnenwand zu entwickeln und als *Biofilm-Schlauchreaktors* einzusetzen. Beim Schlauchreaktor ergeben sich gegenüber den Festbett-

Reaktoren günstigere Strömungsbedingungen (Pfropfenströmung) und geringere Totzonen-Bereiche, wie sie im Festbetten durch Gasblaseneinschlüsse entstehen.

In regelmäßigen Zeitabständen erfolgte eine Überprüfung der Bioaktivität durch den Vergleich der DOC- und DN-Konzentration im Zu- und Ablauf. Dazu wurden die Reaktoren mit SAW ($\beta(\text{DOC}) = 20 \text{ mg/L}$) oder mit einer Glucose-Standardlösung ($\beta(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$) beschickt.

Die durchschnittliche Verweilzeit t_v der Probe im Biofilm-Reaktor wurde anhand des Deltaimpulsverfahrens bestimmt. Als Tracer wurde eine Kochsalz-Lösung ($\beta(\text{NaCl}) = 50 \text{ mg/L}$) zusätzlich zur Grundversorgung des Reaktors mit synthetischem Abwasser eingesetzt. Die Aufgabe der kochsalzhaltigen Abwasserlösung erfolgte über eine Minute durch den Austausch der Vorlagen des Reaktoren. Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit einer Durchflußleitfähigkeitsmeßzelle (LF 96, Wtw) beim Reaktorablauf verfolgt. Die Totzeit des Leitungssystems und der Meßzelle wurde durch einen getrennten Versuch im Bypaß des Biofilm-Reaktors ermittelt. Aus der Differenz der Flächenhalbierenden der Signale mit und ohne Biofilm-Reaktor konnte schließlich die durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor berechnet werden (siehe Anhang).

Die Kenndaten und die Bezeichnung der einzelnen Biofilm-Reaktoren sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt dargestellt.

Tabelle 3.2: Kenndaten und Bezeichnung der verwendeten Biofilm-Reaktoren

Reaktor-Bezeichnung	Reaktortyp	Dimension ($\varnothing \times \text{Länge}$)	Festbett	Belüftung	Zulauf	mittlere Verweilzeit ^{*)}
C	Glassäule	1,6 cm x 65 cm	Bimsstein	ja	SAW ^{#)}	• 80 min
D	Glassäule	1,6 cm x 65 cm	Bimsstein	ja	SAW	• 74 min
E	Glassäule	1,2 cm x 90 cm	Bimsstein	nein	SAW	• 50 min
F	Teflon [®] -Rohr	0,8 cm x 20 cm	Bimsstein	ja	SAW	< 8 min
G	Teflon [®] -Rohr	0,8 cm x 10 cm	Bimsstein	ja	SAW	< 3 min
H	Teflon [®] -Rohr	0,8 cm x 25 cm	Bimsstein	ja/nein	TMP ^{+))}	< 6 min
J/I	Glassäule	1 cm x 40 cm	Siran [®] -Glas	ja	TMP	< 17 min
K	Edelstahl-Kartusche	1,7 cm x 5,5 cm	Bimsstein	ja	SAW	< 10 min
S1	Tygon [®] -Schlauch	0,1 cm x 900 cm	-	ja	SAW	7 min

^{*)} Bestimmung mittels KCl-Lösung (bei 1 mL/min); ^{#)} synthetisches Abwasser; ^{+))} 24-h-Tagesmischprobe

Versuchsdurchführung

Bei der Durchführung des Biotests wurden die Biofilm-Reaktoren zunächst mit einer DOC-minimierten Nährlösung bei erhöhter Durchflußrate (4 mL/min) gespült, bis im Reaktorablauf eine DOC-Konzentration von kleiner als 0,5 mg/L erreicht wurde (Abbildung 3.13). Danach wurde die Probe mit einer Durchflußrate von 1 mL/min durch den Reaktor gefördert und nach Durchlauf des dreifachen Reaktorvolumens der Zu- und Ablauf beprobt.

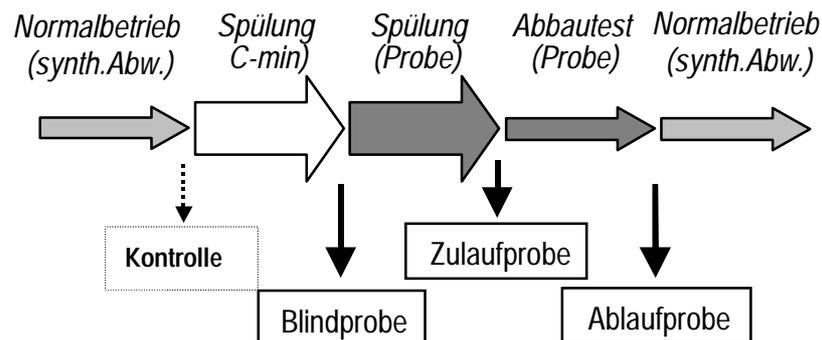


Abbildung 3.13: Versuchsdurchführung (Pfeilstärke symbolisiert die relative Durchflußrate)

Die Berechnung des DOC-Eliminationsgrades (als BDOC in %) erfolgte anhand der DOC-Abnahme in der Probe im Biofilm-Reaktor bezogen auf die DOC-Ausgangskonzentration der Probe nach Gleichung 26 [Kaplan und Newbold 1995].

$$\text{BDOC} = (\text{DOC}_{\text{Reaktorzufluss}} - \text{DOC}_{\text{Reaktorabfluss}}) / \text{DOC}_{\text{Reaktorzufluss}} \quad (\text{Gleichung 26})$$

Direkt vor und nach jeder Untersuchung wurde die Aktivität der Biofilm-Reaktoren mit synthetischem Abwasser überprüft (Kontrolle) und bei der Auswertung als reaktorspezifischer BDOC (rBDOC) berücksichtigt (Gleichung 27).

$$\text{rBDOC} = \text{BDOC}_{\text{Probe}} / \text{BDOC}_{\text{Kontrolle}} \quad (\text{Gleichung 27})$$

Weiterentwicklungen

Zur Qualifizierung der CO₂-Entwicklung in den Biofilm-Reaktoren wurde eine kontinuierliche IC-Meßapparatur verwendet (vgl. Kap. 3.1.3). Der Zu- und Ablauf der Biofilm-Reaktoren wurde über eine computergesteuerte Ventilschaltung abwechselnd der IC-Meßapparatur zugeführt. Um den Biofilm-Reaktor während der Probenahme kontinuierlich mit Abwasser versorgen zu können, wurde der Abwasserstrom in

zwei Teilströme aufgeteilt. Durch die in festgesetzten Zeitintervallen vorgenommene Ventilansteuerung konnten der Zu- und Ablauf abwechselnd der CO_2 - und DOC-Bestimmung zugeführt werden. Die DOC-Zulaufkonzentration wurde durch eine Vermischungseinheit mit Reinstwasser eingestellt.

Das Versuchsschema ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Durch die Belüftung und durch die unregelmäßige Gasfreisetzung im Reaktor ergeben sich Meßwertschwankungen, die durch eine Mittelwertbildung aus 600 Meßwerten über den jeweiligen Meßzeitraum von 15 Minuten geglättet wurden. Die Meßsignale wurden durch regelmäßige Kalibrierung mit einer Natriumhydrogenkarbonat-Lösung auf die CO_2 -Konzentration umgerechnet.

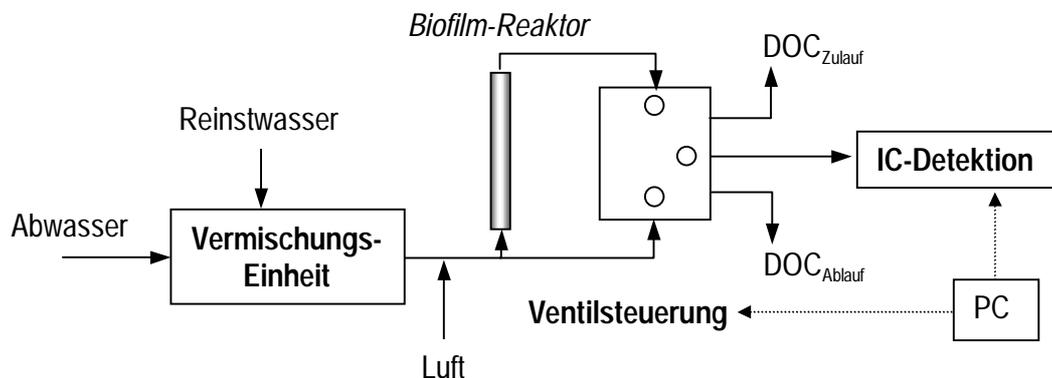


Abbildung 3.14: Fließbild des Betriebs von Biofilm-Reaktoren mit anschließender kontinuierlicher IC-Detektion

Die biogene CO_2 -Bildung (BIC) wurde aus der Differenz der CO_2 -Konzentration ($\text{IC}_{\text{Reaktorablauf}}$) am Reaktorablauf und der CO_2 -Konzentration am Reaktorzulauf ($\text{IC}_{\text{Reaktorzulauf}}$) ermittelt (Gleichung 28).

$$\text{BIC} = (\text{IC}_{\text{Reaktorablauf}} - \text{IC}_{\text{Reaktorzulauf}}) \quad (\text{Gleichung 28})$$

Zur kontinuierlichen Bestimmung der DOC- und der CO_2 -Konzentration des Zu- und Ablaufs des Biofilm-Schlauchreaktors wurde ferner ein kontinuierlicher TOC-Analysator (Modell 820, SIEVERS) ohne IC-Removal-Einheit eingesetzt (vgl. Kap.3.1.1). Das Versuchsschema ist in der Abbildung 3.15 dargestellt. Die Teilströme (Zu- und Ablauf des Biofilm-Reaktors) wurden zunächst mittels einer Entgasungseinheit von den Luftblasen getrennt und kontinuierlich mit einem $10 \mu\text{m}$ -Einwegfilter (0,25 mm Polycarbonat, ROTH) filtriert. Zur Förderung der Teilströme wurde eine Schlauchpumpe (ISMATEC) verwendet.

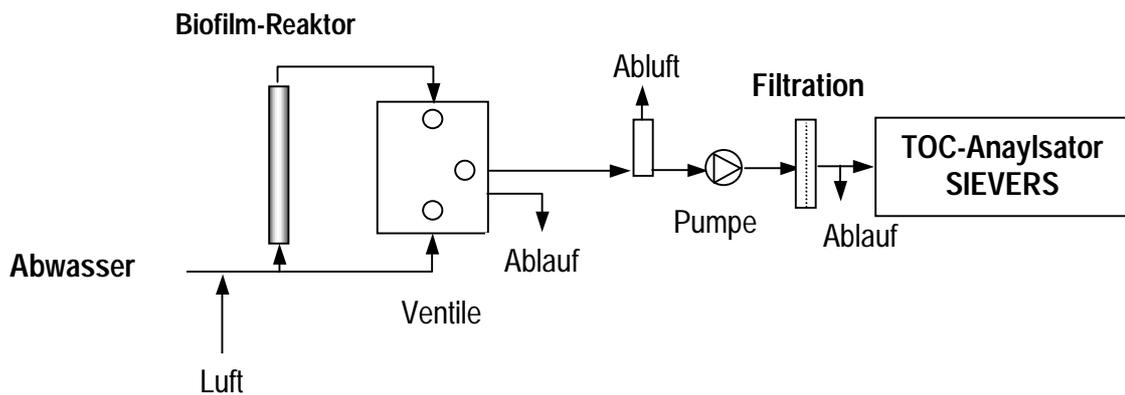


Abbildung 3.15: Kontinuierliche Detektion des IC und DOC des Zu- und Ablaufs vom Biofilm-Reaktor

3.4 Verwendete Originalwässer und eingesetzte Medien

3.4.1 Oberflächenwässer

Proben von Oberflächengewässern wurden in der Regel zum Transport in Glas-Steilbrustflaschen gesammelt und bei 2 bis 4 °C in aktiven Kühlboxen gekühlt. Mit Ausnahme der Proben von einem Braunsee im Nordschwarzwald (Hohlohsee) wurden die Proben von Oberflächengewässern noch am Tag der Probenahme filtriert (0,45 µm Polycarbonat, SARTORIUS bzw. MILLIPORE). Im Fall einer längeren Lagerung wurden die Proben bis zur Analyse portioniert und in mit Teflonseptum verschließbaren Glasfläschchen bei - 20 °C eingefroren. Die Braunseeproben (HO, Charge x) und die Probe von einem Pyrolyseabwassersee (SV, Charge x) waren bis zur ihrer experimentellen Verwendung bereits mehrere Wochen, bzw. Monate bei einer Umgebungstemperatur von < 15°C im PE -Kunststoff-Faß gelagert worden.

3.4.2 Abwässer

Für die Experimente wurden Abwasserproben von unterschiedlichen Kläranlagen (kommunal, bzw. von chemischen oder papierverarbeitenden Unternehmen) verwendet. Die Abwasserproben wurden in der Regel mit Hilfe eines Schöpfbechers entnommen, zum Transport in Glas-Steilbrustflaschen gesammelt und bei 2 bis 4 °C in aktiven Kühlboxen gekühlt. Hoch belebtschlammhaltige Proben wurden sofort bei 0°C mit 5000 U/min für 20 bis 30 min zentrifugiert (Varifuge 3.2 RS, HERAEUS), um die festen Bestandteile (Belebtschlamm) abtrennen zu können. Es folgte eine Filtration über ein Glasfaserfilter (1,2 µm, SARTORIUS) und ggf. eine weitere Filtration mit einem Membranfilter (0,45 µm, Polycarbonat, SARTORIUS bzw. MILLIPORE). Unmittelbar nach der Filtration wurden die Proben entweder für die Experimente eingesetzt oder in PE- bzw. Glasflaschen portioniert bei - 20°C eingefroren.

Zur kontinuierlichen Versorgung der Biofilm-Reaktoren mit Realabwasser wurden täglich 24-h Tagesmischproben (TMP) am Zulauf einer betriebsinternen Kläranlage eines chemischen Unternehmens entnommen. Dazu wurde ein gekühlter automatischer Probesammler eingesetzt. Die Schwebstoffe und Suspensa wurden möglichst direkt mit einem Faltenfilter (MACHEREY-NAGEL, Düren) und in einer dafür vorgesehenen Apparatur mit Membranfiltern NC45 (SCHLEICHER & SCHUELL, Dassel) mit Druckluft bei 4 bar durch 0,45 µm Membranen filtriert. Nach der Filtration wurden die Proben entweder sofort verwendet oder im Kühlhaus bei 4°C nicht länger als 2 Tage gelagert.

3.4.3 Synthetische Abwasserlösung

Zur Versorgung der biologischen Systeme (Modellkläranlage, Biofilm-Reaktoren) wurde eine SAW-Lösung in Anlehnung an DIN 38412-L24 (bzw. OECD-Guideline 303A/91) eingesetzt. Zur Herstellung des SAW wurden zwei getrennte Konzentratlösungen (Konzentrat A und B) mit Leitungswasser entsprechend der jeweils experimentell erforderlichen DOC-Sollkonzentration verdünnt. Die Konzentrat-Lösungen wurden portionsweise eingefroren und direkt vor Gebrauch aufgetaut.

Das *synthetische Abwasserkonzentrat A* wurde entsprechend der Verhältnisse angesetzt:

53,3 g Pepton aus Casein (• 33 % DOC)

36,7 g Fleischextrakt (• 30 % DOC)

10 g Harnstoff (• 20 % DOC)

2,4 g Natriumchlorid, NaCl

1,3 g Calciumchlorid, CaCl₂·2H₂O

0,7 g Magnesiumsulfat, MgSO₄·7H₂O

1000 mL mittels Umkehrosmose aufbereitetes Reinstwasser

Das *synthetische Abwasserkonzentrat B* wurde aus demineralisiertem Wasser und di-Kaliumhydrogenphosphat (K₂HPO₄) in einer Konzentration von 2,8 g/L hergestellt.

Für die Grundversorgung der Modellkläranlage (SAW-Konditionierung) wurden getrennt 500 mL von *Konzentratlösung A* mit 4,5 L Reinstwasser und 150 mL von *Konzentratlösung B* mit 10 L Reinstwasser verdünnt. Bei einer kontinuierlichen Zudosierung der verdünnten Abwasserlösungen von jeweils 1,5 mL/min und des Leitungswassers von 52 bis 56 mL/min ergab sich eine DOC-Zulaufkonzentration der Modellkläranlage von etwa 80 mg/L. Die verdünnte Abwasserlösung A wurde im Kühlschrank bei einer Temperatur von ca. 3°C aufbewahrt, um die mikrobielle Zersetzung in der Vorlage zu verringern.

Für die Grundversorgung der *Biofilm-Reaktoren* (SAW-Konditionierung) wurde die synthetische Abwasserlösung in der Regel aus 5 mL einer dreifach verdünnten *Konzentratlösung A* und 2 mL einer 10fach verdünnten *Konzentratlösung B* in 10 L Leitungswasser hergestellt. Die synthetische Abwasserlösung der Biofilm-Reaktoren hatte eine DOC-Konzentration von etwa 15 mg/L.

Die Vorlagebehälter wurden vor jedem Frischansatz mit technischer $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ -Lösung gereinigt. Aufgrund der mikrobiellen Umsetzung wurde in Versuchsphasen täglich frisch vorbereitetes Abwasser verwendet.

3.4.4 Kohlenstoffminimierte Nährsalzlösung

Die Herstellung der kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung erfolgte aus einem synthetischen Abwasserkonzentrat C, welches nur mit den anorganischen Abwasserkomponenten angesetzt wurde. Hierbei wurden in 100 mL Reinstwasser:

- 9 g Natriumchlorid, NaCl
- 5 g Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2,5 g Magnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 4 g di-Kaliumhydrogenphosphat, K_2HPO_4

eingewogen. Die kohlenstoffminimierte Nährsalzlösung wurde stets frisch aus einer portioniert eingefrorenen *Konzentratlösung C* im Verdünnungsverhältnis von 1:1000 mit Reinstwasser hergestellt.

3.4.5 Modellsubstanzen

Bei den biologischen Experimenten erfolgte die Zudosierung der Modellsubstanzen (siehe Anhang) entweder kontinuierlich zur Grundversorgung über eine Vermischungseinheit (Modellkläranlage) oder durch Zugabe in die Vorlage (Biofilm-Reaktoren). Die Konzentratlösungen der Modellsubstanzen wurden mit Reinstwasser, Trinkwasser oder ggf. mit kohlenstoffminimierter Nährsalzlösung hergestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Gelchromatographische Charakterisierung von Abwasser

Anhand der gelchromatographischen Analysemethode mit kontinuierlicher Detektion des organisch gebundenen Kohlenstoffs (LC-DOC), der UV-Absorption bei der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ (LC-UV_{254nm}) und des gelösten Stickstoffs (LC-DN) wurden Abwässer unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung untersucht. Ferner wurden Extraktions- und Hydrolyseverfahren genutzt, um den mikrobiellen Prozeß der biologischen Abwasserreinigung näher beschreiben zu können.

4.1.1 Aussagekraft der gelchromatographischen Analysen

Die Meßergebnisse der LC-UV/DOC- und LC-DN-Analysesysteme waren in dieser Arbeit eine wichtige Basis, um die gelösten organischen Inhaltsstoffe in den eingesetzten Wasserproben weitergehend zu charakterisieren. Es ist daher von wesentlicher Bedeutung, zunächst die Stärken und Schwächen dieser Analysemethode festzustellen, die sich letztendlich im Informationsgehalt der gelchromatographischen Analysenergebnisse wider spiegeln.

4.1.1.1 LC-UV/DOC-Analyse

Meßgenauigkeit

Grundlegende Untersuchungen über die Funktionsweise des Dünnfilmreaktors und über mögliche Matrixeffekte bei der DOC-Bestimmung wurden bereits von Huber durchgeführt und in zahlreichen Arbeiten diskutiert [Huber 1992, Huber und Frimmel 1992a, Huber et al. 1991]. Die Bestimmungsgrenze beim Dünnfilmreaktor wurde bei einem Injektionsvolumen von 2 mL zu einer DOC-Konzentration von weniger als 10 µg/L bestimmt [Huber 1992]. Diese geringe Bestimmungsgrenze wird durch eine DOC-Reduzierung der Reagenzlösungen (Verunreinigungen des Eluenten und der Ansäuerungslösung) mit Hilfe einer effizienten UV-Bestrahlungsapparatur ermöglicht.

Nach einer Optimierung des Analysesystems durch den Einsatz einer automatischen Probeninjektion und der Verwendung von weiteren Zusatzgeräten (automatische Anpassung des Trägergasstroms, totzeitminimierte Temperaturregelung des Peltierelementes) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Meßgenauigkeit des Dünnfilmreaktors weiter verbessert. Exemplarisch zeigt die Abbildung 4.1 eine Kalibriergerade, die mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösung im DOC-Konzentrationsbereich von 0,25 mg/L bis 6 mg/L und einem Injektionsvolumen von 0,5 mL ermittelt wurde.

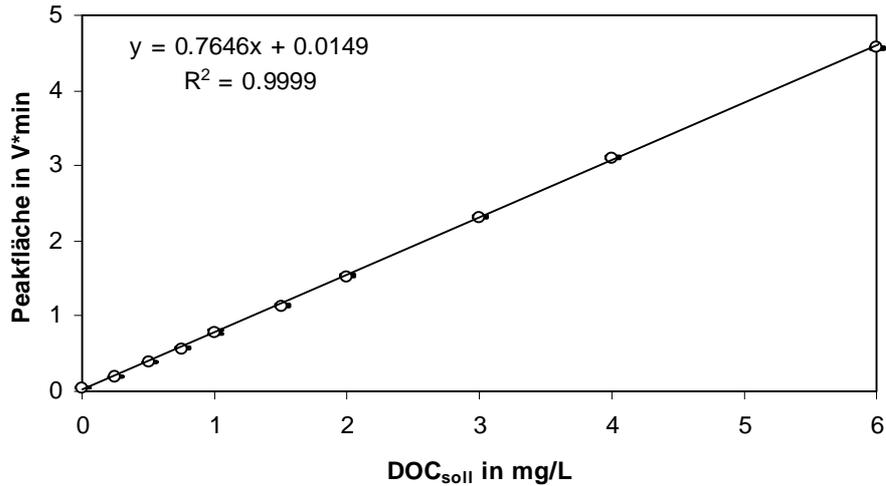


Abbildung 4.1: Kalibrierung des Dünnfilmreaktors mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösung unterschiedlicher DOC-Konzentration (jeweils Mittelwerte einer 3fach Bestimmung)

Naßchemische DOC-Analysenverfahren weisen gegenüber thermischen Verfahren eine zeitlich hohe Meßwertstabilität auf, die sich in konstanten Kalibrierfaktoren wider spiegelt. Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, bleiben die mit Kaliumhydrogenphthalat ermittelten Kalibrierungsfaktoren (Steigung der Geradengleichung in $\text{min} \cdot \text{V}^{-1}$) vom Dünnfilmreaktor über den Untersuchungszeitraum von 3,5 Jahren nahezu konstant.

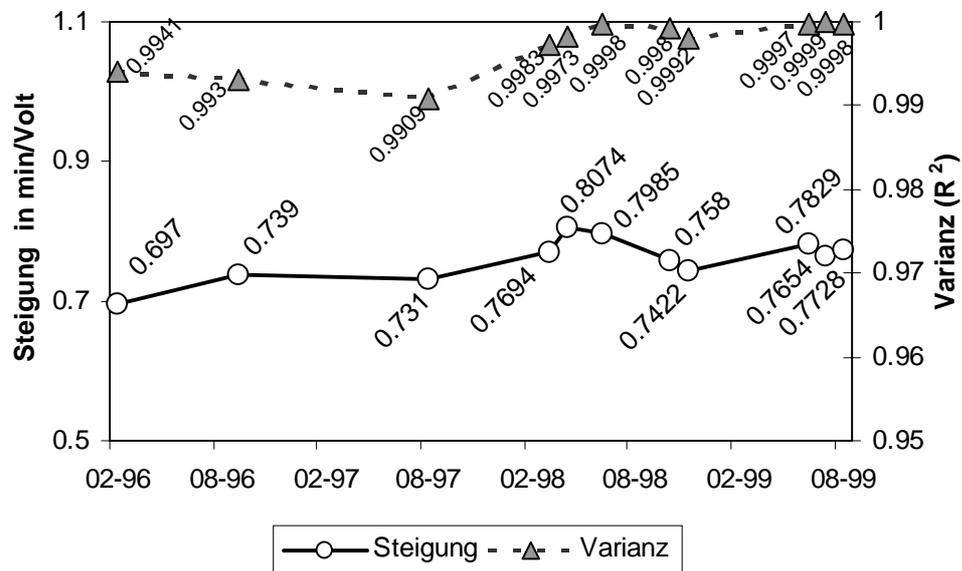


Abbildung 4.2: Darstellung des Kalibrierfaktors bei konstantem Injektionsvolumen und der Varianz (Bestimmtheitsmaß) bei der Kalibrierkurvenanpassung beim Dünnfilmreaktor über einen Zeitraum von 3,5 Jahren

Trotz baulicher Veränderungen (Automatisierung, etc.) konnte keine wesentliche Verbesserung der Meßempfindlichkeit des Dünnfilmreaktors bzw. eine Zunahme des Kalibrierfaktors erreicht werden. Verringert wurden allerdings die Meßwertabweichung, die anhand der gestrichelten Linie in Abbildung 4.2 durch eine höhere Varianz (R^2) der linearen Kalibrierkurvenanpassung abgeleitet werden kann.

Oxidationseffektivität

Allgemein wird bei der DOC-Analyse eine unvollständige Mineralisation von schwer oxidierbaren organischen Verbindungen zur Meßgröße CO_2 als problematisch angesehen [Koprivnjak et al. 1995]. Die dadurch bedingten Minderbefunde werden insbesondere bei den als „mild“ geltenden naßchemischen Oxidationsverfahren festgestellt [Sharp 1997]. Eine limitierte Oxidationsleistung des DOC-Analysesystems bei schwer oxidierbaren Stoffen macht sich insbesondere im höheren Konzentrationsbereich durch einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Meßsignal bemerkbar [Sharp 1997]. Um dies beim Dünnfilmreaktor zu überprüfen, wurde ein Pyrolyseabwasser einer Braunkohleverarbeitung (SV1) mit einem hohen Anteil an schwer oxidierbaren organischen Verbindungen unterschiedlich verdünnt.

Die Abbildung 4.3 zeigt die Peakflächen, die sich bei der DOC-Analyse in Abhängigkeit des Konzentrationsfaktors ergaben.

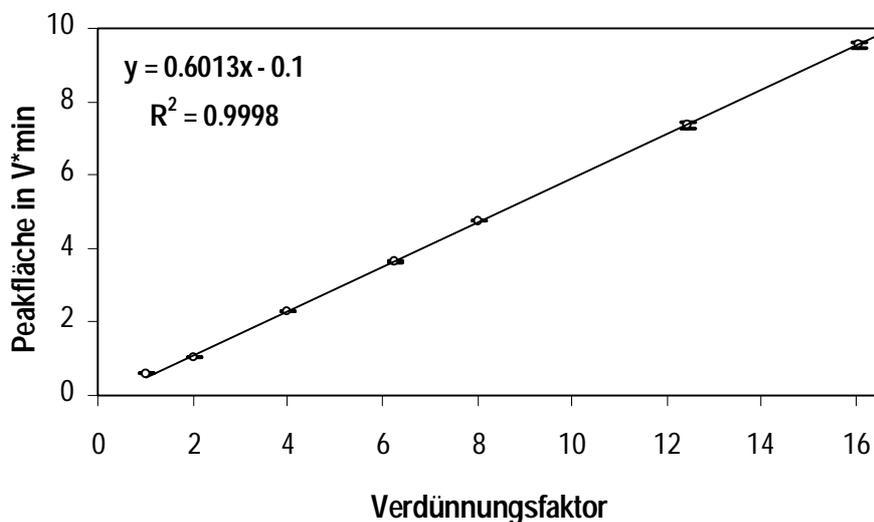


Abbildung 4.3: Peakflächen einer Verdünnungsreihe eines Pyrolyseabwassers (SV1, DOC: ca. 0,5 mg/L bis ca. 8 mg/L, jeweils Mittelwerte einer Dreifachbestimmung)

Auch bei einem höheren Konzentrationsfaktor d.h. bei höherer Konzentration ist bei dieser Probe keine Verringerung der Oxidationsleistung festzustellen, was jedoch nicht bedeutet, daß der DOC stets vollständig erfaßt wird (vgl. auch Abbildung 4.11).

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde die quantitative Oxidation des Kohlenstoffs anhand von mehreren strukturtypischen organischen Verbindungen systematisch untersucht [Bächler 1995]. Die Wiederfindung des vorgelegten Kohlenstoffs bei dem naßchemischen Verfahren (Dünnschichtreaktor) wurde mit der Wiederfindung bei einem auf thermischen Oxidationsverfahren basierenden Analysegerät (SHIMADZU, TOC 5000) verglichen. Ferner wurde bei mehreren internationalen und nationalen Ringversuchen (1997 bis 1999) die „Richtigkeit“ der DOC-Meßergebnisse des Dünnschichtreaktors im Vergleich zu anderen Meßverfahren untersucht [Sharp 1997]. Analysiert wurden unterschiedlich zusammengesetzte Modelllösungen und mehrere Realwasserproben von Oberflächengewässern (Huminstofflösungen, Meerwasserproben). Die Geräte wurden zuvor mit Kaliumhydrogenphthalat kalibriert. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse des Dünnschichtreaktors und des thermisch basierenden Analysators (SHIMADZU TOC 5000) zusammengefaßt dargestellt.

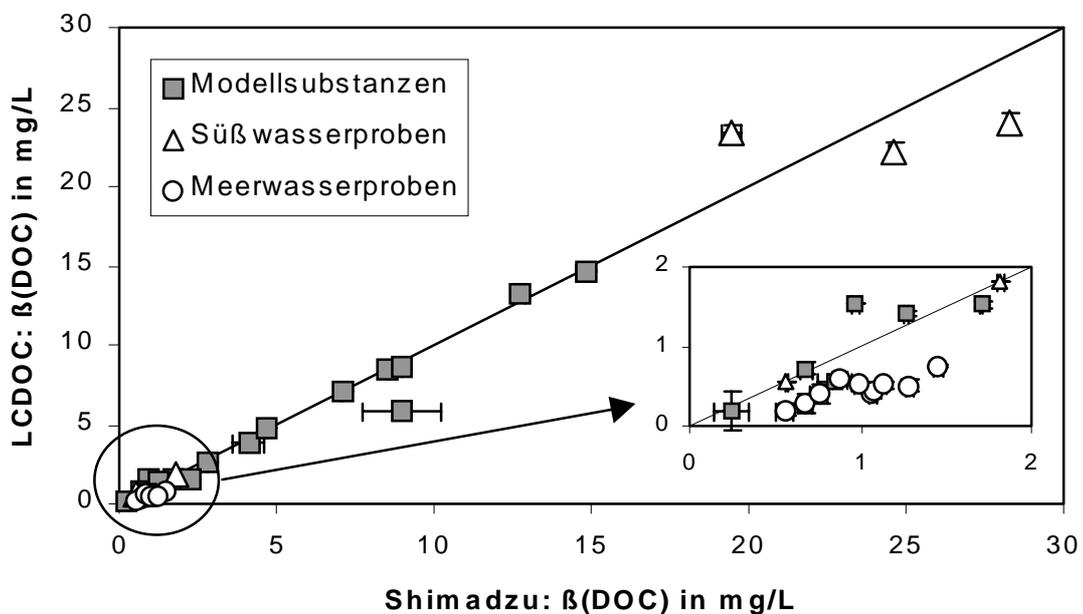


Abbildung 4.4: Gegenüberstellung der ermittelten DOC-Konzentrationen von unterschiedlich zusammengesetzten Wasserproben (Dünnschichtreaktor/naßchemisch und SHIMADZU (TOC 5000)/thermisch)

Bei den Einzelsubstanzen Oxalsäure, Fructose, Glucose, Maltose, Dextran Blau, EDTA, Tannin, Alanin, Phenylalanin, Glycin, Glutaminsäure wurden bei dem Dünnschichtreaktor und bei dem thermischen Analysator eine nahezu vollständige Wiederfindung erreicht. Im allgemein war der Meßfehler beim Dünnschichtreaktor gegenüber dem thermischen Verfahren (SHIMADZU TOC 5000) deutlich geringer.

Bei huminstoffhaltigen Proben ergaben sich bei dem Dünnschichtreaktor keine Meßwertunterschiede zu den anderen Verfahren. Die Meßergebnisse der verschiedenen Analysesysteme zeigen für die oben genannten

Einzelsubstanzen eine weitgehende Übereinstimmung der einzelnen Wiederfindungen [Sharp 1997]. Jedoch ergaben sich beim Dünnfilmreaktor erhebliche Minderbefunde bei Thioharnstoff, Melanin und bei verschiedenen Triazinverbindungen. Eine extrem geringe Wiederfindung (< 10 %) wurde bei Cyanursäure festgestellt, während diese Substanz mit dem thermischen Verfahren nahezu vollständig oxidiert wurde.

Einfluß der Chlorid-Konzentration auf die Oxidationseffektivität

Wie in Abbildung 4.4 gezeigt ist, wurden bei der Analyse von Meerwasserproben mit den naßchemischen Analysenverfahren gegenüber den thermischen Verfahren deutlich geringere DOC-Konzentrationen ermittelt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.5 exemplarisch Meßergebnisse von Meerwasser- und Süßwasserproben gegenübergestellt.

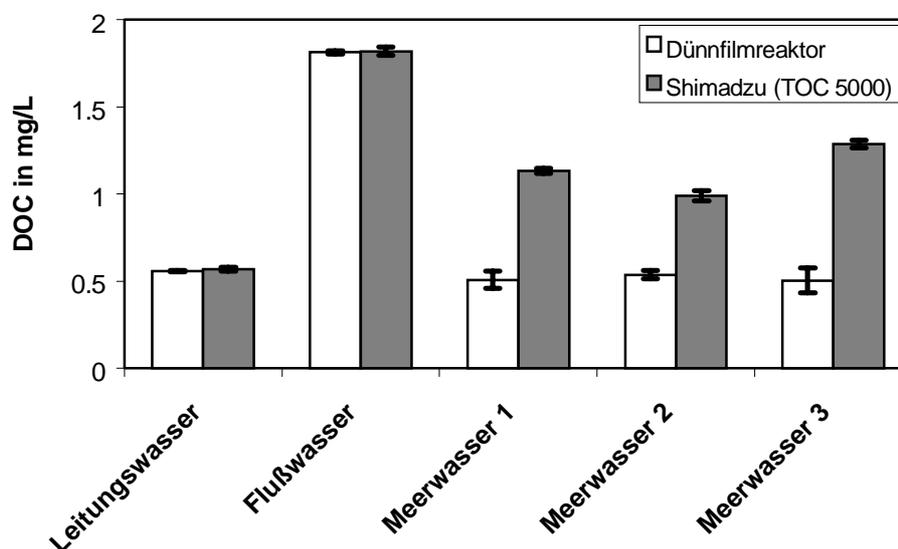
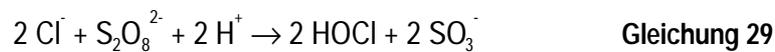


Abbildung 4.5: Vergleich der Analysenwerte des Dünnfilmreaktors und des Analysegerätes SHIMADZU von unterschiedlichen Wasserproben (jeweils Dreifachbestimmung).

Bei Fluß- und Leitungswasser ergeben sich bei den beiden Analysegeräten keine Unterschiede. Hingegen bei den Meerwasserproben zeigen sich bei dem Dünnfilmreaktor DOC-Minderbefunde von mehr als 40 % und eine Zunahme der Standardabweichung.

Wie eigene Versuche mit einer huminstoffhaltigen Wasserprobe bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen gezeigt haben, nimmt die Oxidationsleistung (bzw. Wiederfindung) des Dünnfilmreaktors oberhalb einer Chlorid-Konzentration von $\beta(\text{Cl}^-) = 1 \text{ g/L}$ ab. Diese Ergebnisse wurden allgemein bei den naßchemischen Verfahren gefunden: Bei einer Chloridionen-Konzentration von mehr als $0,02 \text{ mol/L}$ ($0,7 \text{ g/L Cl}^-$) tritt bei den auf Peroxodisulfat basierenden Verfahren eine deutliche Verringerung der

Oxidationsleistung auf. Sie wird durch die Reaktion von Chlorid mit Peroxodisulfat zu Hypochlorid nach Gleichung 29 erklärt [Sharp 1997].



Desweiteren wird angenommen, daß Chlorid durch seine Eigenschaft als Radikalfänger ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$) die Oxidationsrate herabsetzt [Takeda und Fujiwara 1996, Buxton et al. 1988].

Die in der Arbeit eingesetzten Modellösungen und Realwässer weisen in der Regel eine Chloridionen-Konzentration unterhalb von 0,1 mg/L auf, so daß der Einfluß der Chlorid-Konzentration auf die Wiederfindung bei der DOC-Analyse vernachlässigt werden kann. Bei der in Kapitel 3.2.3 dargestellten Methode zur Bestimmung des hydrolysierbaren Kohlenhydratanteils mit Salzsäure (0,1 mol/L) und anschließender Neutralisation mit Natronlauge ist jedoch durch die damit verbundene Chloridionen-Konzentration von ca. 3,5 g/L in der Probe mit einem Minderbefund zu rechnen. Durch eine gelchromatographische Auftrennung kann der durch Chlorid bedingte Einfluß auf die DOC-Detektion reduziert werden.

Querempfindlichkeit der DOC-Detektion gegenüber anorganischem Kohlenstoff

Da beim Dünnfilmreaktor im Reaktionsteil einerseits der anorganische Kohlenstoff (IC) entfernt und andererseits der organische Kohlenstoff oxidiert wird, kann durch eine unvollständige Entfernung des IC die DOC-Bestimmung verfälscht werden. Anhand einer Lösung von 100 mg/L IC als Natriumhydrogencarbonat ($\beta(\text{HCO}_3^-)$ • 500 mg/L) wurde in einer früheren Arbeit [Huber 1992] eine vollständige Entfernung des IC festgestellt. Eigene Messungen ergaben, daß der Einfluß der IC-Konzentration auf die DOC-Bestimmung selbst bei einem IC/DOC-Verhältnis von 10 vernachlässigt werden kann. Die geringe Querempfindlichkeit des anorganischen Kohlenstoffs auf die DOC-Bestimmung kann durch den aktiven Rührmechanismus und den daraus resultierenden effektiven Übergang des Kohlendioxids in den Trägergasstrom erklärt werden.

Erfassung des partikulären Kohlenstoffs

Es wurde untersucht, inwieweit der partikuläre Kohlenstoff-Anteil in einer Probe mit Hilfe des Dünnfilmreaktors als POC quantifiziert werden kann. Durch eine im Meßsysteme integrierte online-Filtration (0,45 mm) war angedacht, den POC-Anteil in der Probe abzutrennen und nach der DOC-Bestimmung mittels einer Filtrerrückspülung separat dem Analysengerät zuzuführen. Für die Untersuchung der

quantitativen Umsetzung des POC wurden Hefe- und Algensuspensionen bei drei Analysegeräten (Dünnschichtreaktor, DC80-DOHRMANN, TOC5000-SHIMADZU) analysiert und durch die Differenz der Meßergebnisse der filtrierten und nicht filtrierten Probe der POC-Anteil bestimmt. Als TOC-Referenzwert wurden die Ergebnisse des thermischen Analysegerätes (SHIMADZU) verwendet.

Wie die Gegenüberstellung der Ergebnisse in Abbildung 4.6 (a) und (b) zeigt, wird der partikuläre Anteil des organischen Kohlenstoffs bei den naßchemischen Verfahren (Dünnschichtreaktor, DOHRMANN) nur unvollständig oxidiert. Im Vergleich zu dem thermischen Analysegerät (SHIMADZU) liegt die Wiederfindung des POC bei dem Dünnschichtreaktor lediglich bei ca. 2 % und bei dem Analysegerät DOHRMANN unter 40 %. Trotz einer Erhöhung der Zugabe des Oxidationsmittels konnten bei beiden Verfahren keine wesentliche Verbesserung der Oxidationsleistung und folglich keine Erhöhung der Wiederfindung des POC erreicht werden [Volz 1998]. Die Ergebnisse zeigen, daß eine quantitative Bestimmung des partikulären Kohlenstoffanteils mit dem Dünnschichtreaktor nicht zu verwirklichen ist.

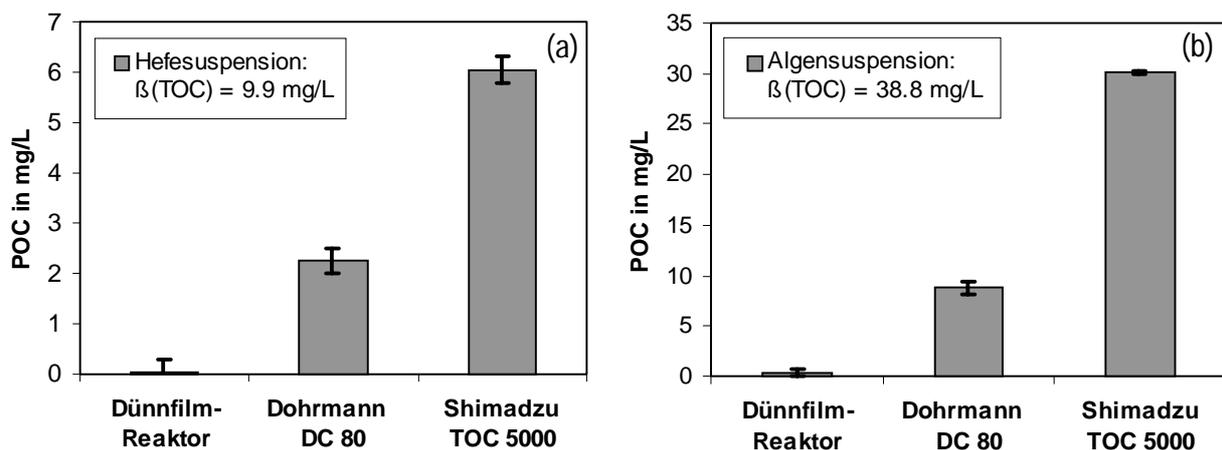


Abbildung 4.6: Ermittelte POC-Konzentration einer Hefe- bzw. Algensuspension bei verschiedenen Analysegeräten anhand der Differenzmethode ($\text{TOC}_{\text{unfiltriert}} - \text{DOC}_{0,45\mu\text{m-filtriert}}$)

Gelchromatographische Charakterisierung des DOC

Die Kopplung der *Gelchromatographie mit kontinuierlicher Detektion des DOC* ermöglicht die Auftrennung und Charakterisierung der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe in charakteristische DOC-Fractionen. Wegen der in der Regel bei natürlichen Gewässern anzutreffenden Polydispersität der organischen Wasserinhaltsstoffe und aufgrund der begrenzten Auflösung von gelchromatographischen Trennsäulen sind die Chromatogramme als ein spezifischer „Fingerprint“ im Hinblick auf die Zusammensetzung des DOC zu verstehen. Bei dieser gelchromatographischen Analyseverfahren können bis zu 6 Fraktionen

unterschieden werden [Huber und Frimmel 1996]. Die Hinzunahme der DOC-, UV_{254nm}- und DN-Detektion anhand geeigneter Kalibriersubstanzen ermöglicht es, die stofflichen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen näher zu charakterisieren.

Exemplarisch sind in Abbildung 4.7 die DOC- und UV_{254nm}-Chromatogramme einer Flußwasserprobe (Ruhr) mit ihrer Einteilung in charakteristische Fraktionen dargestellt. In Anlehnung an Huber und Frimmel (1996) ist in dieser Abbildung Fraktion II modellhaft durch eine chromatographische Kurvenanpassung dargestellt.

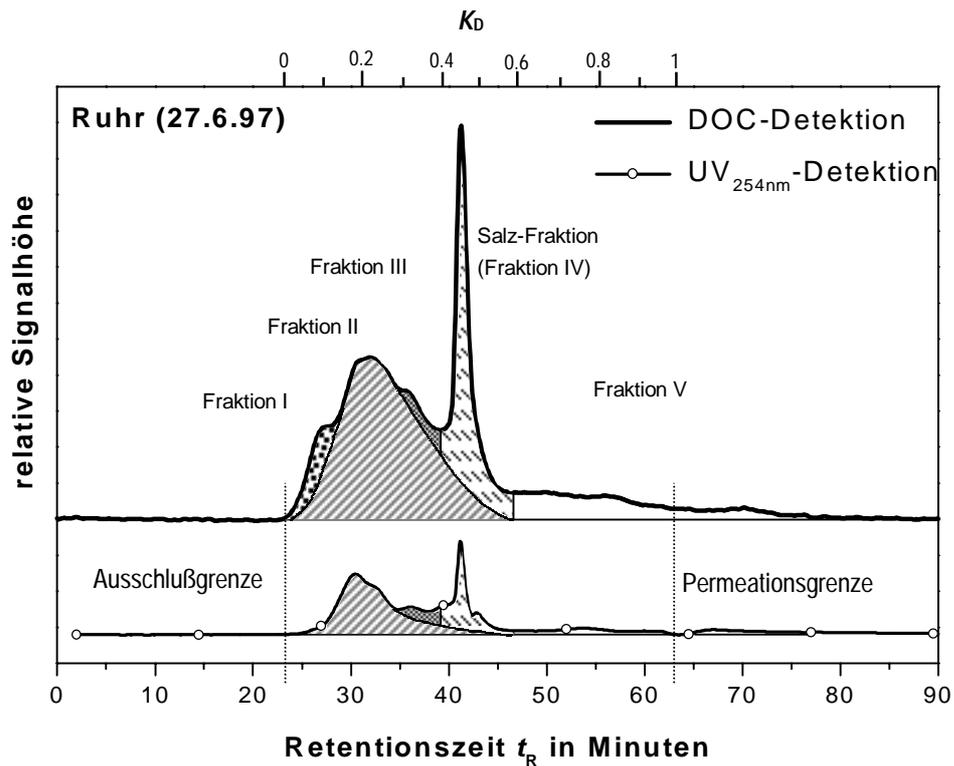


Abbildung 4.7: DOC- und UV_{254nm}-Chromatogramm einer Oberflächenwasserprobe mit Einteilung der einzelnen charakteristischen Fraktionen (TSK HW 40S(2))

Bei der ersten Fraktion, die im Bereich der Ausschlußgrenze ($t_R = 22$ min bis 27 min) eluiert, handelt es sich in der Regel um hydrophiles hochmolekulares Material (> 2000 g/mol bzgl. PEG), beispielsweise Zellbestandteile und Proteine. Eine fehlende UV-Absorption bei der Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm gibt den Hinweis auf gesättigte Strukturen (z.B. Polysaccharide).

Die Huminstoff-Fraktion eluiert typischerweise aufgrund ihrer durchschnittlichen mittleren nominellen Molmasse von 800 bis 2000 g/mol (bzgl. PEG) innerhalb der zweiten Fraktion (27 min $< t_R < 37$ min), was gelchromatographische Analysen von Huminstoff-Isolaten (Humin- und Fulvinsäuren) gezeigt haben [Abbt-Braun und Frimmel 1999, Frimmel und Abbt-Braun 1999].

Im Chromatogramm folgen dann mehr- und monoprotische organische Säuren, Di- und Monosaccharide (Fraktion III/IV). Zeitlich später eluieren in der fünften Fraktion Stoffe, die aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaft eine stärkere Affinität zum Trennmaterial haben. Silikate, Oxide und Hydroxide des Eisens und Aluminiums werden bei der UV_{254nm} -Detektion in der ersten Fraktion gefunden [Huber und Frimmel 1996].

Der nicht chromatographierbare DOC-Anteil wird als sechste Fraktion bezeichnet. Dieser Anteil wird durch die hydrophoben Wechselwirkungen mit dem Trenngel systemspezifisch dem hydrophoben organischen Kohlenstoff (HOC) zugeordnet [Huber und Frimmel 1996, Fuchs 1986]. Der HOC wird aus dem Analysewert der DOC-Analyse im Säulenbypass und nach der chromatographischen Trennung (cDOC) ermittelt (Gleichung 30).

$$HOC = DOC - cDOC$$

Gleichung 30

Der HOC ist abhängig von den chromatographischen Bedingungen (z.B. Säulenmaterial, Puffersalz-Zusammensetzung des Eluenten). Eigene Mehrfachmessungen haben ergeben, daß bei konstanten chromatographischen Bedingungen die Abweichung des ermittelten HOC-Anteils je nach eingesetzter Trennsäule unterhalb von 5 % lag. Anhand von Verdünnungsreihen wurde desweiteren festgestellt, daß der HOC nahezu unabhängig von der Konzentration der aufgegebenen Lösung ist.

Einfluß der Porenweite der stationären Phase auf die gelchromatographische Trennung

Erwartungsgemäß hat die durchschnittliche Porenweite des Trenngels einen wesentlichen Einfluß auf die Trennung. Gegenüber dem TSK HW 40S-Trennmaterial zeigen die TSK-Gele mit größeren durchschnittlichen Porenweiten (TSK HW 50S und 55S) im hochmolekularen Fraktionsbereich (Fraktion I, II und III) eine deutlich bessere Auftrennung (Abbildung 4.8). Hingegen nimmt die Auflösung im niedermolekularen Fraktionsbereich (Fraktion IV) mit Zunahme der durchschnittlichen Porenweite des Trennmaterials ab.

Je nach der Beschaffenheit des DOC in einer Probe sind unterschiedliche Trennmaterialien im Hinblick auf die Auftrennung vorzuziehen. In der Regel stellt das TSK HW 50S-Säulenmaterial einen zufriedenstellenden Kompromiß bei der Trennauflösung von hoch- und niedermolekularen hydrophilen DOC dar.

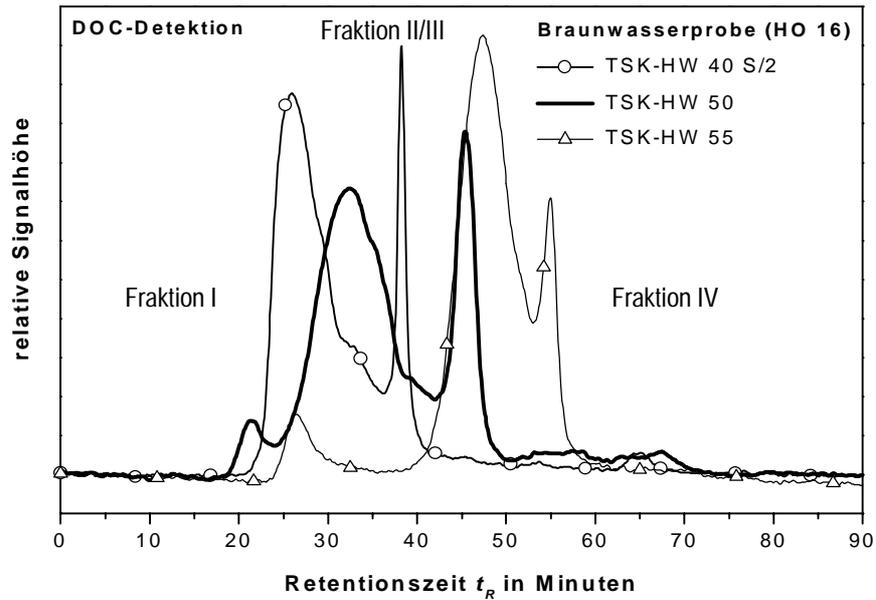


Abbildung 4.8: DOC-Chromatogramme einer Braunseeprobe (HO 16) bei unterschiedlichen Trennsäulen

Zeitliche Stabilität der Trenneigenschaft bei den eingesetzten Trenngelen

Das synthetische TSK-Säulenmaterial weist eine hohe Langzeitstabilität hinsichtlich der gelchromatographischen Fraktionierung auf. Am Beispiel einer durch eine längere Lagerung ausgezehrten huminstoffreichen Braunseeprobe (HO13) ist in Abbildung 4.9 die nahezu gleichbleibende Trennleistung des gelchromatographischen Analysesystems innerhalb von knapp zwei Jahren aufgezeigt.

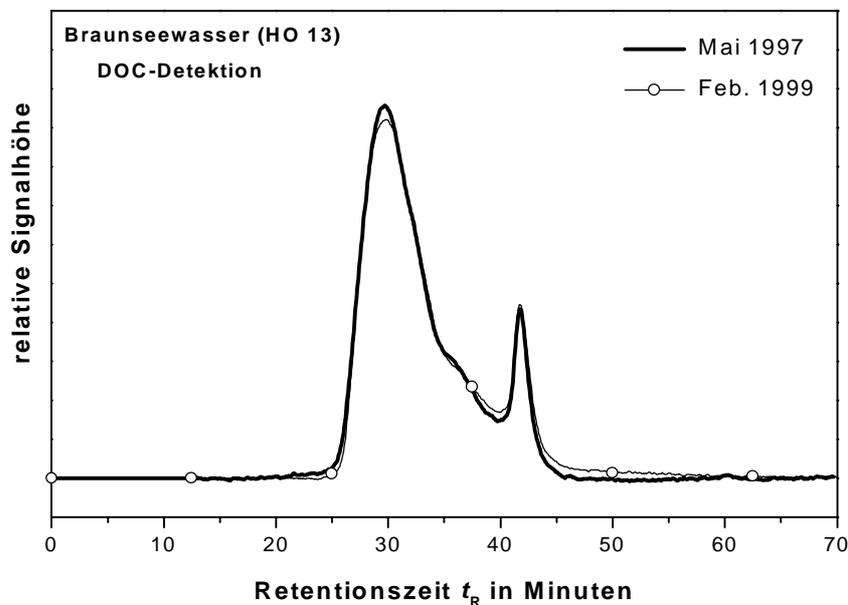


Abbildung 4.9 Langzeitstabilität der Trenneigenschaft einer Gelsäule (TSK HW 40 S(2))

Aufgrund der hohen zeitlichen Trennstabilität sind Analyseergebnisse von mehreren Jahren direkt miteinander vergleichbar, wenn dieselben Trennbedingungen eingehalten wurden.

Einfluß des pH-Wertes auf die gelchromatographische Trennung

Die chromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen wird zum Teil erheblich durch den pH-Wert der Probelösung beeinflusst, falls der Eluent keine ausreichende Pufferkapazität aufweist [Gremm et al. 1991, De Nobili et al. 1989]. So wurden bei einer Verringerung des pH-Wertes von Huminsäurelösungen und der Verwendung eines ungepufferten Eluenten eine Zunahme der Fraktion im Bereich der Ausschlußgrenze festgestellt [Sapek 1973]. Die Zugabe von NaOH hingegen verringerte den Anteil im Bereich der Ausschlußgrenze und verbesserte die Auftrennung. Der Einfluß des pH-Wertes auf die chromatographische Trennung kann durch die Verwendung von geeigneten Puffersalzen verringert werden [Fuchs und Heidt 1994]. In Abbildung 4.10 zeigen eigene Meßergebnisse, daß die Trennung einer huminstoffhaltigen Probe durch die Verwendung eines gepufferten Eluenten (Phosphat-Puffer 0,028 molar) bei unterschiedlichen pH-Werten nicht beeinflusst wird. Innerhalb des pH-Werte-Bereichs von 4,5 bis 9 einer 2 mL Probe reicht offensichtlich die Pufferkapazität des Eluenten aus, die probenbedingte pH-Wert-Veränderung am Trennmaterial zu verhindern. Dadurch bleiben die ionogenen und elektrostatischen Wechselwirkungen des Analyten mit dem Trenngel unbeeinflusst.

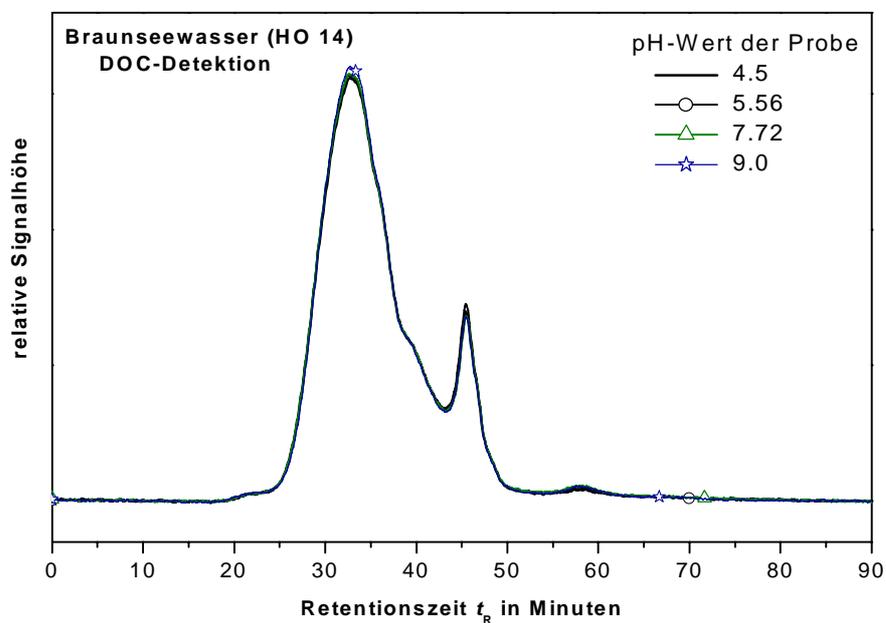


Abbildung 4.10: Einfluß des pH-Wertes einer huminstoffhaltigen Probe auf die gelchromatographische Trennung (DOC-Detektion, TSK HW 50S)

Einfluß des Injektionsvolumens und der Durchflußrate auf die gelchromatographische Trennung

Der Einfluß von Injektionsvolumen und Durchflußrate des Eluenten auf die gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen wurde nicht explizit untersucht, da in dieser Arbeit diese chromatographischen Bedingungen in der Regel nicht variiert wurden.

Einfluß der Probenkonzentration auf die gelchromatographische Trennung

Die Probenkonzentration kann sich auf die gelchromatographische Trennung auswirken. Bei Swift und Posner (1971) wurde festgestellt, daß die gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen von der Konzentration abhängig ist, falls dem Analyt und Eluent keine Puffersalze zugegeben wurden. Mit Zunahme der Probenkonzentration trat eine Verringerung des hochmolekularen Fraktionsbereichs und folglich eine Zunahme des niedermolekularen Fraktionsbereichs ein. Diese unerwünschte Erscheinung kann durch den Zusatz von geeigneten Puffersalzen verringert, im günstigsten Fall ganz verhindert werden.

Es wurde daher untersucht, ob die Pufferkapazität des Eluenten (Phosphatpuffer, 0,028 mol/L) ausreicht, eine konzentrationsunabhängige Trennung zu erreichen. In Abbildung 4.11 sind die DOC-Chromatogramme einer Huminsäurelösung, die aus einem Pyrolyseabwasser gewonnen wurde (SV1 HA), bei unterschiedlichen Verdünnungen dargestellt.

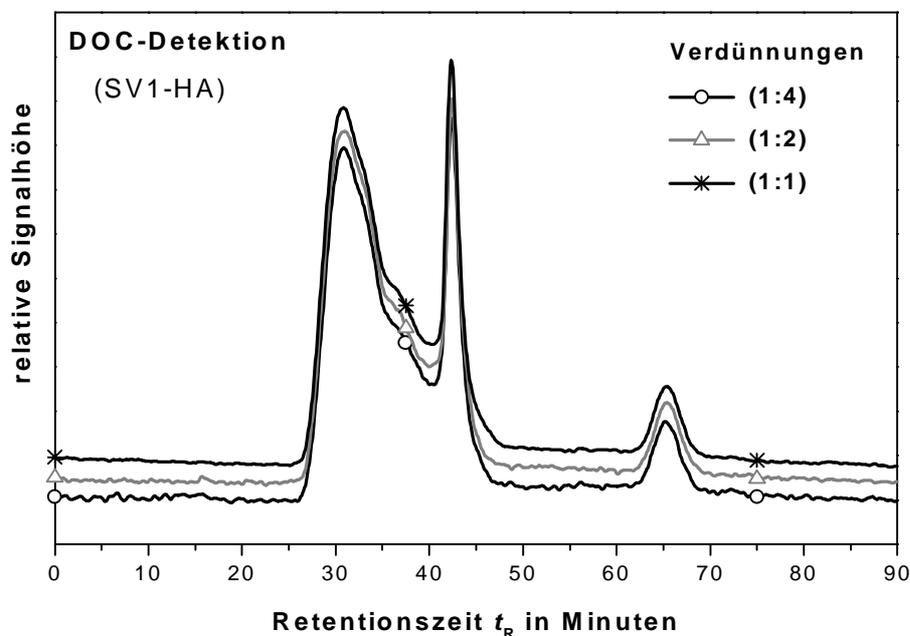


Abbildung 4.11: Einfluß der Probenkonzentration auf die gelchromatographische Trennung (ungepufferte Huminsäure eines Pyrolyseabwassers, TSK HW 50S)

Trotz unterschiedlicher Probenkonzentration ergibt sich keine Veränderung bei der Trennung. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, daß durch die Phosphat-Pufferung des Eluenten konstante Trennbedingungen erreicht werden. Dadurch liefert die gelchromatographische Methode reproduzierbare Ergebnisse, wodurch die Interpretation der Chromatogramme wesentlich einfacher ist.

Einfluß der Ionenstärke auf die gelchromatographische Trennung

Ist die Ionenstärke der Wasserprobe deutlich geringer als die Ionenstärke des Eluenten, tritt eine vorzeitige Elution von niedermolekularen Stoffen auf. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Artefakts, einer sogenannten "Salz-Fraktion". Die frühzeitige Elution wird durch die probenbedingte Absenkung des Elektrolytgehalts in der Trennsäule erklärt (Salt-Boundary-Effect), wodurch die elektrostatischen Abstoßungskräfte des Trenngels temporär verändert werden [DeNobili et al. 1989]. Bei einer Braunseeprobe zeigt sich die Salzfraktion ohne die Anpassung des Elektrolytgehaltes an den Eluenten in Abbildung 4.12 bei der Retentionszeit von $t_R = 38$ min.

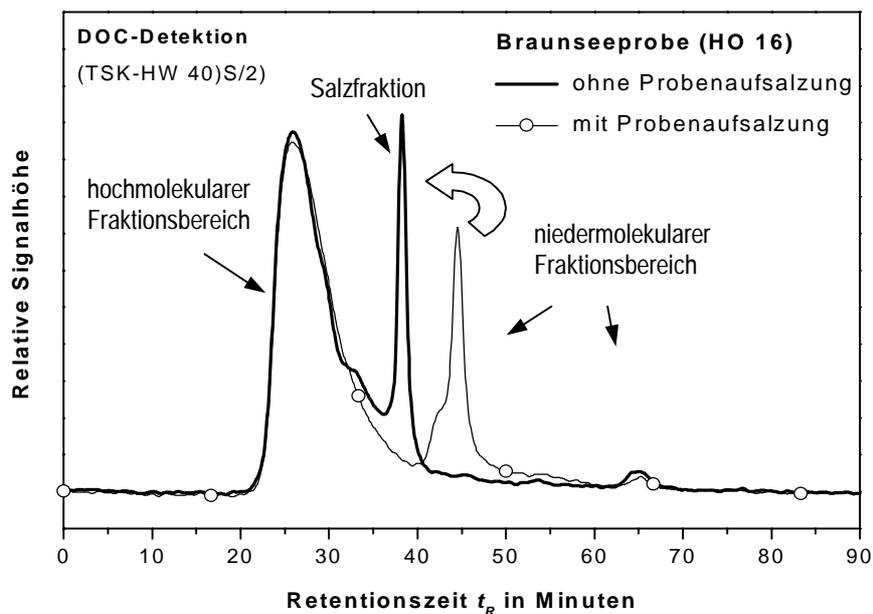


Abbildung 4.12: DOC-Chromatogramme von Braunwasser (HO16) mit und ohne Probenaufsalzung mit Phosphat-Pufferkonzentrat (TSK HW40S(1))

Wird die Ionenstärke der Probe an die des Eluenten angepaßt, wird der Salt-Boundary-Effect und folglich die frühzeitige Elution der niedermolekularen Fraktion unterdrückt. Bei der Braunseeprobe tritt nach einer Probenaufsalzung mit einem Phosphat-Pufferkonzentrat anstelle der Salz-Fraktion eine niedermolekulare Fraktion in Erscheinung, die innerhalb des Retentionszeitbereichs von $t_R = 40$ bis 50 min eluiert (Abbildung

4.12). Die Peakflächen der Salzfraktion ohne Probenaufsalzung und der niedermolekulare Fraktionsbereich nach einer Probenaufsalzung sind hierbei nahezu identisch.

Eine Untersuchung von Schöner (1999) zum Einfluß der Ionenstärke auf die Trennung von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen an Gelen hat gezeigt, daß die Ausbildung der Salzfraktion und die Trennung des niedermolekularen Fraktionsbereichs durch den Elektrolytgehalt der Probe beeinflusst wird. Die Trennung der hochmolekularen Fraktionen bleibt hingegen weitgehend unabhängig von dem Elektrolytgehalt der Probe.

Lindqvist hat bereits im Jahre 1967 vorgeschlagen, große Unterschiede der Ionenstärke von Probe und Eluent zu vermeiden. Treten große Unterschiede der Ionenstärke von Probe und Eluent auf, ist die Bewertung der Salz-Fraktion nicht sinnvoll. In diesem Fall sollte die Ionenstärke der Probe an die des Eluenten beispielsweise durch die Zugabe eines Salzkonzentrates des Elutionsmittels angepaßt werden. Die Probenaufsalzung stellt aber eine zusätzliche Kontaminationsquelle dar und kann unter Umständen eine Ausfällung der Probe zur Folge haben. Es ist daher nicht immer sinnvoll, eine Probenaufsalzung durchzuführen. Ist der Unterschied des Elektrolytgehalt in den Wasserproben gering, bringt die quantitative Auswertung der Salzfraktion aussagekräftige Resultate.

Einfluß der Ionenstärke auf die Molmassenbestimmung

Zur Bestimmung der mittleren nominellen Molmasse von einzelnen chromatographischen Fraktionen sollten Kalibriersubstanzen ein vom Elektrolytgehalt ihrer Lösung unabhängiges Elutionsvolumen aufweisen. Anhand von Standardlösungen in Anlehnung an Fuchs (1985) wurde der Einfluß des Elektrolytgehalts der Standardlösung mit und ohne Zusatz von Phosphat-Puffer (0,028 mol/L) auf die gelchromatographische Trennung untersucht.

Wie Abbildung 4.13 zeigt, eluieren die Kalibriersubstanzen innerhalb der Trenngrenze der verwendeten Gelsäule. Die Elutionsvolumina der jeweiligen Kalibriersubstanzen sind als K_D -Werte angegeben (vgl. Kap. 2.1.2). Im Gegensatz zu der bei der Braunseewasserprobe eintretenden elektrolytabhängigen Verschiebung des Elutionsvolumens im Bereich der Salzfraktion (Abbildung 4.12) ergeben sich bei den Standardlösungen nach Fuchs keine Veränderung der jeweiligen Elutionsvolumina. Auch der Zusatz von weiteren Elektrolyten (NaCl: 0,086 mol/L, KNO_3 : 0,081 mol/L) in die Probelösung hat nur einen geringen Einfluß auf das chromatographische Trennergebnis der Kalibrierlösungen (Abbildung 4.14). Aufgrund der geringen hydrophoben und elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Trenngel bleiben diese Substanzen vom Salt-Boundary-Effect weitgehend unbeeinflusst.

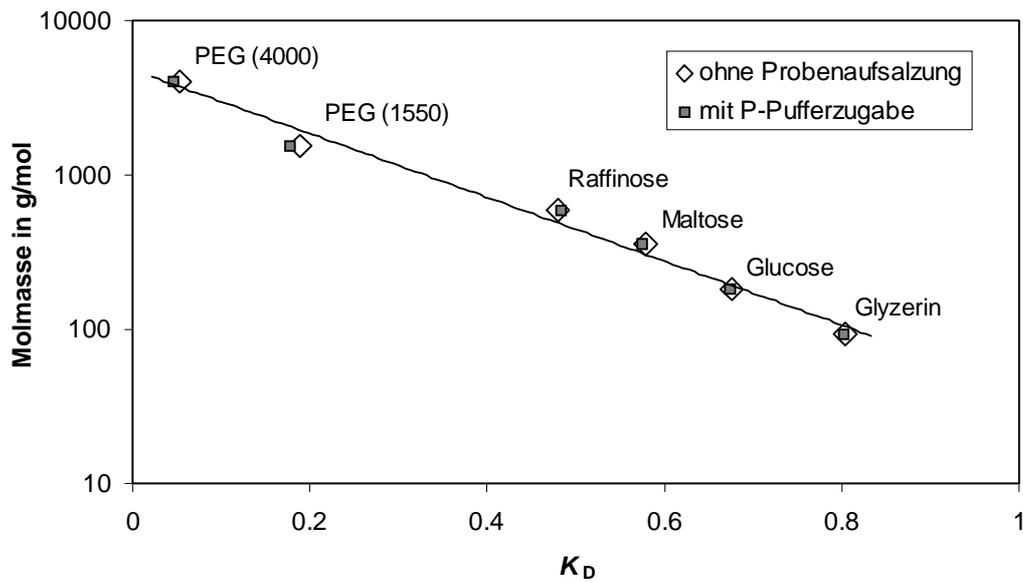


Abbildung 4.13: Einfluß des Elektrolytgehalts von Standardlösungen nach Fuchs (1985) auf die Elution (TSK HW 40S/2, DOC-Detektion)

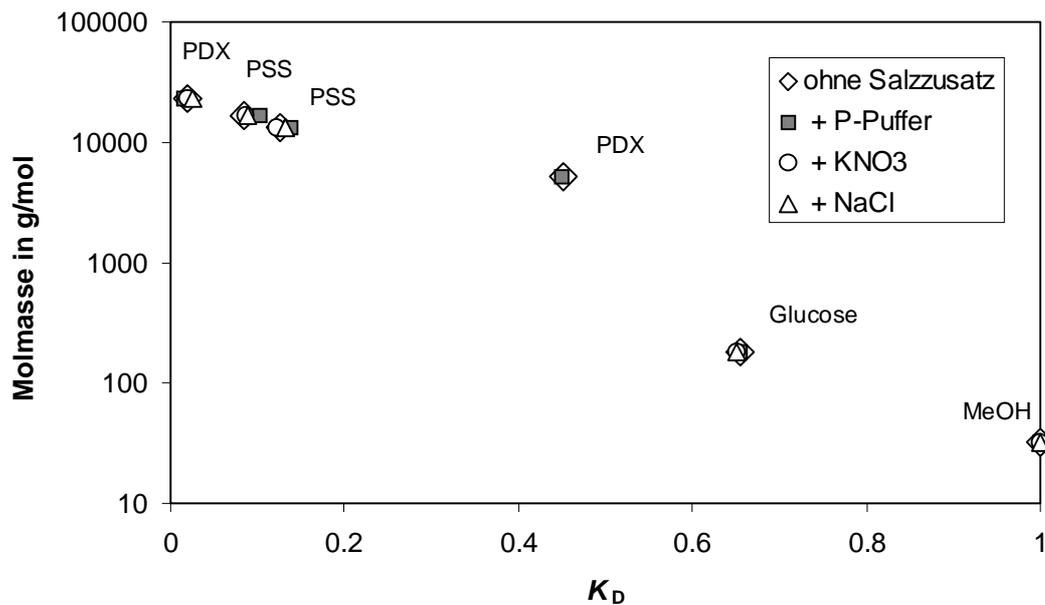


Abbildung 4.14: Einfluß der Probenaufsalzung mit unterschiedlichen Salzen gleicher Ionenstärke auf die Trennung von Polydextranen (PDX), Polystyrolsulfonsäuren (PSS), Glucose und Methanol (MeOH) auf die Elution (TSK HW 50S, DOC-Detektion)

Einfluß der chemischen Eigenschaft von Kalibriersubstanzen auf die Molmassenbestimmung

In Zusammenarbeit mit Perminova et al. (1998) wurde der Einfluß von elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen auf die Retardierung der Kalibriersubstanzen Polydextrane (PDX), Polystyrolsulfonsäure (PSS), Polymetacrylsäure (PMA) und Polyacrylsäure (PA) näher untersucht. Die Ladungsdichte bei den Kalibriersubstanzen (ausgedrückt als Ladungsäquivalente (eq): Anzahl der ionogenen Gruppen pro mol / Molmasse) ist für PA (13,8 eq) > PMA (11,6 eq) > PSS (5,4 eq) > PDX (0 eq). Wie die Abbildung 4.15 zeigt, bewirkt eine hohe Ladungsdichte der Kalibriersubstanz, einen geringeren K_D -Wert. Aufgrund der strukturellen Unterschiede eluieren diese Kalibriersubstanzen im Fall gleicher Molmasse zu unterschiedlichen Retentionszeiten. Bei der Molmassenberechnung ergeben sich folglich je nach Typ der Kalibriersubstanz unterschiedliche Ergebnisse. Eine hohe Ladungsdichte der Kalibriersubstanz führt bei der Molmassenberechnung zu einer scheinbar höheren nominellen Molmasse. Aus diesem Grund ist bei der Molmassenberechnung die Wahl der Kalibriersubstanz entscheidend.

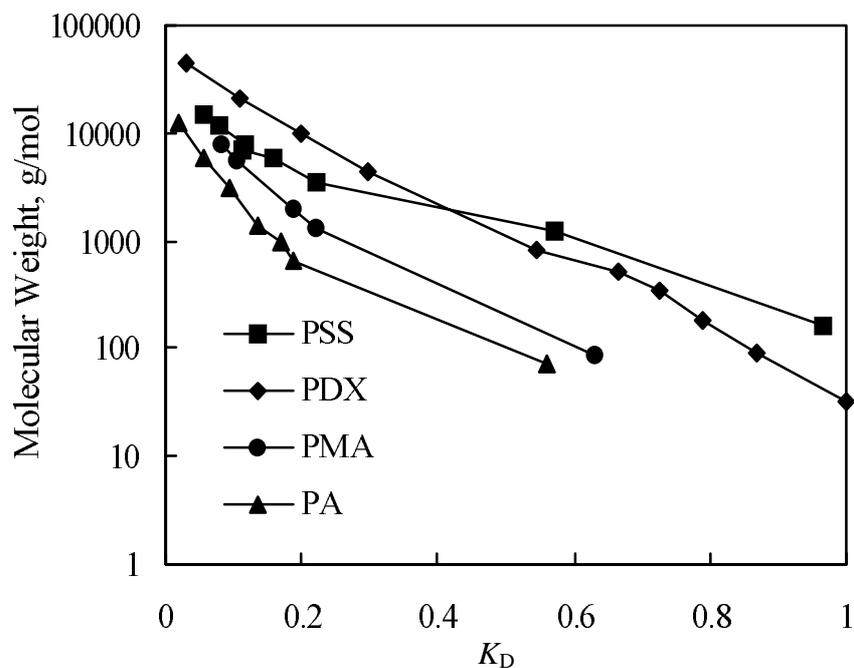


Abbildung 4.15: Gelchromatographische Analyse mit DOC-Detektion: Molmassen-Kalibrierung der TSK HW 50S Gelsäule mit Polystyrolsulfonsäuren (PSS), Polydextranen (PDX), Natrium-Polymethacrylsäuren (PMA), Natrium-Polyacrylsäuren (PA) [aus Perminova et al. 1998]

Bei gelchromatographischen Analysen können daher die mittleren Molmassen von einzelnen gelchromatographischen Fraktionen nur nominell bezüglich der Kalibriersubstanz angegeben werden. Um den Einfluß der Parameter Ladung, Hydrophobizität und Molmasse auf die Ergebnisse der gelchromatographischen Auftrennung von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen berücksichtigen

zu können, setzt dies die Kenntnis der Molekülform, Ladung und Hydrophobizität der jeweiligen unbekanntem Wasserinhaltsstoffe voraus [Perminova et al. 1998, 1996]. Jedoch ist die Berücksichtigung dieser Parameter aufgrund des polydispersen Charakters von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen analytisch mit einem immensen Aufwand verbunden bzw. nicht durchführbar. Es ist sinnvoll, Kalibriersubstanzen zu verwenden, die möglichst ähnliche Eigenschaften mit den zu erwartenden Inhaltsstoffen der analysierten Probe aufweisen. In Anlehnung an Fuchs (1985/86) führen die Kalibriersubstanzen PEG, Saccharide und Glycerin bei Oberflächenwasser und Abwasserproben zu sinnvollen nominellen Molmassen und wurden aus diesem Grund in dieser Arbeit für die Molmassenberechnung eingesetzt.

4.1.1.2 LC-DN-Analyse

Um gelöste Stickstoffverbindungen zusätzlich zur LC-DOC-Analyse gelchromatographisch erfassen zu können, wurde eine kontinuierliche Detektionseinheit auf Basis der Fließinjektionsanalyse für gelösten Stickstoff entwickelt. Die Quantifizierung der Stickstoffspezies erfolgte nach einer naßchemischen UV-Oxidation zu Nitrat und einer anschließenden Reduktion zu Nitrit, welches spektrophotometrisch mittels eines Azofarbstoffkomplexes bestimmt wurde. Die Bilanzierung der vorliegenden Stickstoffspezies in der Wasserprobe erfordert eine möglichst vollständige Umsetzung bei den einzelnen Teilprozesse der Analysenmethode. Im Hinblick auf zur Charakterisierung organischer und anorganischer Stickstoffverbindungen in Wasserproben wurde die Leistungsfähigkeit des DN-Analysesystems systematisch untersucht.

Optimierung von Empfindlichkeit und Signalstabilität

Bei der Entwicklung der kontinuierlichen Detektion des gelösten Stickstoffs (DN) gab es hinsichtlich der Meßempfindlichkeit und Signalstabilität etliche Probleme zu lösen. Beispielsweise traten bei hohen DN-Konzentrationen (> 10 mg/L) im Säulenbypaß deutliche Doppelpeaks auf, die auf unzureichende Vermischungsvorgänge von Reagenz und Analyt hindeuteten. In Abbildung 4.16 sind exemplarisch die Ergebnisse einer dreifachen Injektionen einer hoch stickstoffhaltigen Pyrolyseabwasserprobe (SV1) dargestellt.

Wie zunächst angenommen, war die Ursache eine nicht ausreichende Durchmischung von Probe und Oxidationsmittel vor Eintritt in den UV-Kapillar-Reaktor. Oxidationsmittel und Probe liefen offensichtlich als getrennte Phasen durch die Kapillare des Reaktors (Abbildung 4.17). Nur an den jeweiligen

Phasengrenzflächen kam es zu einer Vermischung von Probe und Reagenz, wodurch bei Proben mit einem hohen Anteil zu oxidierender Substanz eine unzureichende Versorgung mit Oxidationsmittel während der UV-Oxidation zu Nitrat resultierte. Die Verwendung von zusätzlich angebrachten Vermischungseinheiten führte in der Regel zu einer deutlichen Verbesserung, jedoch hatte die Erhöhung der Dispersion und des Totvolumens bei der gelchromatographischen Analyse eine Verringerung der Auflösung zur Folge [Kramer 1997]. Die Verringerung des Injektionsvolumens um den Faktor 5 erbrachte eine weitgehende Reduzierung des Doppelpeakcharakters, jedoch im Fall von gering stickstoffhaltigen Proben auf Kosten der Bestimmungsgrenze.

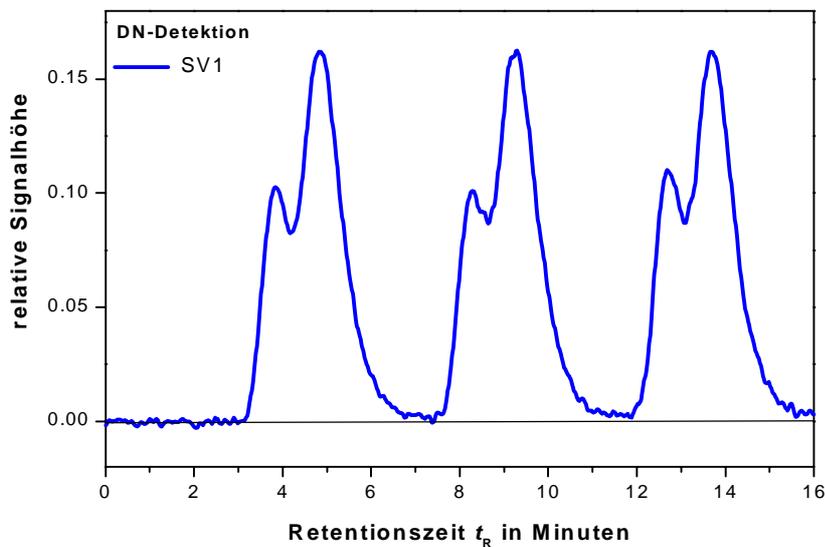


Abbildung 4.16: Dreifachinjektion einer unverdünnten Pyrolyseabwasserprobe SV1 ($\beta(N) = 20\text{mg/L}$, Probevolumen $500\ \mu\text{L}$, Säulenbypaß)

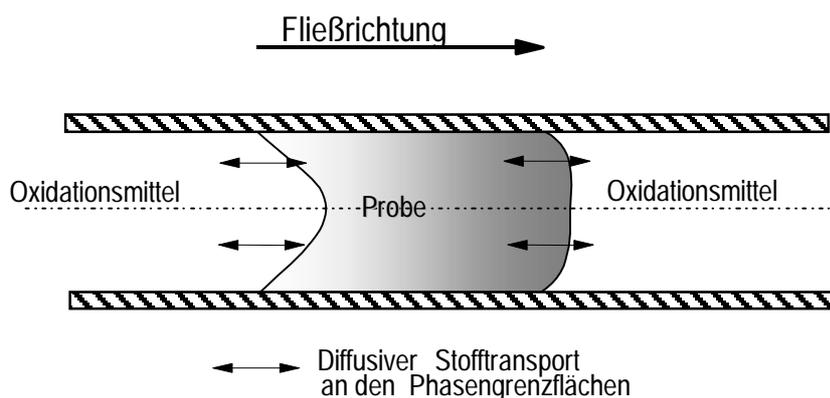


Abbildung 4.17: Vermischungsvorgänge im UV-Reaktor

Um eine bessere Durchmischung der Probe mit dem Oxidationsmittel zu erreichen, wurde die Kapillare des UV- Reaktors mit Glaskugeln gefüllt. Der Durchmesser der Glaskugeln entsprach mit $0,5\ \text{mm}$ etwa dem

halben Kapillardurchmesser. Abbildung 4.18 zeigt schematisch die mit Glaskugeln gefüllte Kapillare. Die Glaskugeln sorgten sowohl für eine radiale als auch axiale Durchmischung der Strömung. Dies bedeutete zum einen eine verbesserte Durchmischung von Probe und Oxidationsmittel, zum anderen wurde durch die veränderten Strömungsbedingungen die Bildung einer laminaren Grenzschicht an der Kapillarwand verhindert. Folglich kam es zu einem verbesserten radialen Stoffaustausch und einer intensiven Bestrahlung der gesamten Probe.

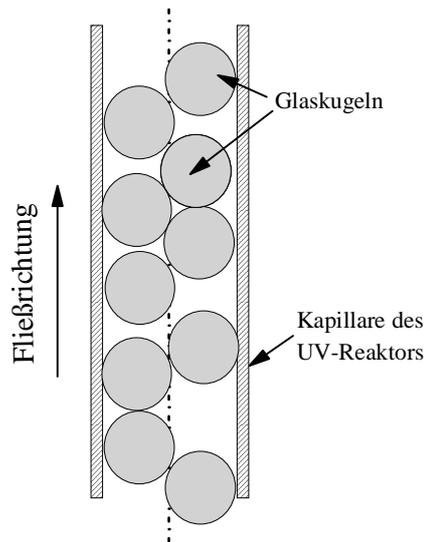


Abbildung 4.18: Kapillare des UV-Kapillarreaktors befüllt mit Glaskugeln

Diese beiden Effekte führten zu einer Steigerung der Oxidationsleistung des Reaktors. Bei der Detektion trat nur noch ein Peak auf, wobei die Fläche unter der Kurve, welche in diesem Konzentrationsbereich direkt proportional zur gemessenen DN-Konzentration ist, wesentlich größer war (Abbildung 4.19). Damit konnte der Meßbereich bis zu einer DN-Konzentration von 0.05 mg/L bis 10 mg/L linearisiert werden.

Das Befüllen der Kapillare mit Glaskugeln hatte jedoch auch Nachteile. Durch das verminderte Kapillarvolumen wurde die Verweilzeit der Probe im Reaktor um den Faktor von ca. 2 verringert. Dem wurde begegnet, indem eine zweite, ebenfalls mit Glaskugeln gefüllte Kapillare, mit der ersten in Reihe geschaltet wurde. Eine weitere Folge der Einbringung von Glaskugeln in die Kapillare und der damit verbundenen verbesserten axialen Vermischung zwischen Probe und Oxidationsmittel war eine höhere Dispersion des Analysesystems, die sich durch eine Aufweitung des Peaks bemerkbar machte. Trotz der Verringerung der Peakschärfe wurde jedoch aufgrund der wesentlich verbesserten Oxidationsleistung eine nachweisstärkere DN-Detektion um ca. Faktor 5 erreicht.

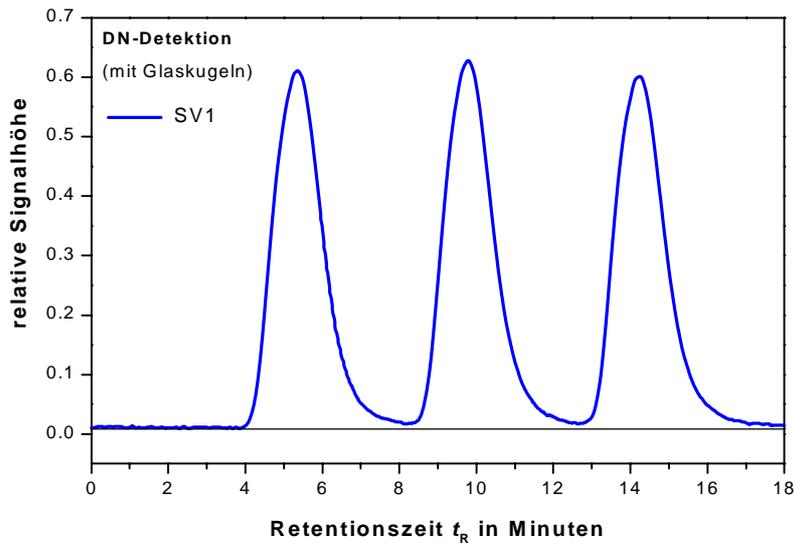


Abbildung 4.19: Dreifachinjektion einer unverdünnten Pyrolyseabwasserprobe SV1 nach dem Befüllen der Kapillare mit Glaskugeln ($\beta(N) = 20 \text{ mg/L}$, Probenvolumen $500 \mu\text{L}$, Säulenbypass)

Erhebliche Schwierigkeiten traten bei der Langzeitstabilität der Reduktorleistung des Cadmium-Reduktors auf [Liebetanz 1996]. Durch Reste des Oxidationsmittels wurde der Reduktor innerhalb von wenigen Stunden nahezu vollständig deaktiviert, wodurch nach jeder Probeninjektion eine Überprüfung durch Kalibrierung notwendig war.

Durch die Zudosierung einer hochkonzentrierten Fructoselösung nach der UV-Oxidation wurde eine nahezu vollständige Entfernung des überschüssigen Oxidationsmittels erreicht. Hierbei traten keine Störungen bei der DN-Detektion auf und die Reduktorleistung blieb während der Injektion von etwa 100 Proben über mehrere Tage nahezu konstant (Abbildung 4.20).

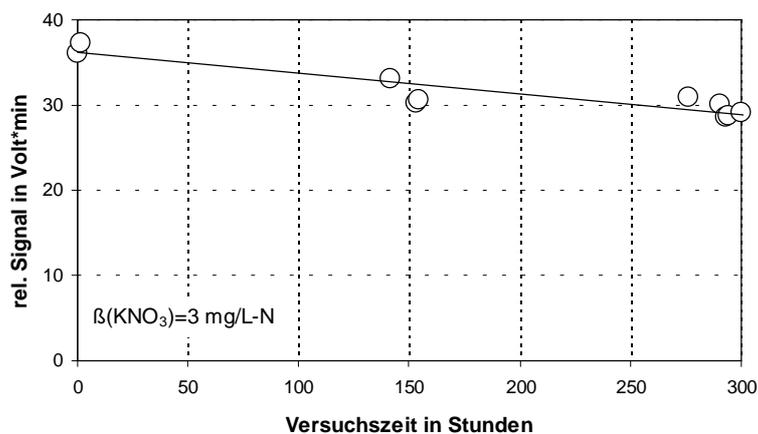


Abbildung 4.20: Langzeitstabilität der DN-Detektion, ermittelt durch Aufgabe einer 3 mg/L-N KNO_3 -Lösung

Optimierung der Wiederfindung

Zur Überprüfung der quantitativen Leistungsfähigkeit des LC-DN-Analysesystems wurde die Wiederfindung von charakteristischen organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen ermittelt (Tabelle 4.1). Bei den Realproben (ABV3, HO16, IS1) standen Daten von Elementaranalysen zur Verfügung.

Bei den untersuchten Stickstoffverbindungen wurden in der Regel Wiederfindungen deutlich oberhalb von 50 % bis nahezu 100% erreicht. Die Wiederfindung von Nitrat und Nitrit lag aufgrund der hohen Reduktionsleistung des frisch eingesetzten Reduktors erwartungsgemäß bei 100 %. Deutliche Minderbefunde ergaben sich bei den anorganischen Ammoniumsalzen. Diese Minderbefunde von Ammonium waren zu erwarten, da im allgemeinen die vollständige Umsetzung von Ammonium zu Nitrit/Nitrat mittels photochemischer Oxidationsverfahren nicht realisiert wird. Die photochemische Oxidation von Ammonium kann durch die Einstellung eines definierten pH-Wertes und durch Zugabe von Katalysatoren (TiO₂, Ag⁺, Pt) verbessert werden [House 1962]. Bezüglich der pH-Wert-Abhängigkeit der photochemischen Ammoniumoxidation gibt es widersprüchliche Ergebnisse. Während bei Takeda und Fujiwara (1996) eine pH-Wert-Anhebung die photochemische Ammoniumoxidation deutlich verbesserte, wurde bei House (1962) mit Zunahme des pH-Wertes eine geringere Oxidation von Ammonium gefunden.

Tabelle 4.1: Wiederfindung von stickstoffhaltigen Modellsubstanzen und Realwasserproben

Substanz	DN _{soll} in mg/L	DN _{ist} in mg/L	Wiederfindung in %
KNO ₃	3.00	3.00	100
NaNO ₂	3.00	3.02	101
(NH ₄) ₂ SO ₄	10.02	1.01	10
NH ₄ Cl	10.31	1.10	11
Harnstoff	1.00	0.99	99
Thioharnstoff	1.02	0.96	94
Glycin	4.00	1.81	45
Amicase	1.00	0.65	65
Pepton	1.02	0.59	58
Glycin	1.00	0.64	64
L-Glutaminsäure	0.83	0.49	59
Nicotinsäure	1.00	0.85	85
ABV3 FA*	21.24	20.60	97
HO16 G*	8.39	8.20	98
HO16 FA*	5.16	3.90	76
IS1 FA*	13.53	13.55	100

^{*)} DN-Gehalt in Anlehnung an die Ergebnisse der Elementaranalyse (Dez.99)

Da ursprünglich die Idee war, das DN-Analysesystem zusätzlich für die kontinuierliche DOC-Bestimmung weiterzuentwickeln, wurde die Oxidationsbedingung im Kapillarreaktor auf einen pH-Wert von < 2 eingestellt. Im Hinblick auf eine höhere Wiederfindung von Ammonium wurde der pH-Wert des Oxidationsmittels angehoben. Die pH-Wert-Anhebung des Oxidationsmittels erbrachte bei dem Kapillarreaktor eine deutliche höhere Wiederfindung vom Ammonium (Abbildung 4.21).

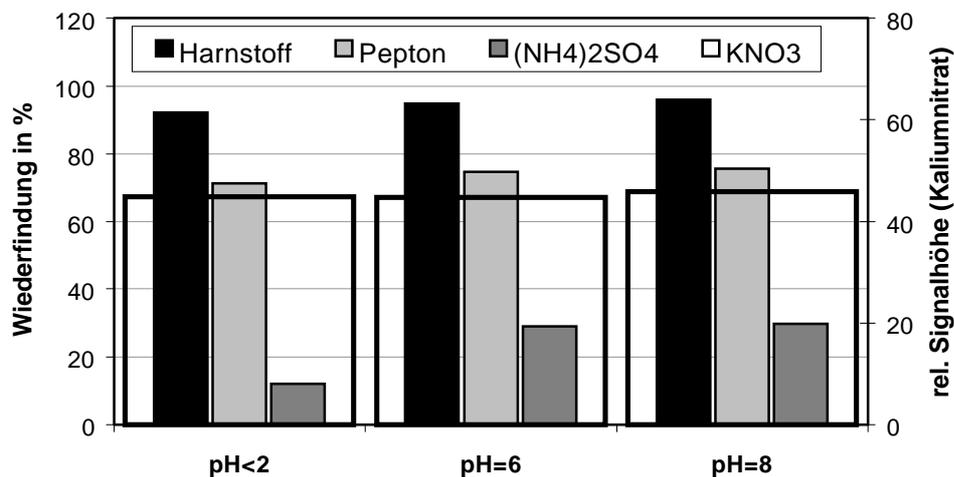


Abbildung 4.21: Einfluß des pH-Wertes des Oxidationsmittels auf Wiederfindung von Harnstoff, Pepton, Ammoniumsulfat und auf die Signalhöhe von Kaliumnitrat (Okt. 99)

Ein weiterer Vorteil der pH-Wert-Anhebung war die deutlich bessere Signal-Auswertung und eine Verringerung der Bestimmungsgrenze bei der DN-Detektion (Abbildung 4.22). Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß durch höhere pH-Werte bei der Oxidation eine geringere Zudosierung der basischen Pufferlösung für die anschließende Nitratreduktion erforderlich ist.

In Anlehnung an House (1962) wurde versucht, die photochemische Oxidation von Ammonium bei dem Kapillarreaktor durch die Zudosierung einer Silbersulfat-Lösung weiter zu verbessern. Jedoch konnte keine höhere Wiederfindung von Ammonium durch die Silbersulfat-Zudosierung festgestellt werden. Der Zusatz von Silbersulfat bewirkte hingegen eine höhere Langzeitstabilität der Cadmiumreduktors, die offensichtlich durch eine effektivere Zersetzung des überschüssigen Oxidationsmittels bewirkt wurde. Die pH-Wert-Anhebung des Oxidationsmittels und die Zugabe von Silbersulfat hatten nur eine geringfügige Zunahme der Wiederfindung von den untersuchten stickstoffhaltigen Einzelstoffen zur Folge.

Das Problem des Kapillarreaktors, die Stickstoffverbindungen vollständig zu Nitrat umzusetzen, blieb bestehen. Dadurch war keine quantitative Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Proben mit unbekannter DN-Zusammensetzung möglich. Insbesondere bei Abwasserproben, die einen hohen Gehalt von

Ammonium aufweisen, führt die Stickstoffbilanz aufgrund der geringen Wiederfindung von Ammonium (< 22 %) zu nicht verwertbaren Meßergebnissen.

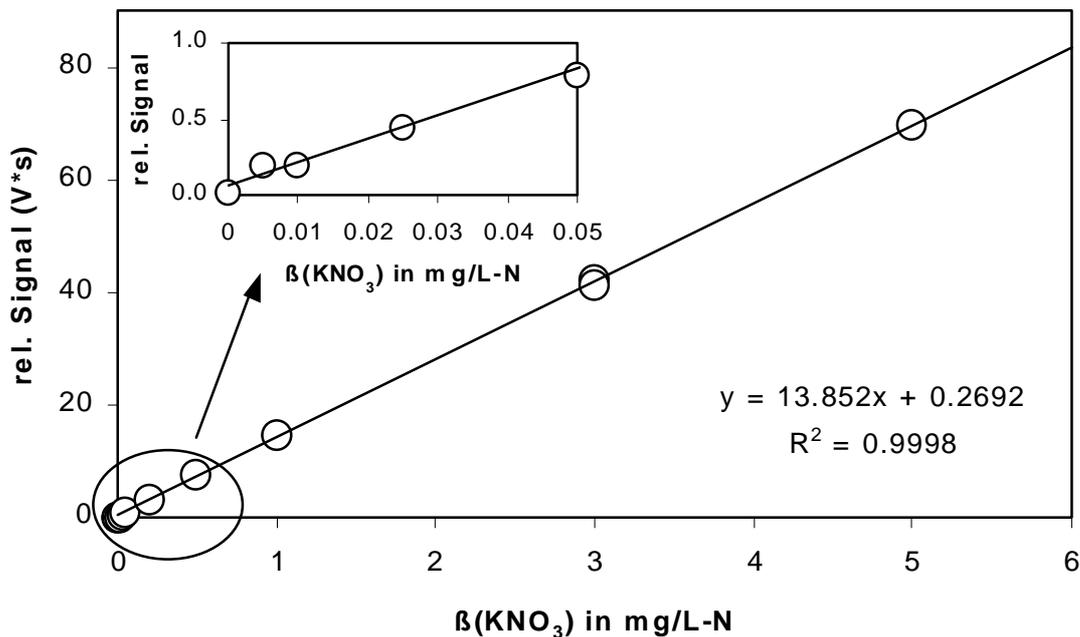


Abbildung 4.22: Kalibrierung mit Kaliumnitrat (500 µL Injektionsvolumen, jeweils Dreifachinjektion, pH-Wert des Oxidationsmittels < 2)

Stickstoffbilanzierung anhand der gelchromatographischen Trennung

Eine DN-Bilanzierung anhand der gelchromatographischen Trennung einzelner Stickstoffspezies konnte nicht erreicht werden. Die Ergebnisse in Abbildung 4.23a zeigen, daß die Fraktionen Ammonium und Harnstoff überlagert sind. Auch bei einer Probenaufsalzung mittels einer Konzentratlösung (1 % vol/vol mit 250 g/L KH₂PO₄ und 150 g/L Na₂HPO₄ × 2H₂O) entsprechend des Phosphatpuffer-Gehalts des Eluenten konnte keine saubere Trennung der beiden Stickstoffspezies erzielt werden (Abbildung 4.23b). Jedoch führte die Probenaufsalzung durch die Reduzierung der elektrostatischen Wechselwirkungen des Analyten mit dem Trenngel zu einer besseren Trennung von Nitrat und Nitrit in Form von charakteristischen Einzelfraktionen. Eine weitere Steigerung der Interpretierbarkeit der DN-Ergebnisse gelingt durch die flankierende Untersuchung der Fraktionen des DOC. Werden bei der gelchromatographischen DN- und bei der DOC-Analyse dieselben chromatographischen Bedingungen eingehalten, können die jeweiligen Analysenergebnisse direkt miteinander verglichen werden. Die DOC-Chromatogramme können Hinweise geben, ob es sich bei der jeweiligen Stickstoff-Fraktion um organische oder anorganische Stickstoffverbindungen handelt.

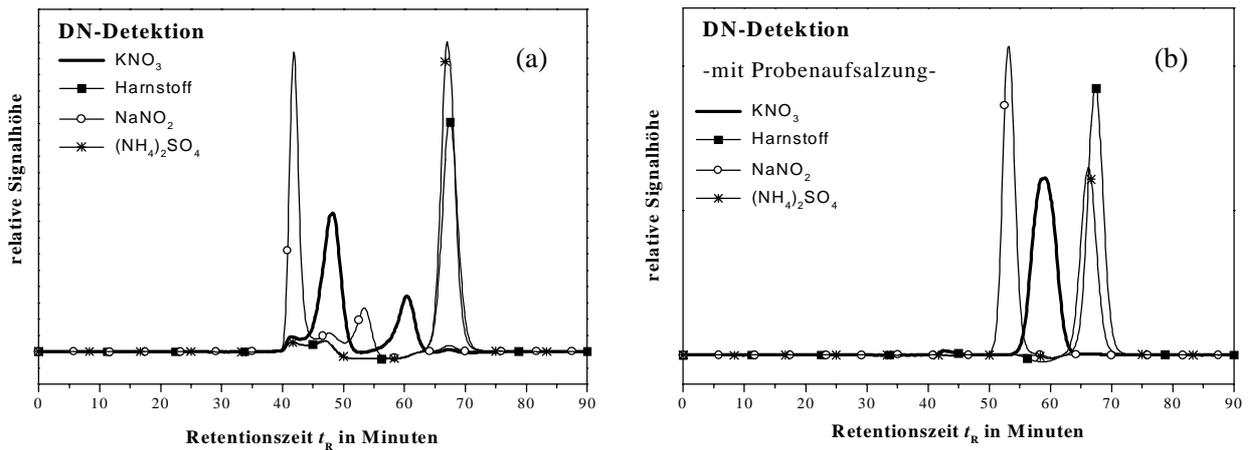


Abbildung 4.23: DN-Chromatogramme der anorganischen Stickstoffspezies ohne (a) und mit (b) Probenaufsalzung (TSK HW 40S/2, Juli 98)

Am Beispiel einer Zulaufprobe einer kommunalen Kläranlage zeigen in Abbildung 4.24 die Analysenergebnisse der LC-DOC und LC-DN, daß es sich bei der dominanten DN-Fraktion aufgrund des geringen DOC-Signals und der Retentionszeit bei $t_R = 65$ min hauptsächlich um Ammonium handeln muß. Da diese DN-Fraktion eine relativ breite Verteilung aufweist, liegt die Vermutung nahe, daß noch weitere niedermolekulare organische Verbindungen (z.B. Harnstoff: $t_R = 68$ min) vorliegen.

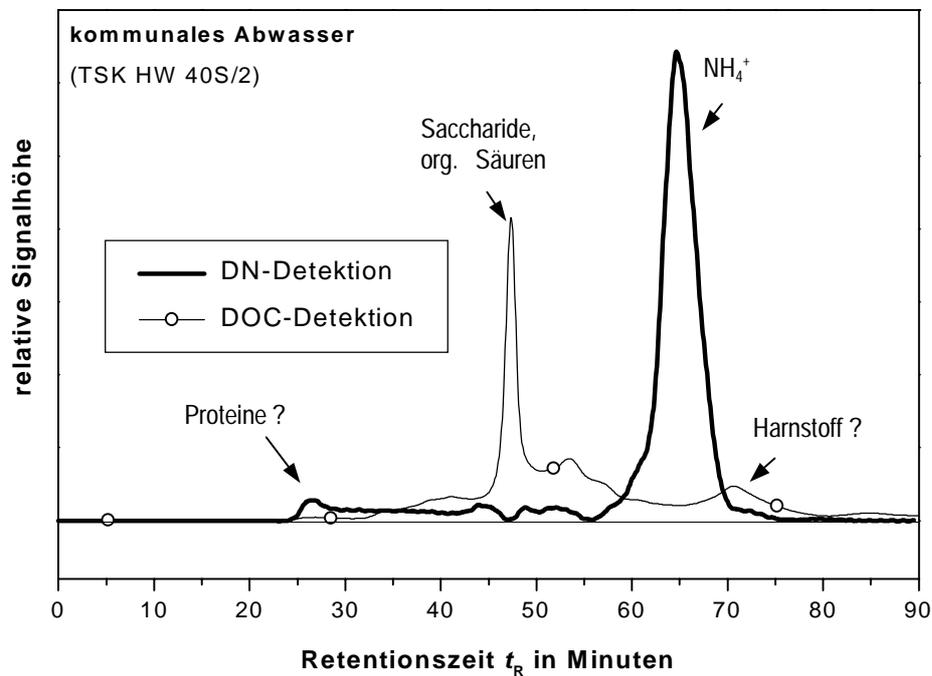


Abbildung 4.24: DOC/DN-Chromatogramme einer Rohabwasserprobe (Zulauf) einer kommunalen Kläranlage (mit Elektrolytanpassung)

Das relativ hohe DN/DOC-Signalverhältnis bei der Retentionszeit von $t_R = 25$ min gibt den Hinweis, daß in der Abwasserprobe hochmolekulare Proteinverbindungen vorhanden sind. Hingegen beinhaltet die DOC-Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 47$ min keinen organisch gebundenen Stickstoff.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die LC-DN-Analyse ein sehr informatives Meßverfahren darstellt. Sie erfaßt die gelösten Stickstoffspezies in einer Probe qualitativ und erlaubt ihre Charakterisierung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine unterschiedliche Wiederfindung einzelner Stickstoffspezies. Eine vollständige Überführung aller Stickstoffverbindung zu Nitrit bzw. Nitrat scheint unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unmöglich zu sein. Aus diesem Grund ist eine quantitative Bestimmung aller Stickstoffspezies mit dieser Methode nicht zu erwarten und es fehlt die Basis für eine zuverlässige spezifizierende Bestimmung des gelösten Stickstoffs. Dennoch kann aber die LC-DN-Analysemethode sinnvoll eingesetzt werden, um Veränderungen der Zusammensetzung von organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen in Wässern zu erfassen. Das ist für die Untersuchung und Verständnis einer Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse hilfreich.

4.1.2 Problematik der Probenaufbereitung

4.1.2.1 Filtration

Die Abtrennung des partikulären Anteils in wäßrigen Proben ist in mehrerer Hinsicht notwendig und sollte möglichst direkt nach der Entnahme der Proben erfolgen. Zum einen werden durch die Abtrennung des partikulären Anteils die in der Probe enthaltenen Mikroorganismen entfernt (insbesondere bei Abwasserproben) und es wird folglich die Problematik der mikrobiellen Umsetzung der Inhaltsstoffe verringert [Kaplan 1994]. Zum anderen setzt die Bestimmung des DOC die Abtrennung des partikulären Anteils voraus. Nach den geltenden Regelwerken [DIN 38409-H3 (1983)] umfaßt der DOC diejenigen Verbindungen, die einen Membranfilter der Porenweite von $0,45 \mu\text{m}$ passieren. Je nach Gehalt des partikulären Anteils bildet sich während der in der Regel vorgenommenen dead-end Filtration ein Filterkuchen aus, der eine Veränderung der Filtrationseigenschaft des Filters bewirkt und folglich eine nicht definierte Abtrennung des partikulären Anteils zur Folge haben kann. Da der partikuläre organisch gebundene Kohlenstoff (POC) einen relativ hohen Anteil am gesamten Kohlenstoff (TOC) ausmacht [Hasselbring 1998, Frimmel 1996, Sontheimer et al. 1986], kann dadurch eine reproduzierbare und authentische Quantifizierung des DOC ($0,45 \mu\text{m}$) in Frage gestellt sein

Filtration einer feststoffhaltigen Wasserprobe

Anhand von belebtschlammhaltigen Wasserproben wurde untersucht, inwiefern die Filtration einen Einfluß auf das DOC-Analyseergebnis haben kann. Die Ergebnisse der Untersuchung sollten dazu dienen, für gelchromatographische DOC-Analysen eine geeignete Filtrationsmethode für feststoff- bzw. belebtschlammhaltige Proben zu finden. Hierzu wurden Abwasserproben von einer kommunalen Kläranlage (Belebungsbecken), von einer Betriebskläranlage eines papierverarbeitenden Unternehmens (Kläranlagenablauf) und von einer Modellkläranlage (Belebungsbecken), die mit synthetischem Abwasser versorgt wurde, nach Variation der Filtrationsmethode (Handfiltration, Druckfiltration, geräteintegrierte online-Filtration), des Filtrationsdrucks und des Filtratdurchsatzes gelchromatographisch analysiert.

In Abbildung 4.25 sind die gelchromatographischen Analyseergebnisse einer hoch-feststoffhaltigen Probe (TS · 4 g/L) vom Belebungsbecken einer kommunalen Kläranlage nach unterschiedlichen Filtrationsbedingungen dargestellt. Zunächst fällt auf, daß sich die DOC-Chromatogramme der Abwasserprobe im hochmolekularen Fraktionsbereich ($t_R = 20$ bis 30 min) erheblich unterscheiden. Hierbei ist mit Zunahme des Filtrationsdrucks und Filtratdurchsatzes ein höher Rückhalt des hochmolekularen DOC von mehr als 50 % festzustellen.

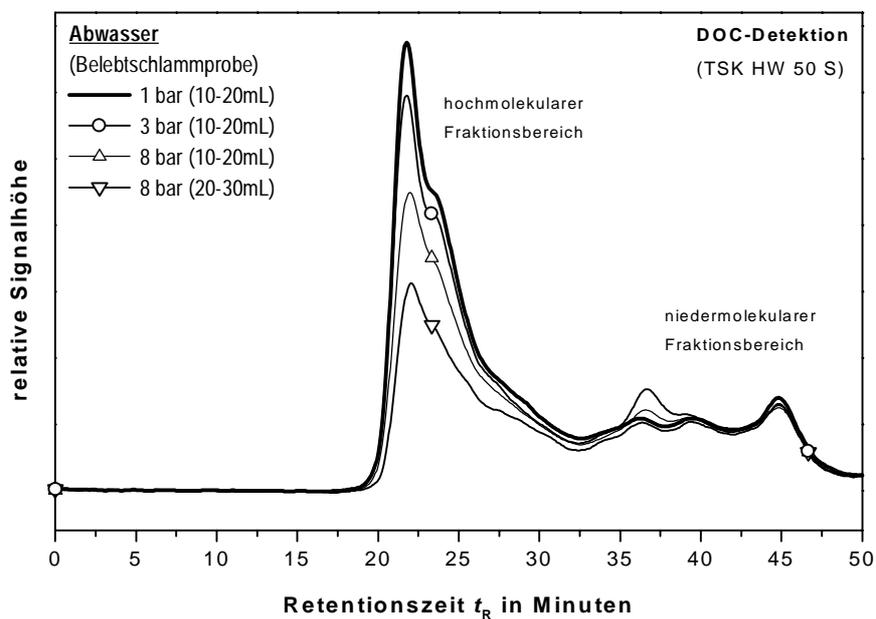


Abbildung 4.25: DOC-Chromatogramme: 0,45 µm Filtration einer Belebtschlammprobe aus einer kommunalen Kläranlage bei unterschiedlichem Filtrationsdruck und Filtratdurchsatz

Der höhere Rückhalt des hochmolekularen DOC mit Zunahme des Filtrationsdrucks kann durch die Ausbildung einer dichteren Deckschicht aus Belebtschlammflocken auf der Filtermembran erklärt werden

[Bechtel 2000, Edler 1999, Weigert und Ripperg 1997]. Während der Filtration verdichtet sich offensichtlich die Deckschicht, wodurch mit Zunahme des Filtratdurchsatzes bei einem konstanten Filtrationsdruck von 8 bar eine höhere Abtrennung des hochmolekularen DOC-Anteils verursacht wird.

Filtration einer gering-feststoffhaltigen Wasserprobe

Bei einem weiteren Versuch wurde eine Belebtschlammprobe aus einer Modellkläranlage bei unterschiedlichen Filtrationsbedingungen 0,45 µm filtriert. In Abbildung 4.26 fallen in Abhängigkeit des Filtrationsdruckes und Filtratdurchsatzes zwei unterschiedliche Effekte auf. Zum einen nahm der DOC bei höherem Filtrationsdruck und gleichem Filtratdurchsatz ab. Zum anderen ist bei 1 bar Filtrationsdruck mit Zunahme des Filtratdurchsatzes eine Zunahme des DOC im niedermolekularen Fraktionsbereich ($t_r = 40$ bis 80 min) festzustellen. Während der Filtration bei einem konstanten Druck von 1 bar verringerte sich der Filtratdurchsatz bereits nach wenigen mL auf wenige Tropfen pro Minute. Es ist daher anzunehmen, daß durch den langsamen Filtratdurchsatz niedermolekulare Stoffe (z.B. organische Säuren, Saccharide) von der abfiltrierten Belebtschlammdeckschicht freigesetzt wurden.

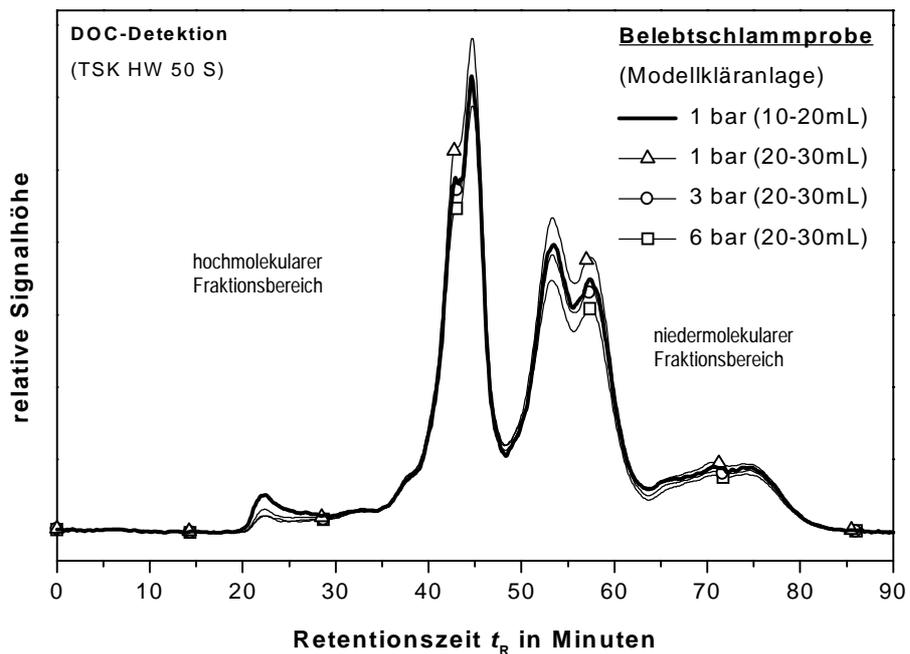


Abbildung 4.26: DOC-Chromatogramme: 0,45 µm Filtration einer Belebtschlammprobe aus einer Modellkläranlage bei unterschiedlichem Filtrationsdruck und Filtratdurchsatz

Da die Belebtschlammprobe einen relativ niedrigen hochmolekularen DOC-Anteil aufweist, hat in diesem Fall die Filtration einen geringen Einfluß auf den Rückhalt der hochmolekularen Fraktion bei der DOC-

Analyse. Jedoch zeigt die Auswertung in Abbildung 4.27, daß bei geringerem Filtrationsdruck höhere DOC-Analysenwerte ermittelt wurden.

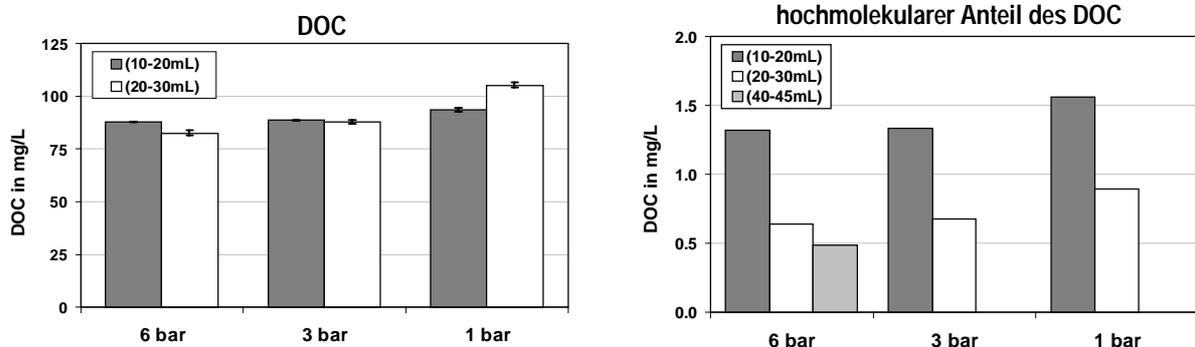


Abbildung 4.27: Einfluß der Filtrationsbedingung (Filtrationsdruck, Filtratdurchsatz) auf den DOC bzw. auf den DOC des hochmolekularen Fraktionsbereichs ($t_R = 20$ bis 25 min)

Gegenüber von hoch-belebtschlammhaltigen Proben spielen die Filtrationsbedingungen bei der DOC-Analyse von gering-feststoffhaltigen Abwasserproben ($TS < 0.1$ g/L) keine wesentliche Rolle. In Abbildung 4.28 zeigen die DOC-Chromatogramme einer vorgeklärten Ablaufprobe von einer Betriebskläranlage eines papierverarbeitenden Unternehmens mit Zunahme des Filtratdurchsatzes bei 3 bar Filtrationsdruck keine Unterschiede.

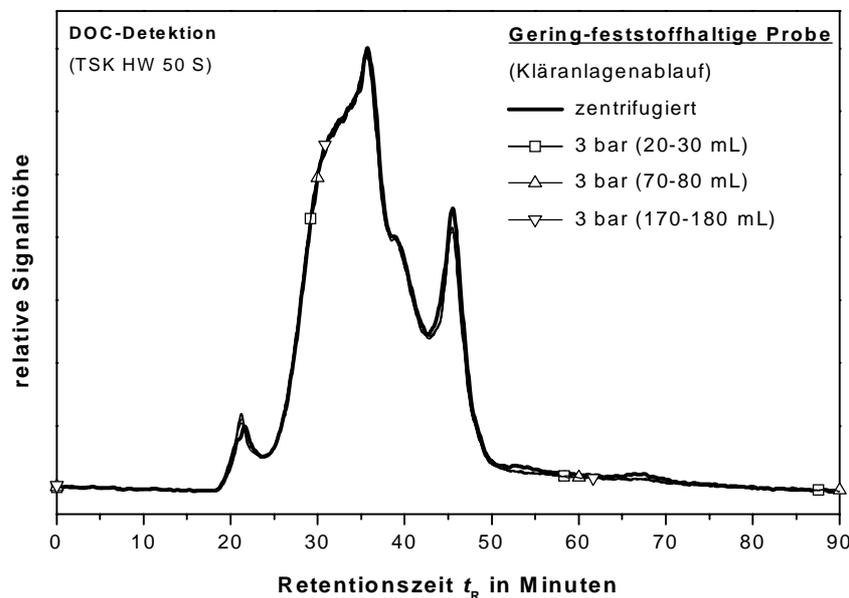


Abbildung 4.28: DOC-Chromatogramme: Filtration einer geklärten Ablaufprobe einer kommunalen Kläranlage bei unterschiedlichem Filtrationsdruck und Filtratdurchsatz

Das nahezu von der Art der Filtration unabhängige Analysenergebnis kann dadurch erklärt werden, daß sich bei dieser Abwasserprobe durch den geringen Feststoffgehalt keine feste Deckschicht auf der

Filtermembran ausgebildet hatte. Dadurch ergaben sich bei den unterschiedlichen Filtrationsmethoden keine signifikanten DOC-Konzentrationsunterschiede (Abbildung 4.29).

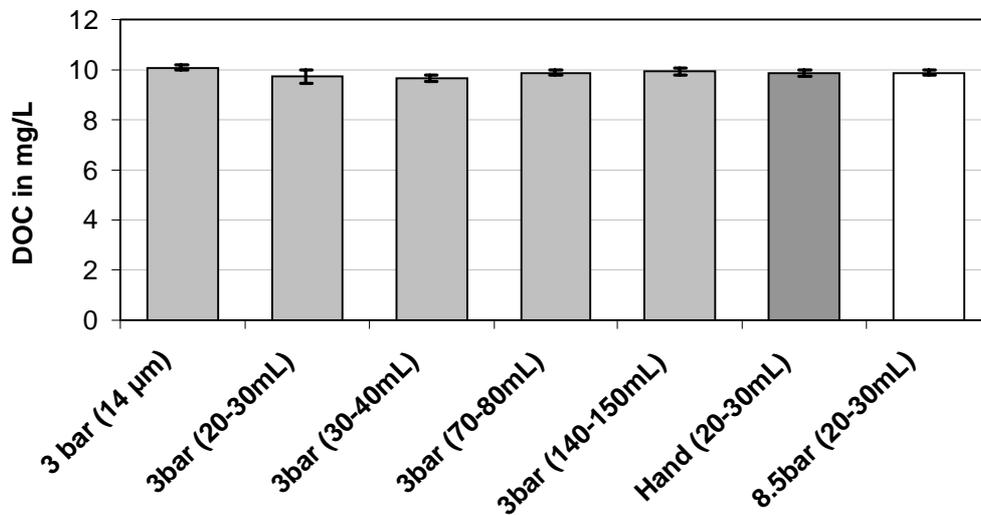


Abbildung 4.29: Einfluß der Filtrationsbedingung (Filtrationsdruck, Filtratdurchsatz) bei einem 0,45 µm Polycarbonat-Membranfilter auf den DOC bei einer geklärten Ablaufprobe von einer kommunalen Kläranlage im Vergleich zu der auf 14 µm filtrierte Ablaufprobe

Online- Filtration

Die Filtrationsbedingungen (Filtrationsdruck, Filtratdurchsatz) wurden in der experimentellen Arbeit möglichst konstant gehalten, um vergleichbare und reproduzierbare DOC-Analysenergebnisse zu erhalten. Um die Probenaufbereitung zusätzlich zu vereinfachen, wurde eine kontinuierliche Filtrationseinheit direkt in das DOC-Analysesystem integriert (vgl. Kap. 3.2.1) und bei gering-feststoffhaltigen Proben eingesetzt. Die Idee war, den partikulären Kohlenstoff-Anteil einer Probe erst nach der Proben-Injektion möglichst reproduzierbar durch konstante Filtrationsbedingungen abzutrennen. Zusätzlich wurde anhand eines ansteuerbaren Mehrwegeventils versucht, den abfiltrierten organischen Stoffanteil durch eine zeitlich versetzte Filtrerrückspülung getrennt zu quantifizieren.

Anhand einer homogenisierten Hefesuspension (durchschnittlicher Partikeldurchmesser von 8 µm) wurde die Anwendbarkeit der kontinuierlichen Filtrationseinheit untersucht (Abbildung 4.30). Hierzu wurde die Hefesuspension direkt in das DOC-Analysesystem (Dünnschichtreaktor) aufgegeben und der Filter nach Passieren der Probe rückgespült. Die Durchflußrate des Eluenten wurde während der Filtrerrückspülung mehrmals kurzzeitig verdreifacht (gepulste Rückspülung), um eine möglichst vollständige Abtrennung des filtrierte organischen Kohlenstoffanteils vom Filter zu erreichen. Die erste Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 3$ min stellt folglich die DOC-Konzentration der filtrierte Probe und die zweite Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 9$ min den partikulären organischen Kohlenstoff-Anteil der Hefesuspension dar.

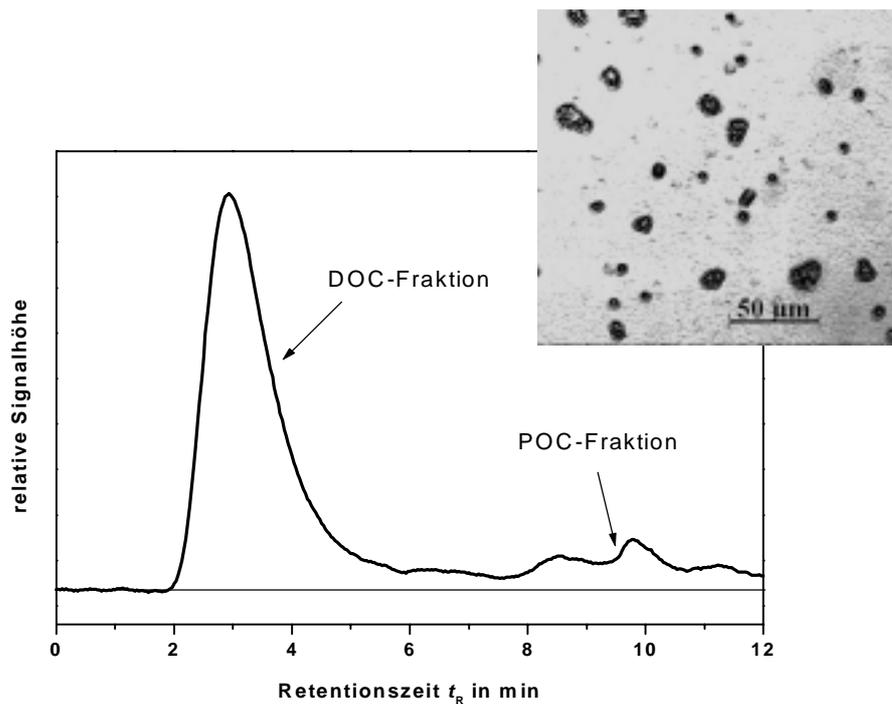


Abbildung 4.30: Meßsignal der Kohlenstoff-Detektion einer Hefesuspension ($\beta(\text{TOC}) = 10,3 \text{ mg/L}$) nach einer online-Filtration mit gepulster Filtrerrückspülung beim Dünnschichtreaktor. Dargestellt ist auch das mikroskopische Bild der verwendeten, auf einem Objektträger getrockneten Hefezellen (25-fache Vergrößerung).

Entgegen den Erwartungen wurde in Abbildung 4.30 ein erheblich geringerer POC-Anteil bestimmt als bei Vergleichsmessungen mit dem thermischen DOC-Analysegerät (SHIMADZU). Die Auswertung der POC-Fraktion ergab lediglich ca. 1/45 der erwarteten Peakfläche. Der geringe wiedergefundene POC-Anteil Minderbefund ist einerseits auf die geringe Oxidationsleistung des Dünnschichtreaktors von feststoffhaltigen Proben zurückzuführen (Kap. 2.1.3). Andererseits kann die unvollständige Entfernung des abfiltrierten partikulären Anteils der Hefesuspension von der Filtrationseinheit den POC-Minderbefund erklären.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die quantitative Bestimmung des partikulären Kohlenstoffanteils mit dem Dünnschichtreaktor und einer gepulsten Filtrerrückspülung nicht zu verwirklichen ist. Jedoch sollte es mit Hilfe der online-Filtration möglich sein, den partikulären Kohlenstoff-Anteil der Probe direkt vor der DOC-Analyse effizient abzutrennen, wobei die Probenvorbereitung vereinfacht werden könnte. Es wurde daher untersucht, inwieweit eine DOC-Analyse von POC-haltigen Proben reproduzierbar ist, wenn nach jeder dritten Proben-Injektion der Filter rückgespült wurde.

Die Abnahme der DOC-Konzentration in Abbildung 4.31 in Abhängigkeit von der Anzahl der Injektionen der Hefesuspension zeigt, daß offensichtlich bei dem frisch eingesetzten Filter zunächst die Poren der Filtermembran irreversibel blockiert wurden, was eine höhere Abtrennung der Hefesuspension zur Folge hatte. Nach einer insgesamt 15-fachen Injektion der Hefesuspension (= 5 Rückspülungen) wurde ein

nahezu gleichbleibender DOC-Wert festgestellt. Der DOC-Plateauwert liegt jedoch leicht unterhalb der DOC-Konzentration, die mittels einer Handfiltration ermittelt wurde (in Abbildung 4.31 als gestrichelte Linie dargestellt).

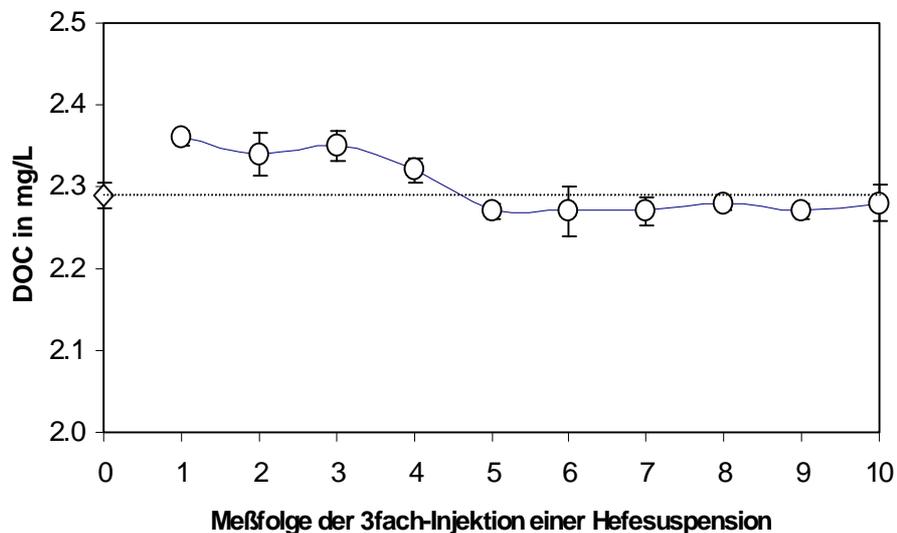


Abbildung 4.31: Meßfolge einer DOC-Bestimmung von einer Hefesuspension ($\beta(\text{TOC}) = 10,3 \text{ mg/L}$) mittels Dünnschichtreaktor und online-Filtration mit Filtrerrückspülung eines frisch eingesetzten Membranfilters ($0,45 \mu\text{m}$). Nach jeder dritten Injektion wurde der Filter rückgespült (gestrichelte Linie: Meßwert nach Handfiltration)

Direkt im Anschluß wurde eine Mehrfachbestimmung einer zuvor zentrifugierten Abwasserprobe einer kommunalen Kläranlage durchgeführt. In Abbildung 4.32 sind die Analysenergebnisse der belebtschlammhaltigen Probe nach Anwendung einer Handfiltration, einer Druckfiltration und der geräteintegrierten online-Filtration gegenübergestellt.

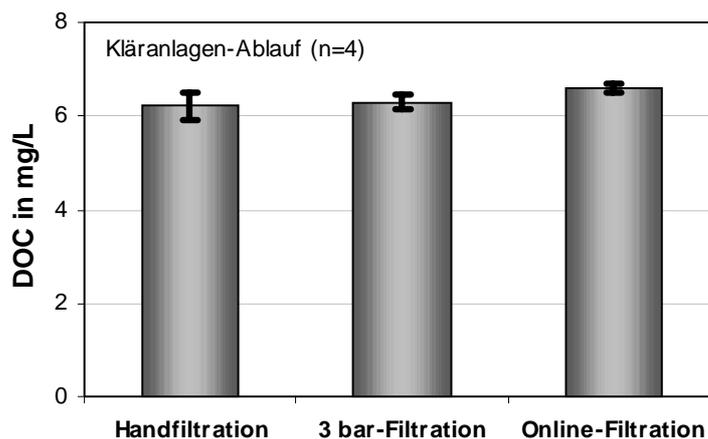


Abbildung 4.32: Ermittelte DOC-Konzentration einer zuvor zentrifugierten Belebtschlammprobe mittels Handfiltration, Druckfiltration (3bar) und online-Filtration

Gegenüber den vor der Proben-Injektion vorgenommenen Filtrationen wurden in diesem Fall bei der online-Filtration eine höhere DOC-Konzentration ermittelt. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei

der online-Filtration durch den operationell bedingten geringeren Filtratdurchsatz eine geringere Verblockung der frisch eingesetzten Filtermembran eingetreten war. Ein Vorteil der online-Filtration ist eine deutlich geringere Meßwertschwankung, was durch die konstanten Filtrationsbedingungen erklärt werden kann.

Fazit

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden bei der Filtration von feststoffhaltigen Proben möglichst konstante Filtrationsbedingungen eingehalten. Es wurde entweder eine Konstant-Druckfiltration (3 bar) oder eine geräteintegrierte Filtrationseinrichtung verwendet. Um die Gefahr einer Freisetzung von niedermolekularen organische Stoffen vom bereits abfiltrierten partikulären Anteil zu verringern, wurde bei hoch-feststoffhaltigen Proben der partikuläre Stoffanteil mittels Zentrifugation oder „schonender“ Filtration bei einer Porenweite von $> 10 \mu\text{m}$ abgetrennt.

4.1.2.2 Konservierung

Um mikrobielle Transformationsprozesse in Wasserproben zwischen der Entnahme und Analyse zu verhindern, ist in den meisten Fällen eine Konservierung der entnommenen Proben notwendig. Insbesondere bei Wasserproben, die einen hohen Anteil an biologisch leicht verfügbarem organischen Material beinhalten, sind ohne geeignete Probenstabilisierung innerhalb von wenigen Tagen erhebliche Minderbefunde bei der DOC-Analyse zu erwarten [Rump 1998].

Anhand einer frisch angesetzten synthetischen Abwasserlösung wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Kaplan (1994) und Karlsson et al. (1999) der Einfluß der Konservierungsmethode (Temperatur-Stabilisierung; Zugabe von Konservierungsstoffen) auf die DOC-Wiederfindung nach einer 15-tägigen Lagerung der Probe untersucht.

Die Ergebnisse der gelchromatographischen DOC-Analyse in Abbildung 4.33 zeigen, daß bei den angewendeten Temperatur-Stabilisierungsmethoden eine zum Teil erhebliche qualitative und quantitative Veränderung der Probenzusammensetzung eingetreten ist. Mit einer höheren Lagerungstemperatur ist gleichzeitig eine höhere DOC-Abnahme (Abbildung 4.34) festzustellen. Es kann davon ausgegangen werden, daß insbesondere mikrobielle Abbauprozesse für den DOC-Rückgang verantwortlich sind [Kaplan 1994]. Bei der bei $+ 20^\circ\text{C}$ gelagerten Abwasserprobe weist die Zunahme der hochmolekularen DOC-Fraktion bei der Retentionszeit von $t_r = 20$ bis 30 min auf eine Freisetzung von mikrobiell gebildetem organischem Material hin. Der chromatographierbare synthetische Abwasseranteil der bei Raumtemperatur

gelagerten Probe wurde bis auf einen refraktären Anteil vom Leitungswasser ($t_R = 30$ bis 50 min) und Harnstoff ($t_R = 68$ min) nahezu vollständig abgebaut.

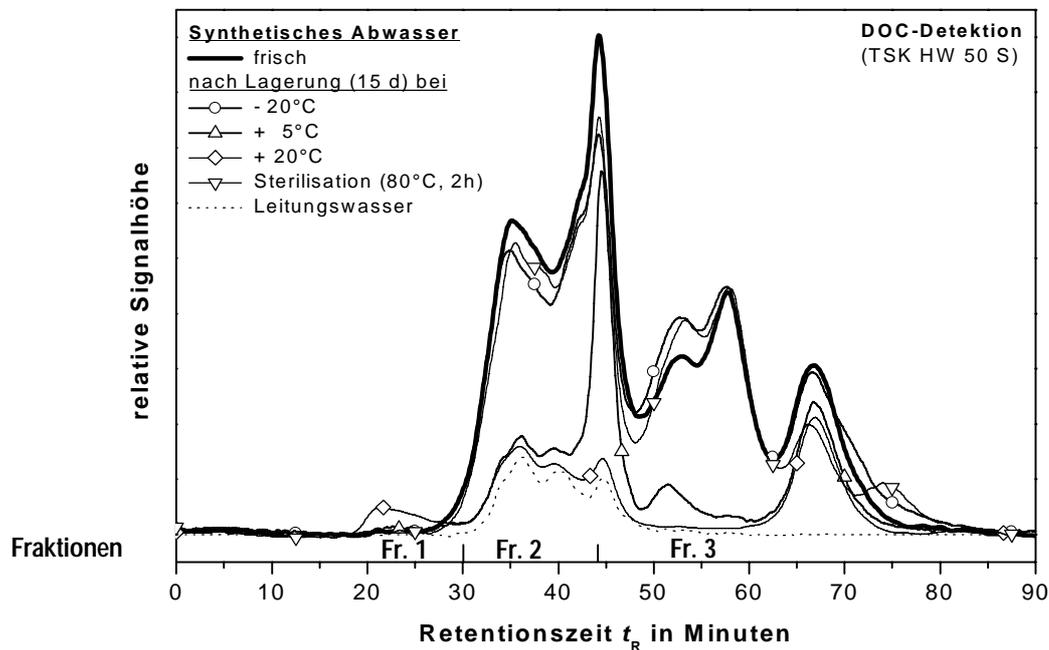


Abbildung 4.33: DOC-Chromatogramme: Biologische Stabilität einer synthetischen Abwasserlösung bei unterschiedlicher Aufbewahrungstemperatur (sterilisierte Probe wurde bei 5°C gelagert)

In Abbildung 4.34 sind die Ergebnisse der fraktionellen Auswertung der gelchromatographischen DOC-Analyse anhand einer Mehrfachkurvenanpassung und des hydrophoben, nicht chromatographierbaren Anteils (HOC) dargestellt.

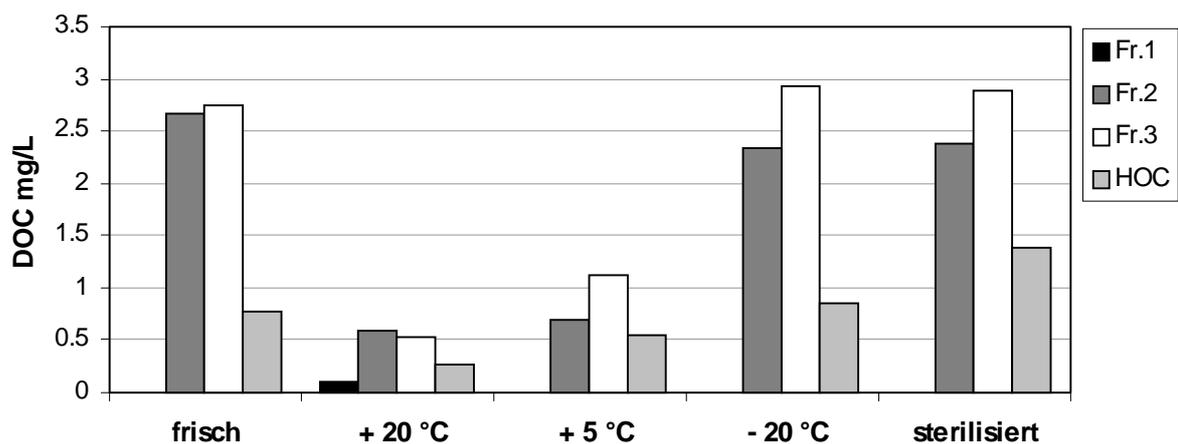


Abbildung 4.34: Fraktionelle Zusammensetzung einer synthetischen Abwasserlösung nach einer 15 tägigen Lagerung bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (Fr. 1: $t_R < 30$ min, Fr. 2: $t_R = 30$ bis 44 min, Fr. 3: $t_R > 44$ min mittels Mehrfachkurvenanpassung, HOC = DOC-cDOC)

Ausgehend von der frisch angesetzten synthetischen Abwasserlösung fällt in der bei -20°C gelagerten Probe und bei der sterilisierten Probe eine nahezu gleiche qualitative Veränderung von Fraktion 2 und 3 auf. Offensichtlich wurde infolge des Einfrostens bzw. während der zweistündigen Sterilisation bei 80°C niedermolekularer DOC (Fr. 3) gebildet, wodurch eine DOC-Abnahme innerhalb des höher molekularen Fraktionsbereichs (Fr. 2) eingetreten ist. Aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen bei beiden Konservierungsmethoden ist anzunehmen, daß es sich bei der qualitativen Veränderung des DOC um unterschiedliche Prozesse handelt. Zum einen kann beim Einfrieren eine Ausfällung den Rückgang des höhermolekularen DOC erklären, da auch nach dem Auftauen eine deutliche Trübung bei der Probelösung festgestellt wurde. Zum anderen können bei der Sterilisation Hydrolyse-Reaktionen und Denaturierungsprozesse die Ursache für die qualitative DOC-Veränderung sein.

Die Zugabe von kohlenstofffreien Konservierungsstoffen wie Phosphorsäure ($\text{pH} < 2$) oder Enzymgifte wie Natriumazid (350 mg/L) bzw. Quecksilberchlorid (100 mg/L) [Schlegel 1992] brachte bei der synthetischen Abwasserlösung keine zufriedenstellende Probestabilität (Abbildung 4.35). Die DOC-Zusammensetzung der frischen Abwasserlösung wurde durch die Konservierungsstoffe selbst nicht beeinflusst (nicht dargestellt). Die Veränderungen traten nach der 15-tägigen Lagerung bei $+5^{\circ}\text{C}$ auf.

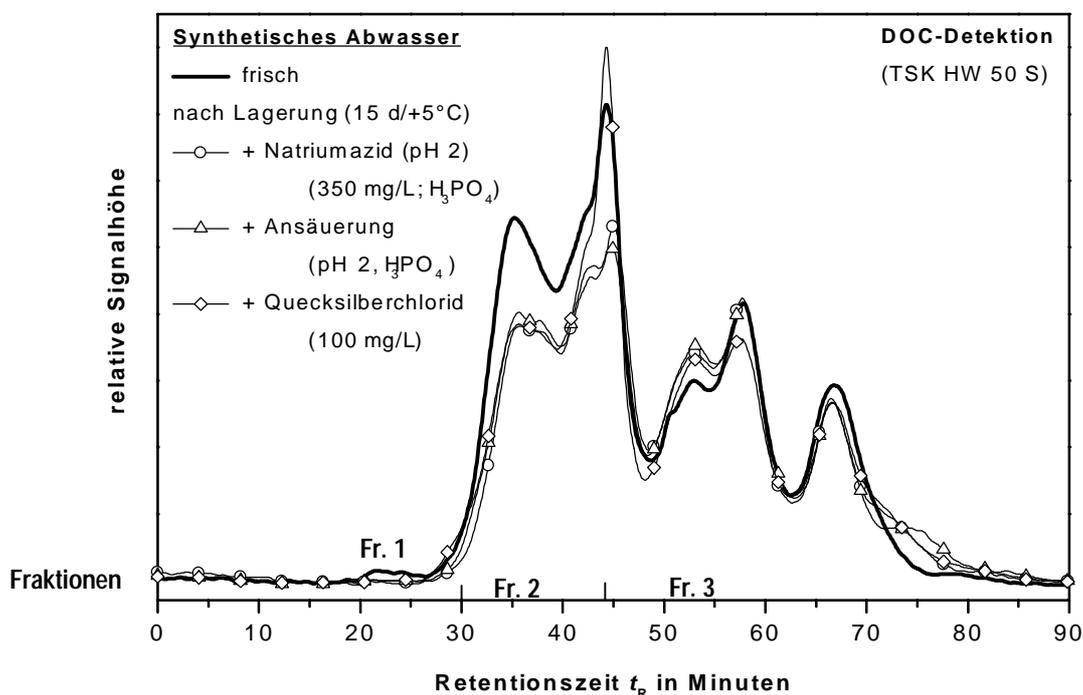


Abbildung 4.35: DOC-Chromatogramme: Lagerung einer synthetischen Abwasserlösung nach Zugabe von unterschiedlichen Konservierungsmitteln

Die fraktionelle Auswertung der DOC-Chromatogramme anhand einer Mehrfachkurvenanpassung in Abbildung 4.36 zeigt bei allen Proben einen merklichen Rückgang des chromatographierbaren DOC-

Anteils. Weiterhin fällt auf, daß bei den angewendeten Konservierungsmethoden eine nahezu gleiche qualitative und quantitative Veränderung der einzelnen DOC-Fraktion bewirkt wurde.

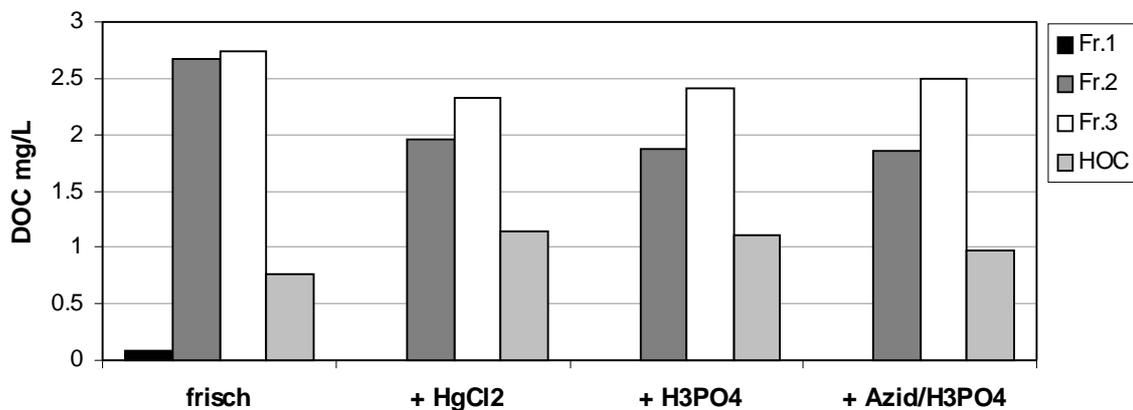


Abbildung 4.36: Fraktionelle Zusammensetzung einer synthetischen Abwasserlösung nach einer 15-tägigen Lagerung nach Zugabe von unterschiedlichen Konservierungsstoffen (Fr. 1: $t_R < 30$ min, Fr. 2: $t_R = 30$ bis 44 min, Fr. 3: $t_R > 44$ min mittels Mehrfachkurvenanpassung, HOC=DOC-cDOC)

Wie in Abbildung 4.37 zusammenfassend dargestellt ist, ergaben nicht alle untersuchten Methoden eine hinreichend zufriedenstellende Probenstabilisierung der biologisch aktiven Abwasserprobe. Der Zusatz von Konservierungsstoffen erbrachte keine Garantie für eine stabile Probenzusammensetzung während einer Aufbewahrung der Proben bis zu ihrer Analyse.

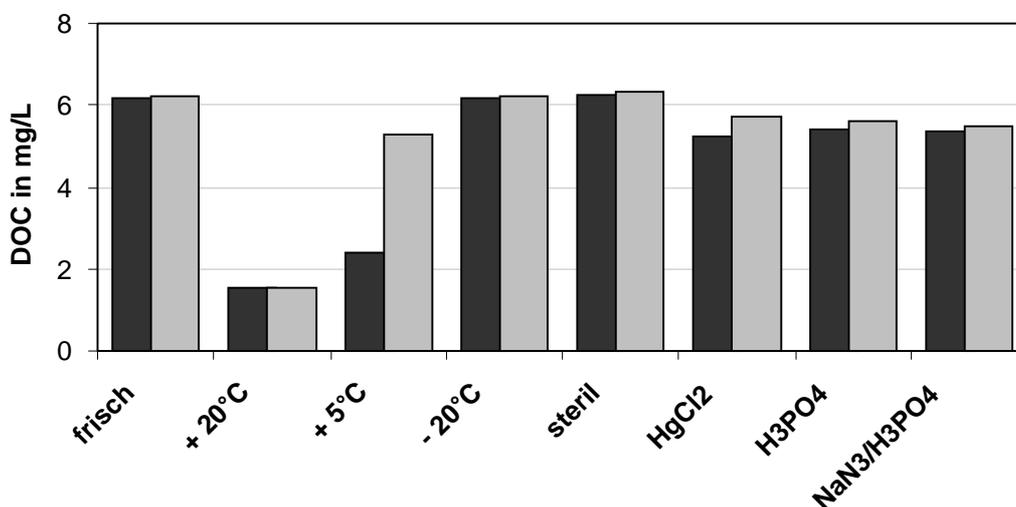


Abbildung 4.37: Ermittelte DOC-Konzentration bei einer 15-tägigen Lagerung einer synthetischen Abwasserlösung nach Anwendung von unterschiedlichen Konservierungsmethoden (helle und dunkle Säulen: Parallelansätze)

Eine weitgehend gleichbleibende Probenzusammensetzung zeigte sich im Fall des Einfrierens bzw. nach einer „schonenden“ Sterilisation. Bei diesen beiden Methoden blieb die DOC-Konzentration der

Abwasserprobe während einer zweiwöchigen Probenlagerung zwar nahezu konstant, jedoch wurde die DOC-Zusammensetzung qualitativ verändert.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden die Proben möglichst direkt nach ihrer Entnahme analysiert. Im Fall einer notwendigen Lagerung wurden die Proben filtriert und portioniert in kleinen Probenfläschchen bei - 20°C eingefroren [Karlsson et al. 1999]. Es wurde auf den Zusatz von Konservierungsmitteln weitgehend verzichtet.

4.1.3 Gelchromatographische Charakterisierung von Rohabwässern

Anhand der gelchromatographischen Analyseverfahren wurden Abwässer unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung untersucht. Abbildung 4.38 zeigt gelchromatographische DOC/UV_{254nm}/DN-Analyseergebnisse von Rohabwasserproben aus verschiedenen Kläranlagen (kommunal, industriell, synthetisch).

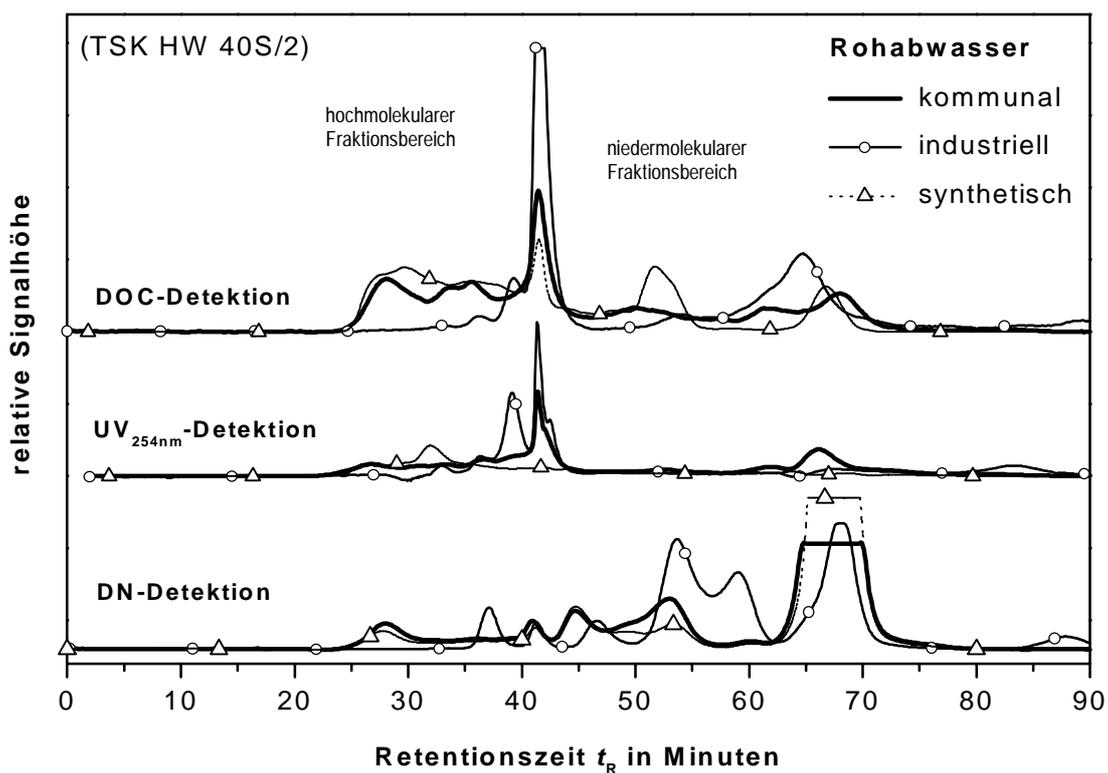


Abbildung 4.38: Gelchromatographische DOC/UV_{254nm}/DN-Analyse von Abwässern unterschiedlicher Herkunft (Signalintensitäten entsprechen einer einheitlichen DOC-Konzentration)

Da die DOC-Konzentration der Abwasserproben sich erheblich voneinander unterschieden ($\beta(\text{DOC}) = 30$ bis 266 mg/L), wurden die Chromatogramme auf dieselbe Peakfläche der DOC-Detektion normiert. Wie zu

erwarten, sind die Chromatogramme der Abwässer aufgrund ihrer unterschiedlichen Herkunft sehr unterschiedlich. Die breite chromatographische Verteilung an hoch- und niedermolekularen Stoffen zeigt, daß die Abwasserproben eine Vielzahl von unterschiedlichen gelösten organischen Stoffen beinhalten.

Die quantitative Auswertung der einzelnen charakteristischen DOC-Fraktionsbereiche nach der Fraktionsschnitt-Methode in Tabelle 4.2 ergibt, daß der hydrophobe und folglich nicht chromatographierbare DOC bei den Abwasserproben der Kläranlagen einen relativ großen Anteil ausmacht. Der chromatographierbare, hydrophile DOC wird bei den Proben hauptsächlich von Stoffen bestimmt, die im niedermolekularen Fraktionsbereich (< 800 g/mol, bzgl. PEG) bei der Retentionszeit von t_R = 30 bis 90 min eluieren. Demgegenüber ist der hydrophile hochmolekulare DOC-Fraktionsanteil (> 800 g/mol, t_R = 22 bis 30 min, bzgl. PEG) kleiner als 8 %. Diese Ergebnisse sind mit denen von Confer et al. (1995) vergleichbar, die bei einem kommunalen Rohabwasser einen niedermolekularen DOC-Anteil (< 1000 g/mol) von etwa 68 % beschreiben. Die relativ geringe UV_{254nm} -Absorption innerhalb des niedermolekularen Fraktionsbereichs weist auf gesättigte bzw. aliphatische Verbindungen hin.

Tabelle 4.2: DOC-Bilanzierung (Fraktionsschnitt-Methode) bzgl. Abbildung 4.38

Rohabwässer	DOC in mg/L	DOC _{Fr1} / DOC in %	DOC _{Fr2} / DOC in %	DOC _{Fr3} / DOC in %	DOC _{Fr4} / DOC in %	HOC in %
t_R in min	-	(22 - 30)	(30 - 38)	(38 - 55)	(55 - 90)	-
M_w in g/mol, bzgl. PEG	-	> 2k	2k - 0.8k	0.8k - 0.15k	< 0.15k	-
kommunal	30	8.0	13.1	23.2	15.4	40.3
industriell	266	0.3	2.8	33.1	29.7	34.1
synthetisch	61	2.1	16.8	45.3	14.6	21.3

Die heterogene Zusammensetzung der analysierten Abwässer spiegelt sich erwartungsgemäß auch bei der Stickstoffdetektion wider. Die DN-Chromatogramme in Abbildung 4.38 zeigen, daß bei den Abwässern eine breite Verteilung von gelösten organischen und anorganischen Stickstoffspezies vorliegen. Gemäß der Herkunft des Abwassers ergaben sich deutliche Unterschiede bei der Stickstoffzusammensetzung. Während das kommunale bzw. das synthetische Rohabwasser einen relativ hohen Gehalt an hochmolekularem gelösten organischen Stickstoff bei der Retentionszeit von t_R > 38 min und geringe Nitrat-Konzentrationen bei t_R = 55 bis 60 min beinhalten, zeigt das DN-Chromatogramm des industriellen Abwassers einen überwiegenden Anteil der anorganischen Stickstoffspezies Nitrat, Ammonium (t_R = 68 min) und einen relativ geringen Anteil an hochmolekularen gelösten organischen Stickstoffverbindungen. Infolge der begrenzten Trennleistung der chromatographischen Säule und durch die unterschiedliche

Wiederfindung der einzelnen Stickstoffspezies kann der Stickstoffgehalt der einzelnen Stickstoff-Fractionen nur abgeschätzt werden (Kap. 4.1.1.2).

Demnach liegt bei den realen Abwässern ein relativ hoher Gehalt an Ammonium vor. Zusätzlich wurde bei dem kommunalen und erwartungsgemäß bei dem synthetischen Abwasser Harnstoff im Konzentrationsbereich von mehreren mg/L bestimmt.

Neben der herkunftsbedingten Unterschiede unterliegt die Zusammensetzung des Rohabwassers in der Regel einer erheblichen zeitlichen Heterogenität. Die gelchromatographischen Analysenergebnisse einer Langzeituntersuchung eines kommunalen Kläranlagenzulaufs in Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40 veranschaulichen, daß bei den zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Abwasserproben sowohl quantitative als auch qualitative Unterschiede innerhalb des gesamten DOC-Fraktionsbereichs vorliegen.

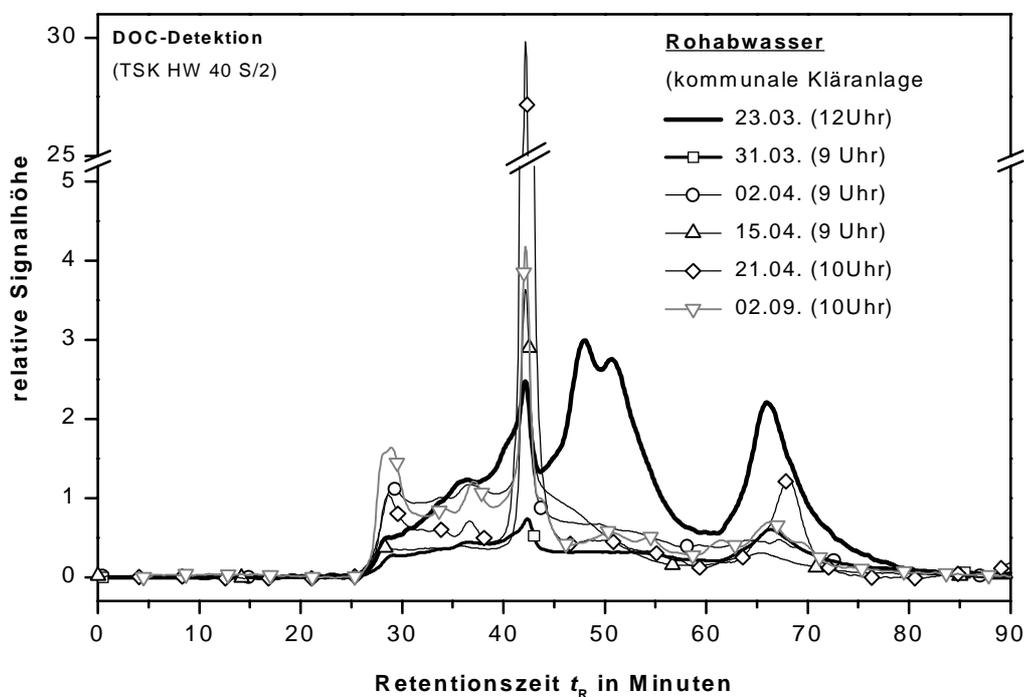


Abbildung 4.39: DOC-Chromatogramme von Rohabwässern einer kommunalen Kläranlage an unterschiedlichen Tagen

Die gelchromatographischen Analysenergebnisse charakterisieren die tageszeitlichen und wetterbedingten Schwankungen der Zusammensetzung des Kläranlagenzulaufs. Beispielsweise weist die am 2.9. entnommenen Rohabwasserprobe aufgrund des vorangegangenen Trockenwetters eine höhere DOC-Konzentration auf als die am 21.4. entnommene Probe. Die qualitative Beschaffenheit (chromatographisches Verteilungsmuster) beider Abwasserproben ist hierbei sehr ähnlich. Dies kann dadurch erklärt werden, daß beide Proben zur gleichen Tageszeit entnommen wurden.

Demgegenüber liegt bei der Abwasserprobe vom 23.3. ein deutlich anderes chromatographisches Verteilungsmuster vor, was durch einen höheren Anteil von niedermolekularen Stoffen ($t_R > 45$ min) erkannt werden kann. Die erhebliche Zunahme der niedermolekularen Stofffraktion, insbesondere von Harnstoff ($t_R = 68$ min), kann auf die morgendliche einwohnerspezifische Mehreinleitung („Morgentoilette“) zurückgeführt werden [Kunz 1995, Koppe und Stozek 1990]. Da bei dieser Kläranlage nahezu ausschließlich kommunale Einleiter vorhanden sind, ist die Auswirkung von industriellen Einleitungen auf die Abwasserbeschaffenheit als gering zu bewerten. In Anlehnung an die Ergebnisse in Tabelle 4.2 ergab die fraktionelle DOC-Bilanzierung in Abbildung 4.40 auch bei dem Rohabwasser einer anderen kommunalen Kläranlage einen relativ geringen Anteil an hydrophilem hochmolekularen organischen Material (Fraktion 1).

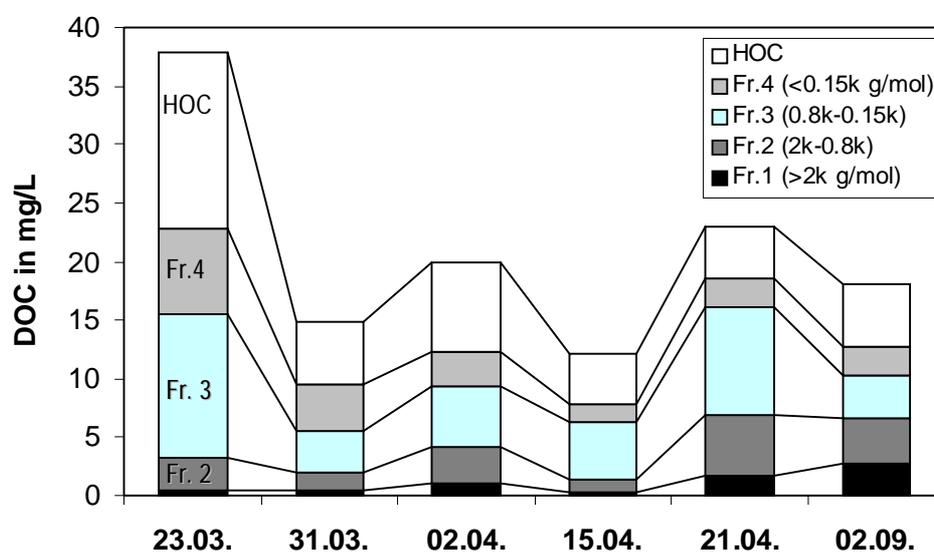


Abbildung 4.40: DOC-Bilanzierung (Fraktionschnitt-Methode) bzgl. Abbildung 4.39

Der Hauptanteil der gelösten organischen Matrix der analysierten Rohabwässer ist in erster Linie durch den niedermolekularen (Fraktion 3: < 800 g/mol) und den hydrophoben, nicht chromatographierbaren DOC (HOC) bestimmt. Es wird allgemein angenommen, daß es sich bei Fraktion 3 hauptsächlich um niedermolekulare Säuren und Poly- bzw. Monosaccharide handelt, die charakteristisch eine geringe UV_{254nm} -Absorption aufweisen. Bislang sind jedoch, offensichtlich mangels der zur Verfügung stehenden Analysemethoden und aufgrund der komplex und heterogen zusammengesetzten Rohabwassermatrix, nur wenige detaillierte und weiterführende Untersuchungen bekannt [Barker und Stuckey 1999]. Nicht nur aufgrund der angewandten unterschiedlichen Analysemethoden sondern durch die herkunftsbedingte und auch zeitliche Heterogenität der Abwasserinhaltsstoffe sind in der Literatur keine einheitlichen Ergebnisse abzuleiten.

Wie in Abbildung 4.38 und Abbildung 4.39 dargestellt, erbringt die gelchromatographische Analyse aufgrund der heterogenen Zusammensetzung des Abwassers und der begrenzten Trennleistung der Säule keine Auflösung von einzelnen Stoffen. Jedoch ist anhand des spezifischen „Fingerprints“ und durch die Einteilung der Chromatogramme in definierte Fraktionen eine qualitative Charakterisierung der Abwasserkomponenten und ihres Eliminationsverhaltens während der biologischen Behandlung möglich.

4.1.4 Gelchromatographische Charakterisierung der Abwasserbehandlung

Es wird allgemein davon ausgegangen, daß die (qualitativen) Unterschiede der Rohabwasserzusammensetzung auch eine unterschiedliche Zusammensetzung nach der biologischen Reinigung zur Folge haben. Prinzipiell sind im gereinigten Abwasser einerseits Abbauprodukte (Metabolite) und verbleibende refraktäre bzw. biologisch schwer abbaubare Stoffe enthalten. Andererseits können bei der biologischen Abwasserbehandlung Anteile der von der Kläranlage gebildeten Biomasse freigesetzt werden. Der analytische Nachweis, ob der nach der biologischen Reinigung verbleibende Stoffanteil vom Abwasser selbst oder von der Biomasse stammt, ist bislang analytisch schwierig zu realisieren [Barker und Stuckey 1999]. Die Entstehung und Freisetzung von gelösten organischen mikrobiellen Abbauprodukten (DOMP) bei der biologischen Abwasserbehandlung wurde bereits von Grady et al. (1972) postuliert. Es gibt in neuerer Zeit mehrere Arbeiten, die den DOMP quantitativ eine immer wichtigere Rolle bei Kläranlagen-Abläufen zusprechen [Barker und Stuckey 1999, Frimmel et al. 1998]. Die freigesetzte Menge kann im DOC-Konzentrationsbereich von mehreren mg/L liegen und somit einen wesentlichen Anteil an der Restkonzentration im Kläranlagenablauf ausmachen [Chudoba 1984]. Aus diesem Grund sollte nicht nur die effiziente Elimination der eingeleiteten Stoffe angestrebt werden, sondern auch eine möglichst geringe Freisetzung von DOMP. Anhand mehrerer Abwässer unterschiedlicher Herkunft wurde die Rolle der DOMP und des refraktären Stoffanteils bei der biologischen Abwasserreinigung untersucht.

Kommunales Abwasser

Das gelchromatographische Analysenergebnis des Zu- und Ablaufs einer kommunalen Kläranlage veranschaulicht, daß keine vollständige Entfernung der organischen Abwasserinhaltsstoffe erzielt wurde (Abbildung 4.41). Die refraktäre und vom Belebtschlamm der Anlage bedingte DOC-Restkonzentration des gereinigten Abwassers betrug etwa 15 % bezogen auf die DOC-Konzentration des Rohabwassers.

Bei der biologischen Behandlung wurde selektiv der DOC-Anteil des niedermolekularen Fraktionsbereichs fast vollständig eliminiert. Demgegenüber ist bei der Ablaufprobe eine DOC-Zunahme innerhalb des

hochmolekularen Fraktionsbereichs ($t_R < 30$ min, entsprechend > 2000 g/mol bzgl. PEG) festzustellen. Es ist anzunehmen, daß der hochmolekulare DOC vom Belebtschlamm der Kläranlage freigesetzt wurde. Hierbei könnte es sich um mikrobiell synthetisierte extrazelluläre Heteropolysaccharide handeln [Barker und Stuckey 1999]. Die Zunahme des DN-Signals im hochmolekularen Fraktionsbereich weist darauf hin, daß offensichtlich stickstoffhaltige höher molekulare Strukturbestandteile von Zellen bzw. vom Belebtschlamm (z.B. Proteine) freigesetzt wurden. In den Arbeiten von Bissen et al. (1997) und Urbain et al. (1998) wurden nach der biologischen Abwasserbehandlung ebenfalls peptid- und proteinhaltige Stoffe nachgewiesen. Die Elimination von organischen Stickstoffverbindungen der Retentionszeit von $t_R = 30$ bis 45 min liegt unterhalb von 50 %. Die relativ hohe Nitratkonzentration im Kläranlagenablauf (DN-Fraktion in Abbildung 4.41 bei der Retentionszeit von $t_R = 58$ min) zeigt ferner, daß bei der Kläranlage offensichtlich eine geringe Denitrifikationsleistung erzielt wurde. Weiterhin finden sich Restkonzentrationen an Ammonium ($t_R = 68$ min) im Kläranlagenablauf.

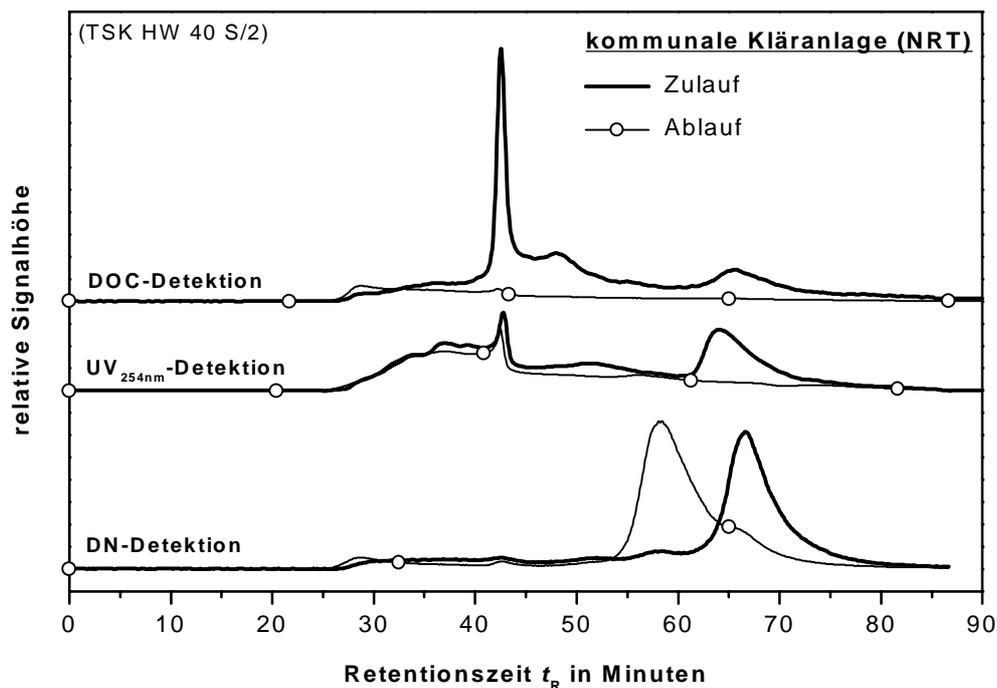


Abbildung 4.41 DOC/UV_{254nm}/DN-Chromatogramme von einer Zu- und Ablaufprobe einer kommunalen Kläranlage bei Trockenwetterabfluß

Wie die Ergebnisse der fraktionellen Auswertung in Tabelle 4.3 zeigen, nimmt die Freisetzung von hochmolekularen DOMP bei der DOC-Restkonzentration des Kläranlagenablaufs eine wichtige Rolle ein. Bezogen auf die DOC-Restkonzentration des Kläranlagenablaufs liegt der DOC-Anteil von DOMP mit ca. 0,9 mg/L bei mehr als 10 %.

Tabelle 4.3: DOC-Bilanzierung (Fraktionschnitt-Methode) und biogen bedingte Abnahme der UV_{254nm}-Absorption (BSAK) bzgl. Abbildung 4.41

Kommunale Kläranlage (NRT, Trockenwetterabfluß)								
	DOC in mg/L	DOC _{Fr1} / DOC in %	DOC _{Fr2} / DOC in %	DOC _{Fr3} / DOC in %	DOC _{Fr4} / DOC in %	HOC in %	BDOC in %	BSAK in %
t_R in min	-	(22 - 30)	(30 - 38)	(38 - 55)	(55 - 90)	-	-	-
M_w in g/mol	-	>2k	2k-0.8k	0.8k-0.15k	<0.15k	-	-	-
Zulauf	86.9	0.6	4.1	28.3	13.1	53.9	-	-
Ablauf	12.7	10.6	24.1	27.3	16.3	21.7	85.4	52.7

Die Bildung und Freisetzung von hochmolekularen Polysacchariden in biologischen Kläranlagen und ihre Rolle als DOMP wurde bereits in mehreren Arbeiten beschrieben [Barker und Stuckey 1999]. Hierbei zeigte sich, daß zelleigene Polymere (wie zum Beispiel Nukleinsäuren, Phospholipide) in der Regel leicht mikrobiell abgebaut werden können. Demgegenüber weisen offensichtlich extrazelluläre Heteropolysaccharide eine geringe Abbaubarkeit auf, wodurch sich diese als „refraktäre“ Substanzen im Ablauf einer biologischen Abwasserbehandlung anreichern [Namour und Müller 1998, Hejzlar und Chudoba 1986a, 1986b]. Frühere Untersuchungen von Link et al. (1989) ermittelten bei Abläufen von kommunalen Kläranlagen einen Anteil des hochmolekularen DOMP von 24 % bis 60 % im Mittel 45 %. Die geringe Abbaubarkeit dieser hochmolekularen Stoffe, die sich chemisch von Huminstoffen unterschieden, wurde mittels Langzeit-BSB-Messungen festgestellt [Link et al. 1989].

Die gegenüber der Zulaufprobe geringe bzw. nahezu unveränderte UV_{254nm}-Absorption der Ablaufprobe in Abbildung 4.41 zeigt, daß in der Kläranlage selektiv organische Abwasserinhaltsstoffe mit aliphatischen bzw. gesättigten Bindungsverhältnissen entfernt wurden. Dadurch verbleiben im Kläranlagenablauf refraktäre Stoffe, die eine hohe UV-Absorption aufweisen und in der Regel im hochmolekularen Fraktionsbereich ($28 \text{ min} < t_R < 40 \text{ min}$) eluieren. Die geringe Abnahme der UV_{254nm}-Absorption bei dem Retentionszeitbereich von $t_R = 25$ bis 35 min läßt darauf schließen, daß die Eigenschaft dieses „refraktären“ DOC-Anteils mit den Eigenschaften von Humin- und Fulvinsäuren vergleichbar ist [Huber und Frimmel 1991b].

Untersuchungen zum Huminstoffanteil im kommunalen Kläranlagenablauf

Um weitere Informationen über den refraktären Huminstoffanteil in der DOC-Restkonzentration des Kläranlagenablaufs zu erhalten, wurde bei einer Ablaufprobe der Kläranlage die operationell definierten

Huminsäure-, Fulvinsäure- und Nicht-Huminstoff-Anteile isoliert. Die Isolierungsmethode lehnt sich an die Isolierungsmethode von Mantoura und Riley (1975) und Aiken und Leenheer (1993) an und ist bei Frimmel und Abbt-Braun (1999) ausführlich beschrieben. Die DOC-Massenbilanz der Einzelisolate ergab einen Anteil der Nicht-Huminstoffe von 71 %. Der isolierte Humin- und Fulvinsäure-Anteil belief sich auf 3 % bzw. 12 %. Der DOC-Verlust an den verwendeten Trennmaterialien (XAD-8 und einem Kationenaustauscher) war weniger als 15 %.

Qualitativ zeigen die Chromatogramme in Abbildung 4.42, ausgehend von einer breiten Verteilung innerhalb des Retentionszeitbereichs von $t_R = 22$ bis 45 min bei der Ablaufprobe (ABV3), eine deutlich unterschiedliche DOC-Verteilung bei den einzelnen präparativ gewonnenen Huminstoff- bzw. Nicht-Huminstoff-Isolaten.

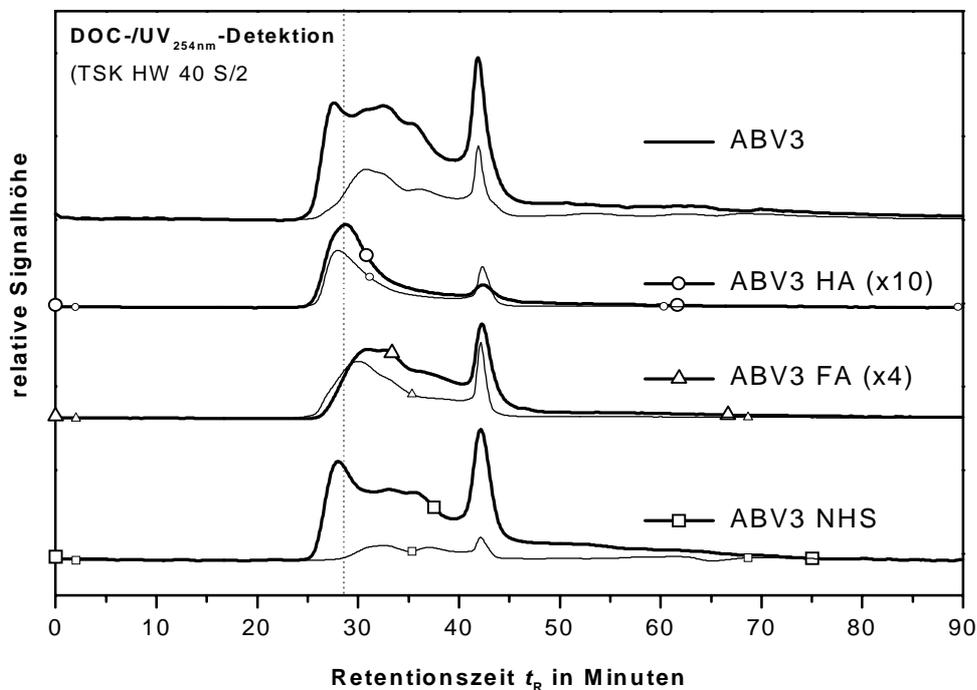


Abbildung 4.42: DOC/UV_{254nm}-Chromatogramme eines kommunalen Kläranlagenablaufs (ABV3) und der präparativ gewonnenen DOC-Einzelfraktionen: Huminsäure (HA), Fulvinsäure (FA), und Nicht-Huminstoffen (NHS) (DOC-Detektion: dicke Linie, UV_{254nm}-Detektion: dünne Linie)

Das Chromatogramm des Nicht-Huminstoff-Isolats (ABV3 NHS) unterscheidet sich qualitativ von dem der Ablaufprobe (ABV3) lediglich im „mittleren“ Fraktionsbereich bei der Retentionszeit von $t_R = 29$ bis 40 min. Dieser DOC-Anteil findet sich bei diesem „mittleren“ Fraktionsbereichs ($t_R > 29$ min) des Huminsäure-Isolats (ABV3 HA) wieder. Bei dem Fulvinsäure-Isolat (ABV3 FA) liegt der Hauptanteil der DOC-Fraktionen bei etwas längeren Retentionszeiten ($t_R = 32$ min) und ist nominell kleiner als der Hauptanteil der DOC-Fraktion des Huminsäure-Isolates. Die fraktionelle Auswertung der DOC-Chromatogramme in Tabelle 4.4 faßt

zusammen, daß bei den beiden Huminstoff-Isolaten die Fraktionen 1 und 2 einen deutlich höheren Anteil am DOC haben (52 % bzw. 67 %) als bei der ursprünglichen Ablaufprobe und dem NHS-Isolat (46 % bzw. 40 %). Da die Huminstoff-Isolate etwa 15 % des DOC der Ablaufprobe ausmachen, wird die Molmassenverteilung der Ablaufprobe hauptsächlich durch die NHS bestimmt. Ebenso wird der hochmolekulare DOC-Anteil ($t_R < 29$ min, < 2000 g/mol bzgl. PEG) der Ablaufprobe insbesondere durch die NHS charakterisiert.

Tabelle 4.4: DOC-Anteile der Einzelfraktionen (Fraktionschnitt-Methode) bzgl. Abbildung 4.42

ABV3 (kommunaler Kläranlagenablauf)						
	<i>DOC/ DOC_{Original} in %</i>	DOC_{Fr1/} DOC in %	DOC_{Fr2/} DOC in %	DOC_{Fr3/} DOC in %	DOC_{Fr4/} DOC in %	HOC in %
t_R in min	-	(22 - 30)	(30 - 38)	(38 - 55)	(55 - 90)	-
M_w in g/mol	-	> 2k	2k - 0.8k	0.8k - 0.15k	< 0.15k	-
Original	100	16	30	27	12	15
HA-Fraktion	3	37	30	19	5	9
FA-Fraktion	12	11	41	35	10	3
NHS-Fraktion	71	15	25	29	8	23

Die Chromatogramme in Abbildung 4.41 verdeutlichen, daß beide Huminstoff-Isolate im Vergleich zur Originalprobe und zu dem Nicht-Huminstoff-Isolat eine relativ hohe UV_{254nm} -Absorption aufweisen. Dadurch tragen sie trotz des geringeren DOC-Anteils deutlich zur UV-Absorption der Ablaufprobe bei. Normiert auf die DOC-Konzentration ergeben sich bei den Huminstoff-Isolaten ABV3 HA und ABV3 FA eine spezifische UV_{254nm} -Absorption (UV_{254nm}/DOC -Verhältnis) von 3,74 L/(mg·m) und 2,63 L/(mg·m). Diese Werte sind um etwa 1 bis 2 L/(mg·m) geringer als bei Isolaten, die aus natürlichen und anthropogen unbelasteten Oberflächengewässern gewonnen wurden [Frimmel und Abbt-Braun 1999, Ohlenbusch et al. 1998, Huber 1992, Aiken et al. 1985]. Die Huminstoff-Isolate der Abwasserprobe unterscheiden sich folglich strukturell von denen natürlichen Ursprungs. Sie weisen eine geringere nominelle Molmasse auf und beinhalten einen geringeren Anteil an aromatischen und ungesättigten Bindungsstrukturen. Die Rolle der mikrobiellen Umsetzung auf die Zusammensetzung des refraktären Anteils von Abwasser und auf die Bildung von Huminstoffen läßt sich durch die spezifische UV_{254nm} -Absorption darstellen [Hesse und Frimmel 1999, Huber und Frimmel 1996]. Die in dieser Arbeit untersuchten biologisch unbehandelten kommunalen Abwässer weisen in der Regel eine spezifische UV_{254nm} -Absorption von < 1 L/(mg·m) auf, wohingegen bei den Abwasserproben nach der biologischen Aufbereitungsstufe der Absorptionsparameter bei 1 bis 2 L/(mg·m) liegt. Die Zunahme der spezifischen UV_{254nm} -Absorption zeigt an, daß bei dem biologischen

Abbauprozessen bevorzugt diejenigen organischen Abwasserinhaltsstoffe eliminiert werden, die einen geringen Anteil an aromatischen und ungesättigten Bindungsstrukturen aufweisen. Der refraktäre Anteil des biologisch behandelten Abwassers beinhaltet Verbindungen, die zunehmend mit den chemischen Eigenschaften von Huminstoffen charakteristisch sind [Namour und Müller 1998, Gilbert 1988].

Zusammenfassend läßt sich mittels der fraktionellen Kohlenstoffanalyse der Huminstoff-Anteil bei einer Abwasserprobe aufgrund der breiten chromatographischen Verteilung der organischen Matrix und wegen der begrenzten Trennleistung der Gelsäule nicht direkt bestimmen. Um den Huminstoff-Anteil quantifizieren zu können, ist daher eine präparative Fraktionierung in einzelne experimentell definierte Fraktionen und eine weitergehende Analyse der einzelnen Isolate notwendig. Die Ergebnisse der Ablaufprobe von einer kommunalen Kläranlage zeigen, daß anhand der Molmassenverteilung und der hohen UV_{254nm} -Absorption huminstoffcharakteristische Verbindungen im refraktären DOC des Kläranlagenablaufs enthalten sind.

Industrielles Abwasser

Im Vergleich zur kommunalen Abwasserbehandlung liegt bei der Behandlung von Chemieabwässern in der Regel eine andere Abwassersituation vor. Durch kurzzeitiges Einleiten von Einzelsubstanzen werden an die Funktionsweise industrieller Kläranlagen höhere Anforderungen gestellt als an Kläranlagen, die hauptsächlich kommunales Abwasser behandeln. Eine kurzzeitige extreme Veränderung der Belastungssituation kann sich bei einer Kläranlage auch langfristig auf die Bildung und Freisetzung von DOMP auswirken [Barker und Stuckey 1999]. Auch wenn den DOMP bei der DOC-Restkonzentration beim Kläranlagenablauf eine wichtige Rolle zukommt, steht bei der Minimierung der DOC-Restkonzentration meist eine möglichst hohe Kapazität und Effizienz der biologischen Stufe gegenüber zur Elimination von Stoßbelastungen im Vordergrund [Namour und Müller 1998].

Bei einer „gewöhnlichen“ Belastungssituation wurden eine 24-h-Tagesmisch-Zulaufprobe und -Ablaufprobe einer Kläranlage eines Chemiebetriebes gelchromatographisch analysiert (Abbildung 4.43). Die hohe Eliminationsleistung der betriebseigenen Kläranlage des Chemiebetriebes zeigt sich durch die nahezu vollständige Elimination der gelösten organischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen. In der Kläranlage wurde der im Rohabwasser vorliegende relativ hohe Nitrat-Anteil ($t_R = 50$ bis 58 min) fast vollständig entfernt. Beim Kläranlagenablauf blieb eine hohe Restkonzentration von Ammonium ($t_R = 68$ min).

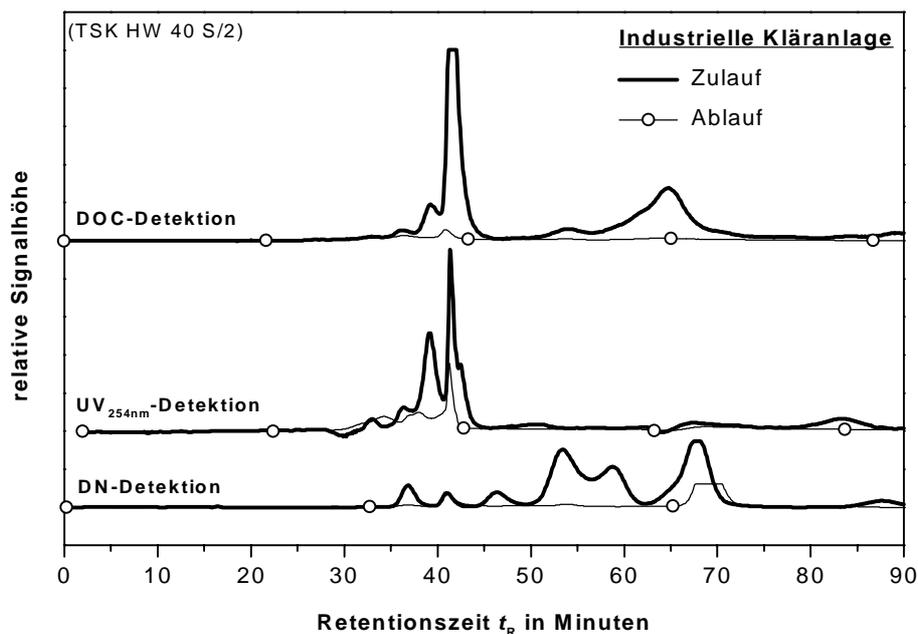


Abbildung 4.43: DOC/UV_{254nm}/DN-Chromatogramme von einer Zu- und Ablaufprobe einer industriellen Kläranlage

Hinsichtlich der fraktionellen Veränderung der organischen Abwasserinhaltsstoffe vor und nach der biologischen Behandlung des industriellen Abwassers zeigt Tabelle 4.5 ein ähnliches Bild wie bei der biologischen Behandlung von kommunalem Abwasser (Tabelle 4.3). Der höhermolekulare DOC-Anteil (Fraktion 1 und 2, entsprechend > 800 g/mol bzgl. PEG) ist bei beiden Abwässern nach der biologischen Behandlung um das 6-fache höher als im Rohabwasser. Das bedeutet, daß insbesondere der niedermolekulare DOC-Anteil des industriellen Abwassers biologisch eliminiert wurde. Der niedermolekulare DOC-Anteil verringerte sich während der biologischen Behandlung von 63 % auf ca. 49 %. Die im Vergleich zum DOC geringe Abnahme der UV_{254nm}-Absorption (BSAK) zeigt, daß insbesondere organische Kohlenstoffverbindungen eliminiert wurden, die aliphatische Bindungssysteme aufweisen. Die Freisetzung von hochmolekularem DOMP spielt bei industriellen Kläranlagen im Vergleich zur kommunalen Kläranlage bezüglich der DOC-Restkonzentration im Kläranlagenablauf eher eine untergeordnete Rolle. Anhand der gelchromatographischen Analyse kann die Bildung von hochmolekularen DOMP aufgrund des hohen DOC-Anteils der niedermolekularen Fraktion ($t_R > 38$ min) nicht aufgelöst werden.

Tabelle 4.5: DOC-Bilanzierung (Fraktionschnitt-Methode) bzgl. Abbildung 4.43

Industrielle Kläranlage								
	DOC	DOC _{Fr1/}	DOC _{Fr2/}	DOC _{Fr3/}	DOC _{Fr4/}	HOC	BDOC	BSAK
	in mg/L	DOC in %	DOC in %	DOC in %	DOC in %	in %	in %	in %
t_R in min	-	(22 - 30)	(30 - 38)	(38 - 55)	(55 - 90)	-	-	-
M_W in g/mol	-	> 2k	2k - 0.8k	0.8k - 0.15k	< 0.15k	-	-	-
Zulauf	266.3	0.3	2.8	33.1	29.7	34.1	-	-
Ablauf	27.4	2.9	18.0	25.8	22.8	30.5	89.7	61.7

Synthetisches Abwasser

Über die Veränderung der molekularen Zusammensetzung des synthetischen Abwassers bei Laborkläranlagen ergaben die bisherigen Ergebnisse kein einheitliches Bild [Barker und Stuckey 1999]. So bestand bei dieser Untersuchung der refraktäre Anteil des synthetischen Abwassers nach der biologischen Behandlung in einer Labor-Belebtschlammanlage gegenüber dem realen Abwasser überwiegend aus niedermolekularen Substanzen (< 1000 g/mol). Im Gegensatz dazu ergab sich bei einer mit synthetischem Abwasser halbkontinuierlich betriebenen Modellkläranlage ein hochmolekularer DOMP-Anteil (> 700 g/mol) von mehr als 60 % [Chudoba 1984]. Wiederum wurde bei der Versorgung eines diskontinuierlichen betriebenen Sequencing Batch Reaktors (SBR) mit synthetischem Abwasser ein großer Anteil an niedermolekularen DOMP gefunden [Pribyl et al. 1997]. Diese Diskrepanz der Forschungsergebnisse mag einerseits die Folge der unterschiedlichen Betriebsweisen der Laboranlagen sein. So wurde bei einer kontinuierlich mit synthetischem Abwasser durchflossenen Laboranlage insgesamt eine höhere Menge von niedermolekularen DOMP nachgewiesen als bei dem SBR-Verfahren. Zum anderen sind die Unterschiede auf unterschiedliche Analysetechniken zurückzuführen.

Die biologische Umsetzung von synthetischem Abwasser in Anlehnung an DIN 38412 -L24 wurde bei einer dreistufigen Modellkläranlage (vgl. Kap. 3.3.1) untersucht, die möglichst nahe an den realen Betriebsbedingungen einer kommunalen Kläranlage angepasst wurde. Die gelchromatographischen Analyseergebnisse einer Beprobung des Zu- und Ablaufs der Modellkläranlage nach einer Konditionierungsphase von mehreren Monaten sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Bei einer Belebtschlammkonzentration von ca. 1,5 gTS/L wurde bei der Modellkläranlage eine DOC-Elimination von 95 % erreicht (Tabelle 4.6). Die DN-Chromatogramme in Abbildung 4.44 zeigen eine nahezu vollständige Entfernung der organischen Stickstoffverbindungen bzw. der Abwasserkomponente Harnstoff ($t_R = 65$ min). Bei der Stickstoffumsetzung wurden Nitrat und Ammonium gebildet, die bei der Ablaufprobe bei der

Retentionszeit von $t_R = 52$ min bzw. $t_R = 64$ min eluieren. Die relativ hohe Ammoniumkonzentration in der Ablaufprobe läßt darauf schließen, daß im Belebungsbecken der Modellkläranlage keine Nitrifikation eingesetzt hatte.

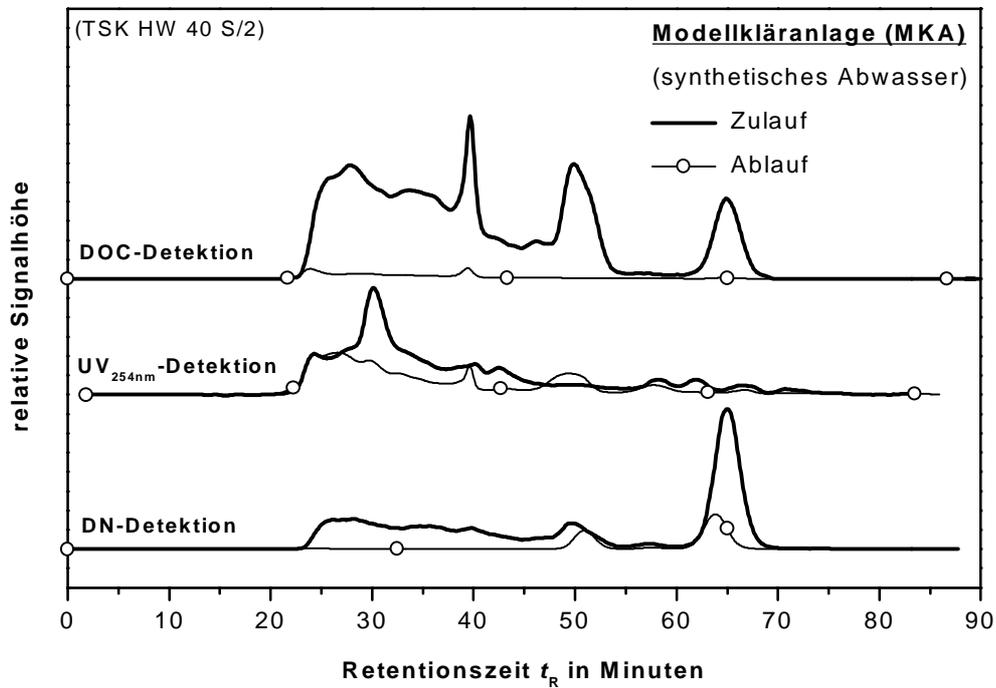


Abbildung 4.44: DOC/UV_{254nm}/DN-Chromatogramme von einer Zu- und Ablaufprobe einer mit synthetischen Abwasser betriebenen Modellkläranlage

Die Abnahme der UV_{254nm}-Absorption von 66 % ist trotz der nahezu vollständigen Elimination der organischen Abwasserinhaltsstoffe (96 %) bemerkenswert gering. Da die Einzelkomponenten des synthetischen Abwassers nur eine geringe UV_{254nm}-Absorption aufweisen, wird die vorhandene UV_{254nm}-Absorption bei der Ablaufprobe hauptsächlich durch den Huminstoff-Anteil des Leitungswassers geprägt, das zur Herstellung des synthetischen Abwassers verwendet wurde.

Tabelle 4.6: DOC-Bilanzierung (Fraktionschnitt-Methode) bzgl. Abbildung 4.44

Modellkläranlage (synthetisches Abwasser)								
	DOC	DOC _{Fr1/}	DOC _{Fr2/}	DOC _{Fr3/}	DOC _{Fr4/}	HOC	BDOC	BSAK
	in mg/L	DOC in %	DOC in %	DOC in %	DOC in %	in %	in %	in %
t_R in min	-	(22 - 30)	(30 - 38)	(38 - 55)	(55 - 90)	-	-	-
M_w in g/mol	-	> 2k	2k - 0.8k	0.8k - 0.15k	< 0.15k	-	-	-
Zulauf	61.1	2.1	16.8	45.3	14.6	21.3	-	-
Ablauf	2.6	15.7	20.4	28.9	6.4	28.5	95.7	66.3

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Klopp und Koppe (1990) ergibt die fraktionelle Auswertung in Tabelle 4.6 eine selektive Abnahme des niedermolekularen DOC-Anteils (< 800 g/mol) des synthetischen Abwassers bei der Modellkläranlage von 60 % auf 35 %. Die hochmolekulare DOC-Fraktion wurde von 1,3 mg/L um 0,9 mg/L verringert. Eine Freisetzung von DOMP vom Belebtschlamm kann bei dieser Beprobung der Modellkläranlage anhand der gelchromatographischen Analysenergebnisse nicht festgestellt werden. Jedoch konnte beobachtet werden, daß zum Teil Stressfaktoren, die durch Veränderung der Abwasserzusammensetzung verursacht wurden, zu einer meßbaren Freisetzung von hochmolekularem DOMP führten.

Es gibt Hinweise, daß Reaktortyp, Biomassenkonzentration und Verweilzeit der Abwasserprobe im Reaktor einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung von DOMP haben [Marquet et al. 1999]. Es wird angenommen, daß die hochmolekularen DOMP infolge von Autoxidations- oder Lyseprozessen vom Zellmaterial des Belebtschlammes freigesetzt werden [Barker und Stuckey 1999]. Ferner wurde festgestellt, daß unter anaeroben Milieubedingungen der Anteil von freigesetzten niedermolekularen DOMP höher ist als unter aeroben Bedingungen. Dies kann nur bedeuten, daß unter anaeroben Bedingungen mehr niedermolekulare organische Säuren freigesetzt wurden als unter den aeroben [Schlegel 1992]. Beobachtungen über einen längeren Versuchszeitraum haben gezeigt, daß der im synthetischen Abwasser enthaltene Harnstoff in der Modellkläranlage und bei den Biofilm-Reaktoren erst nach einer längeren Adaptionszeit von mehreren Wochen eliminiert wurde (Kap. 4.2.2). Bei instabilen Betriebsverhältnissen konnten bei diesen Testsystemen stets Harnstoff im Ablauf gefunden werden. Es ist daher zu vermuten, daß bei den Experimenten, die einen hohen niedermolekularen Anteil zum Ergebnis hatten, die Abwasserkomponente Harnstoff nicht vollständig abgebaut wurde. Sie wurde deshalb bei den niedermolekularen DOMP mit erfaßt.

Zusammenfassend zeigt Abbildung 4.45 eine Gegenüberstellung der DOC-Fraktionsanteile der untersuchten Zu- und Ablaufproben der unterschiedlichen Kläranlagen. Bei den Kläranlagen wurde generell eine hohe Reinigungsleistung bezüglich der DOC-Elimination erzielt. Bei den Zulaufproben stellen die niedermolekularen Stoffe (< 800 g/mol) den dominierenden DOC-Anteil. Der wesentliche Abbau findet innerhalb des niedermolekularen Fraktionsbereichs statt. Es kommt charakteristisch zu einer Zunahme des hochmolekularen DOC-Anteils im Kläranlagenablauf, der eine hohe spezifische UV_{254nm} -Absorption aufweist. Die Freisetzung von hochmolekularem DOMP (> 2000 g/mol bzgl. PEG) konnte nur bei der kommunalen Kläranlage aufgezeigt werden.

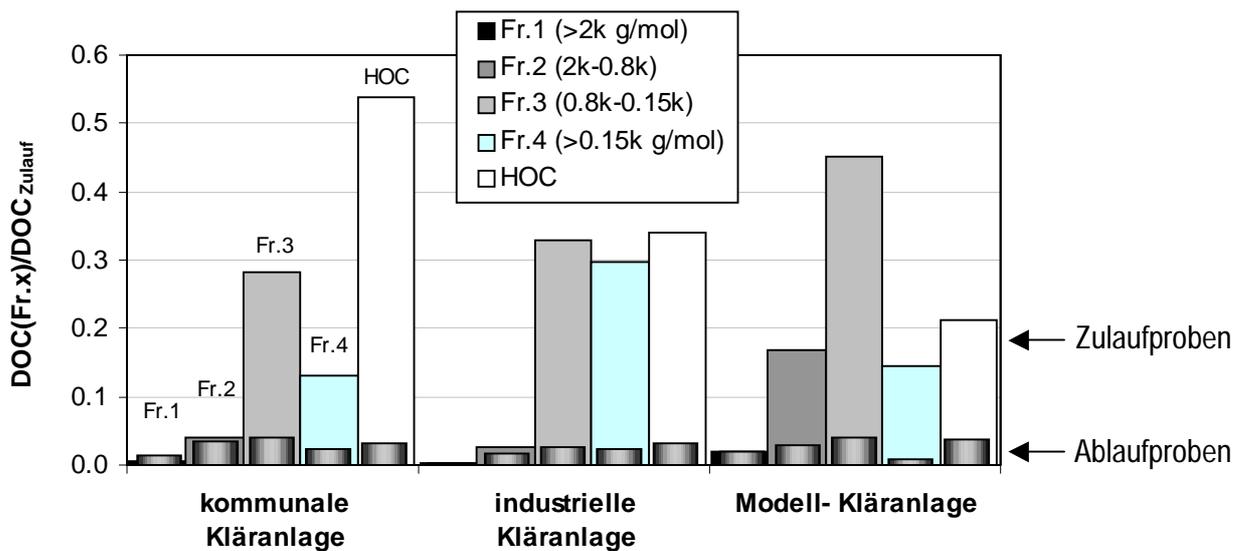


Abbildung 4.45: Gegenüberstellung der DOC-Fraktionsanteile bei Zu- und Ablaufproben von unterschiedlichen Kläranlagen (DOC-Anteile sind auf die jeweilige DOC-Zulaufkonzentration bezogen, im Vordergrund sind die Ablaufwerte dargestellt)

Untersuchungen zum hochmolekularem DOMP

Die Freisetzung des hochmolekularen DOC bei der biologischen Reinigung von Abwasser ist offensichtlich mit dem Belebtschlamm der Kläranlage in Zusammenhang zu bringen [Barker und Stuckey 1999]. Mittels wäßrigen Schlamm-Extraktionsexperimenten wurde untersucht, inwieweit zelleigene bzw. an dem Belebtschlamm sorptiv gebundene organische Stoffe freigesetzt werden können. Hierzu wurde abfiltrierter Belebtschlamm von der mit synthetischem Abwasser konditionierten Modellkläranlage nach einem Reinigungsschritt mit einer NaOH-Lösung bei einem pH-Wert von 12 im Ultraschallbad über mehrere Stunden extrahiert. Die erhaltene Extraktprobe wurde nach einer Neutralisation (HCl) einer LC-DOC-Analyse unterzogen. Die Blindprobe wurde durch die Extraktion mit Reinstwasser (ohne NaOH-Zudosierung) gewonnen. Im Belebungsbecken wurde am Tag der Probenahme ein Trockensubstanzgehalt von ca. 3 g/L bestimmt. Dies ist für Laboranlagen, die mit einer synthetischen Abwasserlösung betrieben werden, ein relativ hoher Wert.

In Abbildung 4.46 sind die gelchromatographischen Analysenergebnisse des Belebtschlammextraktes im Vergleich zu den Zu- und Ablaufproben der Modellkläranlage der Übersichtlichkeit wegen qualitativ dargestellt. Bei der Probe des Belebtschlamm-Extraktes fällt im Vergleich zur Zulaufprobe insbesondere der hohe Anteil der hochmolekularen DOC-Fraktion ($t_R < 31$ min) auf. Diese hochmolekulare Fraktion findet

sich in der Probe des Belebungsbeckens der Modellkläranlage und ist auch insbesondere in der mit Reinstwasser extrahierten Belebtschlammprobe (Blindprobe) vorhanden.

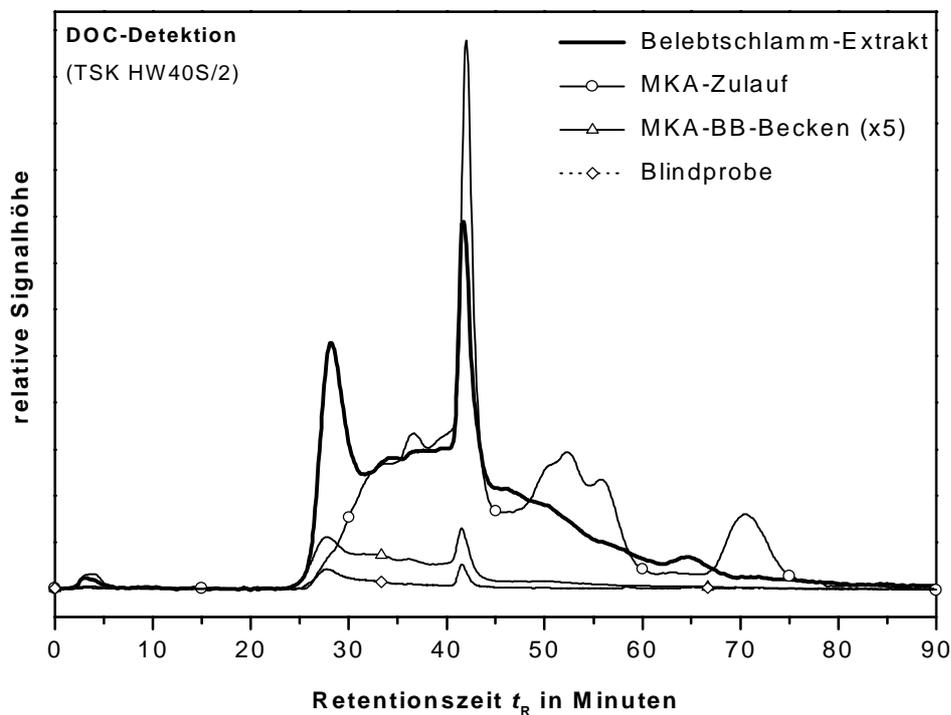


Abbildung 4.46: DOC-Chromatogramme von Belebtschlammproben einer Modellkläranlage, die mit synthetischem Abwasser betrieben wurde, vor (Blindprobe) und nach NaOH-Extraktion (Belebtschlamm-Extrakt) zum Vergleich mit einer Zulaufprobe (MKA-Zulauf) und Probe aus dem Belebungsbecken (MKA-BB-Becken) der Modellkläranlage

Bezogen auf den chromatographierbaren DOC hat die hochmolekulare Fraktion ($t_R < 31$ min) einen Anteil von etwa 21 %. Es ist anzunehmen, daß es sich bei der hochmolekularen DOC-Fraktion im Belebtschlamm-Extrakt um hochmolekulare Polysaccharide von der Belebtschlammflocke handelt, die mit NaOH-Lösung freigesetzt werden können und eine geringe UV-Absorption bei der Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm aufweisen (nicht dargestellt). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch die NaOH-Extraktion infolge von Hydrolysereaktionen vom Belebtschlamm niedermolekulare Reaktionsprodukte freigesetzt werden, wodurch beispielsweise die niedermolekulare Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 42$ min erklärt werden kann [Specht und Frimmel 2000].

4.1.5 Charakterisierung der Abwasserinhaltsstoffe nach Säurehydrolyse

Unter der Annahme, daß es sich bei den hochmolekularen DOMP in erster Linie um extrazelluläre Polysaccharide handelt, müßte der hochmolekulare DOC-Fraktionsbereich nach einer Säurehydrolyse zu niedermolekularen Hetero- und Monosacchariden umgesetzt werden [Jahnel et al. 1998]. Am Beispiel von

mehreren Zu- und Ablaufproben von unterschiedlichen Kläranlagen wird gezeigt, welcher DOC-Anteil hydrolysierbar ist und in welchem Fraktionsbereich die Hydrolyseprodukte charakteristisch wiederzufinden sind. Die Anteile der einzelnen hydrolysierbaren Kohlenhydrate (Kohlenhydrat-Muster) sollten sich bei den Zu- und Ablaufproben im Hinblick auf DOMP charakteristisch unterscheiden.

Synthetisches Abwasser

Abbildung 4.47 zeigt die gelchromatographischen Analysenergebnisse einer Zu- und Ablaufprobe der mit synthetischem Abwasser versorgten Modellkläranlage jeweils vor und nach der Säurehydrolyse. Das jeweils zusätzlich dargestellte Differenzchromatogramm soll verdeutlichen, welche DOC-Fractionen hydrolysiert wurden und in welchem Fraktionsbereich die chromatographierbaren, hydrophilen Hydrolyseprodukte vorliegen.

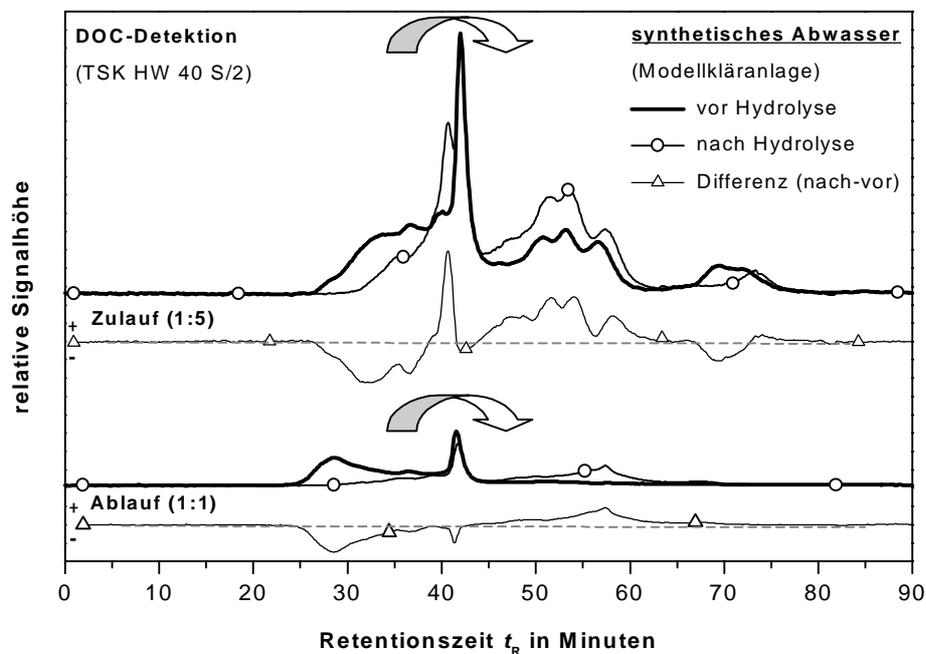


Abbildung 4.47: DOC-Chromatogramme einer Zu- und Ablaufprobe einer mit synthetischem Abwasser betriebenen Modellkläranlage vor und nach Hydrolyse mit jeweiligem Differenzchromatogramm (nach - vor Hydrolyse)

Die Säurehydrolyse bewirkte bei beiden Abwasserproben eine deutliche Abnahme des hochmolekularen Fraktionsbereichs, wohingegen niedermolekulare Hydrolyseprodukte gebildet wurden. Diese Hydrolyseprodukte finden sich innerhalb des Retentionszeitbereichs ($t_R = 50$ bis 60 min), bei der in der Regel Einfachzucker mit einer Molmasse kleiner als 250 g/mol eluieren. Bezogen auf den DOC-Wert der Probe wurden bei der Ablaufprobe ca. 10% der hochmolekularen Substanzen hydrolysiert (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: DOC-Bilanzierung der Zu- und Abnahme bei den Chromatogrammen in Abbildung 4.47

Modellkläranlage (synthetisches Abwasser)			
	DOC ₀ in mg/L	chromatographische Abnahme in mg/L-C (%)	chromatographische Zunahme in mg/L-C (%)
Zulauf	103.6	14.4 (14)	19.5 (19)
Ablauf	4.2	0.4 (10)	0.3 (7)

Monosaccharide durch die Hydrolyse gebildet wurden, sondern auch Hydrolyseprodukte mit größeren Molmassen, wie zum Beispiel Di- oder Oligosaccharide. Eine detaillierte Aussage kann darüber nicht getroffen werden, da sich die Stoffe aufgrund der begrenzten Trennleistung der Säule nicht eindeutig identifizieren lassen.

Vergleicht man die einzelnen Flächenabschnitte des Differenzchromatogramms der Zulaufprobe mit denen der Ablaufprobe, so wurde mit 14 % eine deutliche DOC-Umsetzung durch die Hydrolyse erreicht. Offensichtlich sind die höhermolekularen Fraktionen des Fleischextraktes und des Peptons generell leichter hydrolysierbar (u.a. durch Proteine). Die relative Zunahme des chromatographierbaren DOC nach der Hydrolyse von etwa 5 % ist auf die Hydrolyse des nicht chromatographierbaren DOC (HOC) zu hydrophilen und folglich chromatographierbaren Substanzen zurückzuführen.

Kommunales Abwasser

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem synthetischen Abwasser ergab sich bei der Säurehydrolyse eines kommunalen, membranfiltrierten (0,45 µm) Rohabwassers (Zulaufprobe der Kläranlage) ein anderes Bild (Abbildung 4.48). Durch die Hydrolyse wurde auch derjenige Stoffanteil der Zulaufprobe umgesetzt, der innerhalb des hochmolekularen Fraktionsbereichs eluiert ($t_R < 46$ min, bzw. > 250 g/mol bzgl. PEG). Die Hydrolyseprodukte finden sich innerhalb von zwei neu gebildeten niedermolekularen DOC-Fraktionen ($t_R = 50$ min bzw. 55 min). Bei der Ablaufprobe trat durch die Hydrolyse eine nahezu vollständige Umsetzung der hochmolekularen DOC-Fraktion ein. Im Vergleich zu der Ablaufprobe der Modellkläranlage in Abbildung 4.47 liegt bei der Ablaufprobe des kommunalen Abwassers (Abbildung 4.48) eine ähnliche DOC-Verteilung nach der Hydrolyse vor. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich im niedermolekularen Fraktionsbereich ($t_R > 46$ min), bei der in der Ablaufprobe der kommunalen Kläranlage eine zusätzliche Fraktion ($t_R = 62$ min) vorhanden ist.

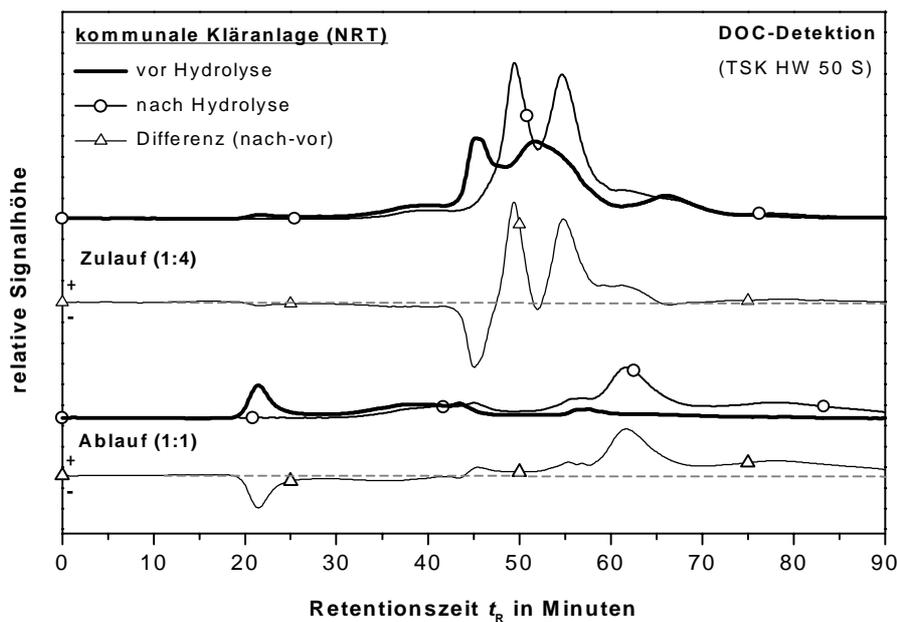


Abbildung 4.48: DOC-Chromatogramme vor und nach Hydrolyse einer Zu- und Ablaufprobe einer kommunalen Kläranlage (NRT, Trockenwetterabfluß) mit jeweiligem Differenzchromatogramm (nach - vor Hydrolyse)

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme der Zu- und Ablaufproben des kommunalen Kläranlage vor und nach der Hydrolyse in Tabelle 4.8 verdeutlicht die zum Teil erheblichen Unterschiede bei den einzelnen Zu- und Abnahmen des chromatographierbaren DOC (cDOC).

Tabelle 4.8: Bilanzierung der chromatographischen DOC-Zu- und Abnahme von kommunalen Abwasser durch die Säurehydrolyse im Vergleich zum hydrolysierbaren Kohlenhydratanteil (DCh)

kommunale Kläranlage						
	DOC _o in mg/L	chrom. Abnahme in mg/L-C (%)	chrom. Zunahme in mg/L-C (%)	DCh in mg/L-C	DCh/DOC _o in %	DCh / DOC _{chrom. Zunahme} in %
Zulauf (Trockenwetter)	86.21	9.5 (11)	22.4 (26)	20.41	23.6	91.1
Ablauf (Trockenwetter)	11.32	4.2 (37)	3.6 (32)	1.42	12.5	39.3
Zulauf (Regenwetter)	17.74	2.2 (13)	3.2 (18)	0.85	4.8	26.6
Ablauf (Regenwetter)	9.34	4.5 (49)	2.5 (26)	1.1	11.8	44.5
Ablauf (ABV3)	6.87	2.2 (31)	0.7 (10)	0.44	6.4	62.0

Während bei den Zulaufproben nach der Hydrolyse eine Zunahme des cDOC zu verzeichnen ist, verringerte sich bei den Ablaufproben der chromatographierbare DOC-Anteil um bis zu 30 %. Da bei diesen Proben die DOC-Konzentration nach der Hydrolyse nahezu konstant blieb, müssen in den Ablaufproben offensichtlich auch hydrophobe, folglich nicht chromatographierbare Hydrolyseprodukte gebildet worden sein.

Zur weiteren Interpretation der Ergebnisse wurde nach der Hydrolyse der Kohlenhydrat-Anteil in den Proben mittels HPAE-PAD bestimmt. Die ermittelten prozentualen Anteile der 11 Einfachzucker am DOC liegen im Bereich von 5 % bis 23 % (Tabelle 4.8). Damit sind die Kohlenhydrat-Anteile der Abwasserproben höher als bei Oberflächenwässern, bei denen in der Regel der DOC zu 5 % bis 10 % aus Mono- und Polysacchariden besteht [Thurman 1985]. Untersuchungen zeigten, daß anthropogen belastete Proben, die am Beginn der biologischen Abbauprozesse stehen, grundsätzlich höhere Kohlenhydrat-Gehalte haben als natürliche Grund- und Oberflächenwässer [Jähnel et al. 1998, Watt et al. 1996].

Bis zu 91 % der insgesamt chromatographierbaren Hydrolyseprodukte konnten mittels HPAE-PAD den Monosacchariden zugeordnet werden. Jedoch läßt sich kein eindeutigen Zusammenhang von der Herkunft der Probe und des hydrolysierbaren Kohlenhydrat-Anteils ableiten. Der hydrolysierbare Kohlenhydrat-Anteil in den Zulaufproben ist bei Regenwetterabfluß deutlich geringer als bei Trockenwetterabfluß. Der geringere Kohlenhydrat-Anteil bei der Regenwetterabfluß ist offensichtlich die Folge einer Verdünnung des anthropogenen Anteils im Abwasser durch den vermehrten Zufluß von Oberflächenabläufen während der längeren Regenwetterperiode. Demgegenüber scheint der hydrolysierbare Kohlenhydrat-Anteil beim Kläranlagenablauf unabhängig vom Wettereinfluß zu sein und stammt offenbar von den DOMP aus der Belebungsstufe der Kläranlage.

Zellstoffabwasser und Braunseewasser

Bei einem anthropogen unbeeinflussten Braunseewasser (HO17) wurde im Vergleich zum kommunalen Abwasser nur eine geringe Bildung von chromatographierbaren Hydrolyseprodukten festgestellt (Abbildung 4.49). Der prozentuale Anteil der gebildeten Hydrolyseprodukte am DOC der Braunseeprobe lag bei 7 % und der mittels HPAE-PAD ermittelte Monosaccharid-Anteil lediglich bei ca. 1 %. Der geringe Kohlenhydrat-Anteil eines anthropogen unbeeinflussten Oberflächenwassers (HO17) bestätigt, daß Einträge von Oberflächenabflüssen in das Abwassersystem eine wichtige Rolle bei der Zusammensetzung des Abwassers und folglich bei dem hydrolysierbaren DOC-Anteil haben. Der Rückgang bei der hochmolekularen DOC-Fraktion der Braunseeprobe nach der Hydrolyse kann durch die starke Ausfällung erklärt werden, die nach der Ansäuerung zu beobachten war. Durch die Ansäuerung verringerte sich

zudem die DOC-Konzentration der huminstoffhaltigen Probe um 35 %. Wird die DOC-Abnahme durch die Ausfällung berücksichtigt, so entspricht der Rückgang des hochmolekularen Fraktionsbereichs (42 % bis 35 %) genau der DOC-Zunahme (7 %) durch die Bildung der Hydrolyseprodukte.

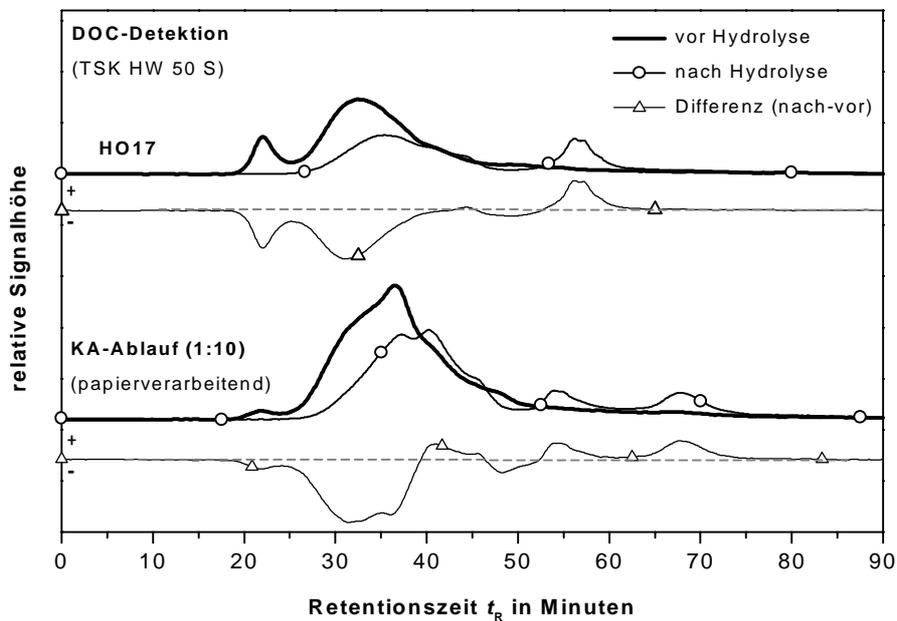


Abbildung 4.49: DOC-Chromatogramme vor und nach Hydrolyse einer Zu- und Ablaufprobe einer industriellen Kläranlage (papierverarbeitend) und einer Braunseeprobe mit jeweiligem Differenzchromatogramm (nach - vor Hydrolyse)

Nach der Hydrolyse des Kläranlagenablaufs eines papier- und zellstoffverarbeitenden Unternehmens wurde ebenfalls durch die Ansäuerung eine starke Ausfällung und eine um 22 % geringere DOC-Konzentration festgestellt. Unter Berücksichtigung des ausgefallenen DOC-Anteils stimmen die Zu- und Abnahmen des chromatographierbaren DOC (8 % bzw. 31 %) infolge der Hydrolyse nahezu überein. Der gebildete DOC-Anteil der hydrolysierten Ablaufprobe ist in zwei nahezu gleich große Fraktionen aufgeteilt. Die erste niedermolekulare Fraktion ($t_R = 54$ min) ist für Monosaccharide charakteristisch. Bei der zweiten Fraktion ($t_R = 68$ min) müssen offensichtlich Hydrolyseprodukte entstanden sein, die nicht als Einfachzucker mittels HPAE-PAD erfaßt werden. Der Anteil der identifizierten Einfachzucker an den gebildeten Hydrolyseprodukten ist mit ca. 14 % um die Hälfte geringer als bei der Braunseeprobe.

Die gelchromatographischen Analysen zeigen bei dem hydrolysierbaren DOC-Anteil eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten Kohlenhydrat-Anteilen. Prinzipiell wurde in den Rohabwässern ein höherer hydrolysierbarer DOC- und Kohlenhydrat-Anteil gefunden als bei den Ablaufproben der Kläranlagen. Mit geringerem anthropogenen Belastungseinfluß der Proben ist eine geringe Bildung von Hydrolyseprodukten festzustellen. Der weitaus höhere Wert der gelchromatographischen DOC-Analyse

erklärt sich daher, daß mit dieser Analysemethoden nicht nur die Monosaccharide erfaßt werden, sondern auch weitere Hydrolyseprodukte.

Tabelle 4.9: Bilanzierung der chromatographischen DOC-Zu- und Abnahme von industriellen Abwasser und Braunseewasser durch die Säurehydrolyse im Vergleich zum hydrolysierbaren Kohlenhydrat-Anteil (DCh)

industrielle Kläranlage (zellstoffverarbeitend) / Braunseewasser (HO17)					
	DOC _o in mg/L	chrom. Abnahme in mg/L-C (%)	chrom. Zunahme in mg/L-C (%)	DCh in mg/L-C	DCh / DOC _{chrom.} Zunahme in %
Zulauf	489.1	132 (27)	153 (31)	36.5	23.9
Ablauf	88.7	2.77 (31)	0.72 (8)	0.1	13.9
HO17	20.55	8.73 (42)	1.5 (7)	0.24	16.0

Ergebnisse der Monosaccharidbestimmung

Hinsichtlich der Herkunft und der biologischen Verfügbarkeit wurden charakteristische Zusammenhänge gefunden, die als Biomarker zur Charakterisierung der Stoff-Genese von aquatischen Systemen herangezogen werden können [Jahnel et al. 1998]. Während die Pentosen Arabinose und Xylose vorwiegend pflanzlicher Herkunft sind, werden Rhamnose, Fucose, Mannose und Galactose überwiegend von Mikroorganismen gebildet [Watt et al. 1996, Schlegel 1992]. Neben der Herkunft bestimmt die biologische Abbaubarkeit der organischen Substanzen das Kohlenhydratmuster. Zum Beispiel wird Glucose im Vergleich zu den anderen Einfachzuckern biologisch sehr schnell umgesetzt [Hedges et al. 1994]. In Anlehnung an diese Ergebnisse sollte sich das Kohlenhydratmuster bei den Abwasserproben vor und nach der biologischen Reinigung erheblich voneinander unterscheiden.

In Abbildung 4.50 sind die ermittelten Gehalte der identifizierten Kohlenhydrate und das auf die DOC-Konzentration der Probe bezogene Kohlenhydratmuster bei den Zu- und Ablaufproben einer kommunalen Kläranlage bei Trocken- und Regenwetterabfluß dargestellt. Es fällt auf, daß sich die Anteile der hydrolysierbaren Kohlenhydrate bei den Zulaufproben deutlich unterscheiden. Die Einfachzucker Galactose, Glucose, Fructose, Ribose bilden bei den Zulaufproben den Hauptanteil der gefundenen Monosaccharide. Diese liegen bei Trockenwetterabfluß in deutlich höherer Konzentration vor als bei Regenwetterabfluß. Demgegenüber weisen die Ablaufproben einen höheren Anteil der Desoxy- und Aminosucker (Rhamnose, Fucose, Glucosamin (Gluc.N.), Galactosamin (Gal.N)) auf. Daraus ist zu

schließen, daß durch die biologische Behandlung des Abwassers Bestandteile mikrobieller Biomasse (z.B. Fucose und Rhamnose von den Lipopolysacchariden der Zellmembranen) freigesetzt wurden.

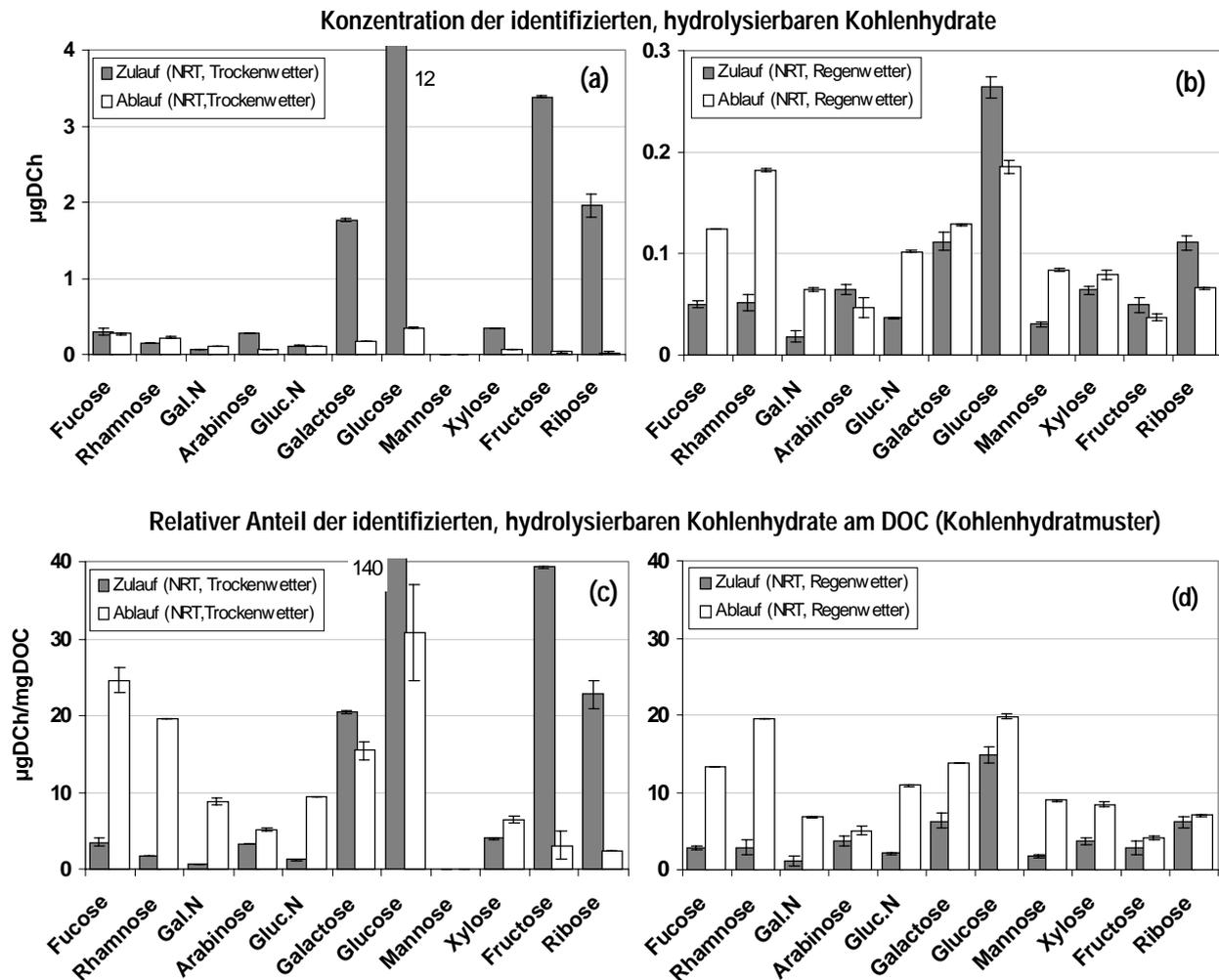


Abbildung 4.50: Kohlenhydratgehalt und Verteilungsmuster der hydrolysierbaren Kohlenhydrate bei Zu- und Ablaufproben einer kommunalen Kläranlage bei (a bzw. c) Trocken- und (b bzw. d) Regenwetterabfluß

Im Vergleich zum kommunalen Abwasser wurde beim Rohabwassers eines papierverarbeitenden Unternehmens ein anderes Kohlenhydratmuster gefunden (Abbildung 4.51). Da bei der Papierherstellung typische Holzabbauprodukte (Cellulose, Hemicellulose) anfallen, ist im Kläranlagenzulauf erwartungsgemäß der pflanzliche Kohlenhydratanteil (Arabinose, Xylose, Glucose) höher. Im Vergleich zum kommunalen Abwasser hat das Rohabwasser des papierverarbeitenden Unternehmens einen relativ hohen Gehalt an Mannose und relativ geringe Fructose- bzw. Ribose-Gehalte. Auffällig ähnlich sind die Kohlenhydratmuster vom Zellstoffabwasser und von einer huminstoffreichen Braunseeprobe (HO17). Der relativ hohe pflanzliche Kohlenhydratanteil kann durch den allochthonen Eintrag des anthropogen

unbeeinflussten Oberflächengewässers erklärt werden [Jahnel et al. 1998]. Das Kohlenhydrat-Muster des Kläranlagenablaufs des zellstoffverarbeitenden Unternehmens wird vergleichbar mit dem der kommunalen Kläranlage durch die mikrobiell bedingten Desoxy- und Aminosucker (Fucose, Rhamnose, Glucosamin (Gluc.N.), Galactosamin (Gal.N)) bestimmt.

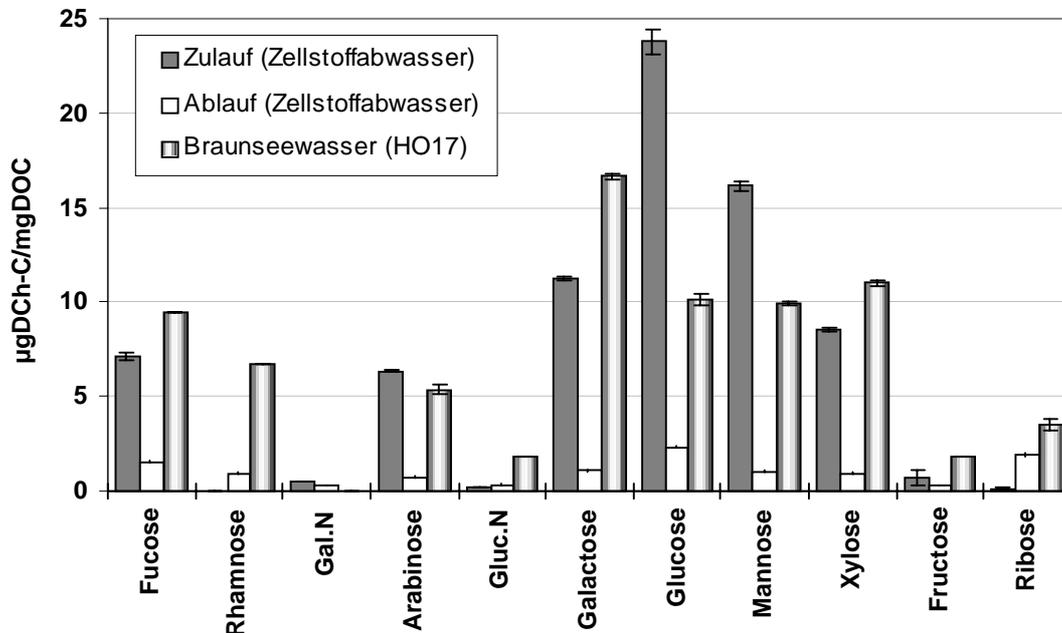


Abbildung 4.51: Verteilungsmuster der hydrolysierbaren Kohlenhydrate bei einer Zu- und Ablaufprobe von einer Kläranlage eines zellstoff/papierverarbeitenden Unternehmens und bei einer Braunseeprobe (HO17)

In Abbildung 4.52 sind zusammenfassend die hydrolysierbaren DOC-Anteile gegenübergestellt, die mittels gelchromatographischer und Monosaccharid-Analyse bestimmt wurden. Bei den untersuchten Proben betrug der hydrolysierbare chromatographische DOC-Anteil bis zu 30 %. Der mittels HPAE-PAD identifizierte Monosaccharid-Anteil von zum Teil weniger als 20 % bezogen auf den hydrolysierbaren chromatographischen DOC-Anteil weist darauf hin, daß offensichtlich ein erheblicher DOC-Anteil hydrolysiert wurde, der nicht den Einfachzuckern zugeordnet werden kann. Anhand der Kohlenhydratmuster läßt sich offensichtlich auf die biogene Herkunft der Probe (Markersubstanz) schließen. Der auffällig hohe Glucose-Anteil in den untersuchten Proben zeugt von einem generell vorliegenden hohen gebundenen pflanzenbürtigen Strukturanteil (Stärke, Cellulose) und von mikrobiell bedingtem Material [Hedges et al. 1994]. Das Kohlenhydratmuster wurde durch den bei Regenwetter vermehrten Oberflächeneinfluß zugunsten des pflanzlichen Anteils verändert. Die bei Regenereignissen gefundene höhere Freisetzung von pflanzenbürtigen Kohlenhydraten [Gremm und Kaplan 1998] und die Verdünnung des anthropogen bedingten Abwasseranteils erklärt den höheren pflanzlich bedingten Kohlenhydratanteil.

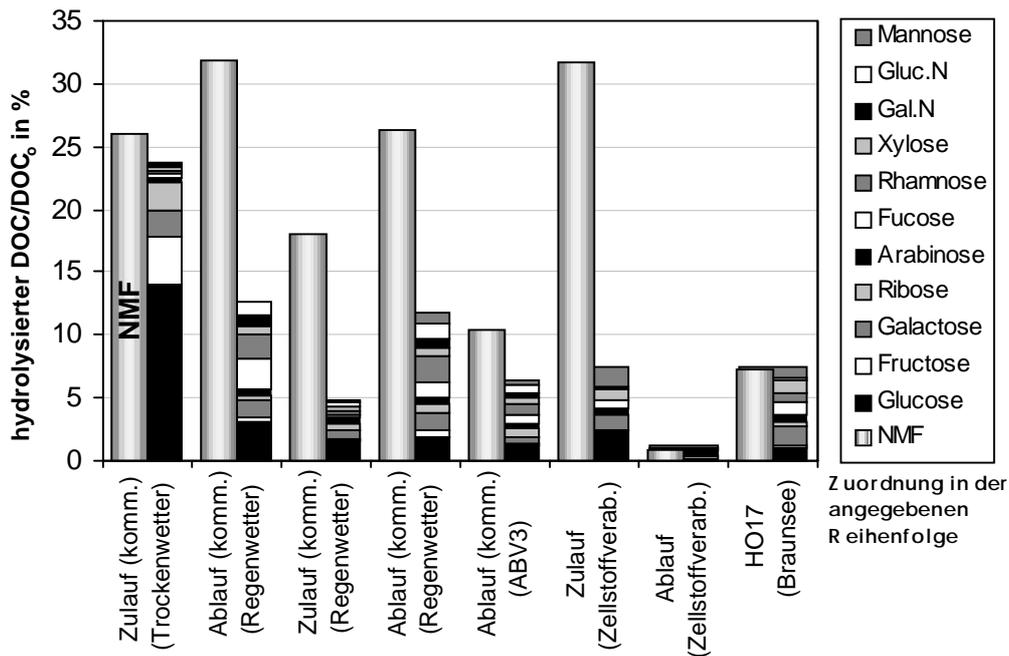


Abbildung 4.52: Gegenüberstellung der hydrolysierbaren Kohlenhydrate (bzgl. DOC) bei Zu- und Ablaufproben von unterschiedlichen Kläranlagen und bei Braunseewasser mit der Zunahme des gelchromatographischen, niedermolekularen DOC-Fraktionsbereichs (NMF) durch die Hydrolyse

Werden einzelne Einfachzucker zusammengefaßt, ergeben sich im Hinblick auf den pflanzlich bzw. mikrobiell bedingten Kohlenhydratanteil bei den untersuchten Abwasserproben vor und nach ihrer biologischen Behandlung charakteristische Cluster. Hierzu wurden in Abbildung 4.53 die relativen Verhältnisse der Kohlenhydrate Fucose & Rhamnose bzw. Arabinose & Xylose bezogen auf die Gesamtkohlenhydratkonzentration (in Masse %) nach der Hydrolyse aufgetragen. Ausgehend von den Zulaufproben der Kläranlagen mit einem Fucose- und Rhamnose-Anteil von weniger als 15 % am Kohlenhydrat-Gehalt liegt bei den Ablaufproben ein deutlich höherer Anteil dieser mikrobiell gebildeten Kohlenhydrate vor. Diese Zunahme kann durch die Freisetzung von DOMP erklärt werden. Die relativ hohen Arabinose- und Xylose-Gehalte bei den Rohabwasserproben des papierverarbeitenden Unternehmens und der kommunalen Kläranlage bei Regenwetterabfluß zeigen, wie bereits diskutiert, einen hohen Anteil von organischen Stoffen pflanzlicher Herkunft. Die Braunseeprobe enthält einerseits einen hohen Anteil der pflanzenbüdigen Kohlenhydrate (Arabinose, Xylose), andererseits aber auch einen höheren Anteil von Fucose und Rhamnose als die Zulaufproben der Kläranlagen.

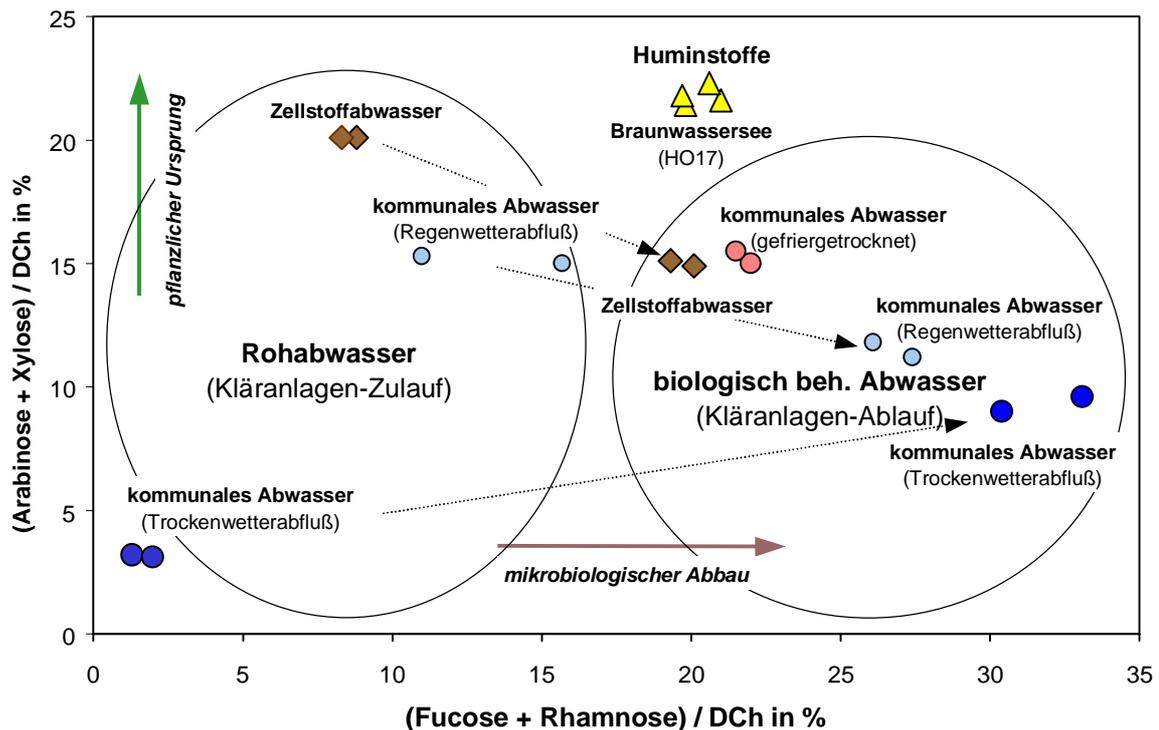


Abbildung 4.53: Kohlenhydratanteile Fucose & Rhamnose sowie Arabinose & Xylose bezogen auf die jeweilige hydrolysierbare Kohlenhydrat (DCh)-Konzentration bei Zu- und Ablaufproben von kommunalen und industriellen Kläranlagen. Im Vergleich sind die Werte eines Braunseewassers gezeigt.

Das Verhältnis Fucose & Rhamnose bzw. Arabinose & Xylose kann, wie bereits zur Charakterisierung von Huminstoffen vorgeschlagen [Watt et al. 1996], offensichtlich auch zur Unterscheidung von Abwasser unterschiedlicher Herkunft herangezogen werden.

4.1.6 Untersuchungen zum Gehalt von niedermolekularen organischen Säuren im Abwasser

Anhand einer ionenchromatographischen Bestimmung mit Leitfähigkeitsdetektion wurde versucht, den organischen Säureanteil der Abwasserproben vor und nach der biologischen Behandlung zu quantifizieren. In Abbildung 4.54 sind exemplarisch die Ergebnisse der ionenchromatographischen Analyse der Zu- und Ablaufprobe einer kommunalen Kläranlage bei Trockenwetterabfluß dargestellt. Durch die begrenzte Trennleistung der neuen und nicht auf die Abwassermatrix angepaßten Analysentechnik [Brinkmann et al. 2000] konnte keine quantitative Bestimmung der einzelnen Fraktionen vorgenommen werden. Jedoch zeigt sich infolge der biologischen Behandlung des Abwassers qualitativ ein nahezu vollständiger Rückgang der organischen Säuren ($t_R = 1$ min: Essig-, Milch-, Glycol-, Ameisensäure). Auch Phosphat ($t_R = 12$ min) wurde fast vollständig eliminiert und Nitrat ($t_R = 3,5$ min) gebildet. Diese Ergebnisse sind konform mit den gelochromatographischen DOC/DN-Analysenergebnissen (Abbildung 4.41), bei denen eine vollständige

Abnahme der Säurefraktion bei der Retentionszeit $t_R = 42$ min und die Freisetzung von Nitrat ($t_R = 58$ min) gefunden wurde. Im Fall einer Verbesserung der Trennleistung und Reduzierung der Matrixprobleme durch den relativ hohen anorganischen Ionengehalt im Abwasser könnte die ionenchromatographische Analyse eine interessante Methode darstellen, um die freien und gebundenen organischen Säureanteile in Abwässern im Hinblick auf die biologische Behandlung zu charakterisieren.

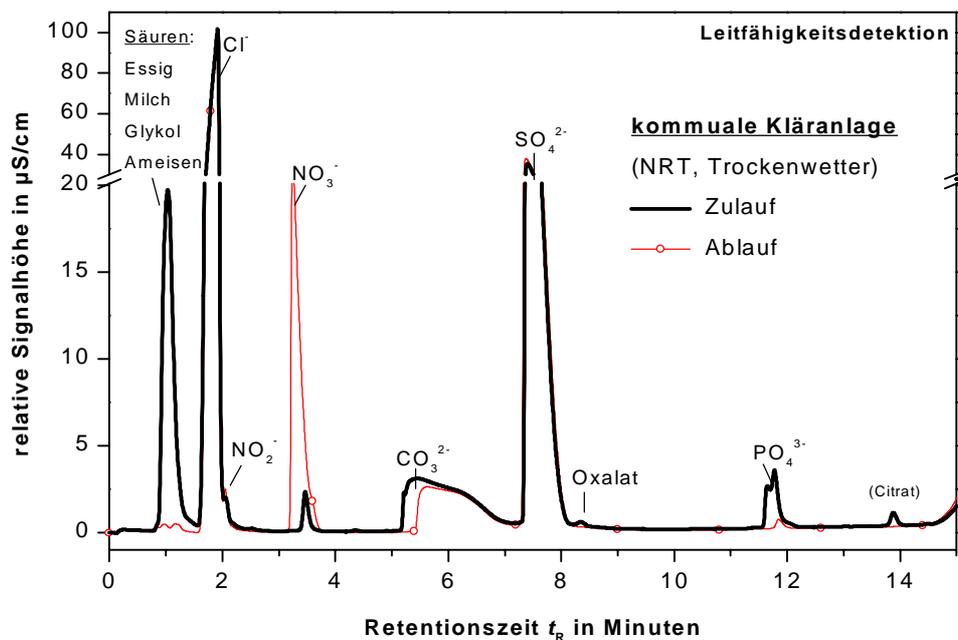


Abbildung 4.54: Chromatogramme der IC-Analyse einer Zu- und Ablaufprobe einer kommunalen Kläranlage (NRT) bei Trockenwetterabfluß

4.1.7 Untersuchungen zum Einfluß des Kläranlagenablaufs auf Fließgewässer

Die Entstehung und Freisetzung von kläranlagenbedingten Abbau- und Umbauprodukten und des refraktären Stoffanteils im Abwasser kann bei der Einleitung in kleinere Fließgewässer eine erhebliche Veränderung des DOC zur Folge haben [Hesse und Frimmel 1997, Huber et al. 1994, Ziegelmayr und Henschel 1991].

Am Beispiel eines Flußsystems im Nordschwarzwald wurde anhand von gelchromatographischen DOC-Analysen die Auswirkung der Einleitung eines gereinigten Abwassers auf den Gewässerzustand untersucht (Abbildung 4.55). Die Auswirkung der Abwassereinleitung auf das Fließgewässer zeigt sich im Differenzchromatogramm durch die Veränderung des DOC mit einer Zunahme sowohl von nieder- als auch hochmolekularen organischen Stoffen. Das Differenzchromatogramm vor und nach der Einleitung im Fließgewässer entspricht nahezu dem Chromatogramm einer 50-fachen Verdünnung des

Kläranlagenablaufs. Die ermittelte Zunahme der organischen Stoffe zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den eingeleiteten Frachten durch die Kläranlage. Die Zunahme der DOC-Konzentration entspricht etwa dem 2,7 %igen Anteil der Konzentration des Kläranlagenablaufs. Die Einleitung wurde folglich bei Niederwasser um ca. Faktor 50 verdünnt. Bestätigt wird diese Annahme durch einen Vergleich der jeweiligen Abflußverhältnisse am Zeitpunkt der Probenahme. Die Einleitung der Kläranlage (0,2 bis 0,3 m³/s) entsprach hierbei in etwa dem 55. Anteil des Abflusses der Murg (14 m³/s).

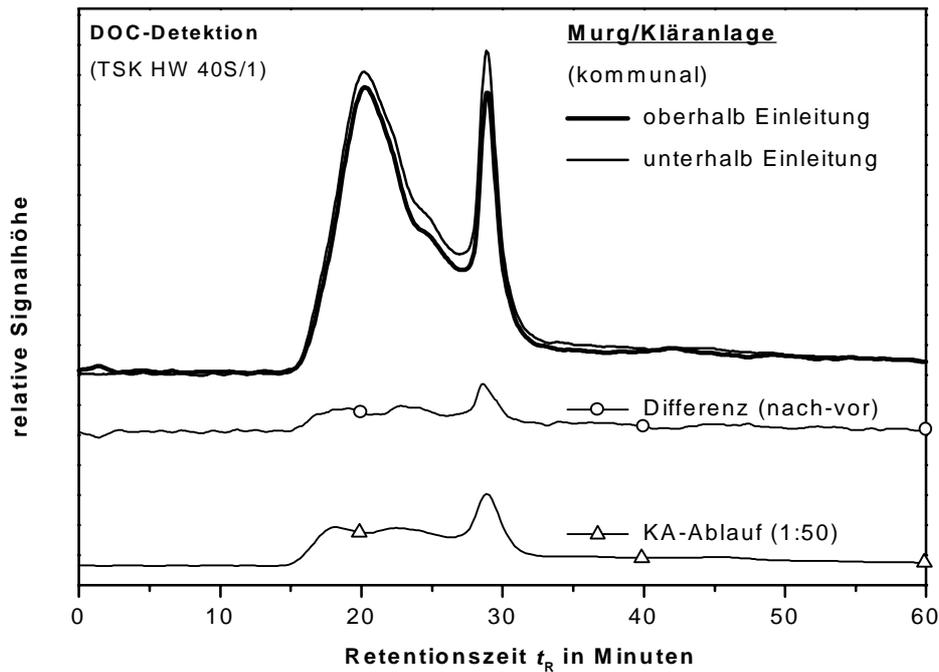


Abbildung 4.55: DOC-Chromatogramme: Auswirkung einer kommunalen Kläranlage (KA)- Einleitung auf das Fließgewässer Murg bei Niederwasserabfluß (14 m³/s)

Die Wiederherstellung des ursprünglichen Gewässerzustandes des Fließgewässers ist je nach Ausmaß der Verunreinigung und von mehreren weiteren Faktoren abhängig. Anhand der LC-UV_{254nm}/DOC-Analyse konnte direkt nach einer industriellen Einleitung am Oberlauf während der vom Menschen unbeeinflussten Fließstrecke der ursprüngliche Gewässerzustand Fließgewässers Murg nachgewiesen werden [Hesse und Frimmel 1997]. Die natürliche Selbstreinigung des Flusses wird durch den Zusammenfluß mehrerer Bäche, durch diffuse Einträge von Grund- und Oberflächenwasser und durch physikalisch biochemische Prozesse im Fluß begründet. Im dicht besiedelten Unterlauf des Flusses fallen die diffusen Einleitungen von Industrie und Kommune insbesondere bei Niederwasser ins Gewicht, wodurch die natürliche Selbstreinigungskraft des Fließgewässers überfordert war [Hesse und Frimmel 1997].

4.2 Biologische Charakterisierung von Abwasser mittels Biofilm-Reaktoren

Der weitere Arbeitsschwerpunkt war die Entwicklung und Anwendung eines aussagekräftigen biologischen Testsystems zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasser. Die gelchromatographischen Analyseverfahren wurden hierbei zielgerichtet eingesetzt, um die Leistungsfähigkeit des biologischen Testsystems dokumentieren zu können.

4.2.1 Anforderungsprofil des Testsystems

Bei der Entwicklung von Biofilm-Reaktoren stand im Vordergrund, ein möglichst definiertes biologisches Testsystem zu verwirklichen, mit dem in kurzer Versuchszeit die biologische Abbaubarkeit einer komplex zusammengesetzten Wasserprobe aussagekräftig beurteilt werden kann.

Hierzu ergaben sich folgende Vorüberlegungen:

- Um das Testsystem kontinuierlich einsetzen zu können, sollte die Biomasse im Testsystem an geeigneten Trägermaterialien fixiert werden.
- Die Biomasse sollte möglichst heterogen zusammengesetzt und die Aktivität ein möglichst breites Wirkungsspektrum aufweisen.
- Um aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen, sollten die Versuchsbedingungen möglichst genau einstellbar [Gjaltema und Griebe 1995] und die Aktivität des Testsystems exakt bestimmbar sein (Kalibrierung).
- Das Testsystem sollte eine Langzeitstabilität aufweisen.
- Bei der Testphase sollten prinzipiell die zu testenden Substanzgemische für eine bestimmte Versuchszeit das Testsystem durchströmen, wobei die biochemischen Umsetzungen nach einer festgelegten Versuchszeit mit geeigneten Meßgrößen zu quantifizieren sind.
- Die Meßparameter sollten aussagekräftig sein und möglichst durch kontinuierliche Meßverfahren ermittelt werden können.
- Um die biologische Abbaubarkeit möglichst schnell beurteilen zu können, sollte die Versuchsdauer möglichst gering und die Aktivität des Testsystems entsprechend hoch sein.
- Ferner sollte der Wartungsaufwand und der experimentelle Aufwand bei der Versuchsdurchführung möglichst gering sein.

Bei der Beurteilung der biologische Abbaubarkeit einer Substanz oder von Stoffgemischen können prinzipiell zwei unterschiedliche Methoden angewendet werden [Wagner 1988]:

- Es kann angestrebt werden, eine möglichst vollständige Adaptation des Testsystems an die jeweils vorhandene Nähr-/Zehrstoffsituation und vollständige Elimination der Testsubstanzen durch einen zeitlich längeren Kontakt der Probe mit dem Testsystem zu erreichen. Dabei verändern sich Stoffwechsel- und Enzymaktivität und nach längerer Versuchszeit die Zusammensetzung der aktiven Mikroorganismen des Testsystems. Aufgrund einer möglichst vollständigen Adaptation ergibt sich beispielsweise bei der BSB₅-Bestimmung oder beim Zahn-Wellens-Test eine Testdauer von mehreren Tagen bis Wochen [Wagner 1988, Wellens 1984].
- Beim zweiten Versuchsansatz wird anhand einer bereits bestehenden quantifizierbaren biologischen Aktivität des Testsystems die biologische Abbaubarkeit oder Toxizität einer Substanz oder eines Substanzgemisches bewertet. Der Kontakt der Probe mit dem Testsystem ist in der Regel relativ kurz, so daß von keiner Veränderung der Zusammensetzung der aktiven Mikroorganismen des Testsystems ausgegangen wird. Dadurch werden nur diejenigen Komponenten der Probelösung eliminiert, die dem System bekannt und für die Erhaltung der Stoffwechselforgänge dienlich sind [Schlegel 1992]. Um realitätsbezogene Aussagen treffen zu können, sollte das biologische Testsystem ein möglichst weites Wirkungsspektrum aufweisen oder ggf. bereits an die jeweilige Testsituation angepaßt sein. Die biologische Abbaubarkeit läßt sich nur sinnvoll beurteilen, wenn das Eliminationsverhalten der eingesetzten Organismen bekannt ist und die vorliegende biologischen Aktivität des Testsystems kalibriert werden kann.

Kontinuierlich durchflossene Reaktoren mit fixierter Biomasse (Biofilm-Reaktoren) sind sehr interessante Testsysteme, die gegenüber diskontinuierlichen Verfahren einige Vorteile aufweisen [Kaplan und Newbold 1995, Baumann et al. 1990]. Durch die Wahl einer geeigneten Nähr- und Zehrstofflösung können Mikroorganismen gezüchtet werden, die ein spezifisches oder ein breites Wirkungsspektrum haben. Die Biofilm-Reaktoren können zunächst unter den relevanten Milieubedingungen über längere Zeit kontinuierlich versorgt werden, bis sich eine an die gegebene Belastungssituation angepaßte Mischpopulation im Testsystem entwickelt hat. Bei kontinuierlich durchflossenen Testsystemen kann eine lange Kontaktzeit der Probelösung mittels Kreislaufführung, Vergrößerung des Reaktorvolumens oder Verringerung der Durchflußrate realisiert werden, um den Biofilm an die jeweilige Belastungssituation zu adaptieren. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen, die anhand von „großen“ Biofilm-Reaktoren die Fragestellung des biologischen „Endabbaus“ einer Substanz oder eines Stoffgemisches klären konnten

[Rodgers 1999, Lindner et al. 1998, Scheen 1998, Freitas dos Santos und Livingston 1995, Frias et al. 1992, Mälzer et al. 1992, Sontheimer 1988, Gimbel und Mälzer 1987].

Unter strikt eingehaltenen definierten Versuchsbedingungen sollte es möglich sein, auch im Fall einer kurzen Kontaktzeit der Probe durch eine Verkleinerung des biologischen Testsystems, die biologische Abbaubarkeit einer Wasserprobe beurteilen zu können. Ausgehend von einer Grundversorgung der Biofilm-Reaktoren spielen bei großen Reaktoren durch die Aufgabe der Probe zunächst Vermischungs-, Sorptions- und Adaptationsvorgänge eine entscheidende Rolle auf das Eliminationsverhalten des biologischen Testsystems und entsprechend das Versuchsergebnis [DeBeer et al. 1996, Carlson und Silverstein 1998]. Diese Vorgänge sollten jedoch im Fall einer Verkleinerung des Testsystems vernachlässigbar werden. Gemäß der Fließinjektionsanalyse wäre eine ideale Pfropfenströmung innerhalb des Testsystems wünschenswert. Dadurch ließen sich die Vermischungsvorgänge minimieren. Es sollte dann innerhalb von kurzer Versuchszeit eine möglichst realitätsbezogene Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Stoffen unter den relevanten Milieubedingungen möglich sein. In der Praxis könnten beispielsweise, direkt in den biologischen Aufbereitungsprozeß integriert, Biofilm-Reaktoren als „Fieberthermometer der Kläranlage“ [Hesse und Frimmel 1999b] zur kontinuierlichen Überwachung der biologischen Abbaubarkeit und zur Kontrolle und Steuerung von biologischen Prozessen eingesetzt werden.

Aus diesen gestellten Anforderungen heraus ergab sich für die eigene Arbeit die Notwendigkeit, grundlegende Zusammenhänge über das kinetische Eliminationsverhalten von Biofilm-Reaktoren im Hinblick auf unterschiedliche Betriebsweisen, Reaktordimensionen und Milieubedingungen zu erarbeiten. Überdies sollten die Leistungsfähigkeit und Sensitivität des Testsystems eingehend studiert werden, um die Anwendbarkeit für den praktischen Einsatz (Routineanalytik) zu prüfen.

4.2.2 Konditionierung des Testsystems

Um möglichst günstige Strömungsbedingungen im Testsystem zu erreichen, wurden die Reaktoren in Form von aufwärts durchströmten Säulen mit einem Längen zu Durchmesser Verhältnis vom kleiner als 10 betrieben. Zur Immobilisierung der Biomasse wurde ein körniges Trägermaterial in die Säulen eingefüllt. Es zeigten sich im Vorversuch poröse Bimssteinkörner als ein günstiges Trägermaterial zur Immobilisierung von Biomasse. Weitere Vorteile von Bimsstein als Aufwuchsmaterial ist die Beständigkeit gegenüber biologischen Vorgängen und die geringe Absorptionskapazität gegenüber gelösten Wasserinhaltsstoffen.

Die ersten Reaktoren wurden aus „größeren“ Glassäulen hergestellt, bei denen die mittlere hydraulische Verweilzeit 50 bis 120 Minuten betrug. Die Reaktoren wurden zunächst mit suspendiertem Belebtschlamm aus kommunalen Kläranlagen beimpft und über mehrere Monate bzw. Jahre mit synthetischem Abwasser (SAW) konditioniert. Um gezielte Untersuchungen bei oxidischen und anoxischen Milieubedingungen durchführen zu können, wurden die Reaktoren entweder zusätzlich am Reaktoreingang belüftet (oxidisch) oder luftfrei betrieben (anoxisch). Je nach Sauerstoffversorgung bildete sich bei dem belüfteten Biofilm-Reaktor (Reaktorablauf > 4 mg/L O₂) nach zwei Monaten Betriebszeit insbesondere im Bereich des Reaktoreinlaufs ein hellbraun gefärbter Biofilm aus, während bei dem luftfrei, anoxisch betriebenen Reaktor (Reaktorablauf < 1 mg/L O₂) die Biomasse tiefschwarz gefärbt war. Beim Ablauf des anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktors konnte stets ein charakteristischer H₂S-Geruch wahrgenommen werden.

Bereits ein Monat nach der Inbetriebnahme war bei den Biofilm-Reaktoren eine DOC-Elimination des synthetischen Abwasser von mehr als 20 %, nach 2 Monaten Versuchszeit mehr als 50 % festzustellen. In Abbildung 4.56 ist das DOC-Eliminationsverhalten eines nicht belüfteten, anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktors ($t_v = 120$ min) während der Konditionierungsphase dargestellt. Als Zulauf diente jeweils frisch hergestelltes SAW mit derselben DOC-Konzentration.

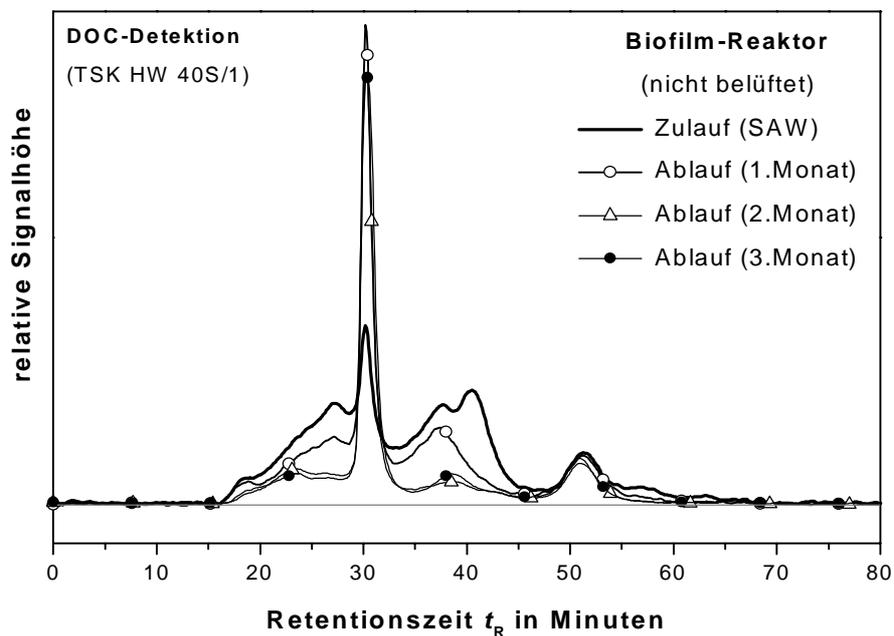


Abbildung 4.56: DOC-Chromatogramme: Inbetriebnahme eines unbelüfteten Biofilm-Reaktors mit synthetischem Abwasser (durchschnittl. Verweilzeit der Probe im Reaktor: $t_v = 120$ min)

Die biologische Aktivität des Biofilm-Reaktors zeigte sich durch eine Verringerung von hoch- und niedermolekularen DOC-Fractionen und durch die Zunahme der Fraktion ($t_R = 30$ min), bei der

charakteristisch niedermolekulare organische Säuren eluieren. Interessanterweise ist erst nach 3 Monaten der Inbetriebnahme eine Elimination von Harnstoff ($t_R = 51 \text{ min}$) und etwa 6 Monaten nach der Inbetriebnahme ein nahezu vollständiger Harnstoffabbau festzustellen. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, da im allgemeinen eine gute biologische Abbaubarkeit von Harnstoff angenommen wird [Koppe und Stozek 1990].

Die Abwasservorlage der Biofilm-Reaktoren wurde nach drei bis fünf Tagen durch frisch angesetztes synthetisches Abwasser ersetzt. Bereits nach wenigen Stunden verringerte sich in der Regel infolge mikrobieller Abbauprozesse die Sauerstoffkonzentration in der frisch angesetzten, nicht sterilisierten synthetischen Abwasserlösung von ca. 5 mg/L auf weniger als 1 mg/L. Dadurch konnte bei dem anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktor sauerstoffarmes Milieu realisiert werden. Nach einer etwa halbjährigen kontinuierlichen Versorgung mit SAW ergaben sich bei den Biofilm-Reaktoren je nach Milieubedingungen DOC-Eliminationsraten von 85 % bis 97 %. Beim anoxisch betriebenen Reaktor wurden in der Regel bei sonst gleichen Versuchsbedingungen geringere DOC-Eliminationsgrade erreicht. Wie in Abbildung 4.57 dargestellt, liegt der wesentliche Unterschied der Elimination des oxisch und anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktors bei der DOC-Fraktion ($t_R = 40 \text{ bis } 55 \text{ min}$), bei der mit dieser chromatographischen Trennsäule charakteristisch organische niedermolekulare Säuren eluieren.

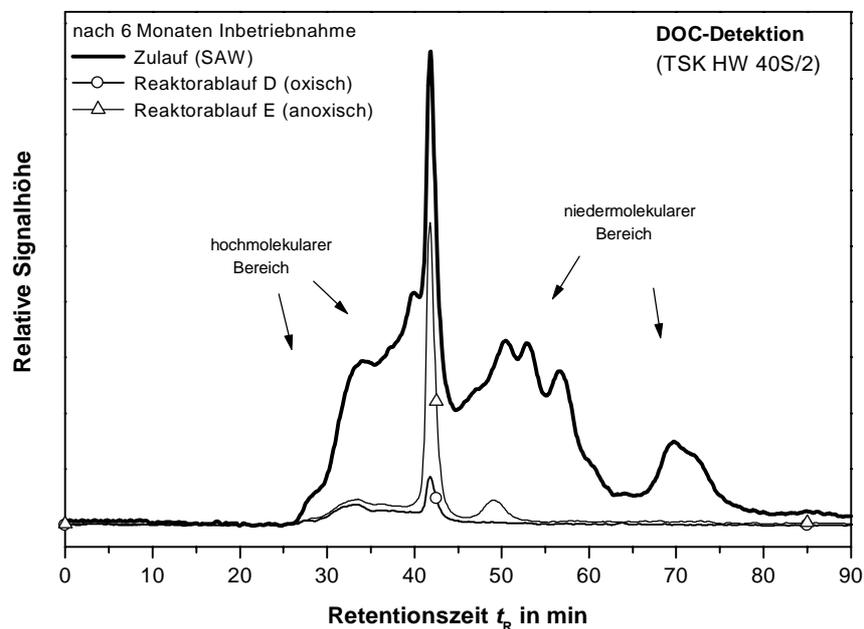


Abbildung 4.57: DOC-Chromatogramme: Zu- und Ablauf der mit synthetischem Abwasser konditionierten Biofilm-Reaktoren 6 Monate nach Inbetriebnahme

Außerdem wurden erst mehrere Monate nach Inbetriebnahme der gelöste organisch gebundene Stickstoff (DON) und der Harnstoff ($t_R = 71 \text{ min}$) bei beiden Biofilm-Reaktoren vollständig umgesetzt .

Wie die Stickstoffanalysen in Abbildung 4.58 zeigen, lag bei dem oxisch betriebenen Reaktor eine weitgehende Nitrifikation des DON zu Nitrat ($t_R = 50$ bis 65 min) vor. Bei dem anoxisch betriebenen Reaktor wurde anstelle von Nitrat erwartungsgemäß Ammonium ($t_R = 74$ min) gebildet. Die Stickstoffumsetzung konnte wegen den unterschiedlichen Wiederfindungen der einzelnen chromatographierbaren Stickstoffspezies bei der LC/DN-Analyse nicht eindeutig bilanziert werden. Es ist aber bei dem oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor nach mehreren Monaten Betrieb eine um ca. 50 % höhere Stickstoffumsetzung festzustellen als es bei dem anoxisch betriebenen Reaktor der Fall ist.

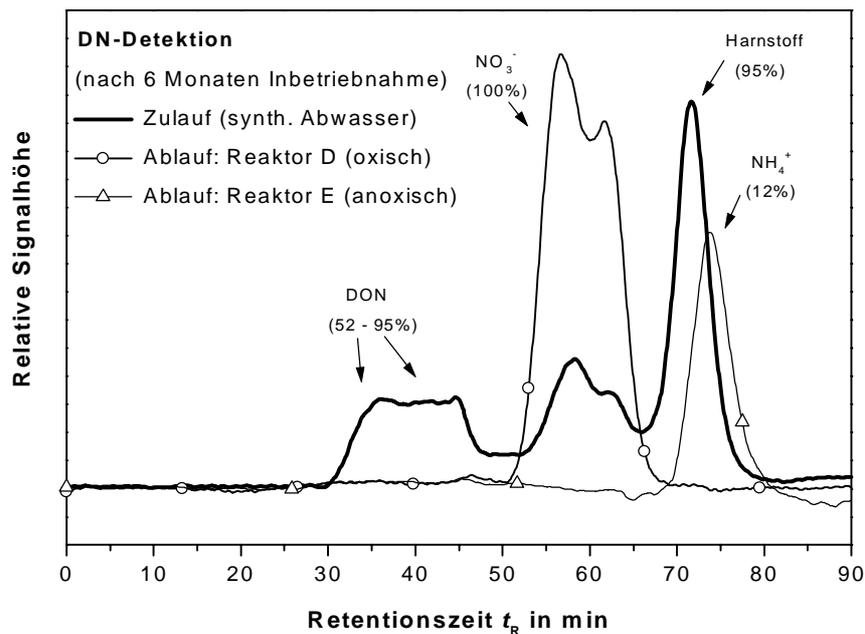


Abbildung 4.58: DN-Chromatogramme des Zu- und Ablaufs der mit synthetischem Abwasser konditionierten Biofilm-Reaktoren 6 Monaten nach Inbetriebnahme (Wiederfindungen der jeweiligen Stickstoffspezies sind in Klammern angegeben)

Unter gleichen Versuchsbedingungen zeigten Biofilm-Reaktoren während und nach einer Konditionierung mit synthetischem Abwasser ein nahezu identisches Eliminationsverhalten (Abbildung 4.59). Die hierbei eingesetzten gleichdimensionierten Kartuschen-Reaktoren waren mit einem herausnehmbaren Einsatz aus Drahtgeflecht (Kartusche) gefertigt, um die Vorkonditionierung extern durchführen zu können. Die Kartuschen der Reaktoren waren zuvor mehrere Wochen in dem Belebungsbecken einer mit synthetischem Abwasser betriebenen Modellkläranlage eingehängt. Sie wurden mit einer täglich frisch angesetzten synthetischen Abwasserlösung ($\beta(\text{DOC}) \cdot 12 \text{ mg/L}$) versorgt und oxisch betrieben.

Bereits einer Woche nach Inbetriebnahme wurde bei allen drei Reaktoren trotz der geringen durchschnittlichen Verweilzeit von < 10 min einen DOC-Eliminationsgrad von $> 80 \%$ erreicht. Die DOC-Elimination blieb während der weiteren Konditionierung nahezu unverändert. Harnstoff wurde gegenüber den nicht vorkonditionierten Reaktoren bereits innerhalb des ersten Monats vollständig abgebaut. Eine

Vorkonditionierung des Trägermaterials in einer belebtschlammhaltigen Suspension beschleunigt prinzipiell die Einsatzbereitschaft von Biofilm-Reaktoren. Die externe Vorkonditionierung durch das einfache Einhängen der Kartuschen kann genutzt werden, um die Reaktoren möglichst schnell und unter geringem Aufwand an die jeweiligen Bedingungen anzupassen. Damit ist der Zeit- und personelle Aufwand bei biologischen Untersuchungen deutlich reduziert.

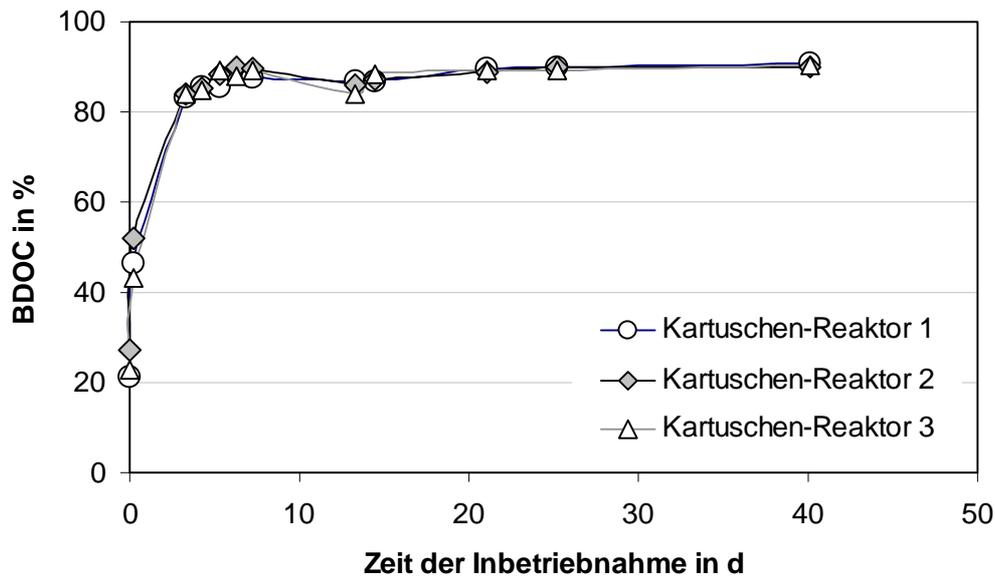


Abbildung 4.59: Zeitlicher DOC-Eliminationsverlauf in drei gleich dimensionierten Kartuschen-Reaktoren ($t_v < 10$ min) bei Verwendung von synthetischem Abwasser der DOC-Zulaufkonzentration von ca. 12 mg/L. Die Vorkonditionierung erfolgte mit Belebtschlamm der MKA

Anhand einer Bilanzierung der Trockensubstanzeinwaage (Trocknung erfolgte bei 110°C) vor und nach einer mehrwöchigen Betriebszeit wurde die volumenspezifische Biomasse der Kartuschen-Biofilmreaktoren ermittelt. Von den drei parallel betriebenen Biofilm-Kartuschenreaktoren hatten zwei Reaktoren einen nahezu identischen Trockensubstanzgehalt von 26 g/L. Beim dritten Reaktor trat gegen Versuchsende eine Verstopfung ein. Die ca. 30 % geringere Biomasse könnte daher durch die eingetretene Unterversorgung des Reaktors verursacht worden sein. Die ermittelten Biomassen decken sich mit den Literaturwerten, die für Abwasserreaktoren TS-Konzentrationen von bis zu 50 g/L nennen [Glauner 1999, Flemming 1994].

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Biomassen-Konzentrationsbestimmung bei drei parallel mit SAW betriebenen Kartuschen-Reaktoren

Kartuschen-Reaktoren		1	2	3
Trockensubstanz (TS)	mg	132,3	132,4	96,2
TS / Festbett	mg/g	50	50	37
TS/Hohlraumvolumen	g/L	25,5	26,3	18,1

Über den Versuchszeitraum von mehr als zwei Jahren zeigten die kontinuierlich mit SAW betriebenen Biofilm-Reaktoren unter den konstant gehaltenen Milieubedingungen ein gleichbleibendes reaktorspezifisches Eliminationsverhalten (Abbildung 4.60). Trotz der Durchführung von mehreren Experimenten, bei denen die Biofilme der Reaktoren unterschiedlichen Streßfaktoren wie Verringerung der Nährstoff/Zehrstoff-Dosierung, Temperaturänderung und kurzzeitige Veränderung der Nährstoff/Zehrstoff-Zusammensetzung ausgesetzt waren, stellte sich bereits innerhalb von wenigen Stunden das reaktorspezifische Eliminationsverhalten wieder ein.

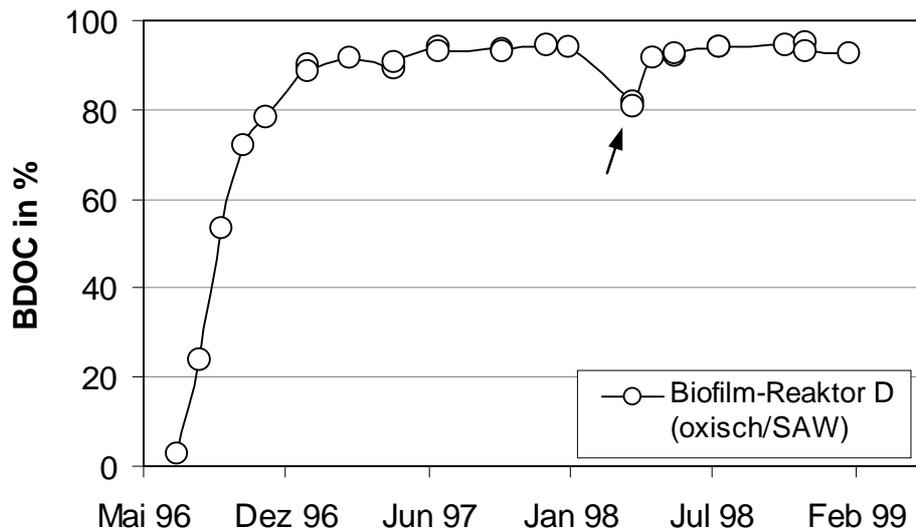


Abbildung 4.60: DOC-Elimination des synthetischen Abwassers beim oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor über den gesamten Versuchszeitraum (Pfeil: BDOC nach einer erfolgten Reinigung)

Dagegen schien das Verschlammen und Verstopfen der Reaktoren durch das Biomassewachstum zunächst problematisch. Eine Reinigung des Biofilmes durch gründliches Waschen der Reaktorfüllung mit einer kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung in einem Schüttelkolben bewirkte wie zu erwarten eine deutlichen Verringerung der DOC-Elimination des Reaktors (gekennzeichnet in Abbildung 4.60 mit einem Pfeil). Um dem Verschlammen vorzubeugen, wurde daraufhin in regelmäßigen Zeitabständen (2 mal wöchentlich) eine Reinigung der Reaktoren mittels einer Spülung bei erhöhtem Durchfluß durchgeführt.

Exemplarisch sind in Tabelle 4.11 die charakteristischen Parameter der Betriebszustände von zwei Biofilm-Reaktoren, die über die gesamte Versuchszeit mit SAW konditioniert wurden, zusammengefaßt dargestellt. Anzumerken ist die im Vergleich zum Zulauf vorliegende höhere Sauerstoffkonzentration im Ablauf des oxisch betriebenen Biofilm-Reaktors infolge der Belüftung des Reaktors. Die Schwankungen der Sauerstoffkonzentration des Reaktorzulaufs sind bedingt durch die „Alterung“ der nicht sterilisierten Vorlage (SAW) infolge mikrobieller Stoffwechselfvorgänge.

Tabelle 4.11: Betriebszustand der Biofilm-Reaktoren D (oxisch) und E (anoxisch), die mehrere Jahre mit synthetischen Abwasser versorgt wurden.

synthetisches Abwasser	Zulauf (DOC)	Elimination (DOC)	Zulauf (O ₂)	Ablauf (O ₂)	Zulauf (pH-Wert)	Ablauf (pH-Wert)
Reaktor	mg/L	%	mg/L	mg/L		
D (oxisch)	20 bis 22	90 bis 97	0,5 bis 5 [†]	4 bis 8 ^{**}	7,4 bis 7,5	7,1 bis 7,3
E (anoxisch)	20 bis 22	85 bis 95	0,5 bis 5 [†]	< 1	7,4 bis 7,5	7,0 bis 7,2

[†]je nach „Alterung“ der Vorlage

^{**}durch die zusätzliche Belüftung des Reaktors D

4.2.3 Verhalten des Testsystems bei veränderten Belastungssituationen

Eine schnelles biologisches Testurteil ist nur möglich, falls das biologische Testsystem bereits aktiv ist und die Probelösung möglichst in kurzer Versuchszeit aufgegeben werden kann. Bei diesem Versuchsansatz ist es von wesentlicher Bedeutung, wie lange das Testsystem bzw. die Biofilm-Reaktoren benötigen, um sich an eine Veränderung der Nähr-/Zehrstoffsituation anzupassen und welche biologische Stabilität die Aktivität der Biofilm-Reaktoren nach erfolgtem Experiment aufweisen.

Hinweise auf eine stabile biologische Aktivität zeigte sich durch die nahezu gleichbleibende DOC-Eliminationsleistung des mit SAW-konditionierten Biofilm-Reaktors in Abbildung 4.60. Innerhalb von Vorversuchen mit einem Versuchsreaktor (unbelüftet, durchschnittliche Verweilzeit: 30 min), der über mehrere Jahre mit filtriertem Flußwasser (White Clay Creek) konditioniert wurde, konnte die schnelle Anpassungsfähigkeit von Biofilm-Reaktoren an drastische Veränderungen der Nähr-/Zehrstoffsituation aufgezeigt werden. Diese Versuche wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts 1996 am Stroud Water Research Center bei Dr. L. A. Kaplan (Philadelphia, USA) durchgeführt [BMBF/MST 0679].

Ausgehend von einem wöchentlichen Austausch des Reaktorzulaufs mit frisch entnommenen Flußproben wurde der Biofilm-Reaktor über mehrere Tage mit einer kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung ($\beta(\text{DOC}) < 0,1 \text{ mg/L}$) versorgt. Die Veränderung der DOC- und IC-Konzentration wurde mit Hilfe eines TOC/IC-Analysegerätes (SIEVERS 800, Boulder) und der Sauerstoffverbrauch (BSV) mit einer Clark-Elektrode (WTW) kontinuierlich gemessen (Abbildung 4.61). Bei der ersten Flußprobe ($\beta(\text{DOC}) = 2,6 \text{ mg/L}$), die nach einem Regenereignis einen höheren Anteil an biologisch leicht verfügbarem DOC beinhaltete [Gremm und Kaplan 1998, Kaplan 1995, Kuserk et al. 1984], erreichte der Reaktor höhere BDOC-Werte als bei der darauffolgenden zweiten Flußprobe ($\beta(\text{DOC}) = 1,7 \text{ mg/L}$), bei der die Entnahme während einer Trockenwetterperiode erfolgt war.

Die CO₂-Bildung (BIC) war von den Veränderung der Kohlenstoffquellen weitgehend unbeeinflusst. Bei der ersten Flußprobe wurde offensichtlich der eliminierte organische Kohlenstoffanteil nicht vollständig zu

Kohlendioxid mineralisiert (BIC/BDOC = 0,8), sondern diente dem Aufbau von Biomasse. Das BIC/BDOC-Verhältnis von größer 1 bei der zweiten Flußprobe zeigt, daß offensichtlich mehr Kohlenstoff von der Biomasse abgegeben als aufgenommen wurde.

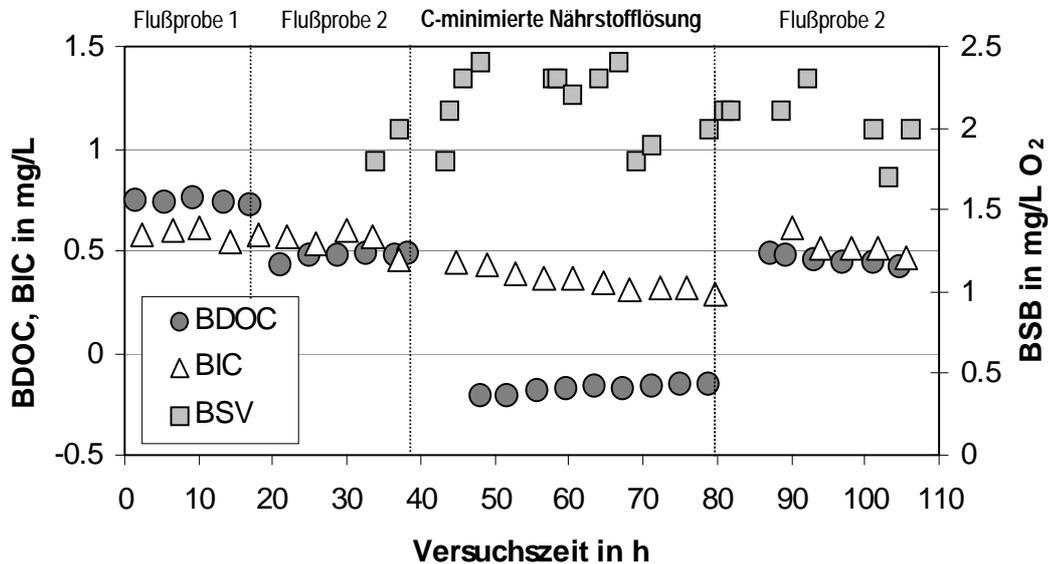


Abbildung 4.61: DOC-Abnahme (BDOC), IC-Bildung (BIC) und biochemischer Sauerstoffverbrauch (BSV) bei einem unbelüfteten Biofilm-Reaktor ($t_v = 30 \text{ min}$) während einer Veränderung der Nähr-/Zehrstoffsituation anhand von zwei Flußwasserproben und einer kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung

Direkt nach Aufgabe der kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung ergaben sich negative BDOC-Werte, da DOC aus der Biomasse des Reaktors freigesetzt wurde. Wenige Stunden nach Aufgabe der zweiten Flußprobe, die durch Einfrieren konserviert worden war, zeigte sich beim Biofilm-Reaktor wieder nahezu der gleiche DOC-Eliminationsgrad, der auch direkt vor der kohlenstoffminimierten Versorgung bei der Flußprobe ermittelt wurde. Anhand des BIC-Verlaufs ist festzustellen, daß während der mehrtägigen Aussetzung der Zehrstoffversorgung die mikrobielle Aktivität des Biofilm-Reaktors hinsichtlich der CO_2 -Produktion nur geringfügig beeinflusst wurde. Offensichtlich dienten während der ca. 2 Tage andauernden zehrstofffreien Versorgung die innerhalb der Biomasse gespeicherten Zehrstoffreserven der Aufrechterhaltung der mikrobiellen Aktivität. Es wird angenommen, daß die extrazelluläre Polysaccharid-Matrix für Biofilme einen essentiellen Pool von Zehrstoffreserven darstellt [Freeman und Lock 1995].

Aus dem biogenen Sauerstoffverbrauch (BSV) konnten aufgrund der großen Meßwertschwankungen keine Veränderungen der mikrobiellen Aktivität des Biofilm-Reaktors während der unterschiedlichen Zehrstoffversorgungen abgeleitet werden. Tendenziell zeigte sich beim Biofilm-Reaktor während des Experimentes ein BSV/BIC-Verhältnis von ca. $4 \text{ mg O}_2/\text{mg C}$. Dieser relativ hohe spezifische Sauerstoffverbrauch deutet darauf hin, daß bei den vorliegenden oxidischen Versuchsbedingungen (> 2

mg/L O₂) Sauerstoff für Nitrifikationsvorgänge verbraucht wurde. Eine Stickstoffbilanzierung konnte bei diesem Experiment jedoch nicht durchgeführt werden.

Die in Abbildung 4.61 dargestellte essentielle Überlebensstrategie ermöglicht eine schnelle Anpassung des Biofilm-Reaktors gegenüber sich ändernden Milieubedingungen. Beispielsweise haben enzymatische Aktivitätsmessungen an kleineren Bächen gezeigt, daß bei stoßartigen hohen Zehrstoffbelastungen durch Regenereignisse sofort ein verstärkter Abbau von leicht biologisch verfügbaren oligomeren Substraten erfolgt. Bei Trockenwettersituation werden hingegen von den im Bach befindlichen Biofilmen durch die Verarmung der leicht abbaubaren Substanzen zelleigene polymere Substrate als C-Quellen genutzt [Ziegelmayr und Henschel 1991]. Das hohe Anpassungspotential von Biofilmen an veränderte Milieubedingungen wird im Gegensatz zu frei suspendierten Mikroorganismen mit ihrer heterogenen Zusammensetzung und der Ausbildung von stabilen Mikrokonsortien erklärt [Flemming und Griebe 1997, Flemming 1994, Costerton et al. 1994].

Die Stabilität der aktuell vorliegenden Bioaktivität von Biofilm-Reaktoren gegenüber drastischen Veränderung der Belastungssituation bestätigte sich beim folgenden Experiment. Ein kleindimensionierter Biofilm-Reaktor mit einer durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Reaktor von weniger als 10 min wurde mehrere Wochen mit einer synthetischen Abwasserlösung, die eine DOC-Konzentration von 8 mg/L hatte, konditioniert. Danach wurde die DOC-Zulaufkonzentration der Abwasserlösung sprunghaft von 3 mg/L bis 12 mg/L variiert. Es konnte festgestellt werden, daß trotz der Veränderung der Zulaufkonzentration die DOC-Ablaufkonzentration beim Biofilm-Reaktor nahezu konstant bei 3 mg/L blieb. Dadurch wurde beim Biofilm-Reaktor eine biologische DOC-Elimination erreicht, die direkt mit der aufgegebenen DOC-Konzentration in Zusammenhang stand (Abbildung 4.62). Die zu Versuchsbeginn ermittelten negativen BDOC-Werte resultierten aus der Versorgung des Reaktors mit einer bereits gealterten, biologisch ausgezehrten Abwasserlösung ($\beta(\text{DOC}) < 1 \text{ mg/L}$), wodurch gelöstes biogenes Material freigesetzt wurde. Die Aktivität des Biofilm-Reaktors bezüglich der CO₂-Bildung (BIC) nahm direkt nach Aufgabe der frisch angesetzten Abwasserlösung deutlich zu und blieb dann trotz der Veränderung der Belastungssituation nahezu unverändert.

Die Aufrechterhaltung der biologischen Aktivität bei geringerer Substratversorgung kann durch den Abbau der gespeicherten Zehrstoffreserven erklärt werden. Liegt eine kurzzeitig quantitative Veränderung einer bekannten Zehrstoffsituation vor, ist der Biofilm-Reaktor offensichtlich in der Lage, sich schnell an diese anzupassen.

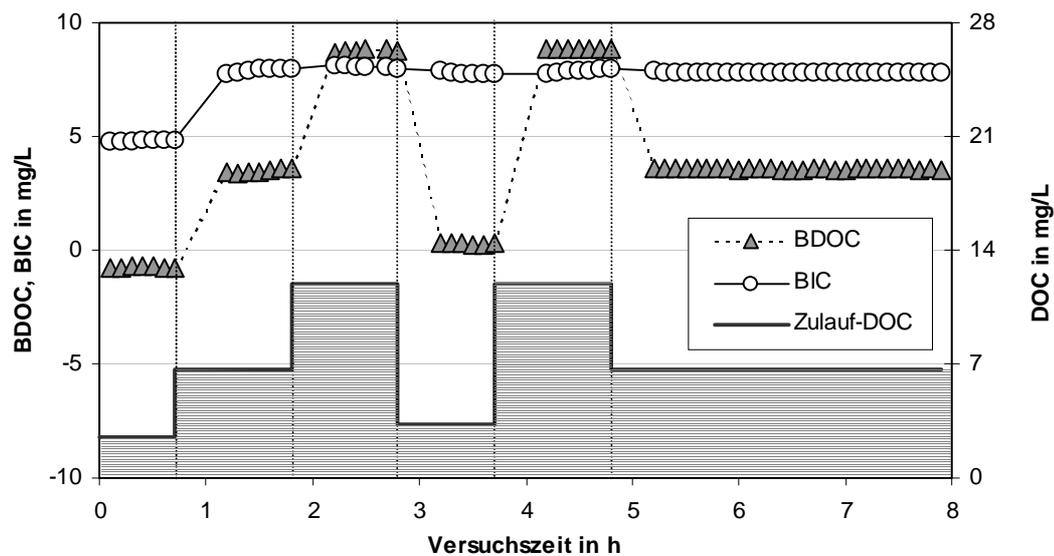


Abbildung 4.62: Eliminationsverhalten eines oxisich betriebenen Biofilm-Reaktors ($t_V = 10$ min) bei Veränderung der SAW-Konzentration

Um weiteren Aufschluß zu bekommen, inwieweit und wie schnell der Biofilm auf eine drastische qualitative Veränderung der Nährstoffsituation durch die Aufgabe einer „systemfremden“ Kohlenstoffquelle reagiert, wurde frischer Buchenholzsafft (mit freundlicher Unterstützung des MVT-Instituts, Universität Karlsruhe) kontinuierlich aufgegeben und die Proben gelchromatographisch analysiert (Abbildung 4.63).

Zu Versuchsbeginn wurde der Biofilm-Reaktor ca. drei Stunden mit einer kohlenstoffminimierten Nährlösung gespült, um die DOC-Hintergrundbelastung des Biofilms zu verringern. Das DOC-Chromatogramm des aufgegebenen Buchenholssaftes in Abbildung 4.63 zeigt einzelne dominierende Fraktionen im Retentionszeitbereich von $t_R = 32$ bis 38 min (2000 bis 1100 g/mol, bzgl. PEG) und im niedermolekularen Fraktionsbereich bei der Retentionszeit von $t_R = 42$ min bzw. $t_R = 52$ min (< 300 g/mol, bzgl. PEG). Das Chromatogramm der Ablaufprobe nach einer Stunde einer kontinuierlichen Aufgabe der Holzsaftlösung zeigt die Freisetzung von hochmolekularen organischen Substanzen ($t_R = 25$ bis 30 min, >2000 g/mol bzgl. PEG) von der Biomasse (Polysaccharide, Proteine). Infolge der durchschnittlichen Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor von ca. 1,3 Stunden lag eine Stunde nach Versuchsbeginn noch kein Durchbruch des Holzsaftes vor. Nach zwei Stunden Versuchszeit ist der Durchbruch der Holzsaftlösung beim Reaktorablauf am Auftreten zweier niedermolekularer Fraktionen erkennbar. Die Fraktion mit der Retentionszeit von $t_R = 52$ min ist mit einem unvollständigen Abbau der entsprechenden Holzsaftfraktion zu erklären. Hierbei fällt auf, daß die Restkonzentration dieser Fraktion im Reaktorablauf zu Beginn höher ist als nach 3 bzw. 4 Stunden Versuchszeit. Die Fraktion, die im Retentionszeitbereich der niedermolekularen Fraktion ($t_R = 42$ min) auftritt, muß hingegen von einer Freisetzung von Abbauprodukten herrühren, da

diese Fraktion bei der Holzsaftlösung nicht vorhanden ist. Hierbei dürfte es sich um niedermolekulare organische Säuren handeln, die charakteristisch in diesem Retentionszeitbereich eluieren. Nach einer weiteren Stunde Versuchszeit ist diese Fraktion fast nicht mehr im Reaktorablauf vorhanden. Drei Stunden nach Aufgabe der Holzsaftlösung ist keine weitere Veränderung der chromatographischen DOC-Verteilung bei der Ablaufprobe festzustellen.

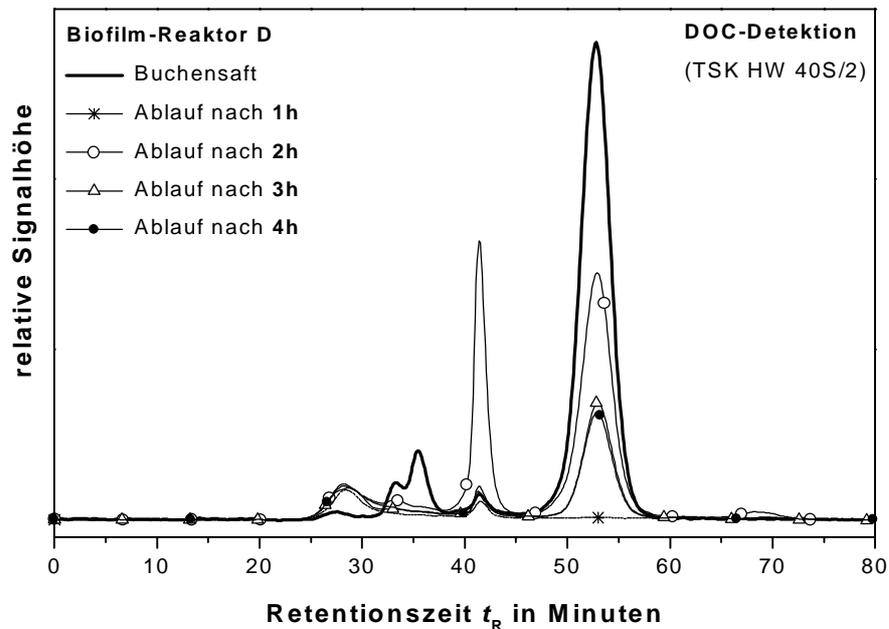


Abbildung 4.63: DOC-Chromatogramme: Zeitliches Eliminationsverhalten des oxisch betriebenen Biofilm-Reaktors D nach kontinuierlicher Aufgabe von frischem Buchenholzsaft ausgehend von einer Spülung des Reaktors mit einer kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung

Dieses Experiment läßt erkennen, daß sich der Biofilm-Reaktor durch eine sprunghafte Veränderung der Stoffwechselforgänge und der Enzymaktivität innerhalb kurzer Zeit an eine drastische qualitative Veränderung der Nähr-/Zehrstoffsituation anpassen kann. Nach einem zunächst unvollständigen Abbau und folglich einer Freisetzung von niedermolekularen organischen Abbauprodukten wurden die Fraktionen des Holzsafts von $t_r = 30$ bis 38 min nahezu vollständig und die niedermolekulare Fraktion zu 77 % eliminiert. Durch die Freisetzung von hochmolekularen organischen Substanzen ($t_r = 25$ bis 30 min), die bereits während der Versorgung des Reaktors mit einer kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung freigesetzt wurden, ergibt sich insgesamt ein DOC-Eliminationsgrad der Holzsaftlösung von 67 %.

Eine Akkumulation von Stoffwechselprodukten tritt bei biologischen Systemen insbesondere dann auf, wenn toxische Stoffe im Zulauf vorhanden sind [Schlegel 1992]. Anhand von einer Quecksilbersalzlösung (Enzymgift) wurde untersucht, inwieweit das Eliminationsverhalten des Biofilm-Reaktors während einer

toxischen Streßsituation verändert wird. Die gelchromatographischen Versuchsergebnisse in Abbildung 4.64 zeigen, daß nach der Zudosierung von Quecksilberchlorid zur synthetischen Abwasserlösung (SAW) die niedermolekulare DOC-Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 42$ min deutlich zugenommen hatte. Der Biofilm-Reaktor ($t_V \cdot 1$ h) reagierte mit einer Freisetzung von niedermolekularen Abbauprodukten auf die Zudosierung der Quecksilbersalzlösung, offensichtlich infolge einer erheblichen Stoffwechselstörung in Anwesenheit de Enzymgiftes.

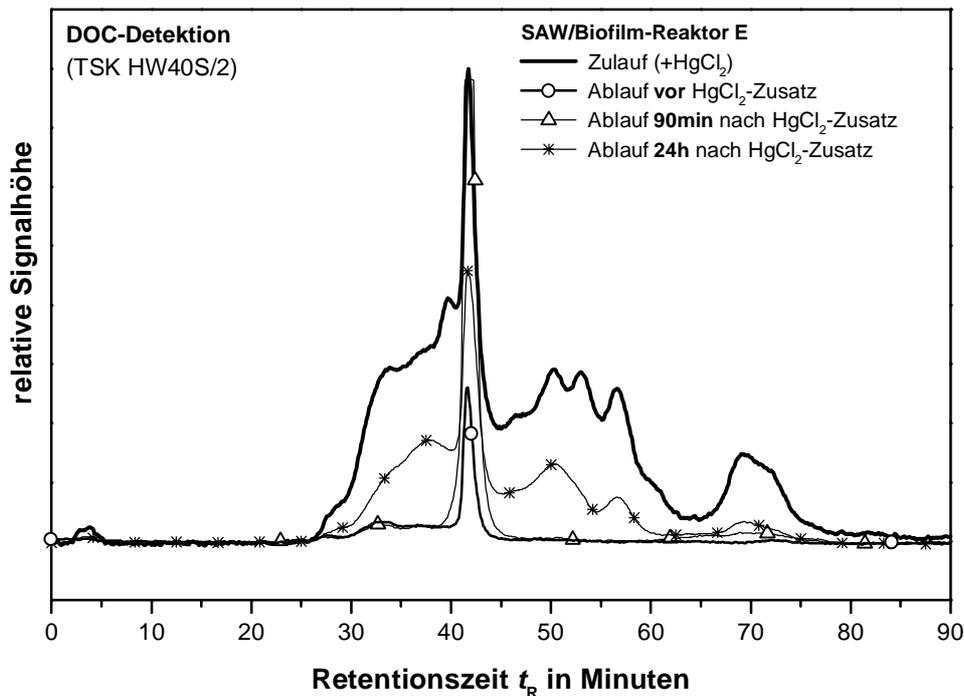


Abbildung 4.64: DOC-Chromatogramme: Auswirkung einer HgCl₂-Zudosierung (0,38 mmolar) auf die Aktivität des Biofilm-Reaktors E (anoxisch)

Obwohl eine zudosierte HgCl₂-Konzentration von 100 mg/L bei frei suspendierten Mikroorganismen eine gänzliche Abtötung bewirkt [Seibel 1999, LeChavallier et al. 1988], ist beim Biofilm-Reaktor auch nach einem Tag Versuchszeit keine vollständige Deaktivierung festzustellen. Die DOC-Eliminationsrate verringert sich nach einer 24-h HgCl₂-Zudosierung ausgehend von 90 % (SAW) lediglich auf 60 %, wobei die Freisetzung der niedermolekularen DOC-Fraktion deutlich niedriger war als zu Versuchsbeginn. Nach Beendigung der Quecksilber-Zudosierung wurde innerhalb einer Woche wieder die ursprüngliche Bioaktivität des Biofilm-Reaktors erreicht (nicht dargestellt).

Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, daß Biofilme einen wirkungsvollen Schutzmechanismus gegenüber toxischen Substanzen entwickelt haben, der bei den frei suspendierten Mikroorganismen nicht vorhanden ist [Tiefenbrunner et al. 1997, LeChevallier et al. 1988]. Bislang sind diese Schutzmechanismen im einzelnen noch nicht geklärt. Es ist anzunehmen, daß die extrazelluläre Polysaccharid-Matrix und die

äußeren Zellschichten des Biofilms als Transport-, bzw. Diffusionsbarrieren gegenüber toxischen Stoffen wirken [Flemming 1994, Characklis und Marshall 1990, Siegrist und Gujer 1985].

Neuere Untersuchungen haben jedoch aufgezeigt, daß die Diffusion insbesondere von kleineren Molekülen innerhalb der EPS-Matrix gegenüber der freien wäßrigen Lösung nicht wesentlich gehemmt ist [Stewart 1998, Costerton et al. 1994]. Dies führte zu der heutigen Modellvorstellung, Biofilme als einzelne mikrobielle Cluster von Zellen zu beschreiben, die in einer extrazellulären Polysaccharid-Matrix mit vielen Poren und Kanälen eingebunden sind [DeBeer et al. 1996, Lewandowski et al. 1995]. Es werden in der EPS-Matrix frei durchströmte Bereiche angenommen, bei den ein konvektiver Stofftransport möglich ist und folglich gelöste Substanzen bis in die inneren Bereiche des Biofilms eindringen können. Dies würde jedoch der Fähigkeit von Biofilmen eines wirksamen Schutzmechanismus beispielsweise gegenüber Quecksilberionen widersprechen. Als mögliche Barriere des Stofftransports werden einzelne feste Zell-Cluster vermutet, bei denen der Stofftransport diffusionskontrolliert ist [DeBeer et al. 1996, Christiansen et al. 1995, Horn und Hempel 1995, Costerton et al. 1994]. Möglicherweise werden dadurch Störstoffe (z.B. Quecksilber-Ionen) zunächst von den innerhalb der Cluster eingebetteten Mikroorganismen fern gehalten. Erst in der EPS-Matrix gebunden können die Störstoffe die dort vorhandenen extrazellulären und enzymatischen Stoffwechselfvorgänge hemmen, wodurch niedermolekulare Stoffwechselprodukte freigesetzt werden [Brown und Gilbert 1993]. Dieser Mechanismus würde erklären, daß eine Deaktivierung des Biofilm-Reaktors erst nach eintägiger Kontaktzeit mit der Quecksilberchlorid-Lösung eingetreten ist. Jedoch erklärt dies nicht, daß auch bei einer längeren Exposition der Biofilm-Reaktor nicht vollständig deaktiviert wurde.

4.2.4 Einfluß der Biosorption auf veränderten Belastungssituationen

Durch die Vielzahl der funktionellen Gruppen (u.a. Carboxyl- und Hydroxylgruppen) bietet die EPS-Matrix günstige Voraussetzungen für die Biosorption von gelösten Stoffen [Flemming 1995]. Neben den hydrophilen Bindungsmöglichkeiten wurden innerhalb der EPS-Matrix auch hydrophobe Bereiche gefunden, an denen unpolare Substanzen sorptiv gebunden werden können [Wolfaardt et al. 1994, 1995]. Ferner wurden Bereiche gefunden, in denen Metallionen akkumuliert und komplexiert werden können [Flemming et al. 1995, Geesey und Jang 1990, Kaplan et al. 1987]. Aufgrund des möglichen konvektiven Stofftransports und der Sorptionseigenschaft kann die EPS-Matrix bei der Elimination von gelösten Stoffen eine wichtige Rolle spielen, insbesondere wenn durch den kontinuierlichen Betrieb des biologischen Testsystems dynamische Verhältnisse vorliegen. Das Adsorptionsverhalten der EPS wird von mehreren

Faktoren beeinflusst. Dies sind zum Beispiel pH-Wert und Ionenstärke der wäßrigen Phase, Polarität und Molekülgröße der Sorbenten.

Im wesentlichen sind jedoch die Komplexität und Heterogenität für die Stabilität von Biofilmen verantwortlich, so daß das Adsorptionsverhalten der EPS-Matrix bislang nicht eindeutig geklärt werden konnte und teilweise zu widersprüchlichen Aussagen führte [Stewart 1998]. Es wird angenommen, daß die EPS durch die gelartige Struktur die Funktion eines Molekularsiebes übernimmt [Flemming 1995]. Nach dieser Modellvorstellung werden sehr hochmolekulare Stoffe von der EPS-Matrix ausgeschlossen und zeigen dadurch eine geringe Retardierung an der EPS-Matrix [DeBeer et al. 1996]. Kleinere Substanzen können hingegen in die EPS-Matrix eindringen und haben je nach ihrer stofflichen Eigenschaft aufgrund von elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen mit der EPS-Matrix ein unterschiedliches Verweilzeitverhalten, das vergleichbar mit dem gelchromatographischen Trennprinzip ist.

Wie die Durchbruchkurven bei einem klein dimensionierten Biofilm-Reaktor (durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Reaktor < 10 min) in Abbildung 4.65 zeigen, liegt bei einer Huminstofflösung (HO14) ein deutlich späterer Durchbruch vor als bei Dextran Blau, Fluorescein und Kaliumchlorid.

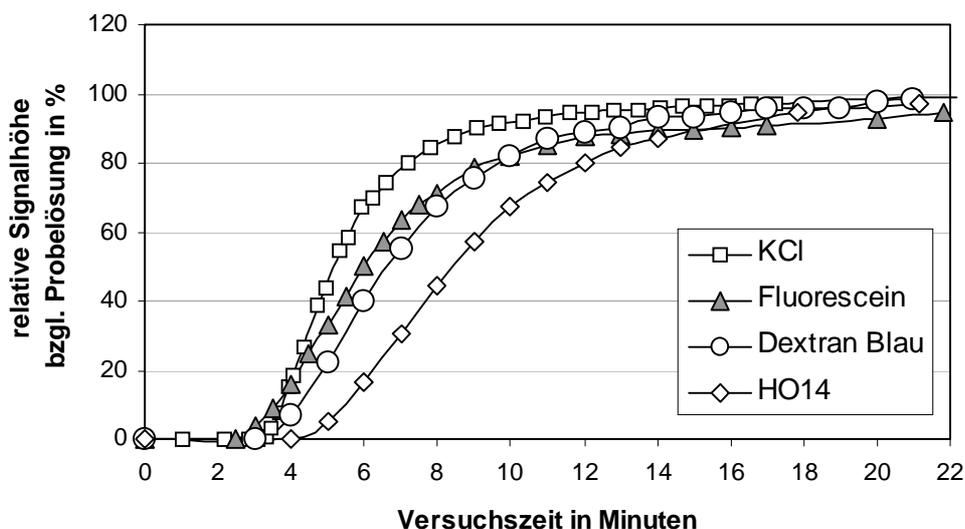


Abbildung 4.65: Durchbruchkurven von Dextran Blau, einer Huminstofflösung (HO 14), Fluorescein und KCl beim Biofilm-Reaktor F (Durchflußrate: 1 mL/min, Detektion der UV_{254nm}-Absorption, bzw. Detektion der elektrischen Leitfähigkeit)

Die Retardierung der Huminstoffe kann durch sterische und physikalisch-chemische Wechselwirkungen mit der EPS-Matrix erklärt werden. Bei Dextran Blau ist ein Ausschlußvorgang zu vermuten, da die Diffusion von Dextran Blau in die EPS-Matrix aufgrund der Molekülgröße (2 mio g/mol) verhindert ist. Gegenüber Kaliumchlorid steht Fluorescein durch die hydrophobere Eigenschaft und die größere Molmasse (332 g/mol) nur ein kleineres Porenvolumen in der EPS-Matrix zur Verfügung. Aus diesem Grund wird bei

Fluorescein eine höhere Retardierung innerhalb der EPS-Matrix angenommen als bei Kaliumchlorid [Carlson und Silverstein 1997].

Die Quantifizierung der Biosorption von organischen Substanzen und Substanzgemischen gestaltet sich experimentell schwierig, da bei aktiven Biofilmen neben den Sorptionsvorgängen in der Regel auch ein biochemischer Abbau stattfindet. Die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung der Sorption und einer zumindest teilweisen biologischen Verstoffwechselung kann hierbei im gleichen Zeitbereich liegen [Carlson und Silverstein 1997]. Um den Biosorptionsprozeß im einzelnen untersuchen zu können, besteht die Möglichkeit, biologisch refraktäre organische Stoffgemische einzusetzen [Carlson und Silverstein 1998, Jacobsen et al. 1993]. Aus diesem Grund wurden die Durchbruchkurven in Abbildung 4.65 mit Stoffen ermittelt, die in der Regel keine biologische Abbaubarkeit aufweisen. Eine andere Möglichkeit ergibt sich durch eine möglichst vollständige Deaktivierung der Biomasse, zum Beispiel anhand hoch konzentrierter Biozidlösungen oder durch die Anwendung von thermischen Sterilisationsverfahren. Problematisch bei Deaktivierungsmaßnahmen sind möglicherweise eine schnelle Reaktivierung des Biofilms nach der Biozidbehandlung und eine erhebliche Veränderung des Sorptionsverhaltens der EPS-Matrix infolge von Denaturierungs- und Hydrolyse-Reaktionen [Flemming 1994].

Anhand einer synthetisch Huminstofflösung (Aldrich) wurde das DOC-Eliminations- und Sorptionsverhalten bei einem anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktor untersucht (Abbildung 4.66). Ausgehend von einer Konditionierung mit synthetischem Abwasser verringerte sich bei dem Biofilm-Reaktor nach eintägiger Versorgung mit der Huminstofflösung die DOC-Elimination von 90 % (SAW) auf 12 % (Huminstofflösung).

Bei den DOC-Chromatogrammen in Abbildung 4.66 fällt auf, daß insbesondere innerhalb des niedermolekularen Fraktionsbereichs ($t_R > 36$ min) ein partieller Abbau der Huminstofflösung stattgefunden hat. Daß es sich bei dieser Fraktion (Pfeil) um einen biologischen Abbau handeln muß, zeigt die Ablaufprobe nach der Deaktivierung des Reaktors in einem Wärmeschrank bei 95°C. Direkt im Anschluß an die Deaktivierung wurde der Biofilm-Reaktor mit der Huminstofflösung versorgt. Bei der Ablaufprobe, die nach einer zweistündigen Einlaufphase entnommen wurde, ist kein Rückgang des niedermolekularen Fraktionsbereichs ($t_R > 36$ min) festzustellen. Demgegenüber zeigt sich nach der Deaktivierung des Reaktors auch weiterhin eine sehr geringe Abnahme des hochmolekularen Fraktionsbereichs ($t_R = 32$ min, Doppelpfeil). Offensichtlich ist die Elimination der hochmolekularen Fraktion auf eine Biosorption und nicht auf einen biologischen Abbau zurückzuführen. Die DOC-Elimination der Huminstofflösung betrug nach der Deaktivierung lediglich 6 % [Reichert 1998].

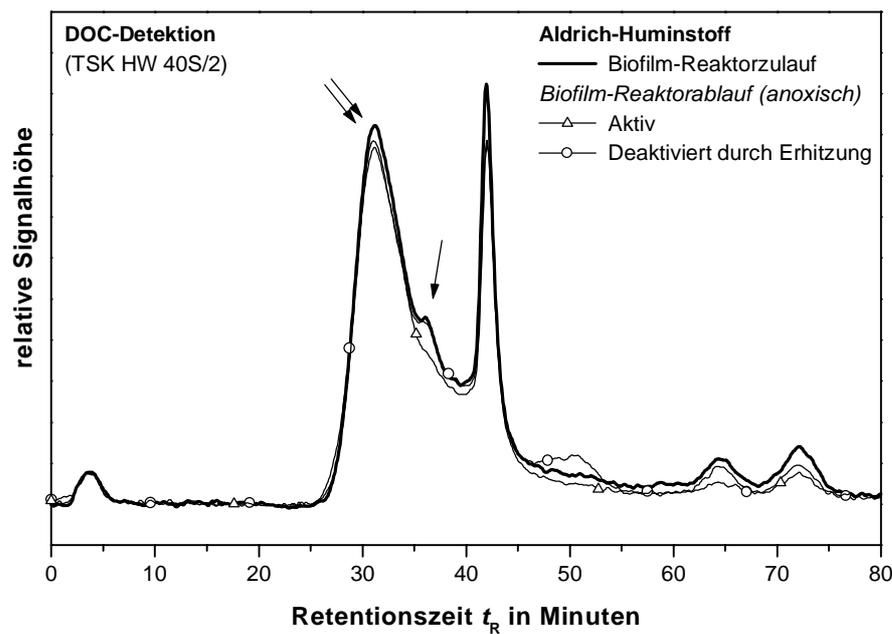


Abbildung 4.66: DOC-Chromatogramme von künstlichen Huminstofflösungen (Aldrich) vor und nach Kontakt mit dem aktiven und durch Erhitzen deaktiviertem Biofilm-Reaktor (anoxisch)

Bislang gibt es wenig Kenntnisse über die Biosorption von Huminstoffen an Biofilmen [Flemming 1995]. Es wird angenommen, daß aufgrund der hydrophilen Eigenschaft Humin- und Fulvinsäuren in der EPS-Matrix immobilisiert werden (Abbildung 4.65) und sich aufgrund ihres refraktären Verhaltens dort akkumulieren. Nach einer mehrwöchigen Konditionierung des Biofilm-Reaktors mit einer natürlichen Huminstofflösung wurde der Biofilm mit Natronlauge (0,1 mol/L) in Anlehnung an Zhou (1992) extrahiert. Die Extrakt-Lösung wurde nach der Neutralisation gelchromatographisch analysiert (Abbildung 4.67). Es konnte bezogen auf die Biofilm-Trockenmasse ca. 2 % DOC extrahiert werden. Dieser Wert wurde auch bei einer thermischen Extraktion von Belebtschlämmen ermittelt (0,3 bis 3%) [Morgan et al. 1990].

Die Chromatogramme in Abbildung 4.67 zeigen, daß die Extrakt-Lösung im hochmolekularen Fraktionsbereich einen hohen organischen Stoffanteil aufweist, bei dem charakteristisch Polysaccharide, Proteine aber auch Huminsäuren eluieren. Eine weitergehende gelchromatographische Trennung von Polysacchariden, Proteinen und Huminstoffen ist aufgrund der polydispersen Strukturen und der Trenneigenschaft der verwendeten Gelsäule nicht möglich. Jedoch deutet die relative hohe Signalintensität der UV_{254nm} -Detektion im Retentionszeitbereich der Huminstoff-Fraktion ($t_R = 29$ min, gestrichelte Linie) daraufhin, daß zumindest ein geringer Huminstoffanteil extrahiert werden konnte. Polysaccharide und Proteine weisen, bezogen auf den DOC, in der Regel eine wesentlich geringere UV_{254nm} -Absorption auf als Huminstofflösungen [Aiken und Leenheer 1993]. Die hohe DN-Signalintensität im hochmolekularen

Retentionszeitbereichs läßt auf gelöste proteinhaltige Zellbestandteile des Biofilms schließen. Die hochmolekulare Fraktion der Extraktlösung hat einen wesentlich höheren organischen Stickstoffanteil (0,17 mgDN/mgDOC) als die hochmolekulare Fraktion der Huminstofflösung (0,02 mgDN/mgDOC).

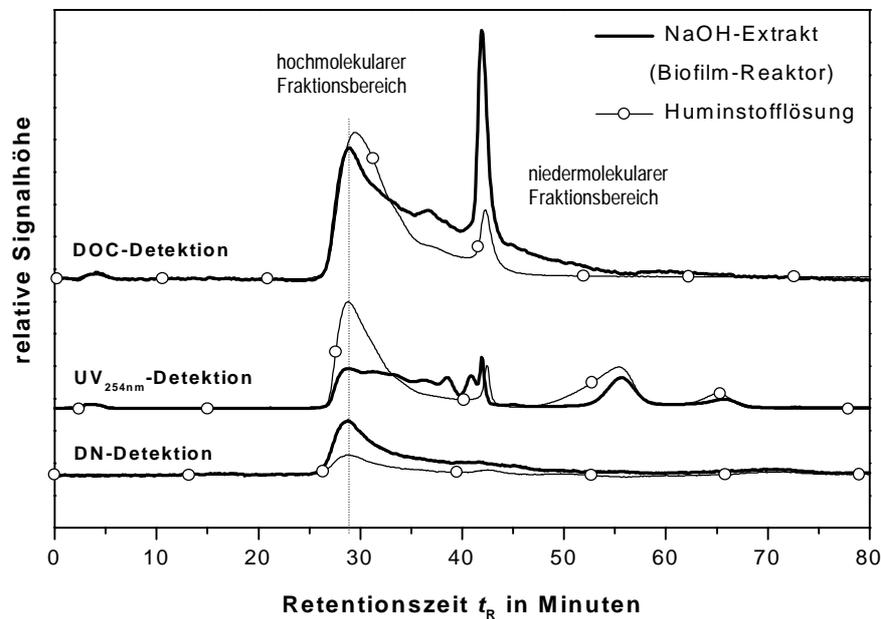


Abbildung 4.67: DOC/UV_{254nm}/DN-Chromatogramme eines Natronlaugen-Extrakts vom Biofilm des Reaktors D (oxisch) unmittelbar nach Konditionierung des Biofilm-Reaktors mit einer Huminstofflösung (TSK HW 40 S/2)

Die thermische Wasser-Extraktion stellt prinzipiell eine weitere Möglichkeit, sorptiv gebundenes Material von einer Festphase zu extrahieren. Diese Methode wurde bei dem mit Huminstofflösung konditionierten Biofilm angewendet, wobei zusätzlich der pH-Wert auf 7,5 eingestellt wurde. Nach der thermischen Wasser-Extraktion wurde bezogen auf die Biofilm-Trockenmasse ein insgesamt geringerer extrahierbarer DOC-Anteil von 1,4 % ermittelt als bei der NaOH-Extraktion (Abbildung 4.68). Der thermische Extrakt unterscheidet sich qualitativ erheblich vom NaOH-Extrakt durch einen höheren Anteil der niedermolekularen Fraktionen. Das Chromatogramm der UV_{245nm}-Detektion zeigt im Retentionszeitbereich der Huminstoff-Fraktion ($t_R = 29$ min, gestrichelte Linie) nur eine geringe Signalintensität. Durch die thermische Extraktion wurde ein weitaus geringerer Huminstoff-Anteil freigesetzt als durch die NaOH-Extraktion. Es ist anzunehmen, daß der in der EPS-Matrix möglicherweise adsorbierte Huminstoff-Anteil während der thermischen Extraktion zu kleinen Strukturteilen umgesetzt wurde. Dies begründet den relativ hohen Anteil an niedermolekularen organischen Stoffen (Saccharide und organische Säuren) in der thermischen Extraktlösung. Der gegenüber der Huminstofflösung relativ hohe niedermolekulare Stickstoffanteil deutet darauf hin, daß Aminosäuren und weitere stickstoffhaltige niedermolekulare

Substanzen durch die thermische Denaturierung von hochmolekularen proteinhaltigen Zellbestandteilen des Biofilms gebildet wurden.

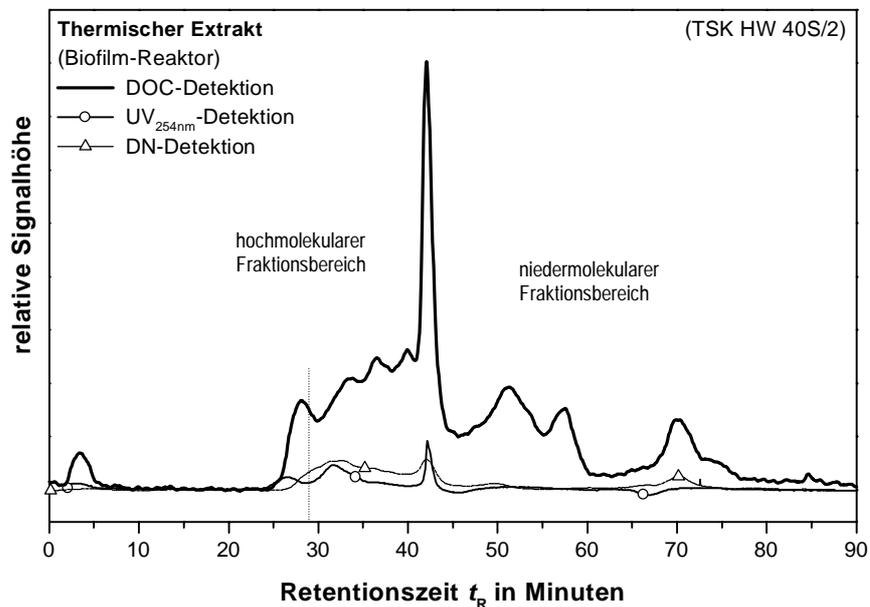


Abbildung 4.68: DOC/UV_{254nm}/DN-Chromatogramme: Thermischer Extrakt vom Biofilm des Reaktors D (oxisch) unmittelbar nach Konditionierung des Biofilm-Reaktors mit einer Huminstofflösung

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die EPS eine Matrix darstellt, bei der gelöste Stoffe in Abhängigkeit der Molmasse und der hydrophoben Eigenschaft unterschiedlich stark retardiert werden. Anhand der Extraktionsversuche konnte die Biosorption von organischen Stoffen in die EPS-Matrix nicht eindeutig nachgewiesen werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Extraktion zusätzlich gelöste Zellbestandteile freigesetzt werden, die bei der gelchromatographischen Analyse nicht getrennt werden konnten.

4.2.5 Einflußfaktoren auf das Eliminationsverhalten

Bei einem Einsatz der Biofilm-Reaktoren als ein biologisches Testsystem ist es von besonderem Interesse, inwieweit die gemessene Veränderung der DOC-Elimination aussagekräftig ist. Anhand von Modellsubstanzen und von vorfiltriertem Rohabwasser eines Industriebetriebes wurde das Eliminationsverhalten der Biofilm-Reaktoren in Abhängigkeit von Menge und Beschaffenheit einer Belastung, sowie von operationell resultierenden Bedingungen (Durchflußrate, bzw. durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Reaktor, Art der Konditionierung, Grundaktivität) untersucht [Bickle 1999, Gerber 1999, Hellstern 1999, Wagner 1998, Hasselbring 1998].

4.2.5.1 Substratkonzentration

Zur Klärung wie der Eliminationsgrad von der Belastung abhängt, wurden zwei Biofilm-Reaktoren mit unterschiedlichem Reaktorvolumen, die mit synthetischem Abwasser ($\beta(\text{DOC}) \cdot 12 \text{ mg/L}$) konditioniert wurden, jeweils mehrere Stunden mit synthetischem Abwasser unterschiedlicher DOC-Konzentration versorgt. Anschließend wurden die DOC-Konzentrationen der Zu- und Ablaufproben ermittelt. Wie die Versuchsergebnisse in Abbildung 4.69 zeigen, hatte bei der ersten Versuchsreihe nach einem Betrieb der Biofilm-Reaktoren von ca. 4 Monaten die Zunahme der DOC-Belastung eine Abnahme des Eliminationsgrades (BDOC) zur Folge. Absolut gesehen steigt jedoch die DOC-Elimination mit Zunahme der DOC-Belastung, wodurch der Eliminationsgrad trotz einer Verdreifachung der DOC-Zulaufkonzentration bei beiden Reaktoren lediglich weniger als 12 % abnahm. Bei einer zweiten Versuchsreihe in Abbildung 4.69 wurde der Biofilm-Reaktor D zuvor mehrere Wochen mit einer höheren DOC-Zulaufkonzentration ($\beta(\text{DOC}) \cdot 24 \text{ mg/L}$) betrieben. Hierbei zeigte der Biofilm-Reaktor eine höhere DOC-Elimination bei einer höheren Belastung als bei der ersten Versuchsreihe. Der DOC-Eliminationsgrad blieb trotz der Zunahme der DOC-Zulaufkonzentration nahezu konstant. Die Konditionierung bei der höheren Zulaufkonzentration führte bei dem Biofilm-Reaktor zu einem höheren Grundumsatz und zu einer höheren Anpassungsfähigkeit gegenüber der Veränderung der Zulaufkonzentration. Jedoch treten bei einer höheren Grundversorgung erhebliche Probleme durch die vermehrte Bildung von Biomasse im Reaktor auf (Kap. 4.2.12).

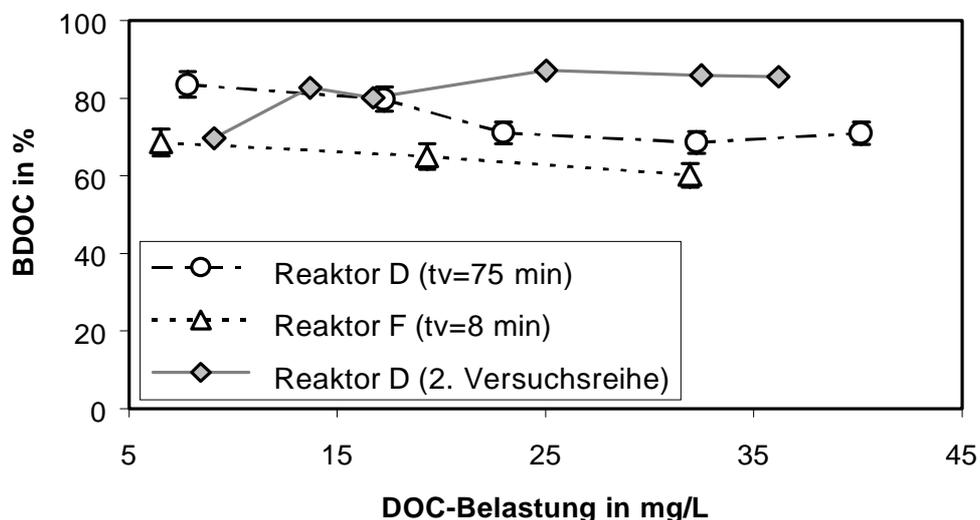


Abbildung 4.69: Belastungsabhängigkeit der Eliminationsrate bei den oxisch betriebenen, SAW-konditionierten Biofilm-Reaktoren D und F (Grundversorgung: SAW / $\beta(\text{DOC}_{1. \text{ Versuchsreihe}}) \approx 12 \text{ mg/L}$; $\beta(\text{DOC}_{2. \text{ Versuchsreihe}}) \approx 24 \text{ mg/L}$)

Bei einem weiteren Versuch wurde anhand einer realen Abwasserprobe die Belastungsabhängigkeit der Eliminationsrate bei einem Biofilm-Reaktor untersucht, der mehrere Wochen mit Tagesmischproben (TMP)

der Kläranlage des Industrieunternehmens ($\beta(\text{DOC}) \cdot 30 \text{ mg/L}$) konditioniert wurde. Wie in Abbildung 4.70 dargestellt, ist beim Biofilm-Reaktor nach dem Betrieb von 2 Monaten (erste Versuchsreihe) mit der Erhöhung der DOC-Belastung eine deutliche Abnahme des DOC-Eliminationsgrades eingetreten.

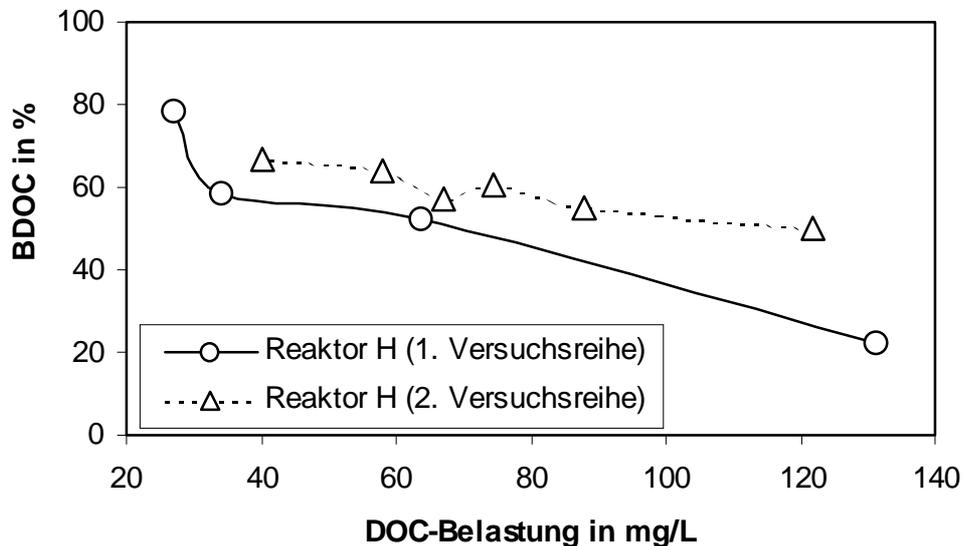


Abbildung 4.70: Belastungsabhängigkeit der Eliminationsrate beim TMP-konditionierten Biofilm-Reaktor H bei Tagesmischproben unterschiedlicher DOC-Ausgangskonzentration nach Konditionierung von 2 bzw. 3 Monaten bei einer DOC-Zulaufkonzentration von 30 mg/L

Dieser Versuch wurde nach einem weiteren Monat wiederholt (zweite Versuchsreihe). Der Reaktor wurde bis zu diesem Versuch weiterhin mit Tagesmischproben versorgt. Diesmal zeigte der Reaktor einerseits höhere Eliminationsraten. Andererseits eine deutlich geringere Abhängigkeit des DOC-Eliminationsgrades mit der Veränderung der DOC-Zulaufkonzentration. Die Abnahme des Eliminationsgrades bei höherer Zulaufkonzentration weist darauf hin, daß die Stoffumsetzung des Reaktors limitiert ist. Die extremen Unterschiede des BDOC bei dem geringsten bzw. höchsten Belastungsfall lassen vermuten, daß außerdem die Substrathemmung eine wichtige Rolle auf die Belastungsabhängigkeit der Eliminationsrate spielt [Obst 1993]. Es müßten sich folglich in Abhängigkeit der Zulaufkonzentration deutliche qualitative Unterschiede in den Ablaufproben ergeben.

In Abbildung 4.71 sind die gelchromatographischen DOC-Analysenergebnisse der ersten Versuchsreihe als „Eliminationschromatogramme“ dargestellt. Hierbei wurde die bei dem Biofilm-Reaktor erzielte DOC-Elimination aus der Differenz der Zu- und Ablaufprobe berechnet. Die Signalintensitäten wurden jeweils auf die maximal aufgegebene DOC-Zulaufkonzentration von 131 mg/L normiert, wodurch die Zu- und Abnahmen relativ zur DOC-Zulaufkonzentration zu sehen sind.

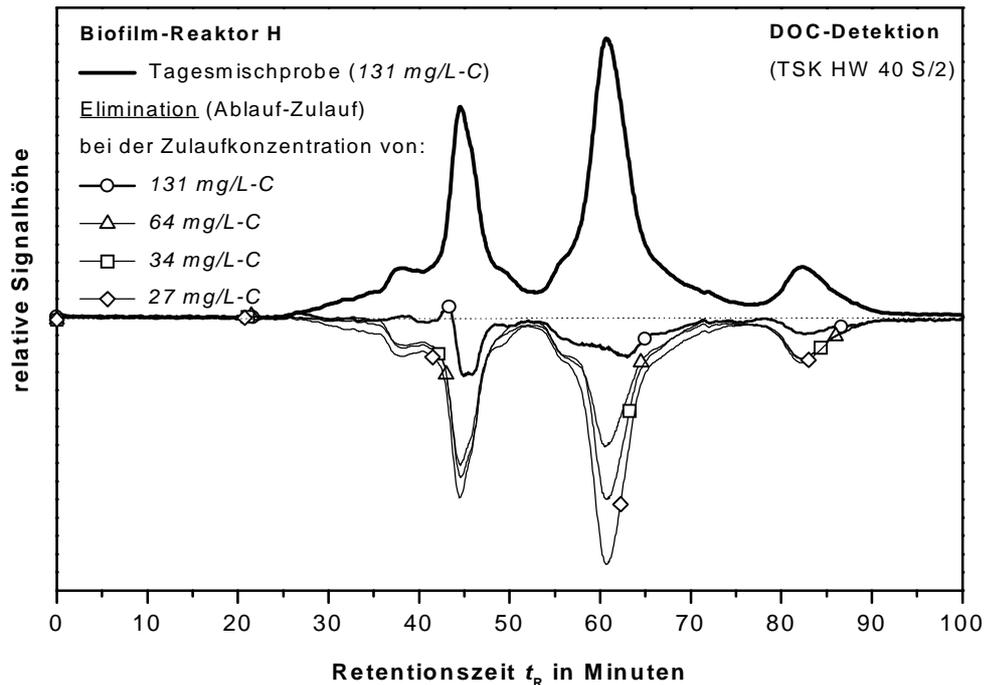


Abbildung 4.71: DOC-Chromatogramme: Zulauf (TMP) und Elimination (Ablauf-Zulauf) beim Biofilm-Reaktor H in Abhängigkeit der Zulaufkonzentration (1. Versuchsreihe bzgl. Abbildung 4.70, die Signalintensitäten sind jeweils auf die DOC-Zulaufkonzentration von 131 mg/L normiert)

Die Ergebnisse in Abbildung 4.71 zeigen, daß die Elimination einzelner DOC-Fraktionen von der DOC-Zulaufkonzentration abhängen. Der höhermolekulare Fraktionsbereich ($t_R = 44$ min bis 55 min) und die Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 82$ min wurden bis zu einer DOC-Zulaufkonzentration von 64 mg/L nahezu vollständig eliminiert. Das bedeutet, daß diese Fraktionen einerseits biologisch leicht eliminiert werden und andererseits der Biofilm-Reaktor bei diesen Fraktionen eine hohe spezifische DOC-Elimination aufweist. Demgegenüber wurde bei der Fraktion, die bei der Retentionszeit von $t_R = 61$ min eluiert, mit einer höheren Zulaufkonzentration eine geringere Elimination erreicht. Der Biofilm-Reaktor verfügte offensichtlich nur über eine begrenzte Kapazität, diese Fraktion umzusetzen. Bei der höchsten DOC-Zulaufkonzentration ($\beta(\text{DOC}) = 131$ mg/L) trat bei allen Fraktionen eine deutliche Verringerung der Elimination ein. Die Eliminationskapazität des Reaktors war offenbar bei der hohen Zulaufkonzentration erschöpft. Da sich der Eliminationsgrad der chromatographischen Fraktionen bei der hohen Zulaufkonzentration mehr verringerte als durch die begrenzte Eliminationskapazität allein, muß zusätzlich eine Substrathemmung vorgelegen haben. Eine mögliche Freisetzung von Stoffwechselprodukten, die aus der Substrathemmung resultieren kann, ist anhand der gelchromatographischen Analysenergebnisse nicht festzustellen.

Zusammengefasst zeigen die Aufstockversuche, daß sich die Zulaufkonzentration je nach Probenzusammensetzung auf den Eliminationsgrad der Biofilm-Reaktoren auswirken kann. Ist in der Probe ein hoher Anteil von biologisch schwerer abbaubaren Stoffen enthalten, wird der DOC-Eliminationsgrad mit Zunahme der Zulaufkonzentration zum einen durch eine limitierte Eliminationskapazität und zum anderen durch Veränderung der Stoffwechselforgänge geringer. Ist hingegen der Anteil der schwerer abbaubaren Stoffen gering, bleibt die DOC-Elimination im 3-fachen Konzentrationsbereich bezogen auf die Zulaufkonzentration bei der Grundversorgung weitgehend von der Substratkonzentration unbeeinflusst. Um ein reproduzierbares Testergebnis zu erhalten, sollten die Tests folglich möglichst unter standardisierten Bedingungen durchgeführt werden. Die DOC-Konzentration der Probe sollte in etwa auf die der Grundversorgung angepaßt sein. Bei Veränderung der Zulaufkonzentration während der Grundversorgung ist bei den Biofilm-Reaktoren eine höhere biologische Aktivität und ein höherer Stoffumsatz festzustellen. Jedoch bedarf es mehrere Wochen bis sich das biologische Testsystem an die veränderte Betriebsbedingung angepaßt hat, welches sich durch eine höhere Stabilität des Eliminationsgrades bemerkbar macht. Für die Durchführung der Tests ist es daher günstig, Biofilm-Reaktoren einzusetzen, die über mehrere Monate unter konstanten Bedingungen konditioniert wurden.

4.2.5.2 *Verweilzeit*

Durch Variation der Durchflußrate bei gleichbleibender DOC-Zulaufkonzentration wurde der Einfluß der Verweilzeit auf die DOC-Elimination der Biofilm-Reaktoren untersucht. Diese Verweilzeit hängt zum einen von der Durchflußrate und zum anderen von der im Reaktor vorhandenen Biomassenkonzentration ab. Die durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor anhand von Durchbruchkurven mit einer KCl-Lösung bestimmt.

Es ist anzunehmen, daß die Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor einen wesentlichen Einfluß auf die DOC-Elimination hat. Bei Zunahme der Verweilzeit ist im Fall einer guten biologischen Abbaubarkeit des Substrates mit einer Zunahme der DOC-Elimination zu rechnen. In Abbildung 4.72 sind die Versuchsergebnisse der Verweilzeitabhängigkeit der Elimination von synthetischem Abwasser (SAW) dargestellt, die bei dem Biofilm-Reaktor F (Verweilzeit: 8 min bei 1 mL/min Durchfluß) ermittelt wurden. Die Versuche wurden an unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Der Reaktor war bei der ersten Versuchsreihe etwa 3 Monate lang mit SAW konditioniert worden. Die zweite Versuchsreihe wurde nach weiteren 2 Monaten durchgeführt. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Zunahme der durchschnittlichen Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor eine Zunahme des DOC-Eliminationsgrades zur Folge hatte. Bei der ersten Versuchsreihe betrug die Abnahme des Eliminationsgrades bei einer Verachtfachung der

Verweilzeit von ca. 2 Minuten auf ca. 16 Minuten weniger als 15 %. Bei der zweiten Versuchreihe ist ein deutlich geringerer Einfluß auf die DOC-Elimination von SAW festzustellen. Dies kann durch die längere Konditionierung des Biofilm-Reaktors erklärt werden, die eine höhere biologische Umsetzung und eine höhere Stabilität gegenüber einer Veränderung der durchschnittlichen Verweilzeit der Probe im Reaktor zur Folge hatte.

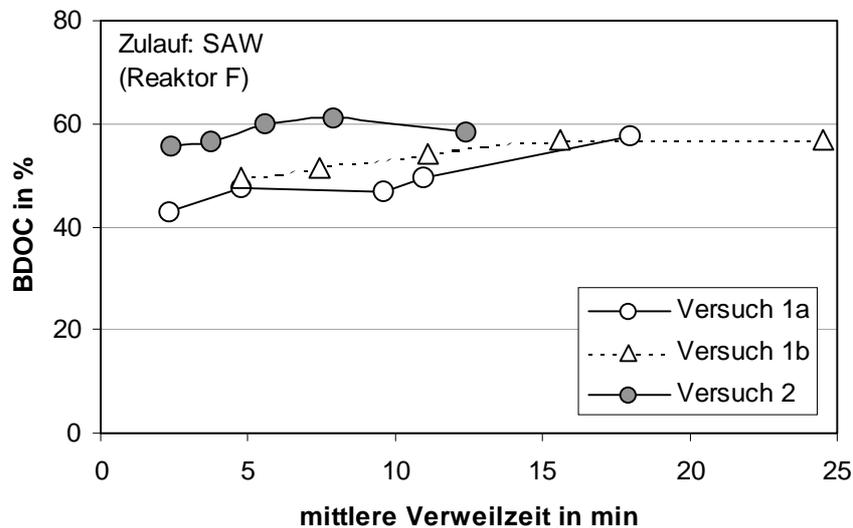


Abbildung 4.72: Verweilzeitabhängigkeit der DOC-Elimination von SAW beim oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor F (SAW-konditioniert)

Bei einem Biofilm-Reaktor, der ca. 2 Monate mit Industrieabwasser konditioniert wurde, zeigen mehrere Versuchsreihen mit Tagesmischproben (TMP) eine weitaus stärkere Zunahme der Eliminationsrate mit Zunahme der durchschnittlichen Verweilzeit im Biofilm-Reaktor (Abbildung 4.73).

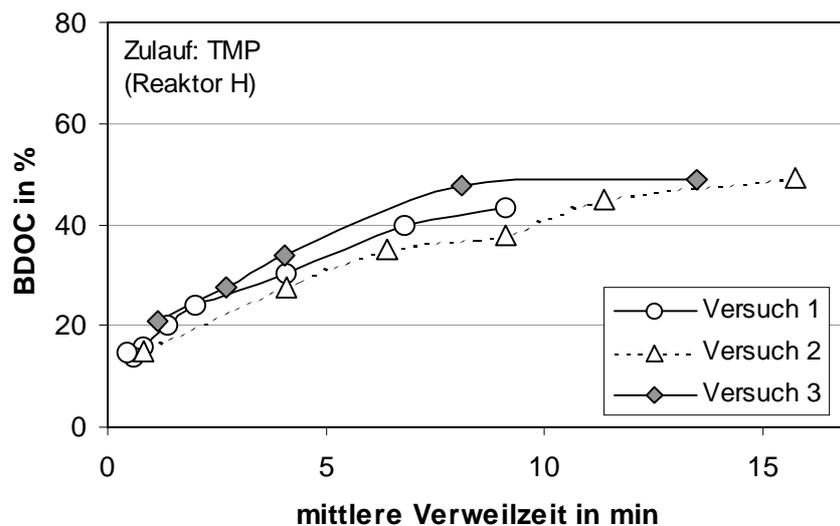


Abbildung 4.73: Verweilzeitabhängigkeit der DOC-Elimination von TMP beim oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor H (TMP-konditioniert)

Das deutlich höhere verweilzeitabhängige Eliminationsverhalten des TMP-konditionierten Biofilm-Reaktors gegenüber den mit SAW konditionierten kann durch kurze Konditionierungsphase des Reaktors an TMP und geringe biologische Aktivität erklärt werden. Dadurch verfügte der Reaktor nur eine geringe Kapazität, biologisch schwer abbaubare Stoffe zu eliminieren.

Zusammenfassend lassen die Versuchsergebnisse erkennen, daß je nach der Zusammensetzung des DOC und Aktivität des Biofilm-Reaktors aufgrund ihrer Konditionierung die Verweilzeit einen Einfluß auf das Testergebnis hat. In Anlehnung an die Ergebnisse bei der Veränderung der Zulaufkonzentration kann die unterschiedliche Verweilzeitabhängigkeit der Elimination durch die unterschiedliche biologische Abbaubarkeit der verwendeten Abwasserproben erklärt werden. Bei Proben mit einem hohen biologisch leicht verfügbaren Stoffanteil spielt die zeitlich limitierte Kontaktzeit mit den Testorganismen bezüglich der Verstoffwechslung offenbar eine weitaus geringere Rolle als bei Proben, die einen hohen Anteil an „biologisch langsamer verwertbarer Substanz“ beinhalten. Demzufolge ist die Verweilzeitabhängigkeit bei synthetischem Abwasser geringer als bei der Abwasserprobe (TMP), die von einem chemischen Unternehmen stammt.

Um aussagekräftige Testresultate erzielen zu können, sollte die Verweilzeit der Probe in den kontinuierlich betriebenen Biofilm-Reaktoren möglichst konstant gehalten werden. Außerdem sollten die Biofilm-Reaktoren eine gleichbleibende biologische Aktivität aufweisen, die durch eine längere Konditionierung bei einer definierten Grundversorgung erreicht werden kann.

4.2.5.3 *Biologische Abbaubarkeit*

Dem Wunsch einer möglichst schnellen Bewertung der biologischen Eliminierbarkeit von Abwasser kann eine möglichst geringe Kontaktzeit der Probe im Reaktor gerecht werden. Hierbei steht dem Testsystem nur kurze Zeit zur Verfügung, sich an die jeweilige Belastungssituation anzupassen. Dadurch ergibt sich die Fragestellung, inwieweit die Biofilm-Reaktoren anhand der DOC-Eliminationsrate die reale Belastungssituation aussagekräftig erfassen können. Es wurden Versuche durchgeführt, um die Auswirkung einer gut und einer schlecht biologisch abbaubaren Modellsubstanz unter definierten Testbedingungen auf das Eliminationsverhalten der Biofilm-Reaktoren zu ermitteln [Hesse und Frimmel 1999a].

Bei der ersten Versuchsreihe wurde zunächst der Biofilm-Reaktor F ($t_V \cdot 8 \text{ min}$) mehrere Wochen mit synthetischem Abwasser bei einer höheren DOC-Zulaufkonzentration ($\beta(\text{DOC}) \cdot 24 \text{ mg/L}$) versorgt. Direkt vor Versuchsbeginn wurde die Zulaufkonzentration um die Hälfte verringert ($\beta(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$). Zur

reduzierten Grundversorgung wurden Glucose, EDTA bzw. synthetisches Abwasserkonzentrat jeweils mehrere Stunde zudosiert, wobei die DOC-Zulaufkonzentration des Reaktors schrittweise erhöht bzw. „aufgestockt“ wurde (Abbildung 4.74).

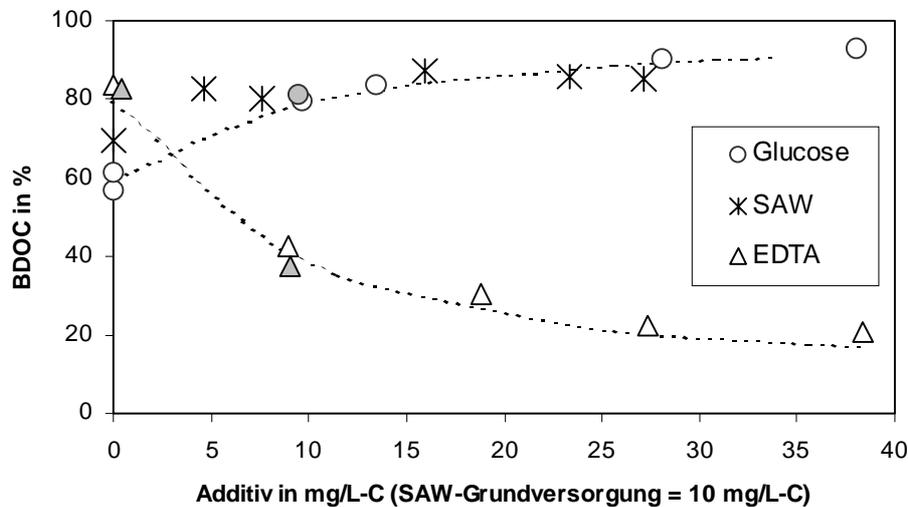


Abbildung 4.74: Erzielte Eliminationsraten nach Zugabe von Glucose, synthetischem Abwasserkonzentrat (SAW), sowie EDTA bei einem mit synthetischem Abwasser und bei einem mit Abwasser eines Chemieunternehmens (TMP) konditionierten Biofilm-Reaktor ausgehend von einer DOC-Konzentration der Grundversorgung (SAW bzw. TMP) von 10 mg/L. Die theoretisch erwarteten Eliminationsraten für die biologische Abbaubarkeit der zugegebenen Modellschubstanz von 100 % (Glucose) bzw. 0 % (EDTA) sind durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet).

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß mit Zunahme der Glucose-Zudosierung der Eliminationsgrad zunahm, wohingegen die EDTA-Zudosierung eine deutliche Reduzierung des Eliminationsgrades bewirkte. Die Zudosierung des SAW-Konzentrates hatte eine Zunahme des Eliminationsgrades zur Folge, der bei einer höheren Zudosierung nahezu konstant blieb. Wird für Glucose eine biologische Abbaubarkeit von 100 % bzw. für EDTA von 0 % angenommen, stimmen die ermittelten DOC-Eliminationsraten nahezu mit den theoretisch erwarteten DOC-Eliminationsraten (gestrichelte Linie) überein. Die Kontrollversuche am Ende der jeweiligen Versuchsreihe, bei der die Modellschubstanzen ausgehend von der höchsten Zudosierung mit einer geringeren Konzentration aufgegeben wurden, sind in Abbildung 4.74 jeweils als graue Symbole dargestellt. Die geringen Veränderungen der DOC-Elimination deuten im Fall von Glucose auf eine leichte Zunahme und im Fall von EDTA auf eine geringe Hemmung der Bioaktivität des Biofilm-Reaktors (vgl. auch Abbildung 4.76).

Bei einem weiteren Experiment wurde bei einer konstant gehaltenen DOC-Konzentration die biologische Abbaubarkeit des Reaktorzulaufs verändert. Der Reaktor war zuvor mit Tagesmischproben eines industriellen Unternehmens versorgt worden, die zusätzlich mit Ethanol angereichert waren. Das

Ethanol/TMP-Verhältnis der Grundversorgung wurde auf 0,5 bzgl. DOC eingestellt. Nach einer Konditionierung von mehreren Wochen zeigte der Reaktor eine gleichbleibende DOC-Eliminationsrate von etwa 65 %. Es wurden Modellabwässer mit einem unterschiedlichen EDTA/Ethanol-Anteil jeweils eine Stunde einem Biofilm-Reaktor aufgegeben. Die DOC-Zulaufkonzentration der EDTA/Ethanol-Lösungen entsprach ungefähr der DOC-Konzentration der Grundversorgung, bei der der Reaktor konditioniert wurde. Wie in Abbildung 4.75 dargestellt, verringerte sich der Eliminationsgrad des Biofilm-Reaktors mit Zunahme des EDTA-Anteils in dem Modellabwasser. Ausgehend von einem Eliminationsgrad von etwa 60 % bei der reinen Ethanol-Lösung reduzierte sich die Eliminationsrate bei der Aufgabe der reinen EDTA-Lösung auf 1 %. Es zeichnet sich eine gute lineare Korrelation zwischen dem DOC-Eliminationsgrad und dem EDTA-Anteil in dem Modellabwasser ab. Diese Korrelation bedeutet jedoch, daß die Elimination von Ethanol entsprechend der Zunahme des EDTA-Anteils in dem Modellabwasser gehemmt wurde.

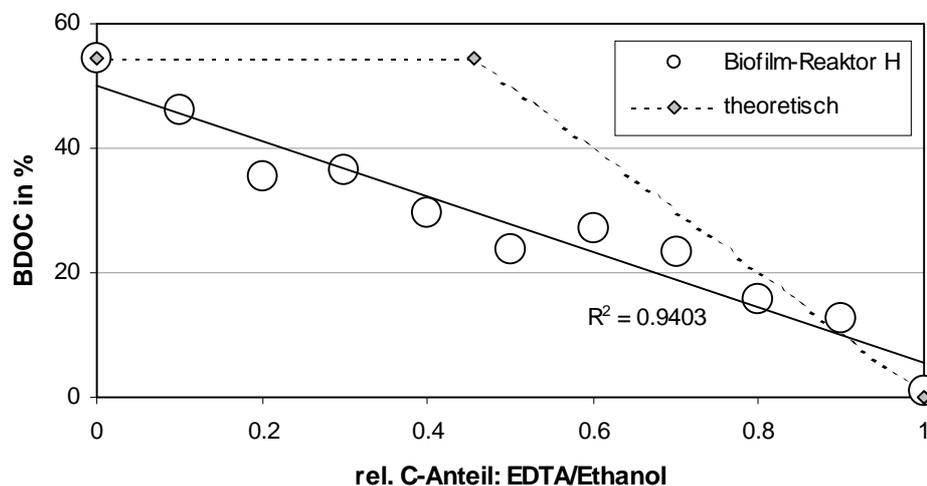


Abbildung 4.75: DOC-Elimination eines EDTA/Ethanol-Gemisches mit unterschiedlichen Anteilen im Biofilm-Reaktor H (TMP/Ethanol-konditioniert) bei konstanter DOC-Zulaufkonzentration

Wird angenommen, daß der beim Biofilm-Reaktor maximal eliminierbare Ethanol-Anteil von 55 % gleichbleibend und von EDTA nicht eliminiert wird, müßte sich der theoretisch erwartete Eliminationsverlauf ergeben, der in Abbildung 4.75 als gestrichelt Linie dargestellt ist. Offenbar wirkt EDTA hemmend auf die biologische Aktivität des Biofilm-Reaktors, was sich durch eine Reduzierung des biologisch abbaubaren Anteils in dem Modellabwasser zeigt. Dieses Ergebnis ist verwunderlich, da im Gegensatz die Aufstockversuche bei dem SAW-konditionierten Biofilm-Reaktor (Abbildung 4.74) nur eine geringe Hemmwirkung von EDTA auf die biologische Aktivität erkennen ließen. Bei beiden Versuchsansätzen wurde zur Herstellung der Modellösungen Leitungswasser verwendet, wodurch für die EDTA-Komplexierung jeweils eine theoretisch ausreichend hohe Ca^{2+} -Konzentration vorlag und davon auszugehen war, daß die in der Biomasse gebundenen Kationen nicht herausgelöst wurden (vgl. Kap.

4.2.8). Die Empfindlichkeit der Reaktoren gegenüber „außergewöhnlichen“ Belastungssituationen muß daher durch die unterschiedliche Matrix der Grundversorgung (SAW bzw. TMP/Ethanol) verursacht sein.

4.2.5.4 Konditionierung

Anhand von weiteren „Aufstockversuchen“ mit biologisch leicht und biologisch schwer abbaubaren Modellsubstanzen wurde die Rolle der Konditionierung auf das Eliminationsverhalten der Biofilm-Reaktoren untersucht. In der ersten Versuchsreihe wurde jeweils eine Stunde Diethylenglycol (DEG) zusätzlich zur Grundversorgung ($\beta(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$) bei zwei unterschiedlich konditionierten Biofilm-Reaktoren aufgegeben (Abbildung 4.76). Der Biofilm-Reaktor F ($t_v = 8 \text{ min}$) war zuvor mehrere Monate mit synthetischem Abwasser konditioniert. Der Biofilm-Reaktor H ($t_v = 4 \text{ min}$) war mehrere Wochen mit Industrieabwasser (TMP) versorgt worden. Bei beiden Reaktoren führte die Zunahme der DEG-Dosierung zu einer größeren Abnahme der DOC-Eliminationsrate. Die erzielten Eliminationsraten entsprechen bei beiden Reaktoren den theoretisch erwarteten Werten mit der Annahme, daß DEG als systemfremde Substanz keine biologische Abbaubarkeit aufweist.

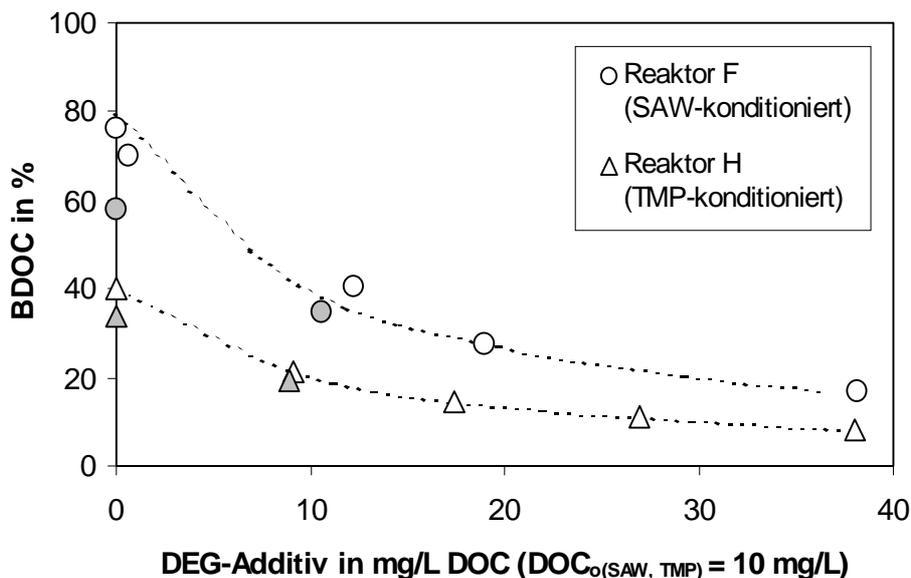


Abbildung 4.76 : Erzielte Eliminationsraten nach Zugabe von Diethylenglycol (DEG) bei den Biofilm-Reaktoren F (SAW-konditioniert) und H (TMP-konditioniert) ausgehend von einer Grundversorgung von 10 mg/L-C (die theoretisch erwarteten Eliminationsraten für 0 % Abbaubarkeit der Modellsubstanz sind durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet)

Auffälligerweise ergaben die Kontrollversuche, die jeweils am Ende der Versuchsreihe durchgeführt wurden, bei beiden Reaktoren eine Verringerung der Eliminationsrate gegenüber der Eliminationsrate zu Versuchsbeginn (graue Symbole). Da die BDOC-Werte bei den Kontrollversuchen unterhalb der

theoretisch erwarteten Eliminationsrate liegen, muß offensichtlich die Zudosierung von DEG eine Hemmung der biologischen Aktivität bewirkt haben.

Die Ergebnisse der LC-DOC-Analyse des Kontrollversuchs mit dem SAW-konditionierten Biofilm-Reaktor F in Abbildung 4.77 zeigen, daß die DEG-Fraktion ($t_R = 54$ min) bei der Zu- und Ablaufprobe nahezu identisch sind. DEG wurde folglich vom Biofilm-Reaktor nicht verstoffwechselt bzw. adsorbiert und erklärt damit nicht den deutlichen Rückgang der Eliminationsrate gegenüber der Eliminationsrate zu Versuchsbeginn. Werden die Ablaufproben des Reaktors bei einer Versorgung mit DEG-Zusatz und ohne DEG-Zusatz miteinander verglichen, fällt bei der Ablaufprobe mit DEG-Zusatz eine höhere DOC-Restkonzentration auf. Die höhere Restkonzentration tritt sowohl im hochmolekularen Fraktionsbereich ($t_R = 24$ min) als auch bei der Fraktion in Erscheinung, die bei der Retentionszeit von $t_R = 38$ min eluiert. Der Biofilm-Reaktor reagierte offensichtlich auf die DEG-Zudosierung mit einer vermehrten Abgabe von hochmolekularen Substanzen (Polysaccharide) und mit einem gehemmten Abbau von SAW, was die höhere Restkonzentration in dem Fraktionsbereich bei der Retentionszeit von $t_R = 38$ min erklärt.

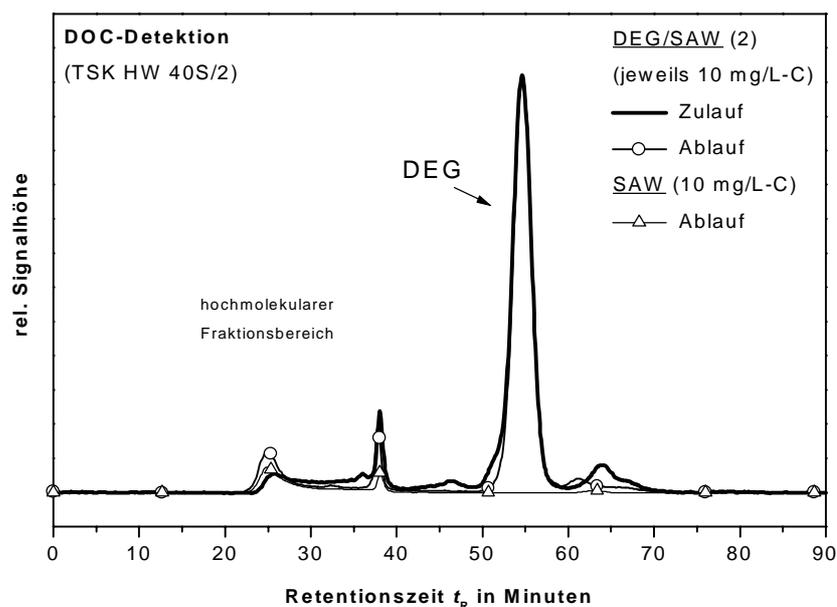


Abbildung 4.77: DOC-Chromatogramme: Eliminationsverhalten des Biofilm-Reaktors F (SAW-, konditioniert) bei Zugabe von Diethylenglycol (DEG, Kontrollversuch am Ende der Versuchsreihe aus Abbildung 4.76)

Bei einem zweiten Aufstockversuch mit Glucose zeigte der mit SAW-konditionierte Biofilm-Reaktor, wie bereits in Abbildung 4.74 vorgestellt, entsprechend des Glucose-Zusatzes die theoretisch zu erwartende Zunahme der DOC-Elimination unter der Annahme, daß Glucose vollständig abgebaut wird (Abbildung 4.78). Demgegenüber erfolgte bei dem mit TMP-konditionierten Biofilm-Reaktor eine unerwartete Verringerung des DOC-Eliminationsgrades mit Zunahme der Glucose-Zudosierung.

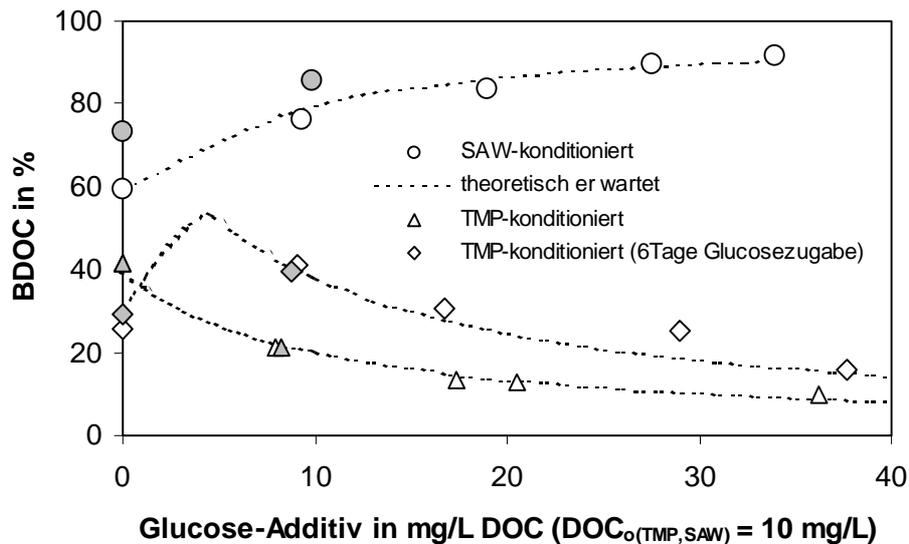


Abbildung 4.78: Erzielte Eliminationsraten nach Zugabe von Glucose bei den Biofilm-Reaktoren F (SAW-konditioniert) und H (TMP-konditioniert, vor und nach mehrtägiger Konditionierung mit einem Glucose-Zusatz) ausgehend von einer Grundversorgung von 10 mg/L-C (die theoretisch erwarteten Eliminationsraten sind durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet, s. Gleichung 31 und 32)

Die Glucose verhielt sich in diesem Reaktor wie eine nicht abbaubare Substanz (gestrichelte Linie). Wie die Kontrollversuche (graue Symbole) zeigen, ergab sich im Gegensatz zu dem SAW-konditionierten Biofilm-Reaktor bei dem TMP-konditionierten Biofilm-Reaktor ein unveränderter Eliminationsgrad im Vergleich zu Versuchsbeginn. Die Glucose-Zudosierung hatte während des Versuchs keinen Einfluß auf die biologische Aktivität des Reaktors.

Die Ergebnisse der LC-DOC-Analysen in Abbildung 4.79 lassen erkennen, daß Glucose ($t_R = 48$ min) bei der ersten Versuchsreihe zunächst nur geringfügig (< 10 %) vom TMP-konditionierten Biofilm-Reaktor eliminiert wurde. Bei der zweiten Versuchsreihe zeigt sich nach einer mehrtägigen Versorgung des Biofilm-Reaktors mit einem Glucose-Zusatz in der Tagesmischprobe eine erhebliche Zunahme biologischer Aktivität, woraus höhere Eliminationsraten resultieren (Abbildung 4.78). Bei der Glucose-Zudosierung von 10 mg/L-C wurde etwa die Hälfte der zugegebenen Glucosemenge vom Reaktor eliminiert, wodurch eine Zunahme der DOC-Eliminationsrate zu verzeichnen ist. Die Erhöhung der Glucose-Zudosierung hatte wieder eine Abnahme der DOC-Eliminationsrate zur Folge. Die eliminierte Glucosemenge blieb bei der höheren Glucosezudosierung nahezu konstant und der TMP-Anteil wurde weiterhin nahezu unabhängig der Glucose-Zudosierung eliminiert (nicht dargestellt). Das Eliminationsverhalten des Reaktors bei der höheren Glucose-Zudosierung zeigt, daß offenbar nur eine begrenzte systemspezifische Eliminationskapazität von Glucose vorlag, die durch die kurze Konditionierung des Reaktors mit Glucose erklärt werden kann.

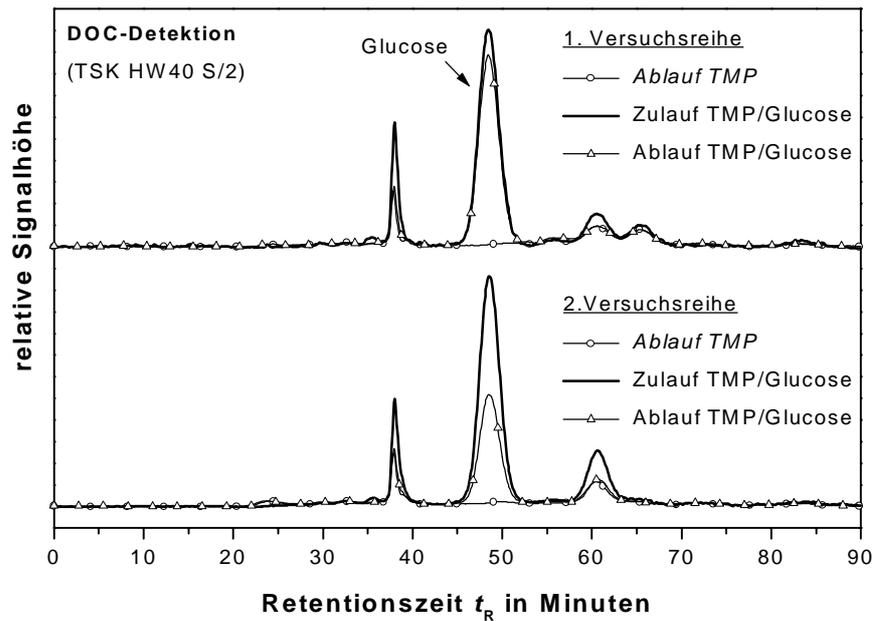


Abbildung 4.79: DOC-Chromatogramme: Zu- und Ablauf des TMP-konditionierten Biofilm-Reaktors bei einer Glucose-Zudosierung von 10 mg/L-C zur TMP im Vergleich zum Ablauf ohne Zusatz von Glucose an zwei Versuchstagen (bzgl. Abbildung 4.78)

Im Fall einer von der Zulaufkonzentration unabhängigen Limitierung der Glucose-Elimination kann der beim Biofilm-Reaktor vorliegende DOC-Eliminationsgrad in Abhängigkeit von der Glucose-Zudosierung mathematisch beschrieben werden (Gleichung 31 und 32). Für die vereinfachte Anpassung des in Abbildung 4.78 dargestellten theoretisch erwarteten Eliminationsgrades (gestrichelte Linie) sind zwei Kenngrößen notwendig. Zum einen muß die aktuelle Bioaktivität des Biofilm-Reaktors bezüglich der Grundversorgung (η_{GV}) und zum anderen die angenommene biologische Eliminierbarkeit der betreffenden Substanz (η_{Stoff}) bekannt sein. Die systemspezifische maximale abbaubare Konzentration der Substanz (DOC_{max_Stoff}) ergibt sich durch eine iterative Anpassungsrechnung (Gleichung 31).

Für die Anpassungsrechnung wird je nach vorliegender Substanzmenge von zwei Fällen ausgegangen:

Fall 1: Die vorhandene Menge der betreffenden Substanz ist geringer als die beim Biofilm-Reaktor maximal abbaubare Menge der Substanz

$$BDOC_{gesamt} = \frac{DOC_{GV}}{DOC_{gesamt}} * \eta_{GV} + \frac{DOC_{Stoff}}{DOC_{gesamt}} * \eta_{Stoff} \quad \text{(Gleichung 31)}$$

Fall 2: Die vorhandene Menge der betreffenden Substanz ist höher als die beim Biofilm-Reaktor maximal abbaubare Menge der Substanz

$$BDOC_{gesamt} = \frac{DOC_{GV}}{DOC_{gesamt}} * \eta_{GV} + \frac{DOC_{Stoff}}{DOC_{gesamt}} * \frac{DOC_{max_Stoff}}{DOC_{Stoff}} \quad \text{(Gleichung 32)}$$

wobei:

$BDOC_{gesamt}$	= Gesamt-DOC-Elimination in %
DOC_{GV}	= DOC-Ausgangskonzentration der Grundversorgung in mg/L
DOC_{Stoff}	= DOC-Ausgangskonzentration der zugesetzten Substanz in mg/L
DOC_{max_Stoff}	= maximal abbaubare DOC-Konzentration der Substanz beim Biofilm-Reaktor in mg/L
η_{GV}	= aktuelle Eliminationsrate bei Grundversorgung des Biofilm-Reaktors
η_{Stoff}	= erwartete Eliminationsrate der zugesetzten Substanz

Bei der Anpassungsrechnung in Abbildung 4.78 (gestrichelte Linie) wurde bei der ersten Versuchsreihe angenommen, daß Glucose als systemfremder Stoff beim Biofilm-Reaktor zu 0 % eliminiert. Bei dem Folgeversuch wird aufgrund einer erfolgten Teiladaptation eine maximal abbaubare Glucose-Konzentration von 5 mg/L-C zu Grunde gelegt, die anhand der gelchromatographischen Analyse ermittelt wurde. Es wird außerdem angenommen, daß die weitere zugegebene Glucosemenge vom Biofilm-Reaktor nicht abgebaut wird und sich inert verhält. Die in Abbildung 4.78 dargestellten berechneten Kurvenverläufe können das Eliminationsverhalten des TMP-konditionierten Biofilm-Reaktor gegenüber der Glucose-Zudosierung befriedigend beschreiben.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Konditionierung einen wesentlichen Einfluß auf das Testergebnis hat. In Abhängigkeit der Grundversorgung entwickelt sich beim Biofilm-Reaktor eine Mischpopulation, die auf eine Veränderung der Belastungssituation systemspezifisch reagiert. Das systemspezifische Eliminationsverhalten hat zur Folge, daß biologisch sonst leicht abbaubare Stoffe nicht eliminiert werden, falls diese dem Testsystem nicht „bekannt“ sind oder in zu hoher Dosis vorliegen. Es ist daher erforderlich, die Testbedingungen auch im Hinblick auf die Konditionierung zu standardisieren. Es ergibt sich durch die Grundversorgung der Reaktoren mit Realabwasser die Möglichkeit, das Testsystem an die jeweilige Abwassersituation einer Kläranlage anzupassen. Im Gegensatz zu den meisten konventionellen biochemischen Testmethoden können dadurch realitätsbezogene Testergebnisse erhalten werden, wobei im Idealfall das Eliminationsverhalten einer Kläranlage mit kleindimensionierten Biofilm-Reaktoren abgebildet wird.

4.2.6 Sensitivität

Anhand von Aufstockversuchen wurde die Leistungsfähigkeit der Biofilm-Reaktoren überprüft, auch geringe Veränderung der biologischen Abbaubarkeit bei Abwässern nachweisen zu können. Um möglichst kläranlagennahe Bedingungen zu realisieren, wurden Aufstockversuche mit einer geringeren Stoff-Zudosierung, jedoch bei erhöhter Grundbelastung der Biofilm-Reaktoren mit TMP durchgeführt. Die DOC-Konzentrationsänderung der Modellabwässer durch die Zudosierung der Modellsubstanzen betrug weniger als 15 %.

In Abbildung 4.80 sind exemplarisch für eine Reihe von Untersuchungen die Ergebnisse der Ethanol- bzw. EDTA-Zugabe dargestellt, die bei unterschiedlich dimensionierten und unterschiedlich konditionierten Biofilm-Reaktoren ($t_V < 15$ min) ermittelt wurden. Alle Reaktoren, unabhängig von ihrer Konditionierung, reagierten bei Zudosierung von EDTA mit einer Verringerung des DOC-Eliminationsgrades. Hierbei liegen die Eliminationsraten unterhalb der theoretisch erwarteten Eliminationsrate, wenn kein biologischer Abbau von EDTA zu Grunde gelegt wird.

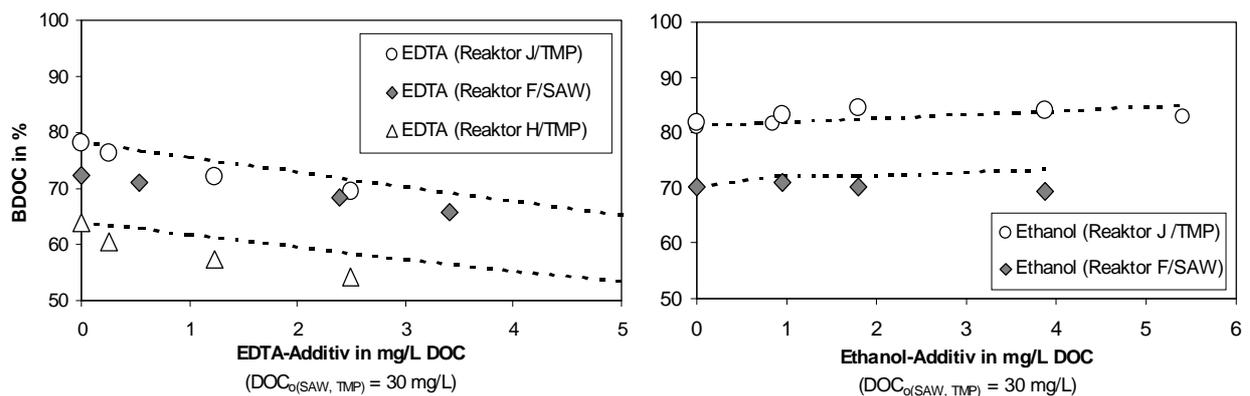


Abbildung 4.80: Erzielte Eliminationsraten nach Zugabe von EDTA bzw. Ethanol bei den Biofilm-Reaktoren F (SAW-konditioniert) und J, H (TMP-konditioniert) ausgehend von einer Grundversorgung von 30 mg/L-C (die theoretisch erwarteten Eliminationsraten sind durch eine gestrichelte Linie dargestellt)

Wie bereits festgestellt wurde (Abbildung 4.75), hat EDTA einen hemmenden Einfluß auf die biologische Aktivität der Biofilm-Reaktoren. Ethanol wurde offenbar nur von dem mit TMP-konditionierten Biofilm-Reaktor vollständig eliminiert. Die DOC-Eliminationsraten entsprechen nahezu der theoretisch erwarteten Eliminationsrate, wenn ein vollständiger biologischer Abbau angenommen wird. Der Biofilm-Reaktor war bereits über eine längere Zeit mit einem Ethanol-Zusatz versorgt worden, was die Eliminierbarkeit von Ethanol erklärt. Demgegenüber reagierte der SAW-konditionierte Biofilm-Reaktor bei der Zudosierung von Ethanol mit einer gleichbleibenden DOC-Eliminationsrate durch die fehlende Adaptation an Ethanol.

4.2.7 Leistungsvergleich des Biofilm-Reaktors und des Zahn-Wellens-Tests

Anhand eines Leistungsvergleichs wurde die Nachweisstärke eines verkürzten Zahn-Wellens-Tests mit der von Biofilm-Reaktoren ermittelt. In Abbildung 4.81 sind mit Hilfe des Zahn-Wellens-Tests ermittelten Resultate für zwei zu unterschiedlichen Zeiten entnommen Tagesmischproben der betriebsinternen Kläranlage eines chemischen Unternehmens und für synthetisches Abwasser dargestellt. Die faltenfiltrierten Abwasserproben wurden unverdünnt eingesetzt (< 100 mg/L-C). Bei den Ansätzen wurde der gleiche frische Belebtschlamm aus der Kläranlage eingesetzt.

Es ist auffällig, daß die DOC-Eliminationsraten innerhalb der ersten 6 Tage trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung der verwendeten Abwässer sehr ähnlich verlaufen. Anhand der Eliminationscharakteristik gibt es beim Zahn-Wellens-Test jedoch einen schwachen Hinweis auf eine unterschiedliche biologische Abbaubarkeit der Abwässer. Demnach weist die Tagesmischprobe zwei (TMP2) eine „schnelleres“ Eliminationsverhalten auf als die Tagesmischprobe 1 (TMP1) und das synthetische Abwasser (SAW).

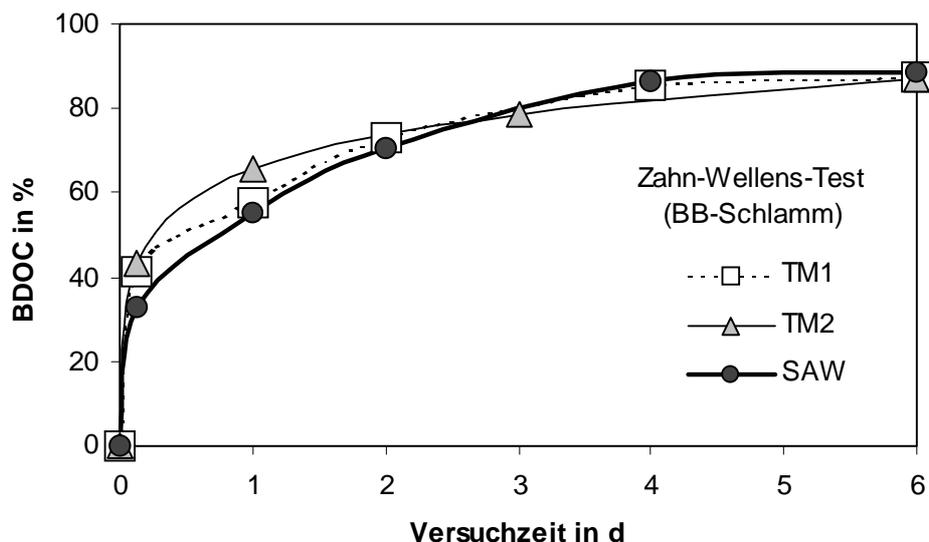


Abbildung 4.81: DOC-Elimination von SAW bzw. zweier 24-h-TMP während des Zahn-Wellens-Test mit Belebtschlamm aus einer industriellen Kläranlage

Dieselben Proben wurden auf eine DOC-Konzentration von etwa 30 mg/L verdünnt und jeweils etwa 1 Stunde kontinuierlich bei zwei Biofilm-Reaktoren aufgegeben, die unterschiedlich lang mit TMP konditioniert waren. Die Ergebnisse in Abbildung 4.82 zeigen bei Biofilm-Reaktoren eine deutliche Differenzierung bei den verwendeten Abwasserproben im Hinblick auf ihre biologische Eliminierbarkeit.

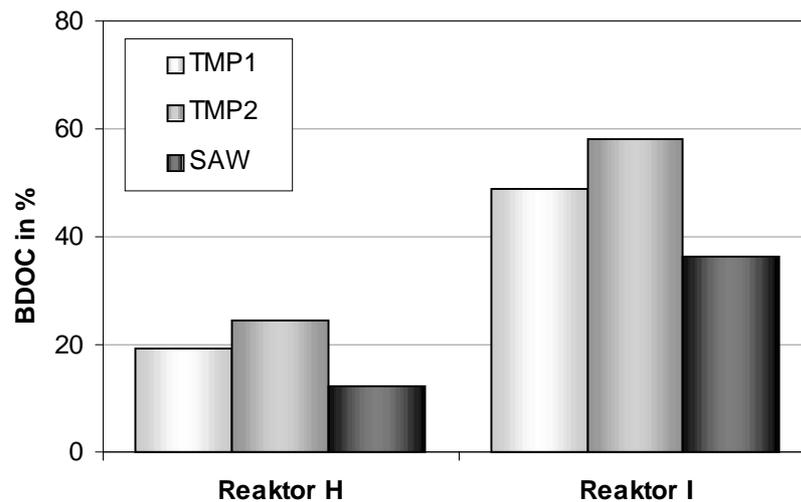


Abbildung 4.82: DOC-Elimination von SAW bzw. zweier 24-h-TMP bei TMP-konditionierten Biofilm-Reaktoren

Der geringere DOC-Eliminationsgrad der synthetischen Abwasserlösung deutet darauf hin, daß beiden Reaktoren aufgrund der Konditionierung mit industriellem Abwasser offensichtlich keine aktiven Stoffwechselmechanismen für eine vollständige Umsetzung zur Verfügung standen. Trotz der erwarteten guten biologischen Abbaubarkeit des synthetischen Abwassers lag bei den Reaktoren eine „ungewöhnliche“ Belastungssituation vor. Die geringere biologische Abbaubarkeit der TMP1 gegenüber von TMP2 spiegelt sich auch bei den Biofilm-Reaktoren durch den unterschiedlichen Eliminationsgrad wider. Jedoch fällt das Testergebnis im Vergleich zum Zahn-Wellens-Test weitaus deutlicher aus.

Die Biofilm-Reaktoren reagieren sehr sensitiv auf eine Veränderung der Abwasserzusammensetzung. Auch eine geringere Veränderung der biologischen Abbaubarkeit von Abwässern können anhand der DOC-Eliminationsrate quantifiziert werden. Um ein reproduzierbares Testergebnis zu erhalten, müssen die Betriebsparameter der Biofilm-Reaktoren auf die jeweilige Testbedingung abgestimmt und bei der Durchführung der Tests strikt eingehalten werden (Standardisierung). Hierbei haben die Zulaufkonzentration, die Verweilzeit der Probe im Reaktor und die Konditionierung einen erheblichen Einfluß auf das Testergebnis. Die hohe Stabilität aber auch die mögliche Anpassung an eine Grundbelastung sind eine wichtige Basis, Biofilm-Reaktor als ein aussagekräftiges biologisches Testsystem zur raschen Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Abwässern einsetzen zu können.

4.2.8 Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Einzelstoffen

Über den biologischen Abbau des Komplexbildners Ethylendiamintetraacetat (EDTA) ist bisher wenig bekannt [Henneken 1995]. Erstmals konnte Tiedje (1975) den cometabolischen Abbau von ^{14}C -EDTA bei

einer aus Bodenproben extrahierten Bakterienmischkultur durch die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ nachweisen. Bisherige Ergebnisse lassen erkennen, daß ein biologischer Abbau von EDTA in Form eines Metallkomplexes nur mit Hilfe von speziell angereicherten EDTA-verwertenden Bakterienkulturen (z.B. Stamm BNC1) möglich ist [Nörtemann und Hempel 1994]. So konnte bei einer aeroben Mischkultur, die aus Belebtschlamm einer industriellen Kläranlage isoliert wurden, ein Abbau von EDTA unter Freisetzung von Nitrat festgestellt werden [Gschwind 1992]. Jedoch wird angenommen, daß in der Regel bei der Abwasserreinigung (Belebungsanlagen) EDTA nicht abgebaut wird und sich daher in der Biosphäre anreichert [Alder et al. 1990, Siegrist et al. 1988, Frimmel et al. 1989].

Anhand des Zahn-Wellens-Tests wurde das Abbauverhalten von EDTA bei Belebt- bzw. bei Nitrifikationsschlamm einer industriellen Kläranlage untersucht [Wagner 1998]. Die Ergebnisse in Abbildung 4.83 zeigen, daß bei beiden Schlammansätzen zunächst eine deutliche DOC-Elimination auftritt, wohingegen im weiteren Versuchsverlauf (ab dem 10. Tag) die DOC-Elimination von etwa 40 % bis zum 28. Versuchstag unverändert bleibt.

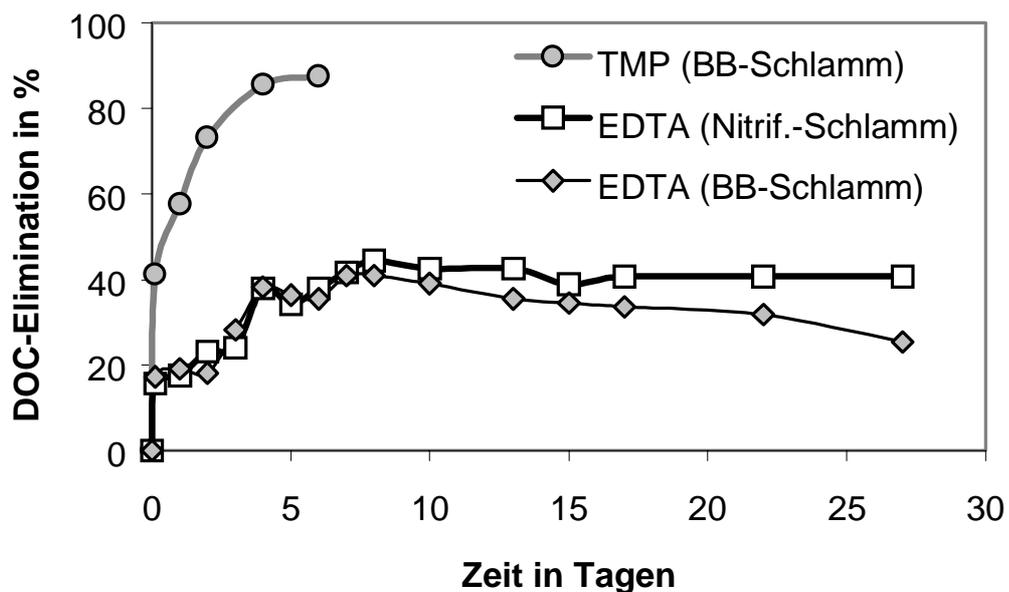


Abbildung 4.83: DOC-Elimination von EDTA ($\beta(\text{DOC})=100 \text{ mg/L}$) im Zahn-Wellens-Test mit Belebt(BB)- und Nitrifikations(Nitrif.-) Schlamm von einer industriellen Kläranlage im Vergleich zur Tagesmischprobe (TMP) der Kläranlage

Dieser Kurvenverlauf mit einer sofort eintretenden logarithmischen Phase bis zu einer Teilelimination und einer direkt darauffolgenden Abklingphase charakterisiert Testsubstanzen, die ein hohes Sorptionspotential am Belebtschlamm und eine geringe bzw. keine biologische Abbaubarkeit aufweisen [Taeger 1994; Wellens 1984].

Die Versuchsergebnisse stützen die Annahme, daß die Elimination von EDTA bei der biologischen Abwasserreinigung allein durch eine Sorption am Belebtschlamm und nicht durch einen biologischen Abbau bedingt ist [Hellstern 1999, Siegrist et al. 1988].

Um das Eliminationsverhalten von EDTA näher zu untersuchen, wurden bei einem kleindimensionierten, oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor ausgehend von einer Konditionierung mit SAW eine EDTA-Lösung mit einer DOC-Konzentration von 9,5 mg/L kontinuierlich aufgegeben und die Zu- und Ablaufproben gelchromatographisch analysiert.

Die DOC-Chromatogramme in Abbildung 4.84 zeigen, daß sich innerhalb von 24 Stunden Versuchszeit die EDTA-Fraktion ($t_R = 35$ min) im Ablauf des Biofilm-Reaktors verringert. Gleichzeitig bildet sich eine neue Fraktion als Schulter bei der Retentionszeit t_R von 40 min aus. Die DOC-Ablaufkonzentration des Biofilm-Reaktors ist nach 24 Stunden Versuchszeit um ca. 15 % höher als die DOC-Konzentration der zugegebenen EDTA-Lösung. Einerseits wird diese Zunahme durch eine Freisetzung von Stoffen im hochmolekularen Fraktionsbereich ($t_R = 28$ min) vom Biofilm-Reaktor verursacht. Andererseits läßt sich eine höhere Freisetzung von niedermolekularen Stoffen, die bei der Retentionszeit von $t_R = 42$ min eluieren, durch eine Stoffwechselstörung vermuten (Kap. 4.2.3).

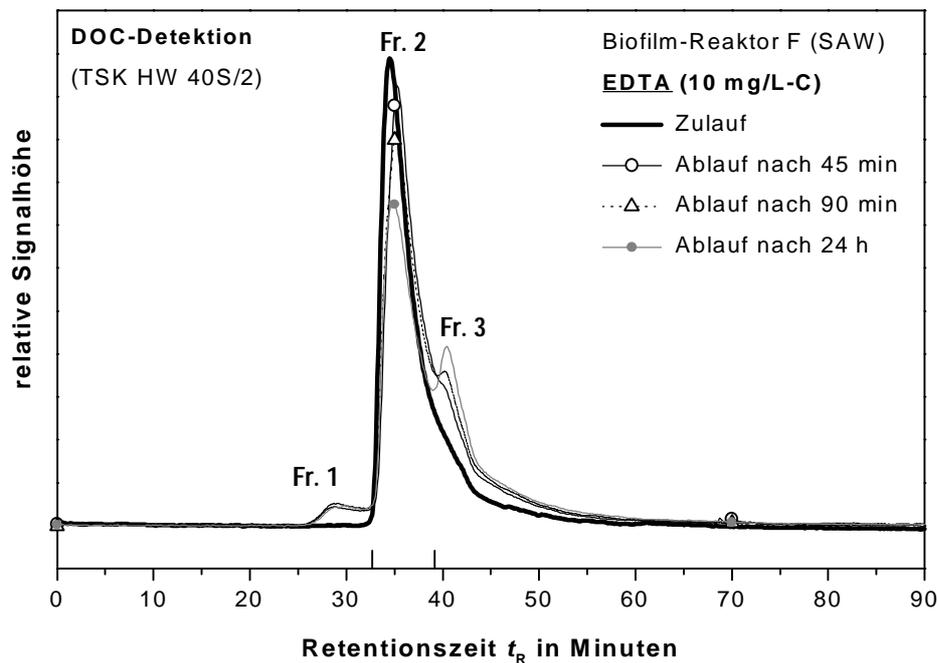


Abbildung 4.84: DOC-Chromatogramme von EDTA (Zulauf) und Ablauf des Biofilm-Reaktors ($t_v=8$ min, SAW-konditioniert) nach unterschiedlicher Versuchszeit

Anhand einer Kurvenanpassung (vgl. Kap. 2.1.2) wurden in Tabelle 4.12 die Konzentrationsänderung der einzelnen charakteristischen DOC-Fraktionen ermittelt.

Tabelle 4.12: DOC-Fraktionsberechnung nach einer Dreifach-Gausskurven-Anpassung der DOC-Chromatogramme von Abbildung 4.84

EDTA/ Biofilm-Reaktor F	DOC	DOC _{Fr.1} t _R =28 min	DOC _{Fr.2} t _R =34 min	DOC _{Fr.3} t _R =40 min	HOC	Anpassungs- fehler (DOC)*
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Zulauf	9,5	0	3,9	3,6	1,6	0,3
Ablauf (45 min)	10,4	0,2	3,5	4,7	1,1	0,9
Ablauf (90 min)	11,0	0,2	3,3	5,0	1,4	0,9
Ablauf (24 h)	11,1	0,2	2,7	5,2	2,2	0,9
Ablauf (NS)**	1,01	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1

*) bzgl. 3-fach Kurvenanpassung **) Nährsalzspülung („Blindwert“)

Die quantitative Auswertung der chromatographischen Analyse ergibt nach der 24-stündigen Versorgung des Biofilm-Reaktors mit der EDTA-Lösung eine DOC-Abnahme der EDTA-Fraktion (Fr. 2) um ca. 1,3 mg/L. Andererseits ist bei der Fraktion (Fr. 3) mit der späteren Retentionszeit eine DOC-Zunahme von ca. 1,6 mg/L festzustellen. Die Abnahme der EDTA-Fraktion kann möglicherweise durch einen biologischen Abbau oder infolge von Sorptionsvorgängen in die Biomasse des Reaktors verursacht worden sein. Es ist anzunehmen, daß nicht-komplexiertes EDTA funktionelle Ca(II)- und Mg(II)-Ionen aus der Biomasse bzw. Zellmembranen herauslöst [Schlegel 1992]. Die DOC-Zunahme und die deutliche Zunahme der UV_{254nm}-Absorption von Fraktion 3 (nicht dargestellt) deuten jedoch darauf hin, daß eine strukturelle Veränderung von EDTA eingetreten sein muß [Hellstern 1999]. Diese Zunahme kann nicht allein durch die Freisetzung von Stoffwechselprodukten von der Biomasse des Reaktors erklärt werden, da diese gewöhnlich eine geringe UV_{254nm}-Absorption aufweisen [Huber und Frimmel 1996]). Jedoch konnte mittels einer HPLC-Analyse nach der Methode von Sørensen (1995) keine der Intermediaten eines EDTA-Abbaus (u.a. Glyoxylat, Ethylendiamintriacetat, Ethylendiamindiacetate, Ethylendiaminmonoacetat, Ethylendiamin, Nitriloacetaldehyddiacetat, Iminodiacetat, Glycin) identifiziert werden, die in der Literatur als mögliche Metaboliten postuliert werden [van Ginkel et al. 1999, Henneken 1995].

4.2.9 Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasserinhaltsstoffen

Die Ergebnisse in Abbildung 4.63 machen deutlich, daß sich bereits wenige Stunden nach Aufgabe des Buchenholzsafts die Stoffwechselvorgänge des Biofilms an die aktuelle Belastungssituation anpassen und einen gleichbleibenden Eliminationsgrad erreichen. Diese offensichtlich rasche Anpassungsfähigkeit an eine veränderte Belastungssituation mit einer resultierenden meßbaren konstanten DOC-Elimination ist eine grundlegende Voraussetzung, Biofilm-Reaktoren als biologisches Meßsystem einsetzen zu können. Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei die aktuelle biologische Aktivität des Biofilm-Reaktors, die von der

vorausgegangenen Konditionierung entscheidend beeinflusst wird. Außerdem kann die Funktion der EPS als Zehrstoffspeicher einen erheblichen Einfluß auf den Testverlauf haben. Um die Testergebnisse interpretieren zu können, müssen die Versuchsbedingungen definiert und strikt eingehalten werden. Auch muß die aktuell vorhandene biologische Aktivität im Zusammenhang mit der gewöhnlichen Zehr- und Nährstoffversorgung (Grundversorgung) gesehen werden.

Als Bezug für die Interpretation der Ergebnisse dient die jeweilige Abbauleistung, die bei der Grundversorgung direkt vor der Testdurchführung erreicht wird. Die Biofilm-Reaktoren können einerseits direkt vorort mit der Belastungssituation über längere Zeit und andererseits mit einer nach genau definierten Rezeptur hergestellten synthetischen Substratlösung konditioniert werden. Die Verwendung einer synthetischen Substratlösung hat den Vorteil, daß das Testverfahren zu standardisieren ist und im Labor (off site) betrieben werden kann. Dadurch wären die Ergebnisse unterschiedlicher Laboratorien direkt vergleichbar. Demgegenüber werden bei der Vorort-Konditionierung realitätsbezogene Testergebnisse erzielt. Eine weitere einfache Möglichkeit der Vorort-Konditionierung ist die Verwendung von Kartuschen-Reaktoren, bei denen die Festbettkartusche durch Einhängen in den Wasserstrom vorort konditioniert werden kann (Kap. 4.2.2). Im Anschluß an die Konditionierung können die Experimente im Labor durchgeführt werden. Diese Methode ist insbesondere bei möglichst realitätsbezogenen Untersuchungen interessant, da sich im Gegensatz zu den anderen Verfahren bei der Konditionierung nur ein geringer experimenteller und personeller Aufwand ergibt.

4.2.9.1 Notwendige Testdauer

Um die Biofilm-Reaktoren als schnelles Testverfahren einsetzen zu können, sollte innerhalb einer möglichst kurzen Testzeit ein repräsentatives Testresultat erreicht werden. Anhand eines drastischen Belastungswechsels wurde daher untersucht, wann bei der Durchführung des Tests eine repräsentative Probenahme erfolgen kann (Abbildung 4.85). Um die Testzeit prinzipiell verringern zu können, wurde ein kleindimensionierter Biofilm-Reaktor mit einer durchschnittlichen Verweilzeit der Probe im Reaktor von $t_v = 8$ min eingesetzt. Der Reaktor wurde mehrere Wochen mit einer synthetischen Abwasserlösung (Kap. 3.4.3) konditioniert. Als Testlösung diente faltenfiltriertes Rohabwasser einer kommunalen Kläranlage ($\beta(\text{DOC}) = 13,8$ mg/L). Die Abwasserprobe wurde kontinuierlich mit einer Durchflußrate von 1 mL/min aufgegeben. Direkt vor der Probenaufnahme der Abwasserprobe war eine Spülung des Reaktors mit einer DOC-minimierten Nährsalzlösung erfolgt, um die Hintergrundbelastung des Ablaufs herabzusetzen ($\beta(\text{DOC}) < 1$ mg/L).

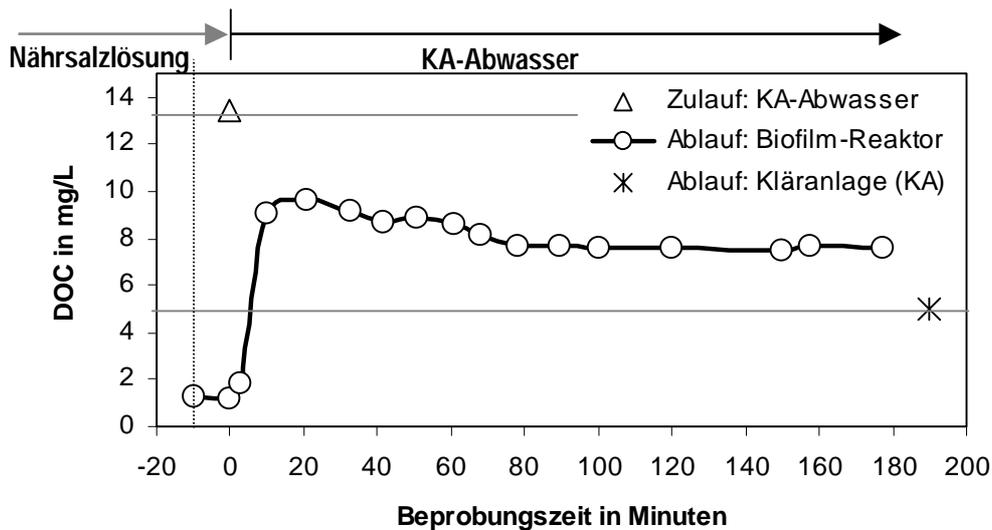


Abbildung 4.85: Zeitlicher Verlauf der DOC-Konzentrationen im Ablauf des Biofilm-Reaktors F nach Zugabe von Rohabwasser einer kommunalen Kläranlage

Die zeitliche Abhängigkeit der DOC-Ablaufkonzentration des Biofilm-Reaktors in Abbildung 4.85 zeigt, daß ausgehend von der Hintergrundbelastung zunächst nach 25 Minuten ein Maximum des DOC-Ablaufwertes erreicht wurde. Nach insgesamt 80 Minuten Versuchszeit lag beim Biofilm-Reaktor bezogen auf die Zulaufkonzentration eine nahezu gleichbleibende DOC-Elimination von ca. 43 % vor. Die Anpassung des Biofilm-Reaktors an die veränderte Belastungssituation erfolgte sehr rasch. Bereits nach ca. 1 Stunde Testdauer zeigt sich trotz der drastischen systemfremden Belastungsveränderung (ausgehend von einer kohlenstoffminimierten Spülung und Aufgabe einer Realabwasserlösung) ein konstanter DOC-Eliminationsgrad. Der eliminierbare DOC-Anteil der Abwasserprobe ist beim Biofilm-Reaktor deutlich geringer als in der Kläranlage (62 %). Dies war zu erwarten, da zum einen die durchschnittliche Verweilzeit der Abwasserlösung im Reaktor nur bei wenigen Minuten lag und zum anderen der Reaktor nicht mit der Abwasserlösung selbst konditioniert wurde.

Um weitere Informationen über das Eliminationsverhalten des kleindimensionierten Biofilm-Reaktors zu erhalten, wurden bei dem in Abbildung 4.85 dargestellten Versuch zusätzlich gelchromatographische DOC-Analysen durchgeführt. In Abbildung 4.86 sind exemplarisch die DOC-Chromatogramme vom Ablauf des Biofilm-Reaktors nach unterschiedlichen Aufgabezeiten im Vergleich zum Zu- und Ablauf der Kläranlage dargestellt. Zunächst fällt auf, daß sich die Chromatogramme der beiden dargestellten Reaktorabläufe (nach 38 Minuten bzw. nach 80 Minuten Versuchszeit) im hochmolekularen Fraktionsbereich (HMF) unterscheiden, jedoch hinsichtlich des niedermolekularen Fraktionsbereiches (NMF) nahezu identisch sind. Offensichtlich werden direkt nach Aufgabe der Abwasserprobe hochmolekulare organische Stoffe bei der Retentionszeit von $t_r = 25$ bis 30 min (Polysaccharide) vom Biofilm abgegeben, die nicht von der

Zulaufprobe selbst herrühren können. Damit kann auch das in Abbildung 4.85 zunächst auftretende Maximum des Ablaufwertes bei der Versuchszeit von 20 Minuten erklärt werden. Im niedermolekularen Fraktionsbereich erreichte der Biofilm-Reaktor bereits nach 38 Minuten Versuchszeit eine nahezu gleichbleibende Elimination im Vergleich zum späteren Versuchsverlauf.

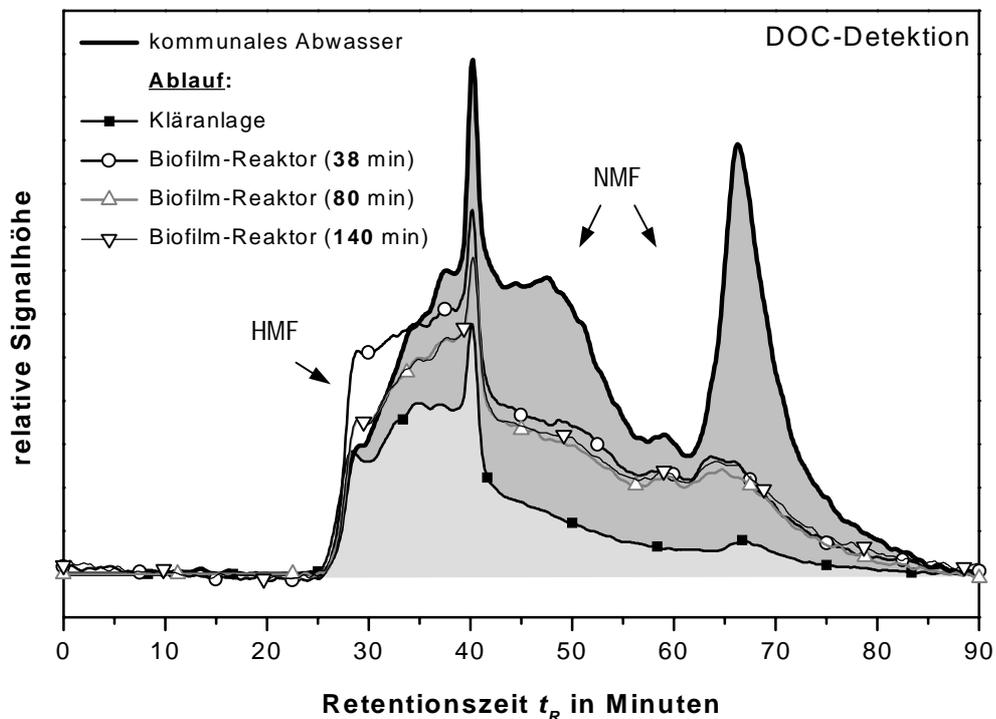


Abbildung 4.86: DOC-Chromatogramme: Ablaufproben des Biofilm-Reaktors F ($t_v=8$ min) von Rohabwasser der Kläranlage bei drei bestimmten Zeiten (vgl. Abbildung 4.85) und eine Ablaufprobe von der Kläranlage (HMF: hochmolekularer Fraktionsbereich, NMF: niedermolekularer Fraktionsbereich)

Eine kurzzeitige Zunahme der niedermolekularen Fraktion direkt nach der veränderten qualitativen Belastungssituation, wie sie bei dem Versuch mit der Holzsaftlösung eingetreten war (s. Kap. 4.2.3), konnte bei diesem Versuch nicht festgestellt werden. Auffälligerweise ist im niedermolekularen Fraktionsbereich ($t_R > 40$ min) sowohl beim Biofilm-Reaktor als auch bei der Kläranlage eine höhere DOC-Elimination festzustellen als im hochmolekularen Fraktionsbereich. Außerdem wurde der niedermolekulare DOC-Anteil vom Biofilm-Reaktor ohne auffällige Verzögerung eliminiert.

Wie die Ergebnisse der gelchromatographische Stickstoffanalyse zeigen (Abbildung 4.87), weist die niedermolekulare Fraktion des Kläranlagenzulaufs einen hohen Gehalt an Nitrat und Ammonium bzw. Harnstoff (s. Kap. 4.1.3) auf. Die Grundaktivität des oxisch betriebenen Biofilm-Reaktors ist durch eine vollständige Nitrifikation mit einer Freisetzung von Nitrat gekennzeichnet. Durch die Versorgung mit dem Abwasser ergibt sich beim Ablauf eine Zunahme von Nitrat und ein Durchbruch von Ammonium (bzw.

Harnstoff). Bereits 80 Minuten nach Beginn der Versorgung mit dem Abwasser hat sich die Stickstoffumsetzung im Biofilm-Reaktor stabilisiert. Nach weiterer Versuchszeit sind keine weiteren Veränderungen bei der Stickstoffumsetzung festzustellen.

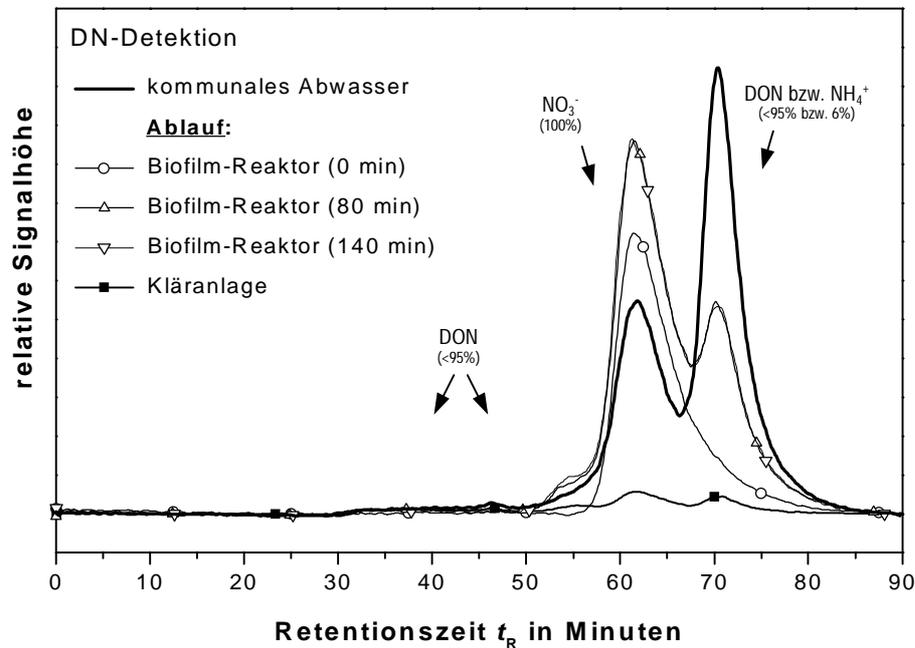


Abbildung 4.87: DN-Chromatogramme: Ablaufproben des Biofilm-Reaktors F ($t_v=8$ min) von Rohabwasser der Kläranlage nach unterschiedlicher Versuchszeit (Wiederfindung der jeweiligen Stickstoffspezies sind in Klammern angegeben)

4.2.9.2 Blindwertproblematik

Im Vergleich zu dem Experiment mit dem Biofilm-Reaktor wurde mit einem frisch entnommenen kommunalen Rohabwasser (1.2 μm , Glasfaser filtriert) ein diskontinuierlicher Test in Anlehnung an den Zahn-Wellens-Test durchgeführt. Hierbei wurde die zeitliche DOC-Elimination des Rohabwassers mit einer hohen Impfmenge an Belebtschlamm aus einer mit synthetischem Abwasser konditionierten Modellkläranlage anhand gelchromatographischer DOC-Analysen verfolgt. Die Chromatogramme in Abbildung 4.88 lassen erkennen, daß zu Versuchsbeginn ($t = 0\text{h}$) im Vergleich zum zugegebenen Rohabwasser zunächst eine deutliche Zunahme von niedermolekularem DOC ($t_R = 40$ bis 50 min) eingetreten ist. Demnach wurden direkt nach Zugabe des Rohabwassers organische Stoffe vom Belebtschlamm abgegeben, die in der ursprünglichen Abwasserprobe nicht vorhanden sind. Trotz mehrmaligen Spülens des Belebtschlammes mit einer kohlenstoffminimierten Nährsalzlösung betrug die anfängliche DOC-Zunahme direkt nach der Zugabe der Abwasserprobe zum Belebtschlamm etwa 30 %.

Erst nach einer Testdauer von 2 Stunden lag der DOC-Eliminationsgrad bei 24 %. Nach 5 Stunden wurde bei dem Testansatz eine DOC-Eliminationsgrad von 54 % erreicht.

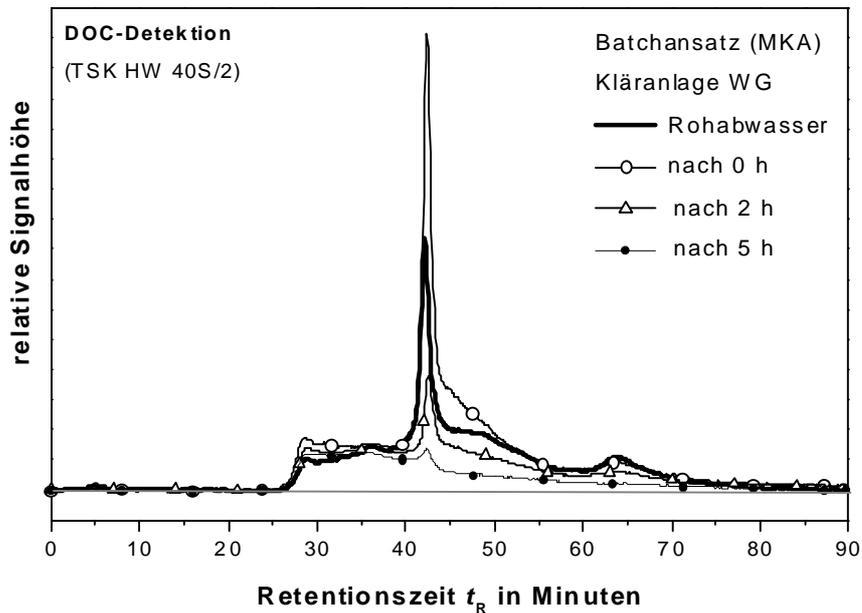


Abbildung 4.88: DOC-Chromatogramme: DOC-Elimination eines Rohabwassers einer kommunalen Kläranlage bei einem diskontinuierlichen Versuchsansatz (in Anlehnung des Zahn-Wellens-Tests) mit Belebtschlamm aus einer mit synthetischem Abwasser konditionierten Modellkläranlage

Das Experiment zeigt die Blindwert-Problematik des diskontinuierlichen Testansatzes durch die Freisetzung von organischen Stoffen vom Belebtschlamm. Diese DOC-Freisetzung kann sich einerseits erheblich auf das Testresultat auswirken, andererseits bewirkt sie eine zusätzliche Verlängerung der erforderlichen Testdauer. In der Regel muß dieser Blindwert in Anlehnung an den Zahn-Wellens-Test durch einen zusätzlich Ansatz berücksichtigt werden. Dabei wird anstelle des Testsubstrates Reinstwasser oder eine kohlenstoffminimierte Nährsalzlösung eingesetzt. Demgegenüber weisen Biofilm-Reaktoren durch ihre kontinuierliche Betriebsweise einen deutlich geringeren Blindwert auf. Im wesentlichen bestimmen Vermischungs- und Adaptionvorgänge die notwendige Versuchsdauer, bis sich bei den Biofilm-Reaktoren eine konstante Elimination einstellt.

4.2.9.3 Möglichkeit zur Verkürzung der Testdauer

Eine kürzere Befüllungsphase des Biofilm-Reaktors mit der Probelösung sollte eine Möglichkeit darstellen, um die Testdauer zu verkürzen. Es wurde untersucht, inwiefern sich ein zunächst durchgeführter Spülschritt mit einer höheren Durchflußrate auf das Eliminationsverhalten auswirkt. Durch die kürzere Befüllungsphase mit der Probelösung könnte sich der Biofilm-Reaktor prinzipiell schneller an die „neue“

Belastungssituation anpassen. Im Anschluß erfolgt dann bei zurückgesetzter Durchflußrate die Entnahme der Ablaufprobe nach einer vorgegebenen Versuchszeit (vgl. Abbildung 3.13). Der Versuch wurde mit dem kleindimensionierten Biofilm-Reaktor F ($t_v \cdot 8 \text{ min}$) durchgeführt, der auch bei dem Versuch der Abbildung 4.85 verwendet wurde. Die faltenfiltrierte Tagesmischprobe einer industriellen Kläranlage wurde zunächst mit einer fünffach höheren Durchflußrate kontinuierlich aufgegeben. Es wurden zwei Versuche durchgeführt, die sich im Hinblick auf die Zeitdauer des Spülschritts (5 min bzw. 15 min), die DOC-Konzentration der Abwasserlösung (28 mg/L bzw. 94 mg/L) und die Ausgangssituation (zuvor Versorgung mit kohlenstoffminimierter Nährsalzlösung bzw. synthetischem Abwasserlösung) unterschieden (Abbildung 4.89).

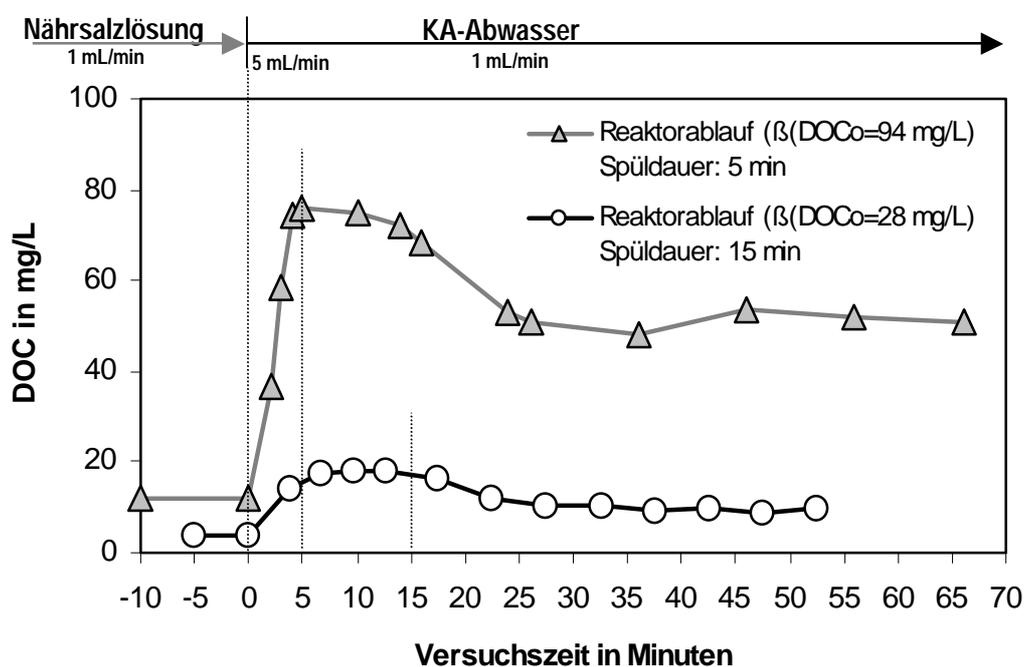


Abbildung 4.89: Zeitlicher Verlauf der DOC-Konzentration im Ablauf des kleindimensionierten Biofilm-Reaktors F nach Aufgabe von TMP unterschiedlicher Konzentration bei einer Spüldauer (5 min bzw. 15 min) mit 5-fach erhöhtem Durchfluß

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die schnelle Befüllung des Reaktors mit der Probelösung bereits nach ca. 30 Minuten die DOC-Ablaufwerte nahezu konstant waren. Bei beiden Versuchsansätzen ergab sich folglich eine Mindestdauer von ca. 40 Minuten bis eine repräsentative Probenahme erfolgen kann. Gegenüber dem Ergebnis, bei der die Abwasserlösung bei konstanter Durchflußrate aufgegeben wurde, reduziert sich durch die schnelle Befüllung des Reaktors die Mindestdauer des Tests erheblich.

4.2.9.4 Problematik der Probenalterung

Eine kürzere Testdauer hat die Vorteile, daß das Testergebnis schneller vorliegt und ein höherer Probendurchsatz möglich ist. Ferner kann die Problematik der zeitlichen biologischen Instabilität der DOC-Konzentration einer Abwasserlösung für den biologischen Test verringert werden. Die Proben-Alterung kann sich bei den biologischen Untersuchungen erheblich auf das Testresultat auswirken. Es ist anzunehmen, daß sich durch beginnende mikrobielle Abbauvorgänge in der Abwasserlösung insbesondere der biologisch leicht verfügbare DOC-Anteil verringert, der auch vom Biofilm-Reaktor eliminiert werden kann. Dies hat zur Folge, daß beim Biofilm-Reaktor durch die „Proben-Alterung“ bei einer längeren Mindesttestdauer geringere BDOC-Werte ermittelt werden.

Am Beispiel einer faltenfiltrierten, jedoch nicht sterilisierten Tagesmischprobe (TMP) einer Kläranlage, die bei Raumtemperatur gelagert wurde, verringerte sich die DOC-Konzentration bereits nach zwei Stunden um ca. 5 % (Abbildung 4.90). Durch die schnelle Reaktorbefüllung des Biofilm-Reaktors und die daraus resultierende Testzeitverkürzung (Abbildung 4.89) wurde in der Regel bei den faltenfiltrierten Abwasserproben eine DOC-Abnahme innerhalb der Versuchsdauer von weniger als 2 % festgestellt.

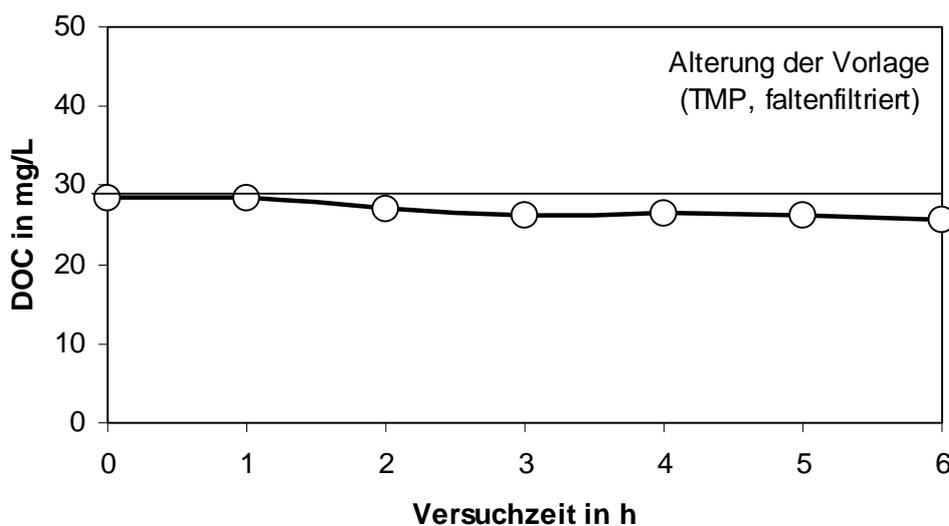


Abbildung 4.90: Zeitliche Abnahme der DOC-Konzentration bei einer frisch entnommen, faltenfiltrierten Tagesmischprobe bei Raumtemperatur

Um realitätsnahe und reproduzierbare Testergebnisse zu erzielen, sollte die Abwasserprobe möglichst „frisch“ und die Durchführung der Tests möglichst kurz sein (< 1 h). Eine Sterilisation oder eine Kühlung der Proben könnte eine ausreichende Konservierung während der Testdauer sicherstellen, jedoch ist dies mit einem erheblichen experimentellen und zeitlichen Aufwand verbunden. Ferner kann die Zusammensetzung der Probelösung durch die Sterilisationsvorgang verändert werden (vgl. Kap. 4.1.2.2) oder im Fall einer Vorlagenkühlung die Testbedingungen beeinflussen.

4.2.9.5 Anwendungsbeispiele bei Abwasserproben

Die biologische Eliminierbarkeit von mehreren Rohabwässern unterschiedlicher Kläranlagen wurde anhand der „schnellen“ Versuchsdurchführung untersucht. Dazu wurden die Biofilm-Reaktoren mit synthetischem Abwasser konditioniert und zu Versuchsbeginn bei höherem Durchfluß mit der Probelösung befüllt. Die Reaktoren wurden, abhängig von ihrer Dimension, über 1 bis 3 Stunden mit der möglichst „frischen“, faltenfiltrierten, auf eine DOC-Konzentration von 20 bis 30 mg/L verdünnte Abwasserprobe versorgt. Die Ablaufproben wurden direkt nach ihrer Entnahme analysiert.

In Abbildung 4.91 sind die Ergebnisse der oxisch und anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktoren D und E ($t_v = 75$ min, bzw. $t_v = 50$ min) zusammengefaßt dargestellt. Ausgehend von einer DOC-Elimination des synthetischen Abwassers (SAW) von 94 % zeigten beide Biofilm-Reaktoren bei den Rohabwässern von kommunalen Kläranlagen höhere BDOC-Werte (39 % bis 80 %) als bei den industriellen Abwässern (11 % bis 32 %). Zum Vergleich erreichten die Kläranlagen einen DOC-Eliminationsgrad von 85 % bis 92 %.

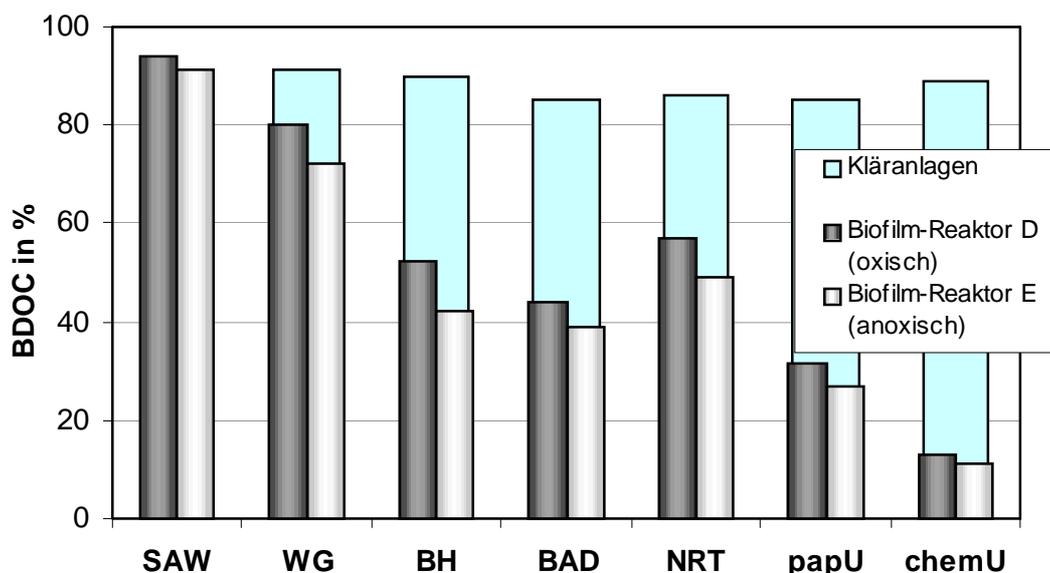


Abbildung 4.91: DOC-Eliminationsgrad (BDOC) von Rohabwässern unterschiedlicher Herkunft bei zwei Biofilm-Reaktoren im Vergleich zur jeweiligen Kläranlage (kommunale Kläranlagen (kKA), Zunahme der Einwohnergleichwerte von links nach rechts, Kläranlage einer Papierfabrik (papKA), Kläranlage eines Chemieunternehmens (chemKA), synthetisches Abwasser (SAW))

Die prinzipiell geringere DOC-Elimination der Biofilm-Reaktoren gegenüber den Kläranlagen weist darauf hin, daß für die aktive Biomasse des Testsystems bestimmte Komponenten des Abwassers aufgrund der Konditionierung mit SAW systemfremd sind. Diese Stoffe können deshalb nicht von den aktuell im Testsystem vorhandenen Mikroorganismen verstoffwechselt werden (s. Kap. 4.2.5).

Laut Auskunft der Klärwerksbetreiber sind an die Kläranlage WG hauptsächlich häusliche Einleiter angeschlossen, während bei den kommunalen Kläranlagen BH, BAD und NRT größere industrielle Einleiter vorhanden sind. Offensichtlich ist eine geringere DOC-Elimination bei den Biofilm-Reaktoren mit einer Zunahme des Anteil an industriellem Abwasser in Zusammenhang zu bringen. Es kann davon ausgegangen werden, daß häusliches Abwasser eine bessere mikrobielle Abbaubarkeit aufweist als die hier dargestellten industriellen Abwässer [Rüffer und Rosenwinkel 1991]. Folgerichtig spiegelt sich der industrielle bzw. der schwer eliminierbare Abwasseranteil bei den mit SAW konditionierten Biofilm-Reaktoren durch eine geringere DOC-Elimination wider.

Um eine Charakterisierung einzelner Fraktionen der Rohabwässer im Hinblick auf ihre biologische Eliminierbarkeit vornehmen zu können, wurden die Zu- und Ablaufproben gelchromatographisch analysiert. Am Beispiel des Rohabwassers der kommunalen Kläranlage BAD (120.000 Einwohnergleichwerte, DOC-Zulaufkonzentration: 63,8 mg/L) ergab sich für den oxisch betriebenen Reaktor D ($t_v = 75$ min) eine DOC-Elimination von 44 %. Bei dem anoxisch betriebenen Reaktor E ($t_v = 50$ min) lag die DOC-Elimination bei 39 %. Demgegenüber wurde bei der Kläranlage eine DOC-Eliminationsrate von 85 % erreicht. Die in Abbildung 4.92 dargestellten DOC-Chromatogramme verdeutlichen die stofflichen Veränderung der Abwasserzusammensetzung durch die Kläranlage bzw. durch die Biofilm-Reaktoren.

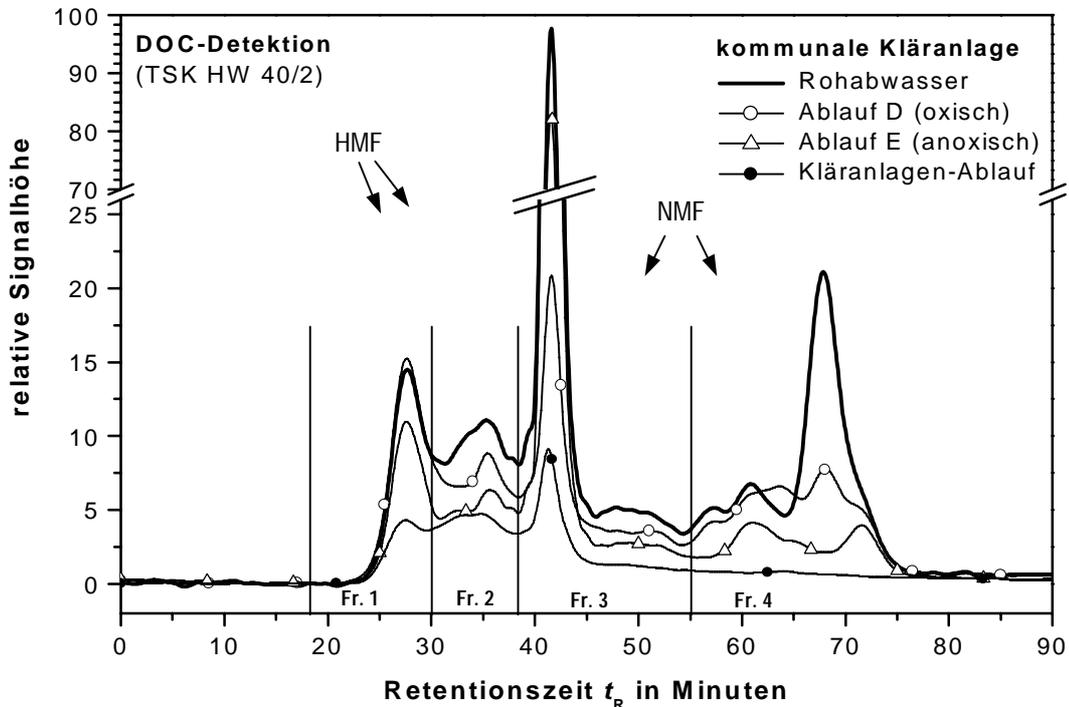


Abbildung 4.92: DOC-Chromatogramme des Zu- und Ablaufs der mit SAW konditionierten Biofilm-Reaktoren von Abwasser einer kommunalen Kläranlage BAD (HMF: hochmolekularer Fraktionsbereich, NMF: niedermolekularer Fraktionsbereich)

Ausgehend von einer breiten chromatographischen Verteilung des Rohabwassers zeigt der Kläranlagenablauf eine nahezu vollständige Entfernung der niedermolekularen DOC-Fraktionen ($t_r > 45$ min). Die Fraktionen des höhermolekularen Retentionszeitbereichs wurden bei der Kläranlage offensichtlich nur zum Teil entfernt. Demgegenüber zeigen beide Biofilm-Reaktoren eine deutlich geringere Elimination der chromatographierbaren DOC-Fraktionen als der Kläranlagenablauf.

Auffällig ist auch das unterschiedliche Eliminationsverhalten der beiden Biofilm-Reaktoren. Im Gegensatz zu allen anderen Fraktionen wurde bei dem anoxischen Biofilm-Reaktor die niedermolekulare Fraktion bei der Retentionszeit von $t_r = 42$ min deutlich schlechter eliminiert als bei dem oxisch betriebenen Reaktor. Aufgrund der geringen Elimination dieser niedermolekularen Fraktion wird insgesamt ein geringerer BDOC-Wert ermittelt als beim oxischen Reaktor. Die geringe Abnahme der niedermolekularen Fraktion ($t_r = 42$ min) kann einerseits durch die Bildung und Freisetzung von organischen Säuren verursacht sein, die bei dieser Retentionszeit eluieren. Andererseits können aber auch die bereits im Rohabwasser vorhandenen niedermolekularen Stoffe unter den anoxischen Milieubedingungen nicht eliminiert worden sein. Die Fraktion bei der Retentionszeit von $t_r = 68$ min ist mit Harnstoff in Zusammenhang zu bringen, der bei beiden Reaktoren aufgrund der Konditionierung mit synthetischem Abwasser (Kap. 4.2.2) fast vollständig eliminiert wurde.

Um Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Eliminierbarkeit von kommunalen und industriellen Abwässern ableiten zu können, wurde in Anlehnung an die Fraktionsschnitt-Methode (vgl. Kap. 2.1.2) der chromatographierbare DOC-Anteil in vier charakteristische Fraktionsbereiche eingeteilt (Fraktion 1: $t_r = 22$ bis 30 min ($M_w > 2000$ g/mol), Fraktion 2: $t_r = 30$ bis 38 min ($2000 > M_w > 800$ g/mol), Fraktion 3: $t_r = 38$ bis 55 min ($800 > M_w > 150$ g/mol), Fraktion 4: $t_r = 55$ bis 90 min ($M_w < 150$ g/mol); bzgl. PEG). Die fünfte Fraktion, der nicht chromatographierbare und definitionsgemäß hydrophobe DOC-Anteil (HOC), wurde aus der Differenz von DOC und cDOC ermittelt.

Die Abbildung 4.93 (a) bis (d) zeigt eine Gegenüberstellung des eliminierbaren Anteils der Rohabwässer von drei kommunalen (BAD, WG, NRT) Kläranlagen und der Industriekläranlage eines zellstoffverarbeitenden Unternehmens (HM) vor und nach Kontakt mit den Biofilm-Reaktoren D (oxisch) und E (anoxisch). Die Fraktionsanteile der Ablaufproben sind auf die DOC-Konzentration der jeweiligen Zulaufprobe bezogen worden, um die effektive DOC-Abnahme innerhalb der einzelnen Fraktionsbereiche darstellen zu können. Die Einteilung der chromatographischen Analysenergebnisse in definierte Fraktionsbereiche zeigt, daß bei den untersuchten Abwasserproben der größere eliminierte DOC-Anteil den niedermolekularen Fraktionsbereich (Fraktion 3 und 4) und dem HOC zuzuordnen ist. Auffällig ist die Abnahme von Fraktion 3, bei der der niedermolekulare Fraktionsbereich von $t_r = 42$ min (organische

Säuren) mit erfaßt wird. Da diese Fraktion mehr als 50 % des DOC beinhaltet, ist die hohe Eliminierbarkeit dieser Fraktion dafür verantwortlich, daß insbesondere bei den Abwasserproben der Kläranlage WG und NRT hohe BDOC-Werte bei den Biofilm-Reaktoren erreicht wurden.

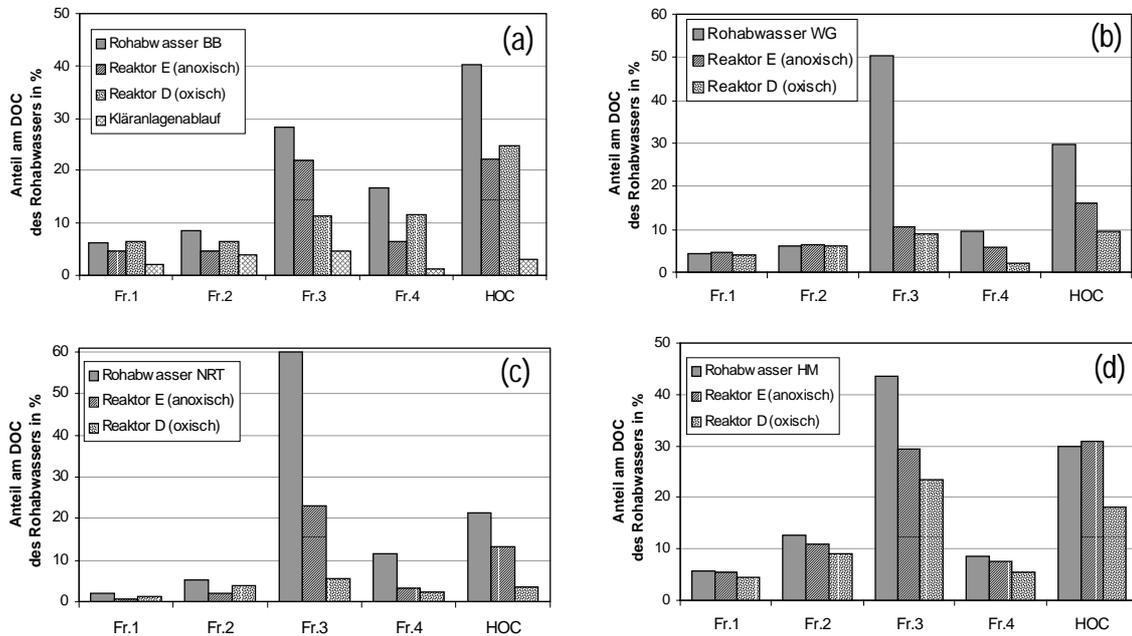


Abbildung 4.93: Anteile verschiedener DOC-Fractionen in Zu- und Ablaufproben bezogen auf die DOC-Konzentration der Zulaufprobe (Fall (a): komm. Abwasser BAD, Fall (b): komm. Abwasser WG, Fall (c): komm. Abwasser NRT, Fall (d): Zellstoffabwasser HM; Fr.1: $M_w > 2000$ g/mol, Fr.2: $2000 > M_w > 800$ g/mol, Fr.3: $800 > M_w > 150$ g/mol, Fr.4: < 150 g/mol, bzgl. PEG; HOC = DOC - cDOC)

Beim Abwasser des papierverarbeitenden Unternehmens liegt durch die gute Eliminierbarkeit der dominierenden Fraktion 3 bei den Biofilm-Reaktoren ein BDOC-Wert von mehr als 25 % vor. Die hochmolekularen DOC-Fractionen (Fraktion 1 und 2) der Abwässer wurden von den Reaktoren nur geringfügig eliminiert, wodurch der hochmolekulare DOC-Anteil im Ablauf der Reaktoren relativ gesehen zunimmt. Die Biofilm-Reaktoren spiegeln die Ergebnisse in Kap. 4.1.4 und die von Untersuchungen über die Zunahme bzw. Bildung des hochmolekularen Stoffanteils in Abläufen von biologischen Klärwerken wider [Barker und Stuckey 1999, Confer et al. 1995].

Auch hinsichtlich der Stickstoffumsetzung ist in Abbildung 4.94 bei den Biofilm-Reaktoren eine weitaus geringere Entfernung der gelösten Stickstoffverbindungen in der Abwasserprobe BAD festzustellen als bei der Kläranlage (> 50 %). Wie die LC/DN-Analysenergebnisse zeigen, blieb die Stickstofffraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 40$ min bis 45 min, bei der typischerweise Aminosäuren eluieren, nahezu unverändert. Bei den hochmolekularen Stickstofffraktionen ($t_R = 25$ min bis 30 min), die auf hochmolekulare

Proteinverbindungen zurückzuführen sind, ist die Abnahme geringer als 20 %. Bei der Umsetzung der anorganischen Stickstoffspezies fällt auf, daß bei den Biofilm-Reaktoren entsprechend ihrer Betriebsweise deutlich mehr Nitrat und Ammonium freigesetzt wurden als bei der Kläranlage. Erwartungsgemäß wurde bei dem oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor Nitrat ($t_R = 48$ bis 59 min) gebildet, während unten den anoxischen Betriebsbedingungen anstelle von Nitrat eine höhere Ammoniumkonzentration im Ablauf vorhanden war. Der Retentionszeitbereich von $t_R = 65$ min bis 80 min in Abbildung 4.94, bei dem Ammonium (Wiederfindung ca. 12 %) eluiert, wurde verkleinert dargestellt.

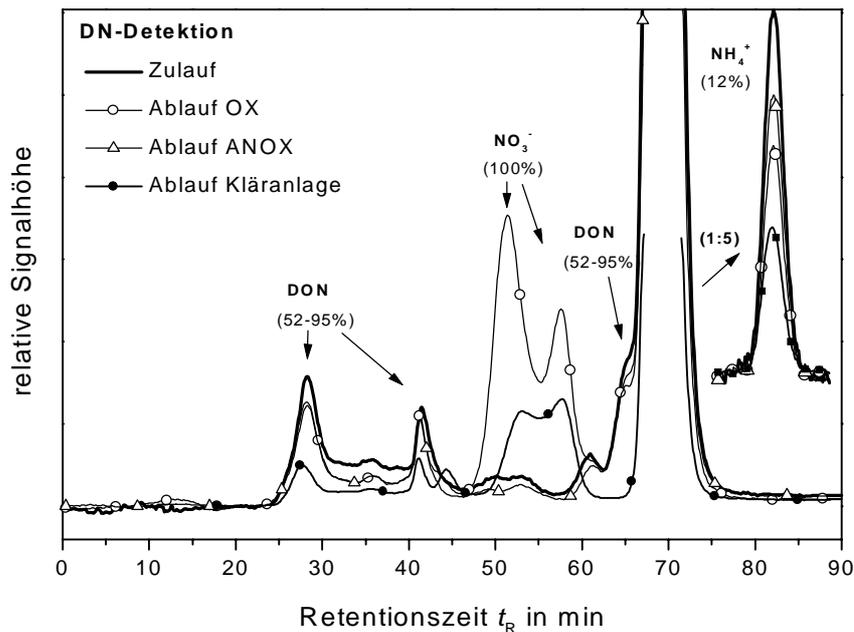


Abbildung 4.94: DN-Chromatogramme des Zu- und Ablaufs der mit SAW konditionierten Biofilm-Reaktoren von Abwasser einer kommunalen Kläranlage BAD (der Retentionszeitbereich von $t_R = 60$ bis 80 min ist zusätzlich verkleinert (1:5) dargestellt)

Aufgrund der hohen Grundaktivität der Biofilm-Reaktoren kann bei der schnellen Versuchsdurchführung die Stickstoffumsetzung nicht bilanziert werden. Dies zeigt sich beispielsweise bei dem oxisch betriebenen Reaktor, bei dem während der Aufgabe der Abwasserprobe insgesamt die DN-Konzentration im Reaktorablauf zugenommen hatte. Der Vergleich der Stickstoffumsetzung bei der Grundversorgung der Reaktoren mit synthetischem Abwasser und während der Aufgabe der Abwasserlösung in Abbildung 4.95 verdeutlicht die Problematik der Stickstoffbilanzierung. Es fällt auf, daß während und nach erfolgter Versorgung des oxisch betriebenen Biofilm-Reaktors mit der DON- und ammoniumhaltigen Abwasserprobe einer kommunalen Kläranlage die Nitrat- und Ammoniumkonzentration beim Reaktorablauf zunahm. Dies deutet darauf hin, daß Stickstoffverbindungen während der Aufgabe des Abwassers in die Biomasse des Biofilm-Reaktors aufgenommen wurden und der gespeicherte Stickstoff erst zu einem späteren Zeitpunkt

umgesetzt wurde. Beim anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktor blieb hingegen die Ammoniumkonzentration des Reaktorablaufs durch die Aufgabe des Abwassers nahezu unbeeinflusst.

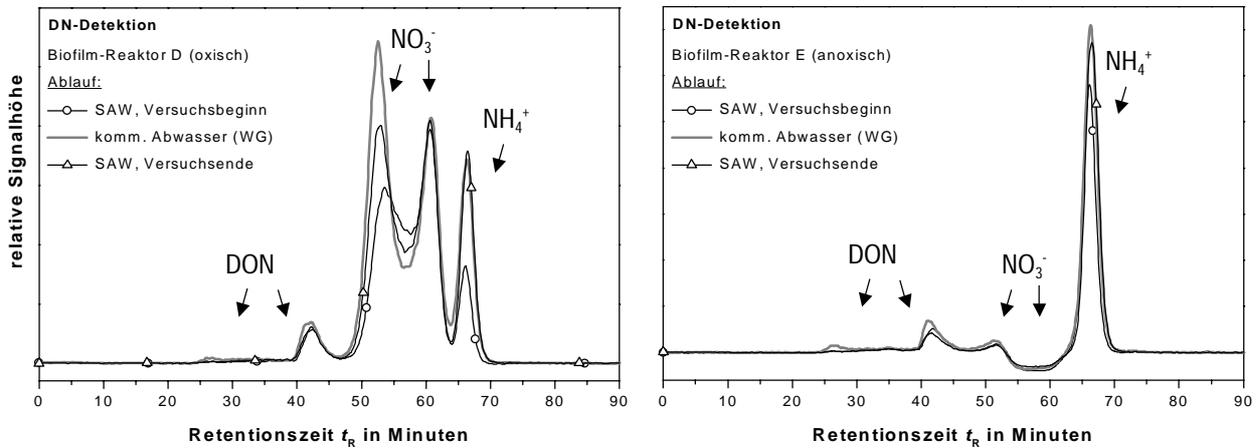


Abbildung 4.95: DN-Chromatogramme: Veränderung der Grundaktivität bei den oxisch und anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktoren D und E (SAW-konditioniert) durch Aufgabe eines Abwassers einer kommunalen Kläranlage (WG)

Wie weitere Versuche gezeigt haben, bewirkt eine kurzzeitige Aufgabe der Abwasserprobe bezüglich der Stickstoffumsetzung in den meisten Fällen keine wesentlichen Veränderungen der Grundaktivität der Biofilm-Reaktoren [Hesse und Frimmel 1999a]. Diese systemspezifische Trägheit der Stickstoffumsetzung gegenüber geänderten Milieubedingungen deckt sich mit den Ergebnissen von Beg et al. (1997). Vorausgesetzt die Abwasserproben, die stets auf eine DOC-Konzentration von 20 mg/L bis 30 mg/L verdünnt wurden, wiesen keine extrem hohe anorganische Stickstoffkonzentration auf. Die Stickstoffanalyse kann jedoch sinnvoll eingesetzt werden, um die toxische Wirkung einer Belastungssituation bei Abwasserproben auf den Grundumsatz des biologischen Testsystems zu untersuchen. Im Fall einer Stickstoffbilanzierung muß die Abwasserprobe jedoch über eine längere Versuchszeit (mind. mehrere Tage) den Biofilm-Reaktoren aufgegeben werden. Erst dann sind Aussagen über die mögliche Nitrifikation bzw. Denitrifikation der stickstoffhaltigen Inhaltsstoffe der aufgegebenen Wasserprobe möglich.

4.2.9.6 Anwendung zur Beurteilung einer oxidativen Vorbehandlung von Oberflächen- und Abwasser

Die Ergebnisse in den Kapiteln 4.1.4 und 4.2.9 lassen erkennen, daß insbesondere hochmolekulare organische Stoffe sich gegenüber biologischen Abbauprozessen refraktär verhalten und sich folglich anreichern. Damit die hochmolekularen Substanzen zur Verstoffwechslung durch die Zellmembran in die Zelle eingeschleust werden können, müssen diese zunächst durch enzymatische Prozesse in kleinere

Molekülfragmente kleiner als 1000 g/mol hydrolysiert werden [Confer und Logan 1997a,b]. Es wird angenommen, daß insbesondere bei Biofilmen hochmolekulare Substanzen in die EPS-Matrix fest eingelagert werden, damit diese bei einem Substratmangel als Substratreserve zur Verfügung stehen [Freeman und Lock 1995]. Bislang gibt es noch widersprüchliche Auffassungen, ob die enzymatische Hydrolysereaktion innerhalb der EPS-Matrix (extrazellulär) oder nur an der Zelloberfläche stattfindet [Confer und Logan 1998]. Die Versuchsergebnisse in Kap. 4.2.4 ergaben diesbezüglich keinen Aufschluß.

Eine chemische Fragmentierung der hochmolekularen Stoffe zu kleineren Moleküleinheiten müßte demzufolge die biologische Verfügbarkeit der Stoffe verbessern. Oxidationsprozesse wie zum Beispiel die Ozonung oder die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht führen in der Regel zu einer Spaltung von größeren Moleküleinheiten zu kleineren Bruchstücken [Hesse et al. 1999, Hesse und Frimmel 1999c, Frimmel 1998, Ohlenbusch et al. 1998, Allard et al. 1994, Huber und Frimmel 1991c, Gilbert 1988]. Bei Abwässern mit hohem Anteil an biologisch schlecht abbaubaren Stoffanteil wurden nach einer oxidativen Vorbehandlung Hinweise für eine bessere biologische Abbaubarkeit gefunden [Rice 1997, Scott und Ollis 1995].

Huminstoffhaltige Wasserprobe

Anhand einer huminstoffhaltigen Brauseprobe und einer Abwasserprobe eines papierverarbeitenden Unternehmens wurde untersucht, inwiefern die biologische Abbaubarkeit des hochmolekularen Stoffanteils durch eine UV-Oxidation verbessert werden kann. Die biologische Eliminierbarkeit wurde mittels SAW-konditionierten Biofilm-Reaktoren und anhand gelchromatographischer Analysen ermittelt.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.96 zeigen die Auswirkungen einer Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (Quecksilber-Niederdruckdampflampe) auf die stofflichen Veränderung einer Huminstofflösung (HO12). Durch die intensive UV-Bestrahlung ist bereits nach 20 Minuten Versuchszeit eine Abnahme des DOC der Huminstofflösung von 10 %, nach 30 Minuten Bestrahlungszeit eine DOC-Abnahme von 37 % festzustellen. Die UV-Oxidation bewirkte bei der Huminstofflösung charakteristisch eine Abnahme des hochmolekularen Fraktionsbereichs ($t_R = 25$ min bis 30 min) und die Zunahme von zwei niedermolekularen DOC-Fraktionen, die bei der Retentionszeit von $t_R = 36$ und $t_R = 42$ min eluieren. Diese strukturellen Veränderungen der Huminstofflösung werden um so deutlicher, je länger bestrahlt wurde. Durch die Bestrahlung nahm im gesamten chromatographischen Fraktionsbereich die UV_{254nm} -Absorption ab, wobei die entstandene DOC-Fraktionen keine UV_{254nm} -Absorption aufwiesen. Offensichtlich wurde durch die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht gezielt Moleküle angegriffen, die eine hohe UV_{254nm} -Absorption aufweisen [Frimmel und Huber 1991]. Dies erklärt, daß es zu einer Bildung von kleineren gesättigten Molekülfragmenten (< 900 g/mol, bzgl. PEG) mit geringer UV-Absorptionseigenschaft kam. Die

niedermolekulare Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 36$ min kann beispielsweise mit Oxalsäure oder mit Malonsäure in Verbindung gebracht werden [Dahlen et al. 1996], die genau bei dieser Retentionszeit eluieren. Bei der zweiten Fraktion ($t_R = 42$ min) handelt es sich vermutlich um weitere monoprotische organische Säuren.

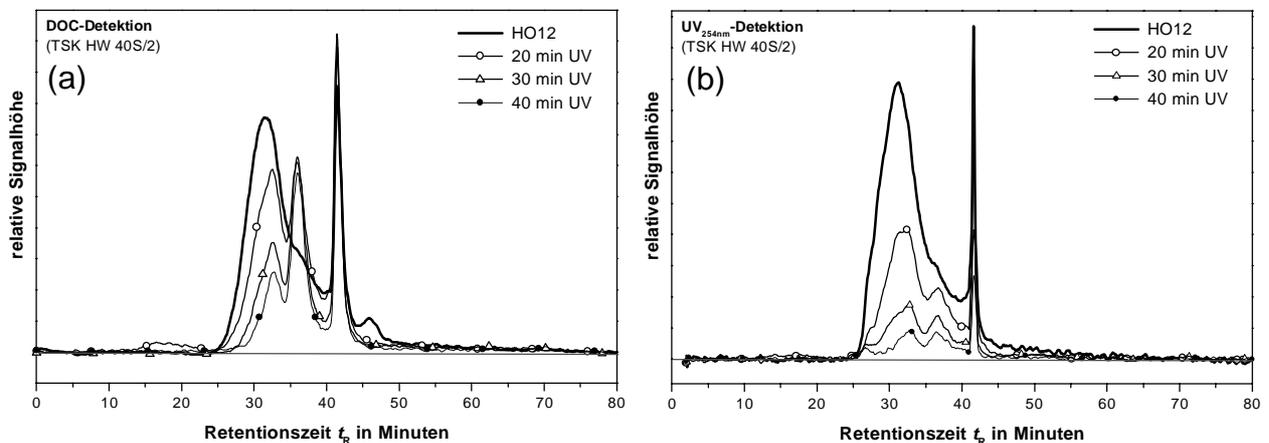


Abbildung 4.96: (a) DOC- und (b) UV_{254nm} -Chromatogramme: Auswirkung einer kurzweiligen UV-Bestrahlung auf die qualitativen Veränderung einer huminstoffhaltigen Braunseeprobe (HO12) nach unterschiedlicher Bestrahlungszeit

Die 30 min lang bestrahlte Huminstofflösung wurde mehrere Stunden dem anoxisch betriebenen Biofilm-Reaktor aufgegeben und die Zu- und Ablaufproben gelchromatographisch analysiert (Abbildung 4.97). Um die Veränderung der stofflichen Zusammensetzung der bestrahlten Huminstofflösung nach Kontakt mit dem Biofilm-Reaktor zu verdeutlichen, sind in der Abbildung 4.97 zusätzlich die Differenzchromatogramme des Reaktorablaufs und Reaktorzulaufs dargestellt.

Aus dem Vergleich der DOC-Differenzchromatogramme ist ersichtlich, daß die bei der Bestrahlung entstandenen niedermolekularen Fraktionen zum Teil eliminiert wurden. Der nach der UV-Bestrahlung verbleibende hochmolekulare Huminstoff-Anteil ($t_R = 33$ min, > 1000 g/mol bzgl. PEG) blieb gegenüber dem biologischen Testsystem refraktär. Die Zunahme der hochmolekularen DOC-Fraktion ($t_R = 28$ min) ist auf eine Freisetzung organischer Substanz von der Biomasse (Polysaccharide, Proteine) zurückzuführen. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Kap. 4.2.4 wurde der hochmolekulare Huminstoff-Anteil erst nach einer Fragmentierung in kleinere Moleküleinheiten biologisch eliminiert. Das UV_{254nm} -Differenzchromatogramm läßt erkennen, daß nur derjenige Fraktionsanteil von dem Biofilm-Reaktor eliminiert wurde, der keine UV_{254nm} -Absorption aufweist und folglich die Oxidationsprodukte darstellt.

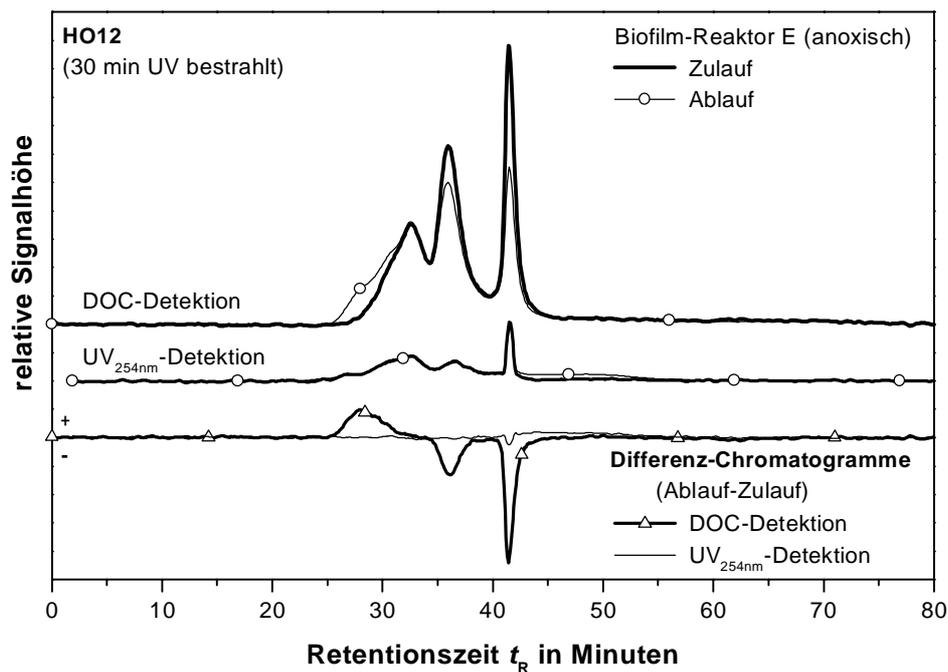


Abbildung 4.97: DOC/UV_{254nm}-Chromatogramme einer UV-bestrahlten Huminstofflösung (30 min) vor und nach Kontakt mit dem Biofilm-Reaktor E (anoxisch)

Zellstoffabwasser

Unter denselben Bestrahlungsbedingungen ergab sich bei dem Abwasser eines papierverarbeitenden Unternehmens (Zellstoffabwasser) nach der UV-Bestrahlungszeit von 30 min eine nahezu gleiche DOC-Abnahme (36,5 %) im Vergleich zur Braunseeprobe (Abbildung 4.96). Die DOC-Chromatogramme in Abbildung 4.98 (a) zeigen bei dem Zellstoffabwasser eine breite chromatographische DOC-Verteilung mit einer deutlichen Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 47$ min.

Nach der UV-Bestrahlung des Zellstoffabwassers ist eine Abnahme sowohl innerhalb des hochmolekularen ($t_R = 22$ min bis 30 min) als auch innerhalb des niedermolekularen Fraktionsbereichs ($t_R = 45$ min bis 70 min) festzustellen. Demgegenüber haben sich bei der Retentionszeit von $t_R = 34$ min und 39 min zwei DOC-Fractionen ausgebildet, die für die Zunahme der UV_{254nm}-Absorption in diesem Fraktionsbereich verantwortlich sind (Abbildung 4.98(b)).

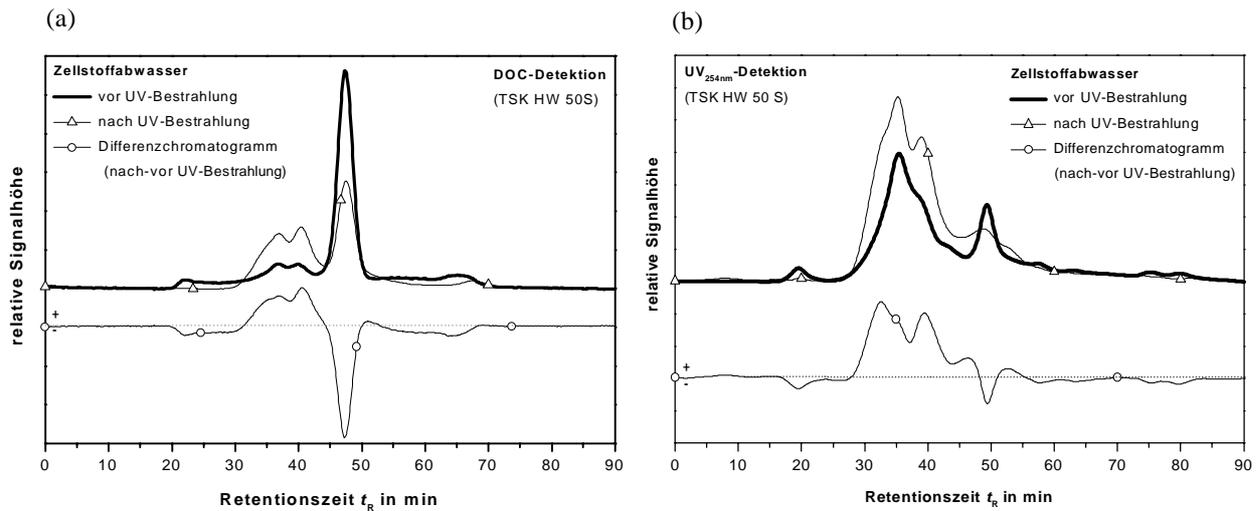


Abbildung 4.98: (a) DOC- und (b) UV_{254nm}-Chromatogramme eines Zellstoffabwassers vor und nach UV-Oxidation (um die Ausbildung der chromatographischen Salzfraktion zu unterdrücken, wurde der Elektrolytgehalt der Proben an dem des Eluenten durch Zugabe eines Phosphatsalz-Konzentrates angepaßt (vgl. Kap. 4.1.1.1))

Eine quantitative Auswertung der LC-DOC-Analyse in Tabelle 4.13 zeigt, daß der DOC mit ca. 36 % deutlich stärker abgenommen hat als der chromatographierbare DOC mit 6 %. Dies hat zu Folge, daß sich der hydrophobe DOC-Anteil (HOC/DOC) von 47 % auf 26 % verringert. Offensichtlich führte die UV-Bestrahlung des Zellstoffabwassers durch die Spaltung von ungesättigten und aromatischen Bindungen zu einer Zunahme von funktionellen Gruppen (z.B. Hydroxyl-Gruppen), wodurch der chromatographierbare bzw. hydrophile DOC-Anteil zunimmt [Ohlenbusch et al. 1998, Jones et al. 1985].

Tabelle 4.13: Veränderung von DOC, chromatographierbaren DOC (cDOC) und hydrophoben DOC (HOC) durch die UV-Bestrahlung eines Zellstoffabwassers (ca. 1:20 verdünnt)

Zellstoffabwasser	DOC mg/L	cDOC mg/L	HOC mg/L	HOC/DOC %
vor UV-Bestrahlung	29,8	15,8	14,0	47
nach UV-Bestrahlung	18,9	14,0	4,9	26
Abnahme	10,9	1,8	9,1	-
rel Abnahme (bzgl. DOC ₀)	36,5 %	6 %	30,5 %	-

Die Ausbildung der beiden chromatographischen (hydrophilen) DOC-Fractionen bei dem Retentionszeitbereich von $t_R = 34$ min bis $t_R = 39$ min muß folglich von den Oxidationsprodukten des HOC stammen. Dies würde auch erklären, daß nach der UV-Bestrahlung des Zellstoffabwassers insbesondere durch die photochemische Oxidation der hydrophoben Fraktion eine Zunahme der UV_{254nm}-Absorption der gebildeten chromatographierbaren Oxidationsprodukte möglicherweise infolge einer radikalischen

Polymerisierung einher ging (Abbildung 4.99). Da das Zellstoffabwasser zum Bestrahlungsversuch lediglich mittels eines Glasfaserfilters mit einer Porenweite von $1,2 \mu\text{m}$ filtriert und die jeweiligen Proben vor der gelchromatographischen Analyse jedoch mit einem $0,45 \mu\text{m}$ Filter filtriert wurden, kann die Ausbildung der beiden chromatographischen DOC-Fractionen möglicherweise auch auf eine oxidative Spaltung des kolloidalen Kohlenstoffanteils der Abwasserprobe in chromatographierbaren DOC zurückgeführt werden [Huber und Frimmel 1991c].

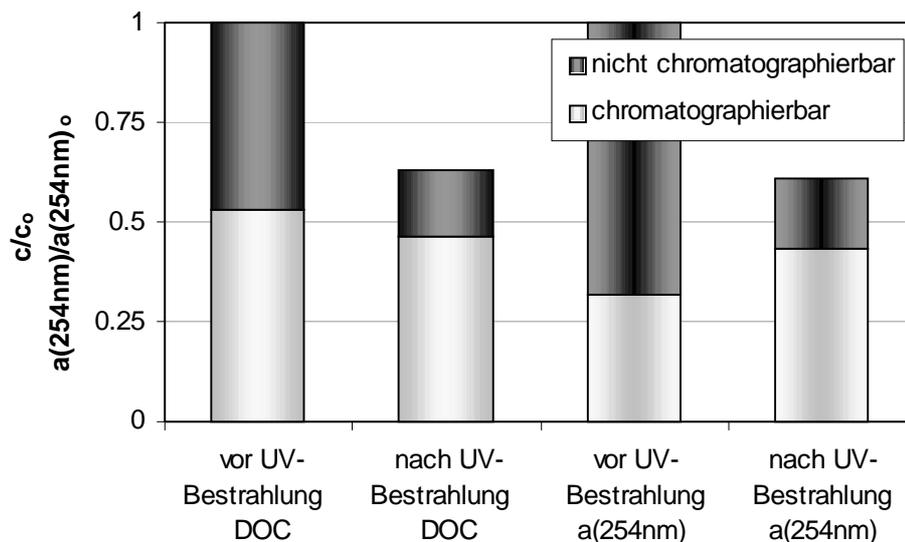


Abbildung 4.99: Veränderung des chromatographierbaren und nicht chromatographierbaren DOC bzw. der $UV_{254\text{nm}}$ -Absorption des Zellstoffabwassers durch UV-Bestrahlung

Die UV-bestrahlte und nicht bestrahlte Abwasserprobe wurden jeweils über mehrere Stunden einem oxisch betriebenen, SAW-konditionierten Biofilm-Reaktors ($t_v = 8 \text{ min}$) aufgegeben. In Anlehnung an die Versuchsergebnisse mit der UV-bestrahlten Braunseeprobe war anzunehmen, daß auch bei dem Zellstoffabwasser eine höhere biologische Eliminierbarkeit durch die Bildung von niedermolekularen hydrophilen Oxidationsprodukten erreicht wird [Win et al. 2000, Jochimsen und Jekel 1997, Zimmermann und Richard 1990]. Wie die LC-DOC-Analysenergebnisse in Abbildung 4.100 zeigen, wurde die DOC-Fraktion des Zellstoffabwassers bei der Retentionszeit von $t_r = 47 \text{ min}$ von dem Biofilm-Reaktor fast vollständig umgesetzt. Hingegen wurden bei beiden Abwasserproben die Einzelfractionen innerhalb des höhermolekularen Fraktionsbereichs ($t_r = 34 \text{ min}$ und 39 min) vom Biofilm-Reaktor nicht eliminiert.

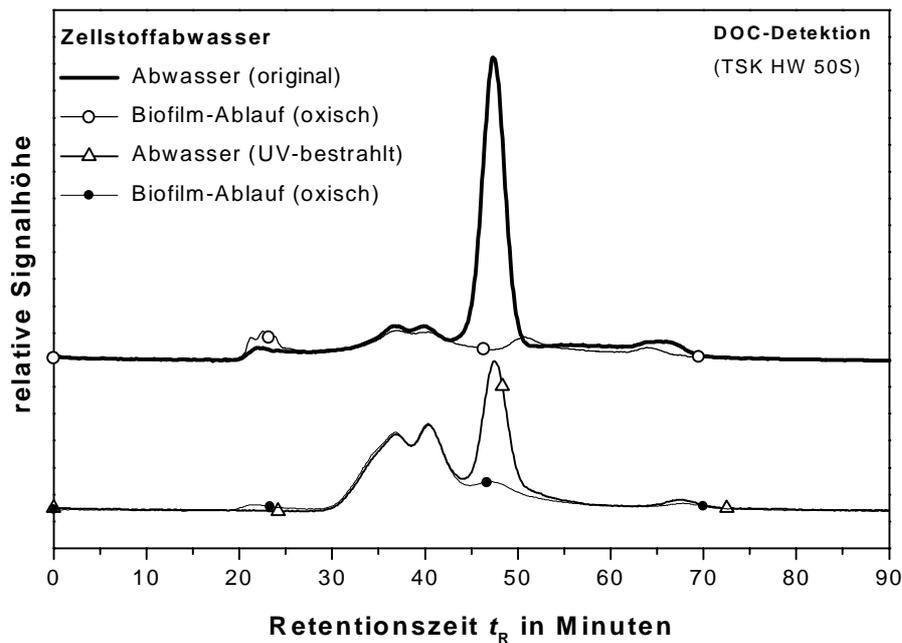


Abbildung 4.100: DOC-Chromatogramme: Abbaubarkeit von Zellstoffabwasser vor und nach UV-Oxidation im oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor (um die Ausbildung der chromatographischen Salzfraktion zu unterdrücken, wurde der Elektrolytgehalt der Proben an dem des Eluenten durch Zugabe eines Phosphatsalz-Konzentrates angepaßt (vgl. Kap. 4.1.1.1))

Die UV-Bestrahlung des Zellstoffabwassers hatte beim Biofilm-Reaktor trotz der Fragmentierung der hochmolekularen Fraktion in kleineren Moleküleinheiten zu keiner Verbesserung der biologischen Eliminierbarkeit beigetragen (Tabelle 4.14). Es sind durch die UV-Bestrahlung sogar biologisch schwer abbaubare Oxidationsprodukte entstanden, für die beim Biofilm-Reaktor keine Stoffwechselmechanismen vorhanden sind. Bei beiden Abwasserproben (vor und nach UV-Bestrahlung) ist wie bei den Versuchen mit der Braunseeprobe keine Abnahme der UV_{254nm} -Absorption nach Kontakt mit dem Biofilm-Reaktor ersichtlich (nicht dargestellt). Das bedeutet, daß insbesondere der DOC-Anteil systemspezifisch schwer abbaubar ist, der eine hohe UV_{254m} -Absorption aufweist.

Die quantitative Auswertung der LC-DOC-Analyse von Abbildung 4.100 ergibt eine insgesamt höhere DOC-Elimination bei dem nicht bestrahlten Zellstoffabwasser als nach der UV-Bestrahlung. Jedoch bezogen auf die DOC-Konzentration der nicht bestrahlten Abwasserprobe wurde durch die photochemische Oxidation eine um insgesamt 13 % höhere DOC-Elimination erreicht. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei biologischen Untersuchungen mit einer ozonten und nicht ozonten Ligninsulfonsäure-Lösung gefunden [Gorenflo et al. 1999].

Tabelle 4.14: Einfluß einer UV-Bestrahlung auf die biologische Eliminierbarkeit beim oxisch betriebenen Biofilm-Reaktor F

Zellstoffabwasser	vor UV-Bestrahlung			nach UV-Bestrahlung		
	DOC mg/L	cDOC mg/L	HOC mg/L	DOC mg/L	cDOC mg/L	HOC mg/L
Biofilm-Reaktor F (oxisch)						
Reaktorzulauf	29,8	15,8	14,0	18,9	14,0	4,9
Reaktorablauf	18,7	7,0	11,7	14,8	10,5	4,3
Abnahme	11,1	8,8	2,3	4,1	3,5	0,6
rel Abnahme (bzgl. DOC ₀)	37 %	29 %	8 %	22 %	19 %	3 %

Anhand der Testergebnisse kann geschlossen werden, daß die photochemische Vorbehandlung des Zellstoffabwassers zu keiner wesentlichen Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit für die Kläranlage des papierverarbeitenden Unternehmens führt. Diese Prognose wird dadurch bestärkt, daß insbesondere im Ablauf der Kläranlage die DOC-Fractionen zu finden sind (Kap. 4.1.4), die innerhalb des gleichen Retentionszeitbereichs ($t_R = 30 \text{ min}$ bis $t_R = 40 \text{ min}$) eluieren wie die bei der UV-Bestrahlung gebildeten Oxidationsprodukte. Bei einer längeren Exposition können sich jedoch leistungsfähige „Spezialisten“ im Belebtschlamm der Kläranlage entwickeln, die die Oxidationsprodukte abbauen können. Um die prinzipiell mögliche biologische Abbaubarkeit der gebildeten Oxidationsprodukte untersuchen zu können, ist eine längere Versorgung des Biofilm-Reaktors mit dem UV-bestrahlten Zellstoffabwasser notwendig [Gimbel und Mälzer 1987].

4.2.10 Bewertung von außergewöhnlichen Abwassersituationen

Wie im vorigen Kapitel aufgezeigt, kann mit Hilfe von miniaturisierten Biofilm-Reaktoren eine geringfügige Veränderung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasser quantifiziert werden. Es wurde daher der Frage nachgegangen, inwiefern bei einer tatsächlich aufgetretenen „ungewöhnlichen“ Belastungssituation die Eliminierbarkeit des Rohabwassers in der Kläranlage anhand von Biofilm-Reaktoren überprüft werden kann. Für diese Untersuchungen wurden Rückstellproben betrieblich unvorhergesehener Störfälle von der Kläranlage eines chemischen Unternehmens verwendet. Um möglichst den Realfall wider spiegeln zu können, wurden die Reaktoren zuvor mehrere Wochen mit verdünnten 24-h-Tagesmischproben (30 bis 100 mg/L-C) an das Abwasser der Kläranlage konditioniert. Die Versuche wurden bei konstanten Testbedingungen durchgeführt (Kap. 3.3.2).

Nachweis einer außergewöhnlichen Abwassersituation

Bei diesem Realfall wurden in einem Abwassersammlerkanal des chemischen Unternehmens ungewöhnlich hohe Stoffkonzentrationen zweier Substanzen nachgewiesen, weswegen der Abwasserteilstrom vorsorglich aufgefangen und gesondert behandelt wurde. Die Störprobe (2-h-Mischprobe) wurde direkt nach ihrer Entnahme faltenfiltriert und nach Verdünnung auf eine DOC-Konzentration von 85 mg/L den Biofilm-Reaktoren aufgegeben. Die Abbildung 4.101 zeigt die Ergebnisse von drei unterschiedlich dimensionierten, sauerstoffversorgten Biofilm-Reaktoren. Zum Vergleich ist der an diesem Versuchstag vorliegende DOC-Eliminationsgrad der Reaktoren bei Tagesmischproben vor und nach dem Belastungsfall dargestellt. Die Versuche wurden direkt hintereinander durchgeführt.

Wie erwartet ist bei der Störprobe im Vergleich zu der gewöhnlichen Abwassersituation eine deutlich geringere DOC-Elimination (15 % bis 30 %) eingetreten. Die zusätzlich eingeleiteten Substanzen sind demnach entweder biologisch schlecht abbaubar oder können von den Biofilm-Reaktoren aufgrund der hohen Stoffmengenkonzentration nur teilweise eliminiert werden. Der geringere Eliminationsgrad bei der 3 Tage alten gegenüber der frisch entnommenen TMP ist durch die Probenalterung zu erklären, wobei durch mikrobielle Abbauprozesse der biologisch leicht abbaubare DOC-Anteil verringert war und folglich bei den Reaktoren nicht als BDOC quantifiziert werden konnte.

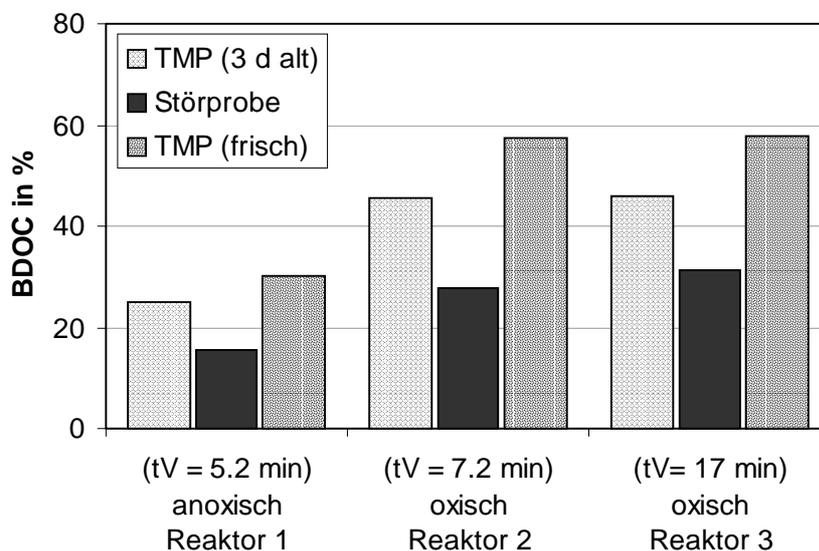


Abbildung 4.101: Auswirkung einer realen Störprobe auf den Eliminationsgrad von drei Biofilm-Reaktoren bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (durchschnittliche Verweilzeit t_V , Sauerstoffversorgung) im Vergleich zur „gewöhnlichen“ Abwassersituation

Da zum einen keine Analysenangaben über die Stoffmengenkonzentration der eingeleiteten Substanzen vorhanden waren und zum anderen aufgrund der gesonderten Behandlung des Abwasserteilstroms keine Aussagen über die Wirkung des außergewöhnlichen Belastungsfalls auf die Kläranlage getroffen werden

konnte, wurden zusätzlich jeweils mit der Störprobe und mit einer Tagesmischprobe (TMP) ein Zahn-Wellens-Test durchgeführt. Bei der Durchführung des Zahn-Wellens-Tests wurde jeweils frischer Belebtschlamm der Kläranlage eingesetzt. Die DOC-Ausgangskonzentration der Proben wurde auf ca. 100 mg/L eingestellt.

Der zeitliche BDOC-Verlauf des verkürzten Zahn-Wellens-Tests der beiden Abwasserproben in Abbildung 4.102 zeigt, daß bei beiden Proben die Elimination sofort einsetzte und innerhalb der Testzeit von 6 Tagen ein DOC-Eliminationsgrad von >90 % erreicht wurde. Der BDOC-Verlauf unterscheidet sich zum einen durch die direkt nach Testbeginn vorliegende Eliminationsrate und zum anderen durch den Eliminationsgrad, der bereits nach der Testdauer von 3 Tagen erreicht wurde. Die geringere DOC-Eliminationsrate der Störprobe zu Testbeginn ist mit der begrenzten Umsatzrate des Belebtschlammes durch die ungewöhnlich hohe Stoffkonzentration der eingeleiteten Substanzen zu erklären [Wellens 1984]. Die nahezu vollständige Elimination weist darauf hin, daß die in der Störprobe enthaltenen Substanzen biologisch gut abgebaut werden können und keine toxische Wirkung auf die biologische Aktivität des Belebtschlammes zur Folge haben. Aufgrund der Ergebnisse des physikalisch-chemischen Ansatzes ohne Belebtschlamm (nicht dargestellt) kann eine durch Strippverluste und chemischen Oxidationsvorgängen bedingte DOC-Elimination vernachlässigt werden.

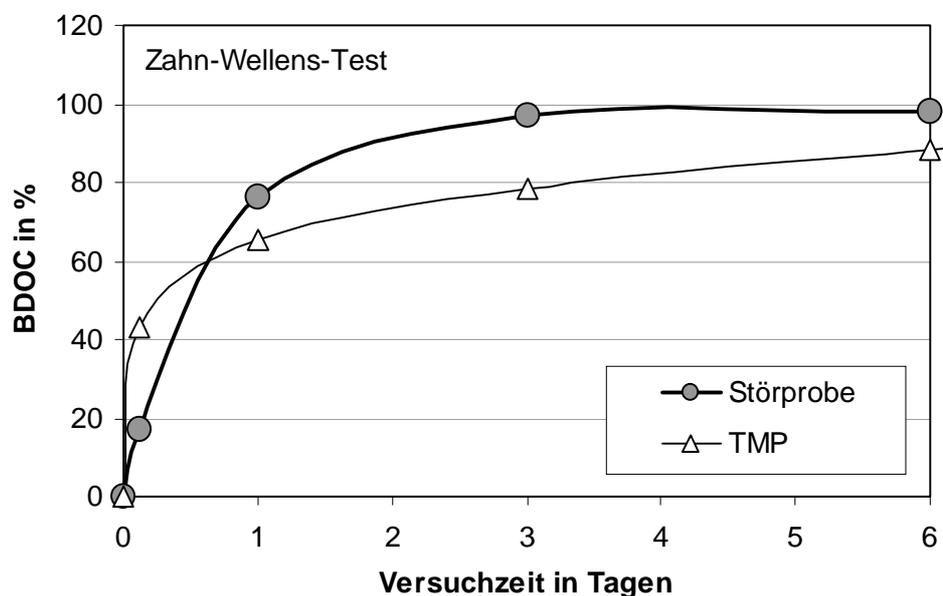


Abbildung 4.102: Zeitlicher BDOC-Verlauf während des Zahn-Wellens-Test mit frischem Belebtschlamm der Kläranlage bei einer DOC-Ausgangskonzentration der TMP und Störprobe von ca. 100 mg/L

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß beide Testsysteme, Biofilm-Reaktor und Zahn-Wellens-Test, den ungewöhnlichen Belastungsfall durch eine deutliche Änderung des Eliminationsverhaltens erkannt haben.

Die Störprobe bewirkte bei den Biofilm-Reaktoren gegenüber der gewöhnlichen TMP eine deutliche Abnahme des DOC-Eliminationsgrades (> 15 %), die auch bei dem Zahn-Wellens-Test innerhalb des ersten Versuchstages festzustellen war. Einen Hinweis über die biologisch gute Abbaubarkeit der in der Störprobe enthaltenen Substanzen ergab der Zahn-Wellens-Test erst nach einer längeren Testdauer. Anhand der Testergebnisse ist anzunehmen, daß durch die hohe Stoffmenge der eingeleiteten Substanzen bei der außergewöhnlichen Belastungssituation eine Verringerung der Eliminationsleistung bei der Kläranlage und entsprechend eine Zunahme der DOC-Ablaufkonzentration bewirkt worden wäre. Dies konnte jedoch aufgrund der gesonderten Behandlung des Abwasserteilstroms im realen System nicht überprüft werden.

Einfluß der Reaktorgröße auf das Erkennen einer außergewöhnlichen Abwassersituation

Bei einer weiteren außergewöhnlichen kurzzeitigen Belastungssituation der Betriebskläranlage des chemischen Unternehmens wurde eine Einleitung eines an sich biologisch abbaubaren, jedoch der Kläranlage nicht bekannten Stoffes (Störstoff X, gewünschte Geheimhaltung des Unternehmens) festgestellt. Durch die hohe Stoffmengenkonzentration des eingeleiteten Stoffes kam es im Kläranlagenablauf zu einer deutlichen Zunahme der DOC-Konzentration (> 20 %).

Die Störprobe (2-h-Mischprobe) wurde, zuvor faltenfiltriert und auf eine DOC-Ausgangskonzentration von 67 mg/L verdünnt, den Biofilm-Reaktoren aufgegeben (Abbildung 4.103).

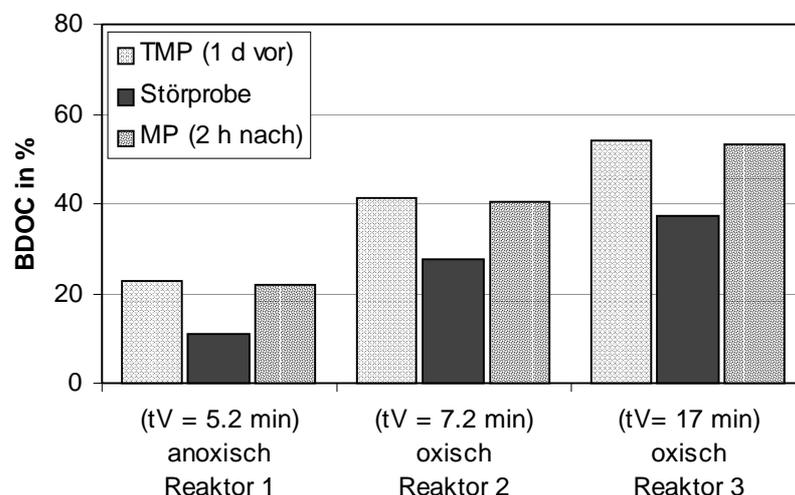


Abbildung 4.103: Auswirkung einer realen Störprobe auf den DOC-Eliminationsgrad von drei Biofilm-Reaktoren bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (durchschnittliche Verweilzeit t_v , Sauerstoffversorgung) im Vergleich zur „gewöhnlichen“ Abwassersituation

Die Abbildung 4.103 zeigt die Ergebnisse von drei unterschiedlich dimensionierten, sauerstoffversorgten Biofilm-Reaktoren. Zum Vergleich ist der an diesem Versuchstag vorliegende DOC-Eliminationsgrad der Reaktoren bei Tagesmischproben vor ($TMP_{1\text{ d vor}}$ und bei einer 2-h-Mischprobe ($MP_{2\text{ h nach}}$) direkt nach dem Belastungsfall dargestellt. Im Vergleich zu der gewöhnlichen Abwassersituation erreichten die Biofilm-Reaktoren bei der Störprobe unabhängig von der Sauerstoffversorgung und Reaktor-Dimensionierung einen deutlich geringeren DOC-Eliminationsgrad (10 % bis 17 %) und signalisieren folglich eine schlechtere biologische Verwertbarkeit der kurzzeitig eingetretenen Stoßbelastung. Da direkt nach der Versorgung der Biofilm-Reaktoren mit der Störprobe keine Abnahme der DOC-Elimination bei der gewöhnlichen TMP eingetreten ist, hatte die außergewöhnliche Abwassersituation offensichtlich keinen toxischen Einfluß auf die biologische Aktivität der Biofilm-Reaktoren.

Die Ergebnisse des Zahn-Wellens-Test lassen erkennen (Abbildung 4.104), daß zunächst eine DOC-Teilelimination von etwa 30 % erreicht wurde und sich die Elimination im weiteren Testverlauf gegenüber der am Vortag des Störfalls entnommenen TMP verzögerte. Erst nach einer Testdauer von 4 Tagen wurde ein DOC-Eliminationsgrad von > 90 % erreicht. Der zusätzlich durchgeführte Zahn-Wellens-Test, bei dem zu einer „gewöhnlichen“ TMP die vermutete Substanz zudosiert wurde, ergab einen nahezu identischen BDOC-Verlauf wie bei der Störprobe.

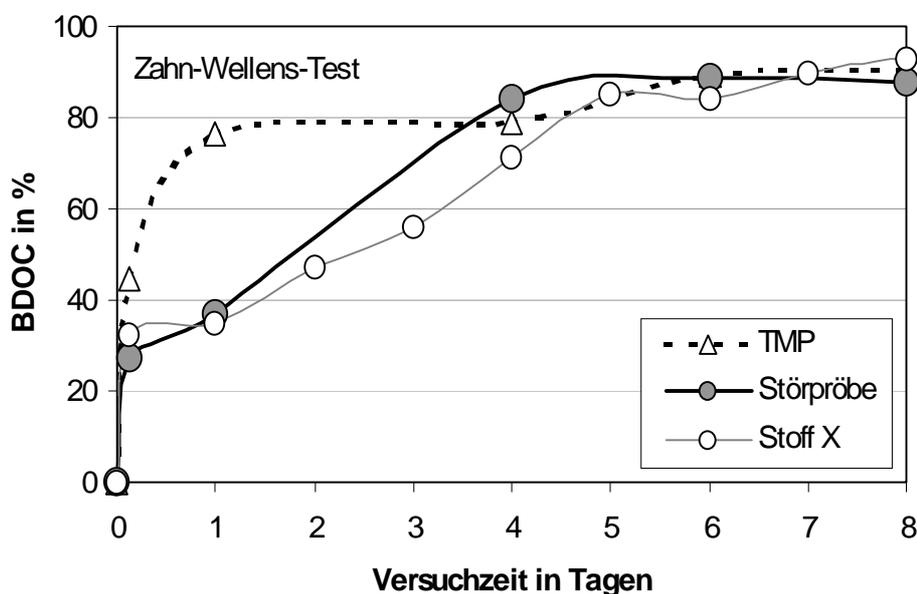


Abbildung 4.104: Zeitlicher BDOC-Verlauf während des Zahn-Wellens-Test mit frischem Belebtschlamm der Kläranlage bei einer DOC-Ausgangskonzentration der TMP, Störprobe und Stoff X von 99 mg/L, 89 mg/L bzw. 115 mg/L

Anhand der Ergebnisse des Zahn-Wellens-Tests ist zu erkennen, daß die außergewöhnliche Abwassersituation eine deutlich schlechtere biologische Abbaubarkeit aufweist als die gewöhnliche Abwassersituation. Der eingeleitete Stoff wird offensichtlich vom Belebtschlamm der Kläranlage erst nach mehreren Tagen weitgehend vollständig eliminiert.

Bei diesem außergewöhnlichen Belastungsfall wurde das Rohabwasser nicht gesondert behandelt sondern der betriebsinternen Kläranlage zugeführt. Die Auswirkung der Einleitung auf die DOC-Elimination der Betriebskläranlage und bei dem Biofilm-Reaktor 3 ($t_V \cdot 17 \text{ min}$) ist in Abbildung 4.105 anhand von gelchromatographischen DOC-Analysenergebnissen dargestellt. Die Störprobe unterschied sich von der gewöhnlichen TMP hauptsächlich durch die Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 62 \text{ min}$, bei der auch der vermutete Störstoff X eluiert (nicht dargestellt). Sowohl beim Kläranlagenablauf als auch beim Ablauf des Biofilm-Reaktors ist die Fraktion vorhanden. Der Störstoff wurde offensichtlich bei beiden biologischen Systemen nicht vollständig eliminiert. Eine vollständige Entfernung des Störstoffs bei der Kläranlage ist anhand der Ergebnisse des Zahn-Wellens-Test nicht zu erwarten gewesen, da die durchschnittliche Verweilzeit des Abwassers in der Kläranlage bei weniger als 17 h liegt. Die im Vergleich zum Biofilm-Reaktor deutlich höhere Elimination der störstoffrelevanten Fraktion in der Kläranlage kann zum einen durch einer Verdünnungseffekt des Abwasserstrom innerhalb der Kläranlage erklärt werden oder durch die weitaus höhere Verweilzeit des Abwassers in der Anlage. Hierbei können im wesentlichen Adaptations- und Sorptionsprozesse zum Tragen kommen.

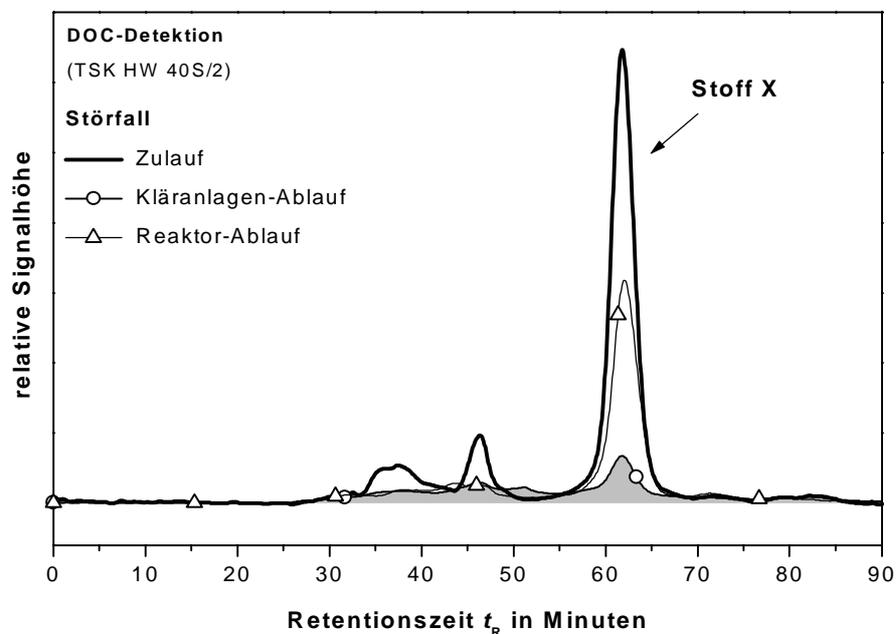


Abbildung 4.105: DOC-Chromatogramme: Zulauf (Störprobe bzw. „gewöhnliche“ TMP) und Ablauf beim Biofilm-Reaktor 3 ($t_V = 17 \text{ min}$) und bei der Betriebskläranlage

Da bei der Durchführung des Tests die Biofilm-Reaktoren jeweils nur ca. 1 Stunde mit der Störprobe versorgt wurden, ist die Möglichkeit einer Adaptation der Bioaktivität auf die vorliegende Belastungssituation durch enzymatische bzw. populative Veränderungen gering. Es wurde daher der Frage nachgegangen, inwieweit der Störstoff bei einer längeren Versorgung des Biofilm-Reaktors bei sonst unveränderten Testbedingungen eliminiert werden kann. Von den Testresultaten sind Informationen über die mögliche biologische Adaptation und über den daraus resultierenden möglichen biologischen Abbau zu erwarten. Für diesen Versuch wurden zwei unterschiedlich dimensionierte Biofilm-Reaktoren mehrere Stunden mit dem Störstoff X ohne Zugabe einer weiteren C-Quelle versorgt. Hierbei wurde die frisch angesetzte Lösung ohne Rückführung kontinuierlich aufgegeben.

Wie in Abbildung 4.106 zu erkennen ist, wurde mit zunehmender Versuchszeit bei beiden Biofilm-Reaktoren eine höhere Elimination des Störstoffs erreicht. Bei dem größer dimensionierten Biofilm-Reaktor 3 ($t_v = 17$ min) betrug der DOC-Eliminationsgrad nach einer ca. 15 stündigen Versorgung mehr als 60 %. Bei dem kleiner dimensionierten Biofilm-Reaktor ($t_v = 5,2$ min) bleibt hingegen der Eliminationsgrad des Störstoffes unterhalb 10 %.

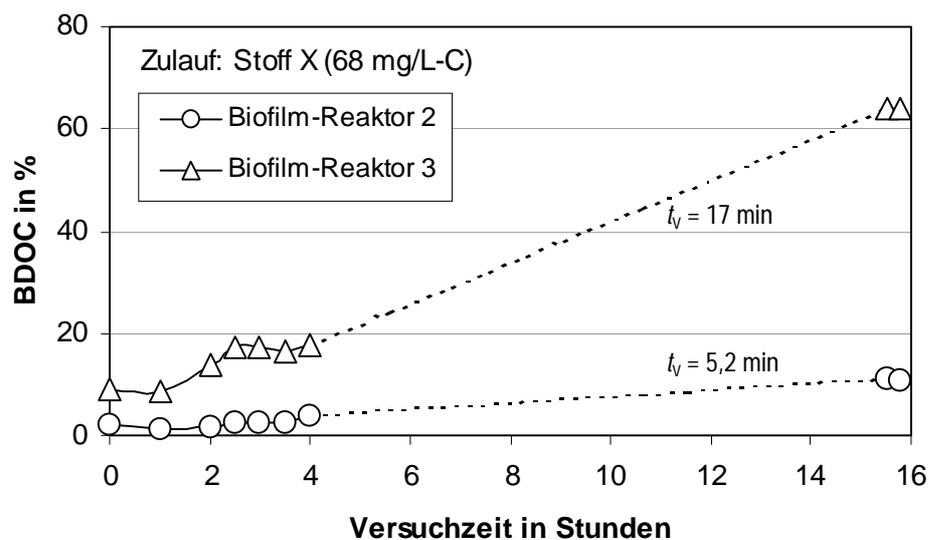


Abbildung 4.106: Zeitlicher BDOC-Verlauf bei den oxisch betriebenen Biofilm-Reaktoren 2 und 3 ($t_v = 7,2$ min bzw. 17 min) bei kontinuierlicher Versorgung des Einzelstoffes ohne Zugabe einer weiteren C-Quelle

Offensichtlich hat die Reaktordimensionierung und die daraus resultierende vorhandene Biomasse bzw. die Verweilzeit der Probe im Testsystem einen wesentlichen Einfluß auf das Eliminationsverhalten. Durch die Verlängerung der Testdauer könnte folglich bei größeren Reaktoren die mögliche Eliminierbarkeit der jeweiligen außergewöhnlichen Belastungssituation ermittelt werden. Dadurch könnten in Anlehnung an den Zahn-Wellens-Test die biologische Abbaubarkeit von schwerer biologische abbaubaren Stoffen und

Stoffgemischen untersucht werden. Demgegenüber können kleindimensionierte Biofilm-Reaktor rasch signalisieren, daß aktuell für die Kläranlage eine außergewöhnliche Belastungssituation vorliegt.

Um voraussagen zu können, wie sich eine Störprobe in der Kläranlage verhält, müssen die Testbedingungen des Biofilm-Reaktors an die Kläranlage angepaßt werden. In der Praxis bringt dies meist größere Reaktordimensionen mit sich. Dies steht jedoch im Widerspruch zur Forderung nach einem schnell ansprechenden Testsystem. Je nach Anwendungsfall muß folglich ein geeignete experimentelle Vorgehensweise oder der „richtige“ Kompromiß von Reaktordimension und Schnelligkeit gefunden werden.

Leistungsfähigkeit zur schnellen Bewertung einer außergewöhnlichen Abwassersituation

Im Hinblick auf einen kontinuierlichen Einsatz von Biofilm-Reaktoren zur Bewertung der aktuellen Abwassersituation wurde die Leistungsfähigkeit der Reaktoren unter kläranlagenrelevanten Bedingungen untersucht. Für diese Versuche wurden unterschiedlich dimensionierte Biofilm-Reaktoren eingesetzt, die jeweils mit Tagesmischproben an die Abwassersituation der Kläranlage eines chemischen Unternehmens konditioniert waren.

Die Reaktoren wurden innerhalb eines Arbeitstages mit mehreren realen Abwasserproben und mit Modellabwässern versorgt. Hierbei handelte es sich um eine „gewöhnliche“ Tagesmischprobe (TMP) und um zwei „außergewöhnliche“ 2-h-Mischproben (tiefgefrorene Rückstellproben), von denen die eine eine größere Menge einer organischen Säure (Störprobe 1) und die andere eine hohe Konzentration einer Acetamid-Verbindung (Störprobe 2) enthielten. Bei beiden außergewöhnlichen Abwässern ist beim Kläranlagenablauf eine merkliche Zunahme der DOC-Konzentration aufgetreten. Die Abwasserproben wurden faltenfiltriert und auf eine DOC-Konzentration von 30 mg/L verdünnt. Die Modellabwässer wurden aus der gewöhnlichen Tagesmischprobe hergestellt, die Ethanol und EDTA mit jeweils einer DOC-Konzentration von 3 mg/L ($\pm 10\%$) enthielten. Zusätzlich wurde eine Natrium-Acetat-Lösung (30 mg/L-C) eingesetzt. Für diese Versuchsreihe wurden drei unterschiedlich dimensionierte Biofilm-Reaktoren verwendet. Die durchschnittliche Verweilzeit betrug bei Reaktor H $t_v = 4,8$ min und bei der Hintereinanderschaltung der Reaktoren H und J $t_v = 19,3$ min. Der dritte Reaktor war ein Schlauchreaktor S2 ohne Festbettfüllung (vgl. Kap. 4.2.13) mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von $t_v = 11$ min.

Die Versuchsergebnisse in Abbildung 4.107 sind in der Reihenfolge dargestellt, in welcher die Testreihe durchgeführt wurde. Es fällt auf, daß die Reaktoren H und S2 bei Aufgabe der unterschiedlich zusammengesetzten Zulaufproben mit einer deutlichen Veränderung des DOC-Eliminationsgrades reagieren. Sowohl bei den Störproben und als auch bei der EDTA-haltigen TMP ist eine deutliche

Verringerung der DOC-Eliminationsgrades gegenüber der gewöhnlichen Belastungssituation (TMP) eingetreten. Der geringere DOC-Eliminationsgrad bei der am Ende des Versuchs aufgegebenen TMP (alt) im Vergleich zu dem am Versuchsbeginn (TMP, frisch) kann durch mikrobielle Abbauvorgänge und folglich durch eine Verringerung des biologisch leicht verfügbaren Stoffanteils erklärt werden. Die durch die Lagerung der TMP verursachte Verringerung der DOC-Konzentration um 4,5 % entspricht auffälligerweise nahezu der bei den Reaktoren eingetretenen Verringerung der DOC-Elimination. Bei der Versorgung der Reaktoren mit Natrium-Acetat und mit der Ethanol-haltigen Tagesmischprobe wurde ein höherer bzw. gleichbleibender DOC-Eliminationsgrad erreicht.

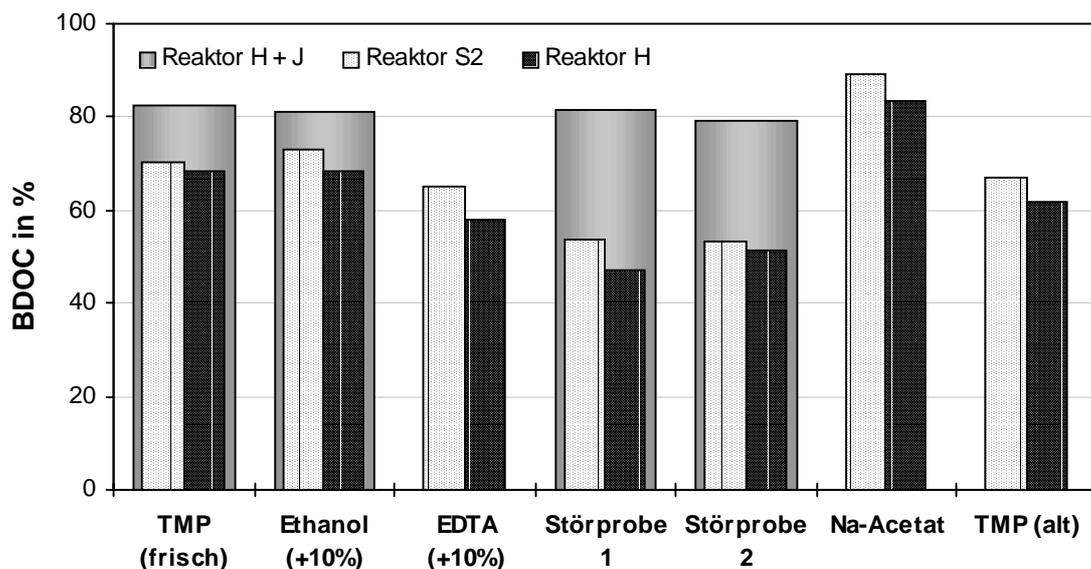


Abbildung 4.107: Vergleich der DOC-Elimination von unterschiedlich zusammengesetzten Abwasserlösungen bei den Biofilm-Reaktoren H (Bimsstein, $t_V = 4,8$ min), S2 (Schlauch, $t_V = 11$ min) und H+J (Hintereinanderschaltung, Bimsstein, $t_V = 19,3$ min) in der dargestellten Versuchsreihenfolge

Die Hintereinanderschaltung der Reaktoren H und J und die damit realisierte Erhöhung der Verweilzeit auf 19,3 min erzielte im Vergleich zu Reaktor H eine deutlich höhere DOC-Elimination. Entgegen den Erwartungen zeigt sich bei der Hintereinanderschaltung ein nahezu gleich bleibendes Eliminationsverhalten des Testsystems bei den unterschiedlichen Belastungssituationen. Dies gilt sowohl für die Zudosierung von Ethanol zur TMP, als auch für die Störproben.

Die Zunahme des Eliminationsgrades mit Zunahme der Reaktordimension bzw. Verweilzeit wird auch bei dieser Versuchsreihe wieder deutlich. Um das unterschiedliche Eliminationsverhalten der Reaktoren in Abhängigkeit von der Reaktordimension aufzuklären, wurden gelchromatographische DOC-Analysen durchgeführt. Im folgenden sind die Auswirkung der Störprobe 2 im Vergleich zur gewöhnlichen Abwassersituation auf den Biofilm-Reaktor H und auf die zusammenschalteten Reaktoren H+J

dargestellt. Wie die DOC-Chromatogramme in Abbildung 4.108 und das Differenzchromatogramm in Abbildung 4.109 zeigen, unterscheiden sich die Tagesmischprobe (TMP) und die Störprobe 2 qualitativ bei den DOC-Fractionen, die im Retentionszeitbereich von $t_R = 38$ min und $t_R = 60$ min eluieren. Die bei der Störprobe 2 eingeleitete Substanz wird bei der Retentionszeit von $t_R = 60$ min vermutet, da bei dieser Fraktion eine höhere DOC-Konzentration vorliegt als bei der TMP. Bei beiden Reaktoren zeigen die Ablaufproben bei der erfolgten Aufgabe der Störprobe 2 eine deutliche DOC-Restkonzentration innerhalb des relevanten Fraktionsbereichs. Bei dem Reaktor H ist die Restkonzentration im Ablauf deutlich höher als bei der Hintereinanderschaltung der Reaktoren H und J.

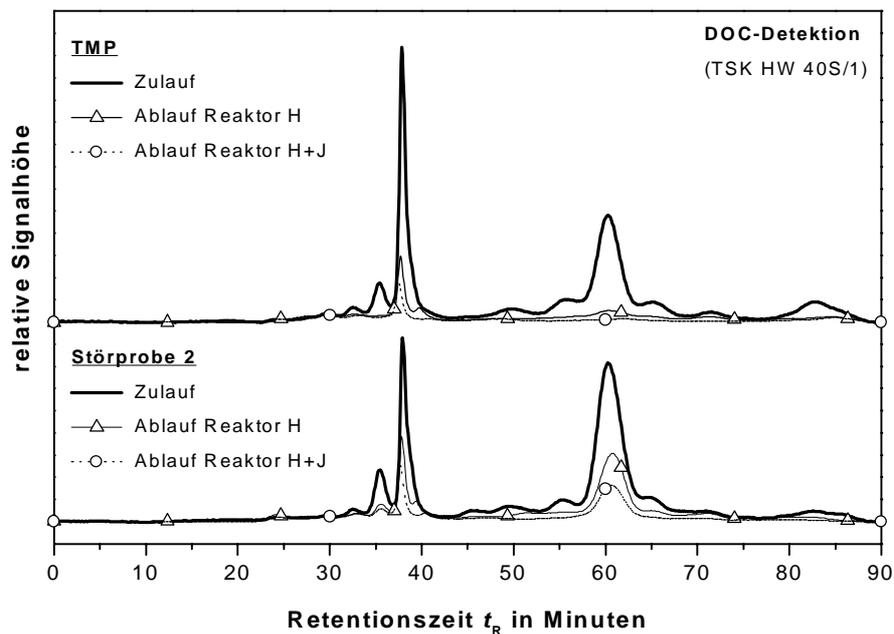


Abbildung 4.108: DOC-Chromatogramme: Zu- und Ablaufprobe (TMP bzw. Störprobe 2) beim Biofilm-Reaktor H ($t_V = 4,8$ min) und beim Biofilm-Reaktor J ($t_V = 13$ min)

Bei den Differenzchromatogrammen in Abbildung 4.109 fällt auf, daß bei dem Biofilm-Reaktor H genau der DOC-Anteil nicht eliminiert wurde, der bei der Störprobe zusätzlich zur TMP vorhanden war. Ferner ist bei dem Fraktionsbereich von $t_R = 38$ min bis 40 min der Störprobe 2 bei eine geringere Abnahme festzustellen als bei der TMP. Die gelochromatographischen Analysenergebnisse in Abbildung 4.108 lassen erkennen, daß sich die unterschiedlich dimensionierten Testsysteme im wesentlichen durch die unterschiedlichen Eliminationsgrade des in der Störprobe 2 relevanten Stoffes unterscheiden. Der kleindimensionierte Biofilm-Reaktor hat diesen Stoff nicht eliminieren können. Die Vergrößerung des Reaktors bzw. die Erhöhung der Verweilzeit der Probe im Testsystem durch die Hintereinanderschaltung mit dem Reaktor J führte zu einer Teilelimination des relevanten Stoffes.

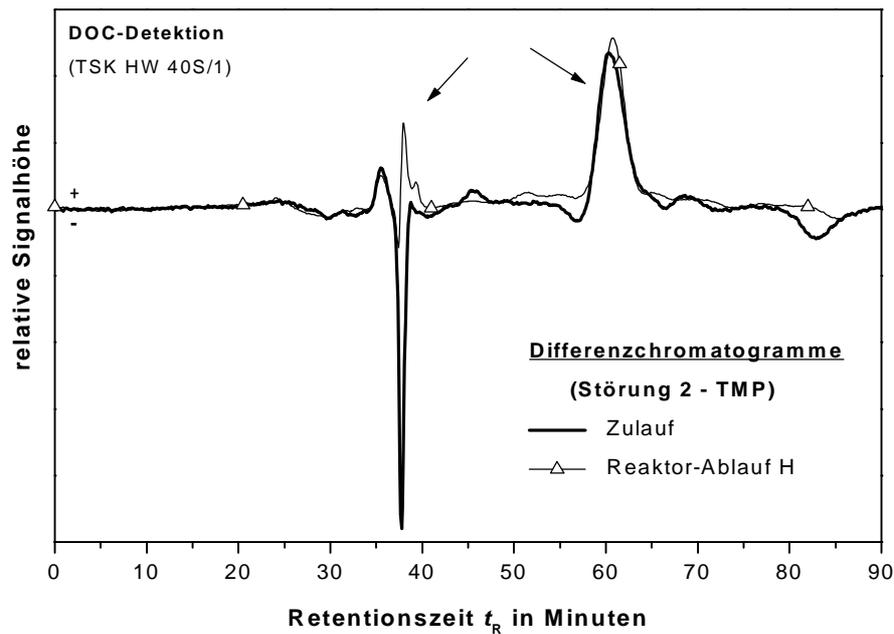


Abbildung 4.109: Differenz-DOC-Chromatogramme: Zu- und Ablaufprobe (TMP (frisch) bzw. Störprobe 2) beim Biofilm-Reaktor H ($t_v = 4,8$ min)

Wie zu erwarten, wird bei einer kleinen Größe des Biofilm-Reaktors und kurzer Verweilzeit nur der Stoffanteil einer Probe erfaßt, der sowohl qualitativ als auch quantitativ systembekannt ist und biologisch leicht umgesetzt werden kann. Mit Zunahme der Reaktorgröße ist eine geringere Empfindlichkeit bei einer Veränderung der Belastungssituation festzustellen, die durch die höhere Eliminationskapazität der Biomasse im Testsystem zu erklären ist.

Langzeitverhalten

Im Hinblick auf eine kontinuierliche Überwachung der Abwasserqualität wurde das langzeitliche Eliminationsverhalten von Biofilm-Reaktoren mit unterschiedlicher Reaktorgröße untersucht. Die Reaktoren H ($t_v \cdot 5$ min) und die hintereinandergeschalteten Reaktoren H+J ($t_v \cdot 20$ min) wurden über mehrere Wochen mit faltenfiltrierten 24-h-Tagesmischproben der Betriebskläranlage eines chemischen Unternehmens bei einer DOC-Zulaufkonzentration von $30 \text{ mg/L} \pm 5 \text{ mg/L}$ versorgt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe in Abbildung 4.110 zeigen erwartungsgemäß bei dem „großen“ Biofilm-Reaktor H+J generell einen deutlich höheren DOC-Eliminationsgrad als bei dem miniaturisierten Biofilm-Reaktor H. Die Schwankungsbreite der gemessenen DOC-Eliminationsgrade bei beiden Reaktoren unterscheiden sich erheblich voneinander. Bei den hintereinandergeschalteten Biofilm-Reaktoren H+J liegen die BDOC-Werte im Bereich von 70 % bis 85 % wohingegen beim Biofilm-Reaktor H bei denselben Tagesmischproben BDOC-Werte von 30 % bis 75 % vorliegen.

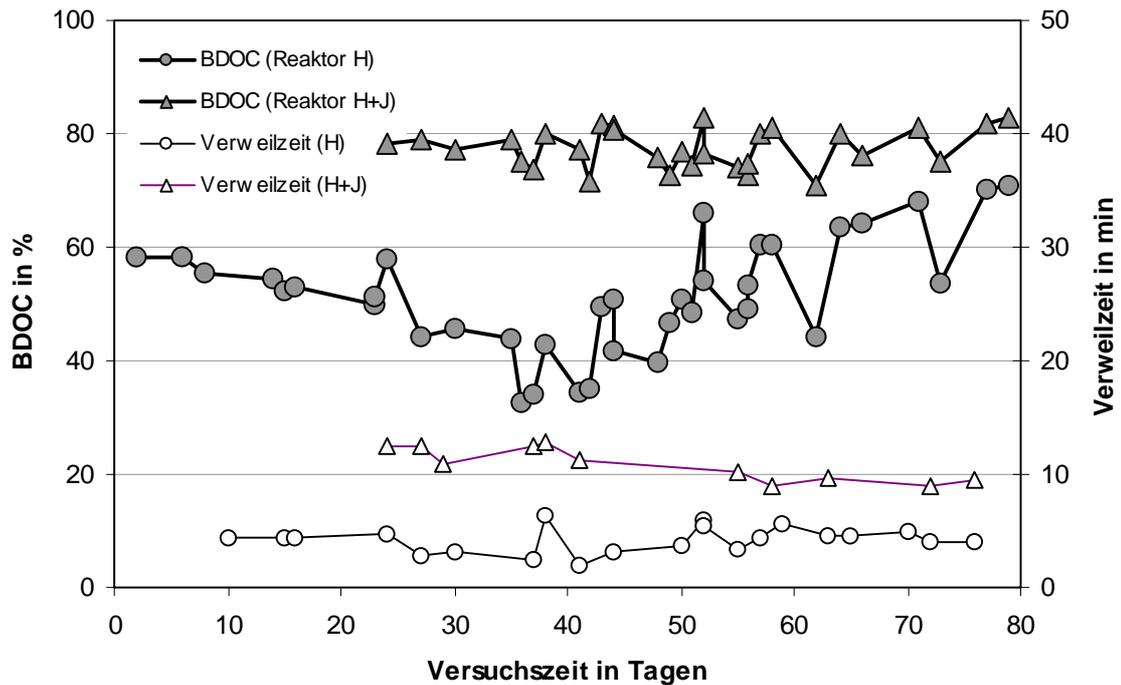


Abbildung 4.110: Langzeitliches Eliminationsverhalten von Biofilm-Reaktoren mit unterschiedlicher Reaktorgröße und der daraus resultierenden unterschiedlichen Verweilzeit der Probe im Reaktor bei TMP einer Betriebskläranlage eines chemischen Unternehmens

Auffälligerweise zeigen beide Reaktoren ähnliche Schwankungen bei dem Eliminationsgrad gegenüber der jeweiligen Abwasserprobe. Die Versorgung mit mehrtägig gelagerten Tagesmischproben (z.B. nach einem Wochenende) hatte jeweils durch die biologische Alterung der Probe eine deutliche Verringerung des DOC-Eliminationsgrades zur Folge. Die beim Biofilm-Reaktor mit der geringeren Verweilzeit (Reaktor H) wesentlich stärker ausgeprägte Schwankungsbreite verspricht im Vergleich zu dem größer dimensionierten Biofilm-Reaktor H+J eine höhere Sensitivität gegenüber der veränderten Belastungsqualität. Demgegenüber läuft der größere Biofilm-Reaktor über einen längeren Zeitraum gesehen stabiler als der kleine Reaktor. Beispielsweise war bei dem kleinen Reaktor H am 37. Versuchstag eine Verstopfung des Reaktors durch starkes Biomassenwachstum eingetreten, was eine Zerlegung und Teilentfernung der Biomasse notwendig machte. Die Gefahr einer Verstopfung konnte im Anschluß weitgehend verhindert werden, indem die Reaktoren durch zeitlich regelmäßig durchgeführte Spülungen bei erhöhtem Durchfluß von der überschüssigen Biomasse gereinigt wurden.

Die Versuchsergebnisse in zeigen ferner, daß die Sensitivität der DOC-Elimination durch die Reaktorgröße und Verweilzeit beeinflusst ist. Kleindimensionierte Biofilm-Reaktoren erfassen aufgrund der geringeren Biomasse und der geringeren Verweilzeit nur den systembekannten (gewohnten), biologisch leicht abbaubaren Stoffanteil. Damit verfügen sie nur eine geringe Eliminationskapazität bei einer systemfremden

Veränderung der Abwassersituation. Die Vergrößerung der Reaktordimension, die eine höhere Biomasse im Testsystem und bei gleicher Durchflußrate eine Erhöhung der Verweilzeit der Probe im Reaktor zur Folge hat, bewirkt eine höhere Eliminationskapazität und eine höhere Anpassung bei veränderten Belastungssituationen. Die Reaktorgröße, die im wesentlichen das Eliminationsverhalten der Biofilm-Reaktoren bestimmt (vgl. Kap. 4.2.5), muß an den jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden. Kleine Reaktoren ($t_v < 10$ min) verfügen über ein höheres Signalpotential bei einer außergewöhnlichen Veränderung der Belastungssituation als größere. Ferner reagieren sie aufgrund der geringen Verweilzeit der Probe im System rasch und sind daher für den Einsatz als kontinuierliches Warnsystem einer außergewöhnlichen Abwassersituation sehr interessant. Die Vergrößerung der Reaktordimension bringt eine Verlängerung der notwendigen Testzeit mit sich, wodurch die Testresultate nicht für ein schnelles und gezieltes Eingreifen auf den Behandlungsprozeß der ungewöhnlichen Abwassersituation genutzt werden können. Größere Reaktoren ($t_v > 1$ h) geben jedoch eher Auskunft über die bei einer Kläranlage möglichen Eliminierbarkeit der Abwasserinhaltsstoffe (Endabbaubarkeit).

4.2.11 Sauerstoffverbrauch als weiterer Charakterisierungsparameter

In Anlehnung an den Arbeiten von Riedel (1993) und Riedel et al. (1993) wurde versucht, die Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs für die Charakterisierung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasserproben bei Biofilm-Reaktoren zu realisieren [Gerber 1999, Bickle 1999]. Die Verwendung von Sauerstoffelektroden ergibt prinzipiell die Möglichkeit, die Sauerstoffmessung kontinuierlich durchzuführen. Dementsprechend wäre die kontinuierliche Messung des Sauerstoffverbrauchs bei den miniaturisierten Biofilm-Reaktoren zusätzlich zur BIC-Bestimmung ein informativer Parameter, womit die Wirkung einer Belastungssituation auf das Testsystem quantifiziert werden kann (vgl. Kap. 4.2.3).

Zunächst stellt sich das Problem, daß aufgrund der geringen Durchflußraten von ca. 1 mL/min bei konventionellen Sauerstoffelektroden mit einer Durchflußküvette von ca. 1 mL Volumen die notwendige Anströmgeschwindigkeit der Meßelektrode von 15 cm/s nicht erreicht werden kann. Ferner zeigen die konventionellen Laborelektroden auch im Fall einer ausreichenden Anströmung der Probelösung einen erheblichen Drift des Meßsignals, so daß eine Langzeitmessung der Sauerstoffkonzentration nur erschwert durchzuführen ist. Anhand dieser Problematik resultierten beispielsweise die großen Meßwertschwankungen bei der Sauerstoffverbrauchsbestimmung in Abbildung 4.61 (Kap. 4.2.3).

Erhebliche Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Sauerstoffverbrauchs zeigten sich bei den belüfteten Biofilm-Reaktoren. Durch die direkte Luftversorgung der oxisch betriebenen Reaktoren hatten die

eingebrachten Luftblasen eine erhebliche Störung der Meßwertstabilität zur Folge. Dadurch war es nicht möglich, den Sauerstoffverbrauch bei den Biofilm-Reaktoren zufriedenstellend bilanzieren zu können. Es wurde daher versucht, anstelle der direkten Reaktorbelüftung durch eine Belüftung der Vorlage für eine ausreichende Sauerstoffversorgung des Reaktors zu sorgen. Dadurch sollte die Problematik der Luftblasen in den Zu- und Ablaufströmen des Biofilm-Reaktors vermindert, und die Messung des Sauerstoffverbrauchs verbessert werden.

Anhand von zwei unterschiedlich dimensionierten, oxisch betriebenen Biofilm-Reaktoren wurde untersucht, welchen Einfluß die Belüftungsmethode auf das Eliminationsverhalten hat. Dazu wurden die Reaktoren zum einem direkt am Reaktoreingang belüftet. Zum anderen (zweiter Versuch) wurde nur die Zulaufprobe innerhalb des Vorlagegefäßes über eine Fritte belüftet, der Reaktor selbst wurde nicht mit Sauerstoff versorgt. Als Zulauf diente eine frisch entnommene, faltenfiltriert Tagesmischprobe. Wie die Versuchsergebnisse in Abbildung 4.111 zeigen, hat die Belüftungsmethode einen erheblichen Einfluß auf die DOC-Elimination der Biofilm-Reaktoren.

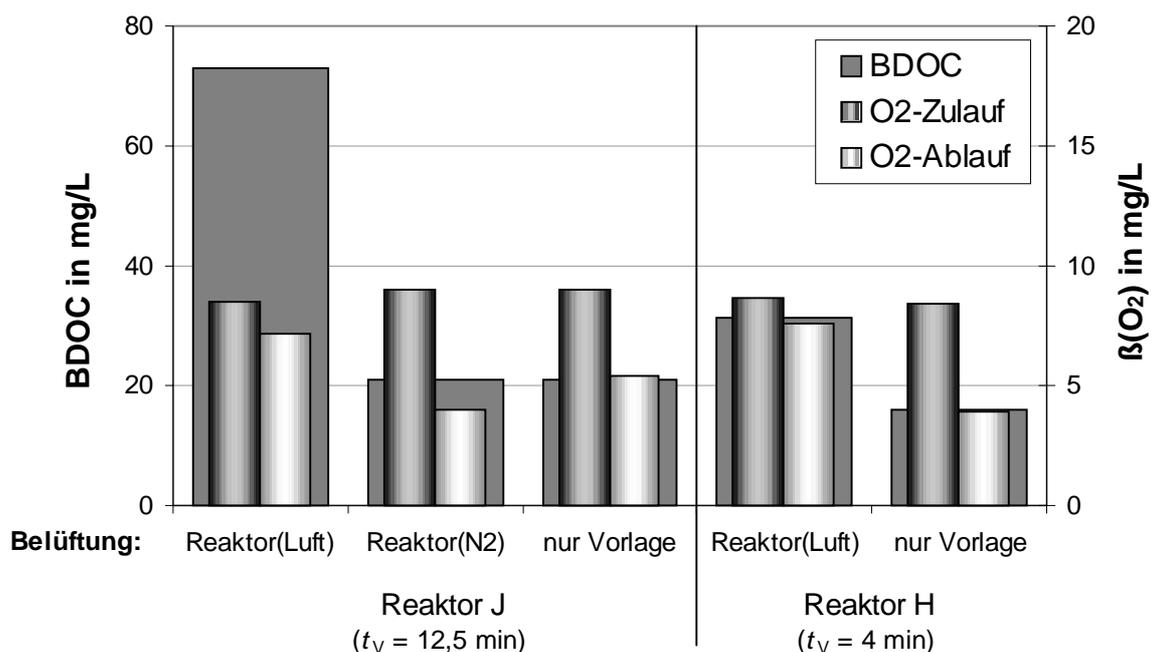


Abbildung 4.111: Einfluß der Belüftung (Reaktor bzw. Vorlage) auf die DOC-Elimination in einer Tagesmischprobe bei zwei unterschiedlich dimensionierten Biofilm-Reaktoren ($t_v = 12,5$ min (J) bzw. $t_v = 4$ min (H))

Obwohl die Zulauf-Sauerstoffkonzentration (> 8 mg/L O₂) jeweils nahezu beim Sättigungswert liegen und die Ablauf-Sauerstoffkonzentration in allen Fällen mit mehr als 4 mg/L für oxische Milieubedingungen ausreichend ist [Kunz 1995], wird bei der direkten Reaktorbelüftung eine deutlich höhere Eliminationsrate

erzielt als bei der reinen Vorlagenbelüftung. Eine mögliche Erklärung sind die günstigeren Vermischungsbedingungen im Reaktor durch den Luftblaseneintrag in den Reaktor, wodurch der Biofilm besser mit Sauerstoff und mit dem Substrat versorgt werden kann [Harremoës 1986]. Eine andere Erklärung ist die zusätzliche Versorgung des Biofilms mit Sauerstoff durch einen Sauerstofftransport aus der Luftblase in die Probelösung. Einen Hinweis für die „Nachlieferung des Sauerstoffs“ gibt die höhere Sauerstoffkonzentration in der Ablaufprobe bei der direkten Reaktorbelüftung, obwohl ein höherer DOC-Eliminationsgrad erreicht wurde als bei der Vorlagenbelüftung (Abbildung 4.111). Zusätzlich kann die günstigere Sauerstoffversorgung des Biofilms durch den engen Kontakt der Luftblase mit dem Biofilm und die dadurch bedingte geringere Diffusionsbarriere des Luftsauerstoffs zum Biofilm eine höhere Eliminationsrate zur Folge haben [Stewart 1998, DeBeer et al. 1994].

Zur Klärung, welcher Mechanismus für die Unterschiede bei den Belüftungsmethoden verantwortlich ist, wurde bei einem weiteren Versuch der Biofilm-Reaktor J am Reaktoreingang mit reinem Stickstoff (N_2 , 4.8) begast. Die Sauerstoffkonzentration der Zulaufprobe (TMP) wurde durch die Belüftung in dem Vorlagegefäß auf etwa 8 mg/L eingestellt. Wie in Abbildung 4.111 dargestellt, ergab sich bei Zufuhr von Stickstoff, trotz der für oxische Milieubedingungen ausreichenden Sauerstoffkonzentration, keine Verbesserung der DOC-Elimination bei dem Biofilm-Reaktor im Vergleich zu dem Versuch mit der Vorlagenbelüftung. Die aus dem Gasblaseneintrag resultierende Vermischungsbedingung im Reaktor hat offenbar keinen Einfluß auf Stoffumsatz des Biofilm-Reaktors. Wird davon ausgegangen, daß der Sauerstoffverbrauch des Reaktors mit dem Eliminationsgrad zusammenhängt, muß die geringere gelöste Sauerstoffkonzentration im Reaktorablauf bei der Stickstoffbegasung im Vergleich zur Vorlagenbelüftung durch ein zusätzliches Ausstrippen des gelösten Sauerstoffs verursacht sein. Die Sauerstoffnachlieferung durch die Belüftung spielt demnach für die Sauerstoffversorgung der aktiven Biomasse eine entscheidende Rolle. Sie ist maßgeblich entscheidend für das Eliminationsverhalten des Biofilm-Reaktors.

Die Bilanzierung des Sauerstoffverbrauchs ist bei der direkten Belüftungsmethode nicht möglich, da die bei der Belüftung zugeführte Sauerstoffmenge am Reaktoreingang nicht erfaßt wird. Die reine Vorlagenbelüftung hat zusätzlich zu den Problemen der Meßwertstabilität einen stark verminderten DOC-Eliminationsgrad zur Folge. Somit scheint die respirometrische Methode ein wenig vielversprechendes Verfahren zu sein, um die biologische Abbaubarkeit von Abwasser charakterisieren zu können.

4.2.12 Einsatz des Biofilm-Reaktors als Online-Meßsystem

Außergewöhnliche Abwassersituationen treten meist unvorhersehbar und innerhalb kurzer Zeit auf. Um den möglichen kontinuierlichen Einsatz von Biofilm-Reaktoren als Frühwarnsystem zu untersuchen,

wurden unterschiedlich zusammengesetzte Modellabwässer unterschiedlicher biologischer Abbaubarkeit stoßweise aufgegeben und die Zu- und Ablaufproben in kurzen, definierten Zeitabständen entnommen und die DOC-Konzentration bestimmt.

Im Hinblick auf eine geringe Trägheit des Testsystems wurde ein miniaturisierter, oxisch betriebener Biofilm-Reaktor mit einer durchschnittlichen Verweilzeit $t_v < 3$ min eingesetzt, der mit synthetischem Abwasser konditioniert worden war. Als Vergleichsgröße diente eine Modellkläranlage (20-L-Maßstab), die parallel zum Biofilm-Reaktor kontinuierlich mit synthetischem Abwasser und mit stoßweise aufgegebenen Modellabwässern versorgt wurde (Abbildung 4.112).

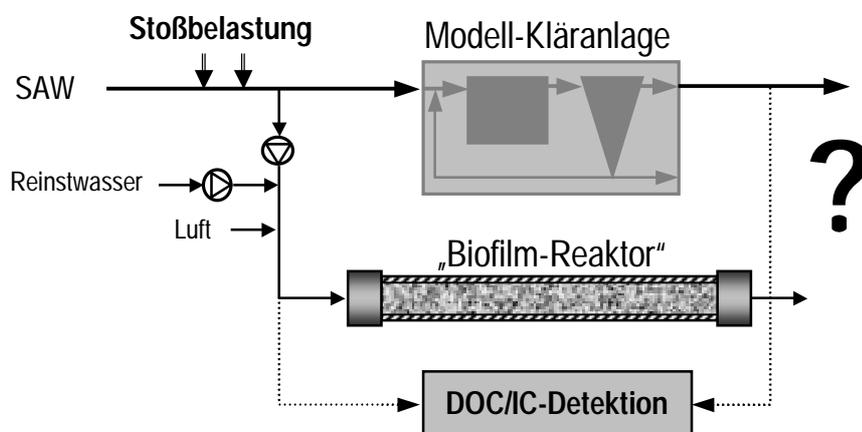


Abbildung 4.112: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit Parallelbetrieb Biofilm-Reaktor/Modellkläranlage

Abbildung 4.113 zeigt eine fotografische Aufnahme des gesamten Versuchsaufbaus. Der Zulaufstrom des Biofilm-Reaktors wurde mit Reinstwasser bei gleichbleibendem Verdünnungsfaktor von 4 bis 5 gegenüber dem Zulauf der Modellkläranlage verdünnt, um ein frühzeitiges Verschlammen des Biofilm-Reaktors zu verhindern und so eine möglichst lange Standzeit zu erreichen. Die Stoßbelastungen erfolgten jeweils über eine Aufgabezeit von einer halben bzw. einer Stunde. Zu- und Ablauf des Biofilm-Reaktors wurden alternierend mit Hilfe von PC-ansteuerbaren Mehrwegeventilen beprobt [Sabo 1999]. Zusätzlich wurde eine kontinuierliche Meßeinrichtung zur Bestimmung des biogen gebildeten Kohlenstoffs (BIC) installiert (Kap. 3.1.3). Die Modellkläranlage (Zulauf, Belebungsbecken, Ablauf) wurde nach einer definierten Testzeit beprobt. Optional erfolgte die Messung des Sauerstoffgehalts im Belebungsbecken kontinuierlich mittels einer Sauerstoffmeßelektrode.

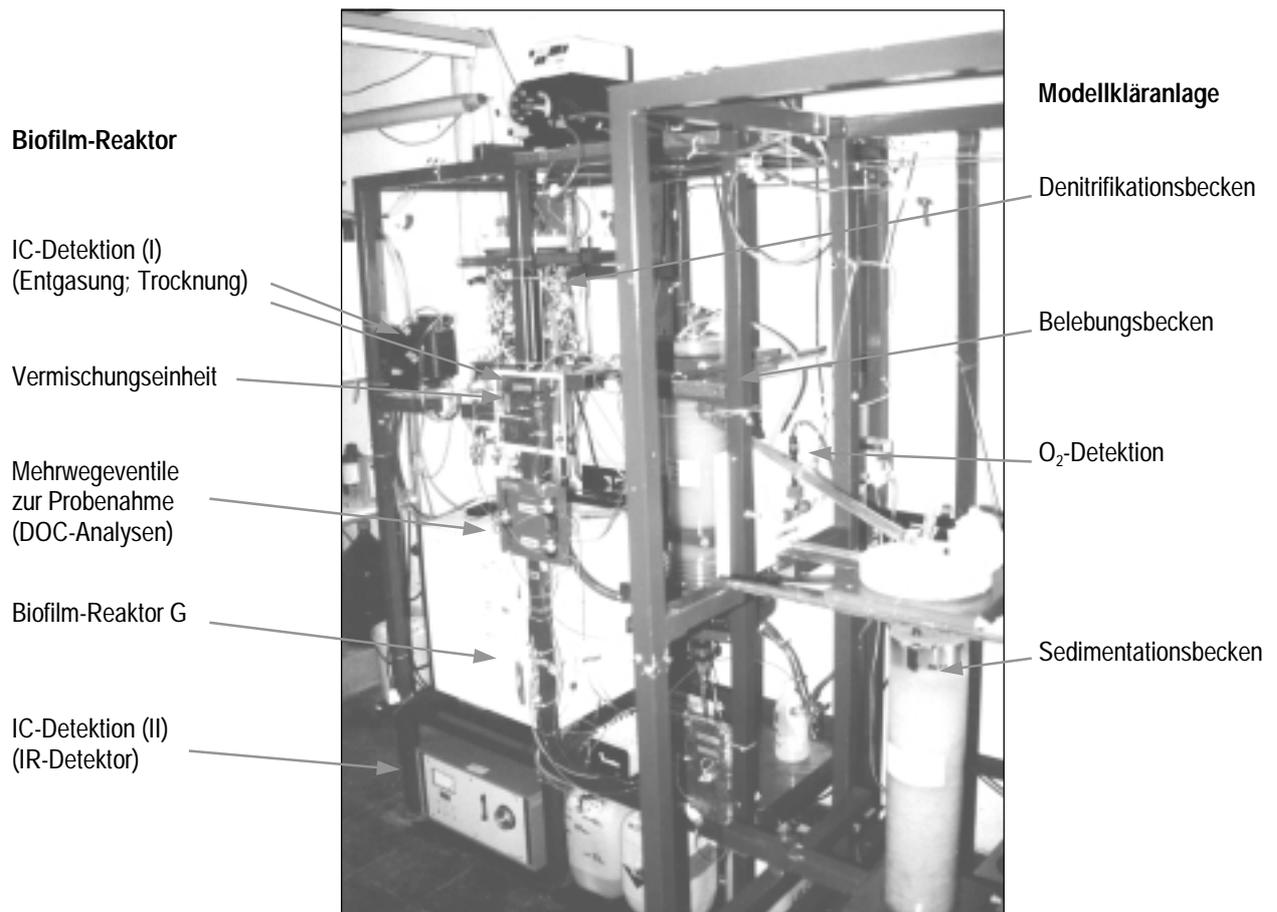


Abbildung 4.113: Parallelschaltung von Modellkläranlage (20 L-Maßstab) und Biofilm-Reaktor G ($t_V < 3$ min) mit kontinuierlicher Detektion des biogen gebildeten anorganischen Kohlenstoffs (BIC) und einer PC-gesteuerten Probeentnahme für DOC-Analysen

Um die Stabilität der Eliminationsleistung des Biofilm-Reaktors und der Modellkläranlage dokumentieren zu können, wurde in regelmäßigen Zeitabständen der DOC-Eliminationsgrad bei der Grundversorgung mit SAW überprüft. Wie in Abbildung 4.114 dargestellt ist, wurde bei beiden Testsystemen während der Versuchsphase ein nahezu gleichbleibender Eliminationsgrad des SAW von 95 ± 1 % (MKA) bzw. 77 ± 5 % (Biofilm-Reaktor) erreicht. Zu Versuchsbeginn konnte bei der Modellkläranlage durch eine gezielte Erhöhung des Schlammalters (> 15 d) und durch die entsprechende Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes im Belebungsbecken (> 2 g TS/L) der DOC-Eliminationsgrad von anfänglich 78 % auf 95 % gesteigert werden. Die Entnahme von größeren Mengen an Überschussschlamm führte bei der MKA zu einer deutlichen Verringerung des DOC-Eliminationsgrades. Beim Biofilm-Reaktor nahm durch die wöchentlich durchgeführte Entfernung der überschüssigen Biomasse mittels höherem Durchfluß die Abbauleistung ebenfalls ab, wodurch die Schwankungen des Eliminationsgrades beim Biofilm-Reaktor

erklärt werden können. Der Reaktor erreichte jedoch bereits innerhalb eines Tages bei der Grundversorgung mit SAW wieder eine konstante DOC-Elimination von 77 %.

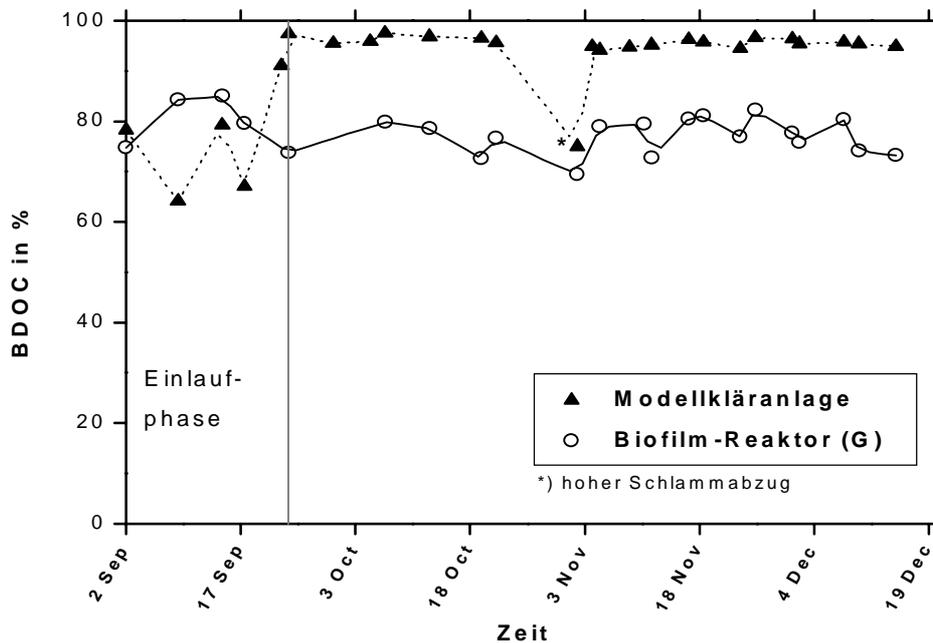


Abbildung 4.114: Zeitlicher BDOC-Verlauf bei Modellkläranlage und Biofilm-Reaktor G mit synthetischem Abwasser (DOC-Zulaufkonzentration: ca. 60 mg/L (MKA), ca. 15 mg/L (Biofilm-Reaktor))

Die über eine Versuchszeit von 2 Monaten gemittelten Betriebsparameter der Testsysteme (Modellkläranlage und Biofilm-Reaktor) bei der Grundversorgung mit synthetischem Abwasser sind in Tabelle 4.15 zusammengefaßt dargestellt.

Tabelle 4.15: DOC-Elimination der Testsysteme (Modellkläranlage und Biofilm-Reaktor) bei einer Grundversorgung mit synthetischem Abwasser

Grundversorgung (SAW)	DOC in mg/L	BDOC in %	O ₂ -Gehalt in mg/L	IC in mg/L	BIC/DOC ₀ in %
Modellkläranlage					
Zulauf	58,9	*	n.b.	n.b.	n.b.
DNB	2,8	95	0,12	n.b.	n.b.
BB	2,6	95	3,9	n.b.	n.b.
Ablauf	2,2	96	n.b.	n.b.	n.b.
Biofilm-Reaktor G					
Zulauf	14,9	77 (11,5 mg/L)	n.b.	18,4	60 (8,9 mg/L)
Ablauf	3,4		n.b.	27,3	

n.b. = nicht bestimmt

Anhand der Bestimmung des biogen gebildeten anorganischen Kohlenstoffs (BIC) konnten beim Biofilm-Reaktor weitere Informationen über die biologische Umsetzung der aufgegebenen Abwasserlösungen gewonnen werden. Aus der Kohlenstoff-Bilanz ergab sich bei der Grundversorgung des Reaktors mit

synthetischem Abwasser ein DOC-Eliminationsgrad von 77 %. Davon wurden wiederum 77 % vollständig zu CO₂ mineralisiert und 23 % in der Biomasse des Reaktors fixiert (Abbildung 4.115).

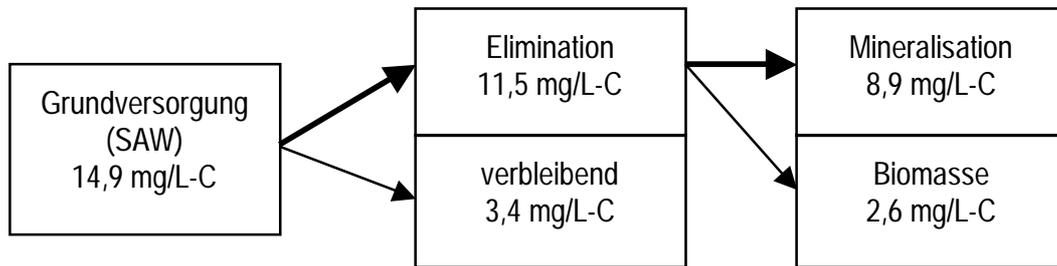


Abbildung 4.115: Kohlenstoff-Bilanz des Biofilm-Reaktors G bei einer Grundversorgung mit SAW

Um die Eliminationsleistung von beiden Testsystemen weiter beurteilen zu können, wurden die Zu- und Ablaufproben von Biofilm-Reaktor und Modellkläranlage gelchromatographisch analysiert (Abbildung 4.116). Anhand der LC-DOC-Analyse zeigt sich, welcher Fraktionsbereich bei der Modellkläranlage und beim Biofilm-Reaktor eliminiert wurde bzw. welcher Anteil im Ablauf des jeweiligen Testsystems verblieb.

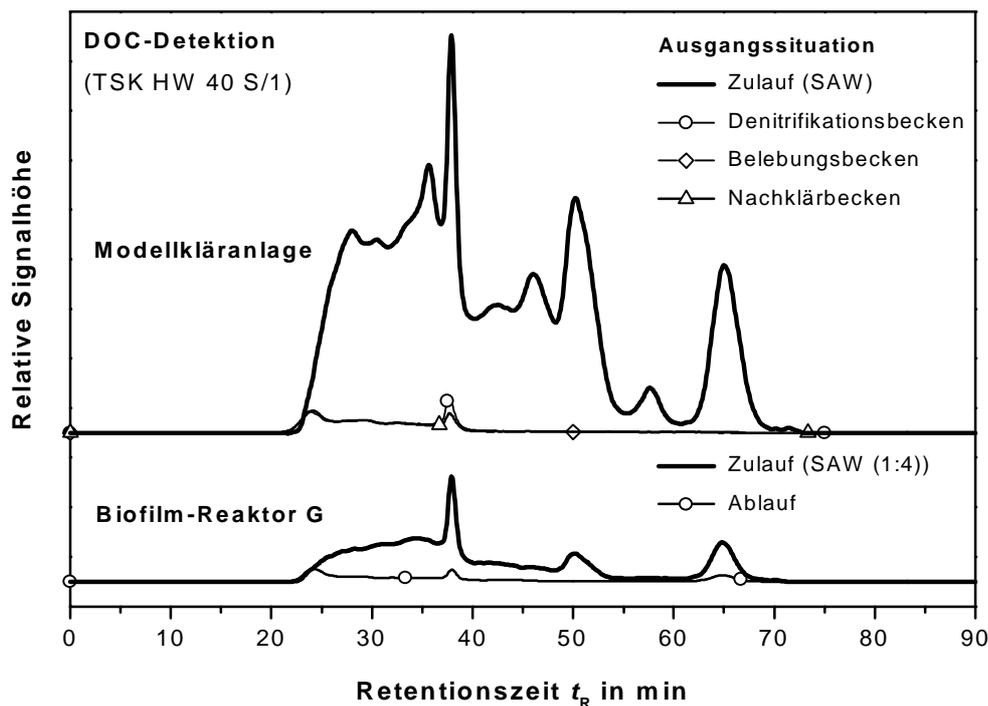


Abbildung 4.116: DOC-Chromatogramme: Zu- und Ablaufproben von MKA und Biofilm-Reaktor G nach ca. 1,5 Monaten Inbetriebnahme mit SAW

Bei beiden Testsystemen ist in Abbildung 4.116 eine nahezu vollständige Elimination des chromatographierbaren DOC-Anteils von SAW festzustellen, wobei sich die Ablaufproben sowohl qualitativ als auch quantitativ nicht wesentlich unterscheiden. Da beim Biofilm-Reaktor von einer geringeren DOC-

Zulaufkonzentration ausgegangen wird, ergibt sich beim Biofilm-Reaktor durch die geringen Unterschiede bei der DOC-Restkonzentration im Ablauf im Vergleich zur Modellkläranlage einen geringeren DOC-Eliminationsgrad. Bei beiden Systemen kommt es zur Freisetzung von hochmolekularen Stoffen innerhalb des Retentionszeitbereichs von $t_R = 24$ min (> 5.000 g/mol bzgl. PEG) und zu einem unvollständigen Abbau der niedermolekularen DOC-Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 38$ min (i.d.R. organische Säuren). Geringe Unterschiede beim Leistungsvergleich der Testsysteme ergaben sich lediglich beim Restgehalt von Harnstoff ($t_R = 66$ min). Beim Biofilm-Reaktor wurde ein geringer Restgehalt an Harnstoff festgestellt, wohingegen in der Modellkläranlage Harnstoff vollständig eliminiert wurde.

Bei der Stickstoffumsetzung zeigen Modellkläranlage und Biofilm-Reaktor ein deutlich unterschiedliches Eliminationsverhalten. Die DN-Chromatogramme in Abbildung 4.117 lassen erkennen, daß bei der Modellkläranlage trotz Erhöhung des Schlammalters (> 15 Tage), ausreichender Sauerstoffversorgung des Belebungsbeckens (3 bis 5 mg O_2/L) und konstantem pH-Wert von 7,6 eine nur geringe Nitrifikation von Ammonium ($t_R = 66$ min) eingesetzt hatte.

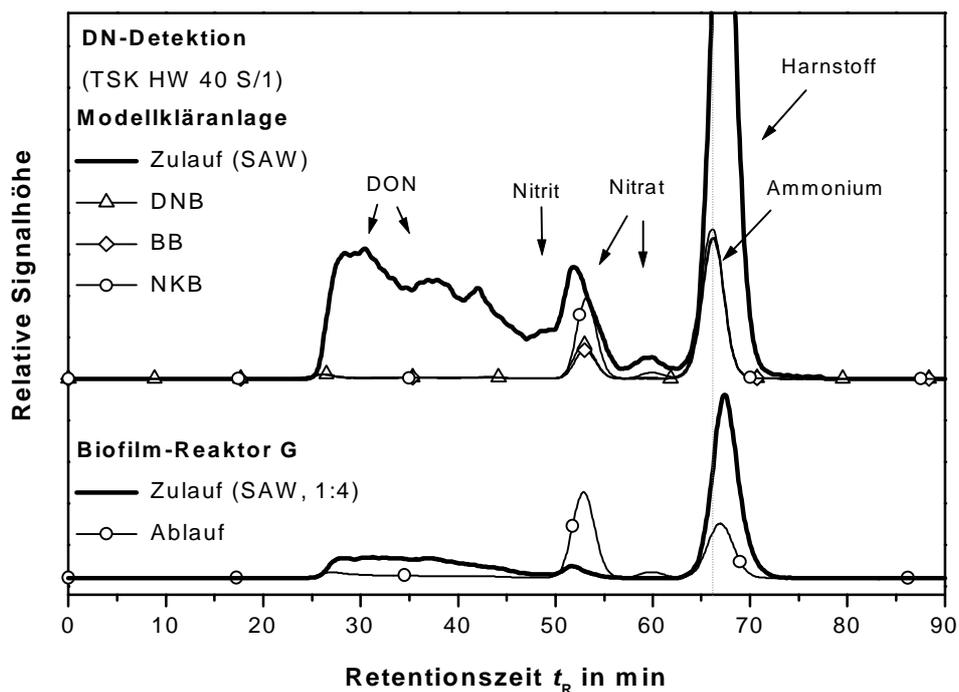


Abbildung 4.117: DN-Chromatogramme: Zu- und Ablaufproben der MKA und des Biofilm-Reaktors G nach ca. 1,5 Monaten Inbetriebnahme mit SAW

Demgegenüber ist im Ablauf des Biofilm-Reaktors anhand des Retentionszeitvergleichs (gestrichelte Linie) kein Restgehalt von Ammonium festzustellen. Die im Ablauf vorhandene DN-Fraktion bei der Retentionszeit von $t_R = 68$ min ist auf eine unvollständige Umsetzung von Harnstoff zurückzuführen, wie auch die gelchromatographische DOC-Analyse zeigt (Abbildung 4.116). Bei beiden Testsystemen wurde

der organische Stickstoffanteil des synthetischen Abwassers nahezu vollständig zu anorganischen Stickstoffspezies umgesetzt. Eine Freisetzung von Proteinen und Aminosäuren kann nicht festgestellt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Wiederfindungsraten der einzelnen Stickstoffspezies bei der LC-DN-Analyse wurde kein quantitativer Leistungsvergleich beider Testsysteme im Hinblick auf die Stickstoffumsetzung vorgenommen.

4.2.12.1 Simulation einer Tagesganglinie

Um den Einfluß einer Belastungsänderung bei Modellkläranlage und Biofilm-Reaktor durch eine Erhöhung der DOC-Zulaufkonzentration bei einer qualitativ konstanten Zusammensetzung zu ermitteln, wurde die DOC-Zulaufkonzentration der Testsysteme stoßweise über eine Stunde um ca. 60 % erhöht. Die stündlich vorgenommenen DOC-Analysen des Ablaufs der Modellkläranlage ergaben keine Erhöhung der DOC-Konzentration. Der zusätzlich aufgegebene SAW-Anteil wurde von der Modellkläranlage vollständig eliminiert. Es konnte lediglich eine Zunahme der DOC-Konzentration im Belebungsbeckens von 2,6 mg/L vor der Belastungsänderung auf 4 mg/L nach einer Stunde gemessen werden. Bezogen auf die Zulaufkonzentration der Stoßbelastung blieb die DOC-Eliminationsgrad im Belebungsbecken unverändert. Die Konzentrationszunahme des SAW bewirkte eine Zunahme der Stoffwechsellätigkeit des Belebtschlamm, die anhand des erhöhten Sauerstoffverbrauchs im Belebungsbecken festgestellt werden konnte (Tabelle 4.16). Beim Biofilm-Reaktor hatte die Zusatzbelastung mit SAW zwar eine Zunahme der DOC-Konzentration des Reaktorablaufs zur Folge, jedoch wirkte sich die Belastungszunahme des Reaktors rechnerisch nicht auf den DOC-Eliminationsgrad aus.

In Abbildung 4.118 sind die Meßergebnisse des Zu- und Ablaufs des Biofilm-Reaktors während und nach der einstündigen DOC-Konzentrationserhöhung im SAW dargestellt. Mit der Konzentrationserhöhung ist beim Biofilm-Reaktor, unter Berücksichtigung der Zeit, die verstreicht, bis die Stoßbelastung den Reaktor erreicht, eine Zunahme der DOC-Elimination festzustellen. Der auf die DOC-Zulaufkonzentration der Stoßbelastung bezogene DOC-Eliminationsgrad blieb nahezu unverändert. Es ist anhand des DOC-Eliminationsgrades bei der Grundversorgung anzunehmen (Abbildung 4.116), daß der zusätzlich zur Grundversorgung aufgegebene Harnstoff nicht vom Biofilm-Reaktor eliminiert wurde. Es wurden zu diesem Versuch allerdings keine gelchromatographischen Analysen durchgeführt, die dies hätte klären können.

Tabelle 4.16: Auswirkung der Erhöhung der SAW-Konzentration auf den DOC-Eliminationsgrad, die Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken und die CO₂-Bildung in Modellkläranlage und Biofilm-Reaktor G

	vor Stoß (SAW)			Maximale Belastung durch Erhöhung der SAW-Konzentration		
Modellkläranlage						
	DOC in mg/L	BDOC in %	O ₂ im BB mg/L	DOC in mg/L	BDOC in %	O ₂ im BB mg/L
Zulauf	55,1	*	*	89,8	*	*
Belebungsbecken	2,6	95	4,8	4,1	95	3,4
Biofilm-Reaktor G						
	DOC in mg/L	BDOC in %	BIC/DOC ₀ %	DOC in mg/L	BDOC in %	BIC/DOC ₀ %
Zulauf	11,3	*	*	18,5	*	*
Ablauf	2,6	77	59	4,2	77	49

Die biogene CO₂-Bildung (BIC), die aus der Differenz der IC-Konzentration des Zu- und Ablaufs ermittelt wurde, nahm infolge der Stoßbelastung nur geringfügig zu. Bezogen auf die DOC-Zulaufkonzentration ergab sich eine deutliche Abnahme des BIC. Daraus kann geschlossen werden, daß der eliminierte SAW-Anteil der Zusatzbelastung nicht vollständig mineralisiert, sondern in Form von Biomasse im Reaktor fixiert wurde.

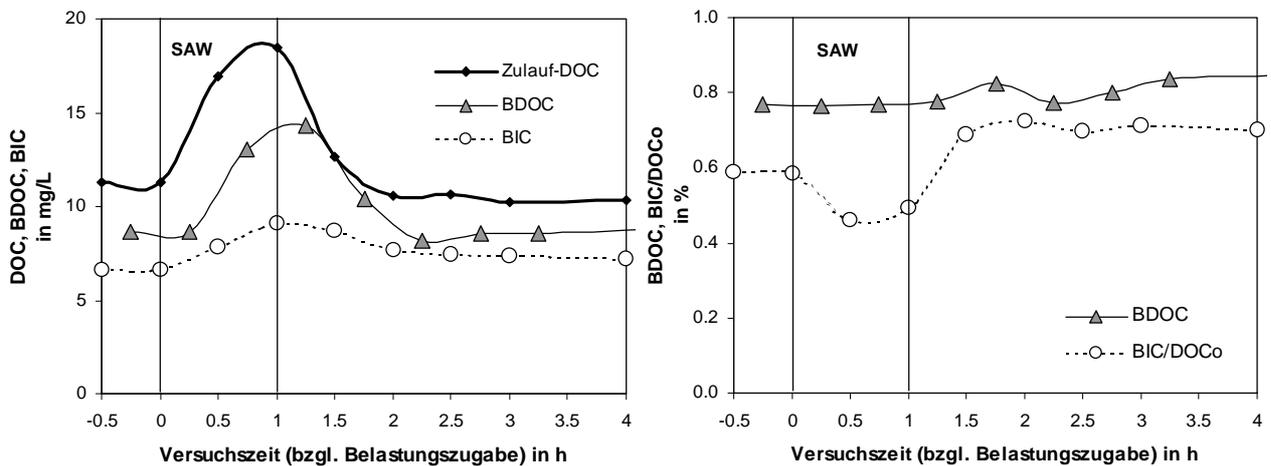


Abbildung 4.118: Auswirkung einer einstündigen Erhöhung der Zulaufkonzentration des synthetischen Abwassers (SAW) auf das Eliminations- (BDOC) und Mineralisationsverhalten (BIC) des Biofilm-Reaktors G ($t_v < 3$ min)

Die Erhöhung der Zulaufkonzentration des synthetischen Abwassers hatte sowohl bei der Modellkläranlage als auch beim Biofilm-Reaktor keine Auswirkungen auf den DOC-Eliminationsgrad zur Folge. Beide

Systeme reagierten auf die Zusatzbelastung mit einer entsprechend höheren Stoffwechselfähigkeit, die sich durch den höheren Sauerstoffverbrauch bzw. durch die vermehrte CO₂-Bildung zeigt.

4.2.12.2 Simulation einer Stoßbelastung mit einer leicht abbaubaren Substanz

Anhand von Glucose wurde die Auswirkung einer kurzzeitigen Belastungsänderung durch eine biologisch leicht abbaubare Substanz bei beiden Testsystemen untersucht. Die Zudosierung von Glucose erfolgte halbstündig additiv zur Grundversorgung mit synthetischem Abwasser. Die DOC-Zulaufkonzentration wurde bei der Modellkläranlage von 64 mg/L auf 115 mg/L erhöht und beim Biofilm-Reaktor von 14 mg/L auf 25 mg/L. Damit war die DOC-Zulaufkonzentration bei diesem Versuch deutlich höher als bei dem Versuch zur Simulation einer Tagesganglinie. Es war zu erwarten, daß durch eine zusätzliche Glucose-Zudosierung keine Verringerung der DOC-Elimination bei der Modellkläranlage bzw. beim Biofilm-Reaktor eintreten sollte. Jedoch wurde angenommen, daß die außergewöhnlich hohe Zudosierung von Glucose insbesondere beim Biofilm-Reaktor durch die limitierte biologische Umsetzung eine erhebliche Abnahme des Eliminationsgrades zur Folge hat.

Entgegengesetzt dieser Erwartungen blieb die DOC-Konzentration im Belebungsbecken und im Ablauf der Modellkläranlage nahezu unverändert. Aufgrund der bereits vorangegangenen hohen Eliminationsleistung der Modellkläranlage erhöhte sich der DOC-Eliminationsgrad bei der Glucose-Zugabe um weniger als 2 % (Tabelle 4.17). Direkt nach der Zudosierung von Glucose nahm die Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken stark ab. Nach der Glucose-Zugabe konnte ein sofortiger Anstieg der Sauerstoffkonzentration festgestellt werden.

Tabelle 4.17: DOC-Elimination bei der Modellkläranlage vor und nach einer Stoßbelastung mit Glucose

Glucose/SAW (MKA)	vor Stoß (SAW)		Maximale Belastung durch Stoß (SAW + Glucose)	
	DOC in mg/L	BDOC in %	DOC in mg/L	BDOC in %
Zulauf	64,3	*	115,7	*
BB	3,1	95	3,4	97
NKB/Ablauf	2,2	97	2,9	98

Beim Biofilm-Reaktor hatte die Zudosierung von Glucose, unter Berücksichtigung der Zeit bis die Stoßbelastung den Reaktor erreicht, eine deutliche Zunahme der DOC-Elimination zur Folge (Abbildung 4.119). Dadurch blieb der auf die DOC-Zulaufkonzentration bezogene DOC-Eliminationsgrad des Biofilm-Reaktors trotz der Erhöhung der DOC-Zulaufkonzentration um ca. 80 % nahezu konstant. Im Vergleich zu

der erheblichen BDOC-Zunahme ist während der Glucose-Zudosierung eine verhältnismäßig geringe Zunahme des BIC festzustellen. Die biologische Aktivität bzw. die CO₂-Bildung des Testsystems wurde durch die Zudosierung von Glucose kaum beeinflusst.

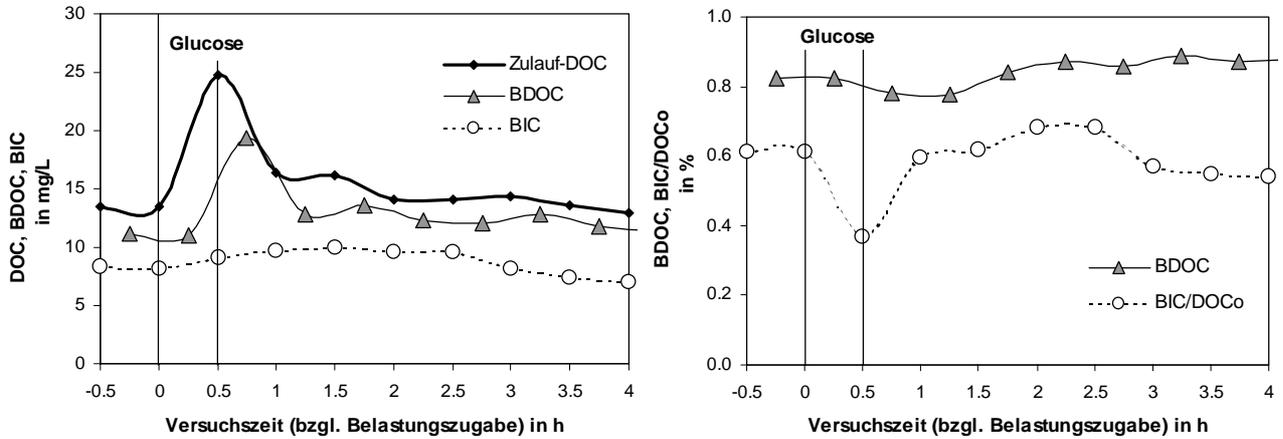


Abbildung 4.119: Auswirkung einer halbstündigen Stoßbelastung von Glucose (additiv zum synthetischen Abwassers (SAW)) auf das Eliminations- (BDOC) und Mineralisationsverhalten (BIC) des Biofilm-Reaktors G ($t_v < 3$ min)

Aus der Kohlenstoff-Bilanz und unter Hinzunahme der gelchromatographischen DOC-Analysenergebnisse ergibt sich in Abbildung 4.120, daß ca. 80 % der zugesetzten Glucosenmenge vom Biofilm-Reaktor eliminiert wurde. Wobei der größte Anteil der Glucose (81 %) in der Biomasse des Reaktors fixiert und nicht mineralisiert wurde. Der Eliminations- und der Mineralisationsgrad des synthetischen Abwasser blieb trotz der Zudosierung von Glucose nahezu unbeeinflusst bei 82 % bzw. 59 %.

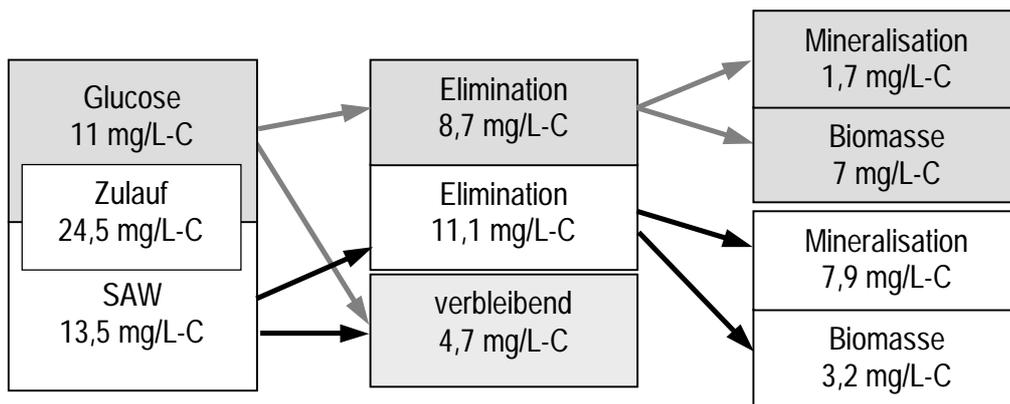


Abbildung 4.120: Kohlenstoff-Bilanz beim Biofilm-Reaktor G im Fall einer Stoßbelastung mit Glucose

Obwohl die DOC-Zulaufkonzentration durch die Glucose-Zudosierung im Vergleich zur Grundversorgung etwa verdoppelt wurde, führte die Stoßbelastung mit Glucose sowohl bei der Modellkläranlage als auch beim Biofilm-Reaktor zu keiner deutlichen Verringerung des Eliminationsgrades. Die hohe

Eliminationskapazität bei der hochkonzentrierten Stoßbelastung mit einem systembekannten und leicht abbaubaren Stoff kann einerseits durch eine sich schnell an die Belastungssituation angepaßte biologische Aktivität erklärt werden. Andererseits kann ein erheblicher Stoffanteil in die Biomasse fixiert werden, wie aus der Kohlenstoff-Bilanz beim Biofilm-Reaktor ersichtlich ist. Der miniaturisierte Biofilm-Reaktor ist durch seine hoch aktive Biomasse ein sehr schnell ansprechendes Testsystem, das auch im Fall der Stoßbelastung mit Glucose dasselbe Eliminationsverhalten zeigt wie die Modellkläranlage.

4.2.12.3 Simulation von Stoßbelastungen mit schwer abbaubaren Substanzen

Ligninsulfonsäure

Bei beiden Testsysteme (MKA und Biofilm-Reaktor) wurden außergewöhnliche Abwassersituationen mit schwer abbaubaren Substanzen simuliert. Es sollte hierbei untersucht werden, inwieweit sich die beiden Systeme in ihrem Eliminationsverhalten unterscheiden. Als biologisch schwer abbaubare organische Modellsubstanz wurde Ligninsulfonsäure (LSS) eingesetzt. Die LSS wurde über einen Versuchszeitraum von einer Stunde zusätzlich zur Grundversorgung mit synthetischem Abwasser zudosiert. Die DOC-Zulaufkonzentration der Modellkläranlage stieg von 53 mg/L auf 70 mg/L bzw. bei dem Biofilm-Reaktor von 12,5 mg/L auf 16,8 mg/L.

Die stündliche Beprobung des Belebungsbeckens der Modellkläranlage zeigte eine Zunahme der DOC-Konzentration um 2,7 mg/L auf 3,9 mg/L (Tabelle 4.18). Der DOC-Eliminationsgrad ging hierbei lediglich um 1 % zurück. Auffällig war, daß die DOC-Konzentration im Belebungsbecken nach dem Ende der LSS-Zudosierung nur langsam sank und nach etwa 5 Stunden noch bei etwa 3,4 mg/L lag (Abbildung 4.123).

Tabelle 4.18: DOC-Elimination der Modellkläranlage vor und nach einer Stoßbelastung mit Ligninsulfonsäure

LSS/SAW (MKA)	vor Stoß (SAW)		Maximale Belastung durch Stoß (SAW + LSS)	
	DOC in mg/L	BDOC in %	DOC in mg/L	BDOC in %
Zulauf	52,69	*	69,55	*
BB	2,69	95	3,91	94
NKB/Ablauf	2,42	95	3,65	94

Demgegenüber führte die Zudosierung von LSS beim Biofilm-Reaktor in kurzer Zeit zu einer erheblichen Zunahme der DOC-Ablaufkonzentration und entsprechend zu einer Abnahme des DOC-Eliminationsgrades. Wie in Abbildung 4.121 dargestellt, verringerte sich die DOC-Elimination während der

einstündigen Zudosierung von LSS um mehr als 50 %. Obwohl die Zudosierung von LSS eine Erhöhung der DOC-Zulaufkonzentration von nur 4,3 mg/L zur Folge hatte, wurde beim Biofilm-Reaktor insgesamt 8,5 mg/L DOC weniger eliminiert als bei der Grundversorgung mit SAW. Dies bedeutet, daß einerseits die zudosierte LSS vom Biofilm-Reaktor nicht eliminiert wurde. Andererseits muß die LSS-Zudosierung eine Abnahme der Elimination des SAW-Anteils um ca. 30 % bewirkt haben. Die Hemmung der SAW-Elimination zeigt sich auch durch die Abnahme der CO₂-Bildung (BIC). Infolge von der LSS-Zudosierung verringerte sich der BIC um etwa 12 %.

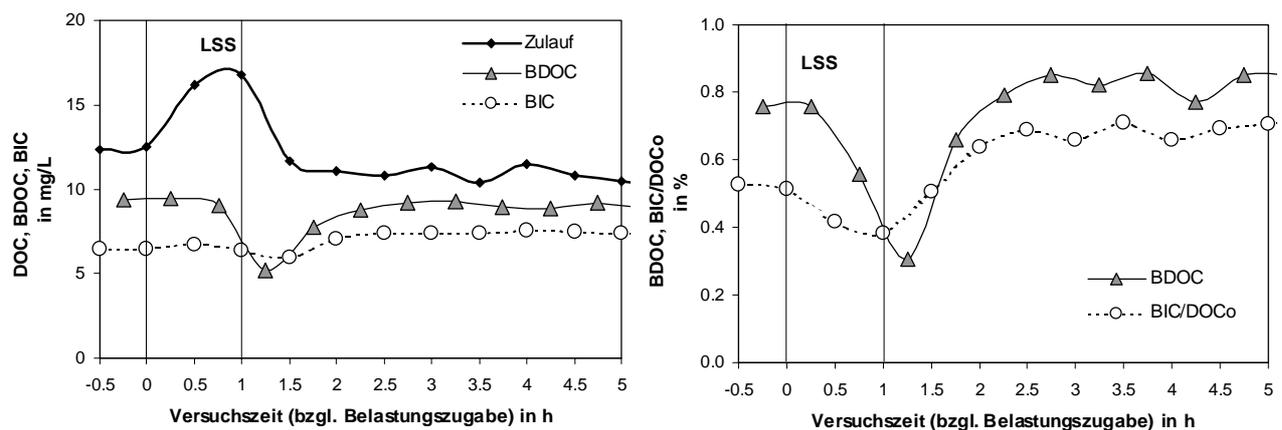


Abbildung 4.121: Auswirkung einer einstündigen Stoßbelastung von Ligninsulfonsäure auf das Eliminations- (BDOC) und Mineralisationsverhalten (BIC) des Biofilm-Reaktors G ($t_v < 3$ min)

Nach dem Stoß wurde die ursprünglich vorhandene Leistung des Reaktors innerhalb von einer Stunde wieder erreicht. Die nahezu unveränderte DOC-Eliminations- und Mineralisationsgrad in Abbildung 4.121 zeigen, daß die Stoßbelastung mit LSS keine längere Hemmwirkung auf die Grundaktivität des Biofilm-Reaktors und folglich auf die SAW-Elimination hatte.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit einer biologisch leicht abbaubaren Modellschubstanz (z.B. Glucose) reagierten die beiden Testsysteme auf die Stoßbelastung mit LSS sehr unterschiedlich. Die gelchromatographischen Analyseergebnisse in Abbildung 4.122 zeigen die Zu- und Ablaufproben beim Biofilm-Reaktor und bei der Modellkläranlage direkt nach Beendigung der Zudosierung von LSS und darauffolgend nach der fünfständigen Grundversorgung mit SAW. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich der DOC beim Ablauf der Modellkläranlage infolge der einstündigen Stoßbelastung mit LSS nur geringfügig verändert hat. Lediglich im höhermolekularen Fraktionsbereich ($t_R < 40$ min) ist im Vergleich zur Ausgangssituation eine Zunahme festzustellen, die mit der zudosierten LSS in Zusammenhang zu bringen ist. Beim Biofilm-Reaktor wirkte sich die Stoßbelastung im Vergleich zur Modellkläranlage bei weitem deutlicher auf den DOC im Reaktorablauf aus. Direkt nach Beendigung der LSS-Zudosierung ist im

gesamten Fraktionsbereich eine höhere Restkonzentration im Reaktorablauf zu erkennen als bei der Grundversorgung mit SAW. Bereits 5 Stunden nach der LSS-Zudosierung konnte keine LSS mehr im Reaktorablauf nachgewiesen werden.

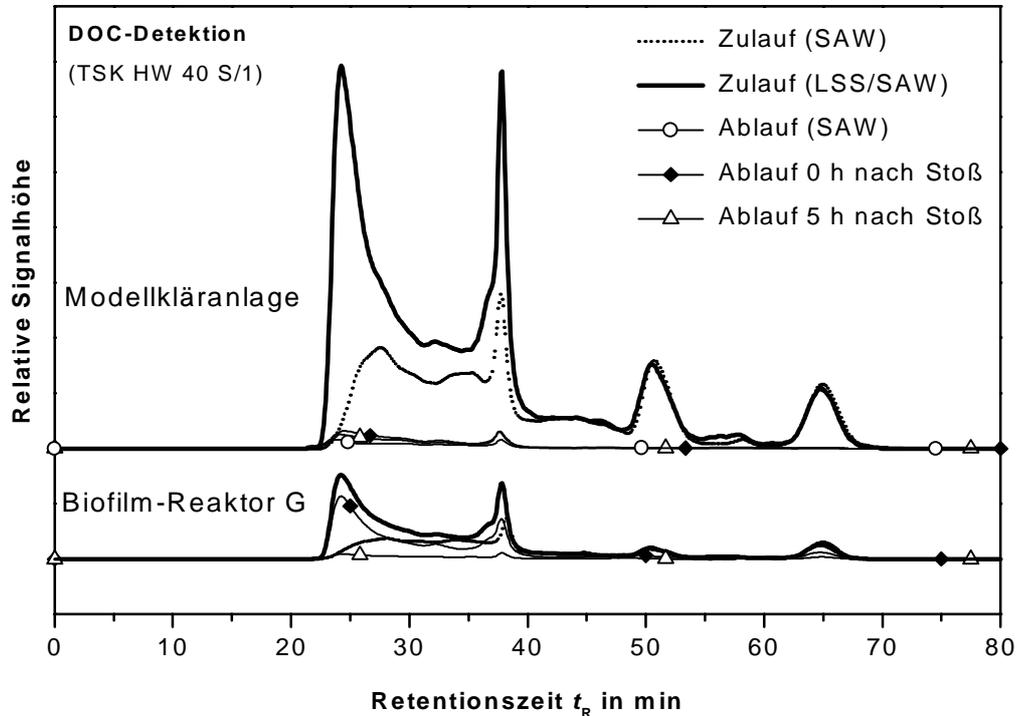


Abbildung 4.122: DOC-Chromatogramme: Auswirkung einer einstündigen Stoßbelastung mit Ligninsulfonsäure auf die DOC-Elimination von MKA und Biofilm-Reaktor G

Das schnelle Ansprechverhalten des Biofilm-Reaktors vor und nach der Zudosierung von LSS kann durch die geringe Verweilzeit und durch die geringe Dispersion der Stoßbelastung im Reaktor (Pfropfenströmung) erklärt werden. Die folglich im Reaktor weitgehend unvermischte „Belastungsfront“ wurde einerseits nicht von der Biomasse des Reaktors eliminiert und führte andererseits zu einer Reduzierung des Grundumsatzes.

Da anhand der Ergebnisse des Biofilm-Reaktors auch bei der Modellkläranlage kein biologischer Abbau von LSS anzunehmen ist, ist die geringe Auswirkung der LSS-Zudosierung auf das Eliminationsverhalten der Modellkläranlage die Folge der hohen Dispersion der Abwasserlösung in der Anlage. In Abbildung 4.123 ist der DOC-Konzentrationsverlauf im Belebungsbecken und im Nachklärbecken der Modellkläranlage während und nach dem Belastungsstoß mit LSS dargestellt. Die Meßwerte zeigen, daß die Zudosierung der LSS zu einem geringen Anstieg der DOC-Konzentration im Belebungsbecken führte und die DOC-Konzentration nach der Zudosierung sich erst allmählich verringerte. Beim Nachklärbecken ist etwa zwei Stunden nach der Zudosierung ein Maximum der DOC-Konzentration festzustellen, wobei die

DOC-Konzentration unterhalb der des Belebungsbeckens blieb. Zusätzlich zu den Meßwerten ist in Abbildung 4.123 der theoretische DOC-Konzentrationsverlauf $c(t)$ im Belebungsbecken dargestellt, der aus den spezifischen Anlagenparametern berechnet wurde (siehe Anhang). Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, daß LSS nicht eliminiert und der synthetische Abwasseranteil von der LSS-Zudosierung unbeeinflusst abgebaut wurde. Außerdem wurden das vorgeschaltete Denitrifikationsbecken und das Belebungsbecken als ideal rückvermischt angenommen.

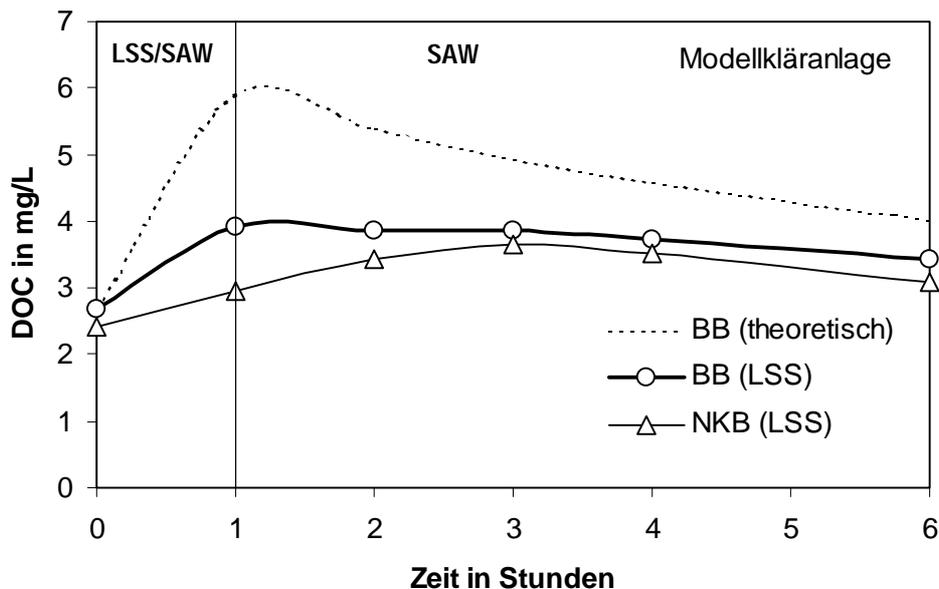


Abbildung 4.123: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete DOC-Konzentration während und nach einer einstündigen Zudosierung von Ligninsulfonsäure (LSS) im Belebungsbecken (BB) bzw. im Nachklärbecken (NKB)

Wie Abbildung 4.123 zeigt, liegen die gemessenen DOC-Werte beim Belebungsbecken deutlich unterhalb der theoretisch erwarteten DOC-Restkonzentration. Der Vergleich der Meßwerte mit den theoretisch berechneten Werten zeigt, daß mehr als 60 % der zudosierten LSS im Belebungsbecken der MKA eliminiert wurden. Die geringe Auswirkung der LSS-Zudosierung auf das Eliminationsverhalten der Modellkläranlage ist nicht allein auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen. Wenn von keinem biologischen Abbau der LSS ausgegangen wird, müssen hauptsächlich Sorptionsprozesse beim Belebtschlamm für die Elimination der LSS verantwortlich sein [Schiegl et al. 1997]. Diese Vermutung wird von der Beobachtung gestützt, daß nach der Zudosierung der gelbbraunen LSS ein dunkleres Erscheinungsbild der Belebtschlammflocken festzustellen war.

Die Ergebnisse der LSS-Zudosierung lassen erkennen, daß im Vergleich zum Biofilm-Reaktor die Modellkläranlage eine große Trägheit gegenüber der kurzzeitigen Veränderung der Zusammensetzung des Zulaufs aufweist. Diese Trägheit ist zum einen durch die hohe Dispersion der Abwasserprobe in der

Gesamtanlage bedingt. Zum anderen sind Eliminationsprozesse (Sorption, Abbau), die auf den Belebtschlamm der Anlage zurückzuführen und für die lange Ansprechzeit des Testsystems verantwortlich sind. Der Biofilm-Reaktor zeigt aufgrund seiner geringen Reaktorgröße und durch die entsprechend geringe Verweilzeit der Probe im Reaktor eine geringe Ansprechzeit bei einer kurzzeitig auftretenden außergewöhnlichen Abwassersituation. Durch die geringe Systemdispersion reagiert der Reaktor auf die außergewöhnliche Belastung bei weitem empfindlicher als die Modellkläranlage.

Ligninsulfonsäure (UV-bestrahlt)

In Anlehnung an die vorangegangenen Versuche wurde eine weitere Stoßbelastung mit LSS durchgeführt. Die zur Grundversorgung (SAW) zudosierte LSS wurde zuvor mittels eines UV-Quecksilberniederdruckstrahlers (0,2 W/mL) und unter Zusatz einer 35 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung (1 % vol/vol) bestrahlt. Die DOC-Konzentration der LSS ($\beta(\text{DOC}) = 1,7 \text{ g/L}$) verringerte sich nach einer Bestrahlungszeit von 12 Stunden um 6 %. Wie erwartet (vgl. Kap. 4.2.9.6) führte die UV-Bestrahlung zu einer Aufspaltung der hochmolekularen Fraktion der Ligninsulfonsäure ($t_R = 24 \text{ min}$) in kleinere Moleküleinheiten (Abbildung 4.124: $t_R = 32,5 \text{ min}$ bzw. $t_R = 38 \text{ min}$). Es trat zudem eine Veränderung der Färbung der LSS-Lösung von gelbbraun nach ockergelb auf, wobei eine Verringerung der UV-Absorption bei der Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$ um mehr als 50 % vorlag.

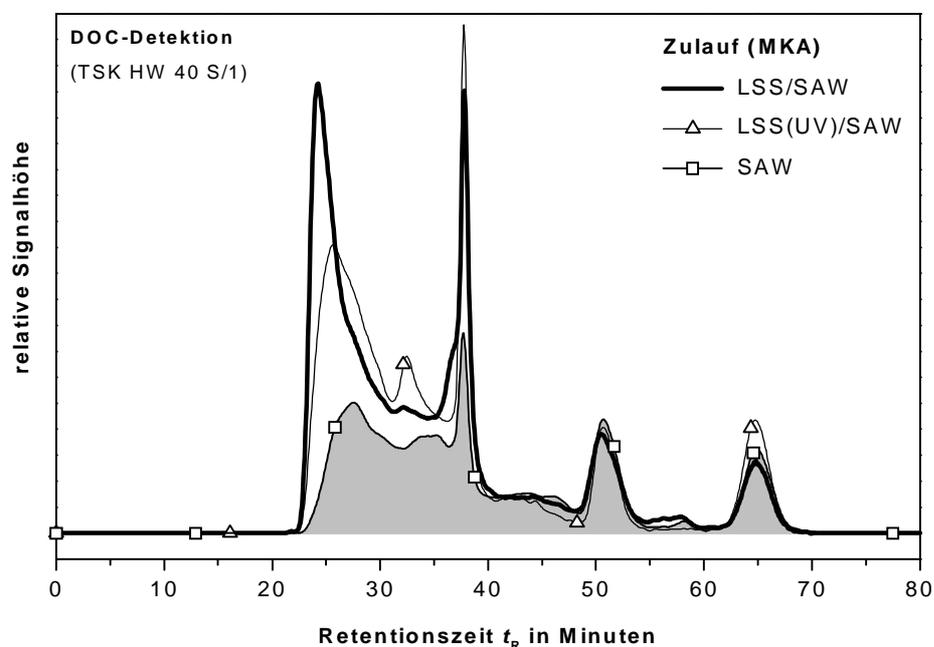


Abbildung 4.124: DOC-Chromatogramme: Qualitative Veränderung von LSS/SAW infolge einer UV-Bestrahlung (LSS(UV)/SAW)

Durch die Bildung von niedermolekularen DOC-Fractionen mit einer geringen UV-Absorption war eine höhere biologische Abbaubarkeit des Modellabwassers (LSS(UV)/SAW) erwartet worden als ohne Bestrahlung (LSS/SAW).

Die bestrahlte LSS-Lösung wurde zur synthetischen Abwasserlösung zudosiert und beiden Testsystemen aufgegeben. Während der einstündigen Aufgabe der UV-bestrahlten LSS-Lösung (LSS(UV)) erhöhte sich die DOC-Zulaufkonzentration zur Modellkläranlage um ca. 11 mg/L bzw. 20 % (Tabelle 4.19). Beim Belebungsbecken (BB) wurde während der Aufgabe der UV-bestrahlten LSS-Lösung lediglich eine Zunahme der DOC-Konzentration von 0,7 mg/L, beim Modellkläranlagenablauf (NKB) von 0,2 mg/L ermittelt. Die Zudosierung der UV-bestrahlten LSS-Lösung hatte demzufolge einen geringeren Einfluß auf die Reinigungsleistung der Modellkläranlage als die Zudosierung der nicht bestrahlten LSS-Lösung.

Tabelle 4.19: DOC-Elimination der Modellkläranlage vor und nach einer Stoßbelastung mit einer UV-bestrahlten Ligninsulfonsäure-Lösung

LSS(UV)/SAW (MKA)	vor Stoß (SAW)		Maximale Belastung durch Stoß (SAW + LSS(UV))	
	DOC in mg/L	BDOC in %	DOC in mg/L	BDOC in %
Zulauf	58,6	*	69,95	*
BB	2,71	95	3,4	95
NKB/Ablauf	2,7	95	2,9	95

Beim Biofilm-Reaktor erhöhte sich die DOC-Zulaufkonzentration der Grundversorgung mit SAW ($\beta(\text{DOC}) = 17 \text{ mg/L}$) durch die Zudosierung der UV-bestrahlten LSS-Lösung um 3,5 mg/L. Infolge der Zudosierung von LSS(UV) nahm die DOC-Ablaufkonzentration des Reaktors um 2,2 mg/L zu (Abbildung 4.125). Gegenüber der relativen DOC-Zunahme von etwa 20 % verringerte sich der DOC-Eliminationsgrad durch die Stoßbelastung jedoch lediglich um 7,5 %. Die Zudosierung hatte im Vergleich zur Zudosierung mit der unbestrahlten LSS-Lösung offenbar keine Hemmung der Elimination des SAW-Anteils zur Folge. Die geringe Zunahme der CO_2 -Bildung (BIC) weist ferner darauf hin, daß durch die Stoßbelastung mit LSS/UV die biologische Aktivität des Reaktors nicht gehemmt wurde. Die Ergebnisse in Abbildung 4.117 lassen erkennen, daß die biologische Verfügbarkeit der ursprünglichen LSS durch die UV-Bestrahlung verbessert wurde und einen geringen Einfluß auf den Grundumsatz des Reaktors zur Folge hatte.

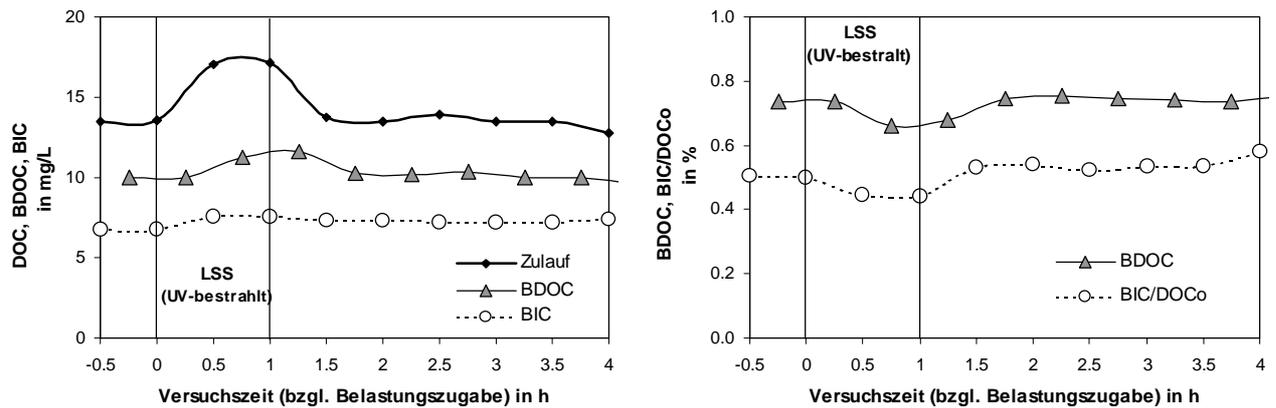


Abbildung 4.125: Auswirkung einer einstündigen Stoßbelastung von Ligninsulfonsäure (UV-bestrahlt) auf das Eliminations- (BDOC) und Mineralisationsverhalten (BIC) des Biofilm-Reaktors G ($t_v < 3 \text{ min}$)

In Abbildung 4.126 verdeutlichen die gelchromatographischen DOC-Analysenergebnisse die nahezu gleichbleibende Elimination des SAW-Anteils, was beispielsweise bei der Harnstoff-Fraktion ($t_R = 65 \text{ min}$) zu sehen ist. Die Zunahme der biologischen Eliminierbarkeit von LSS(UV) kann durch den Vergleich der Differenzchromatogramme, bei denen die LSS(UV)-Anteile in der Zulauf- und Ablaufprobe des Reaktors dargestellt sind, erklärt werden.

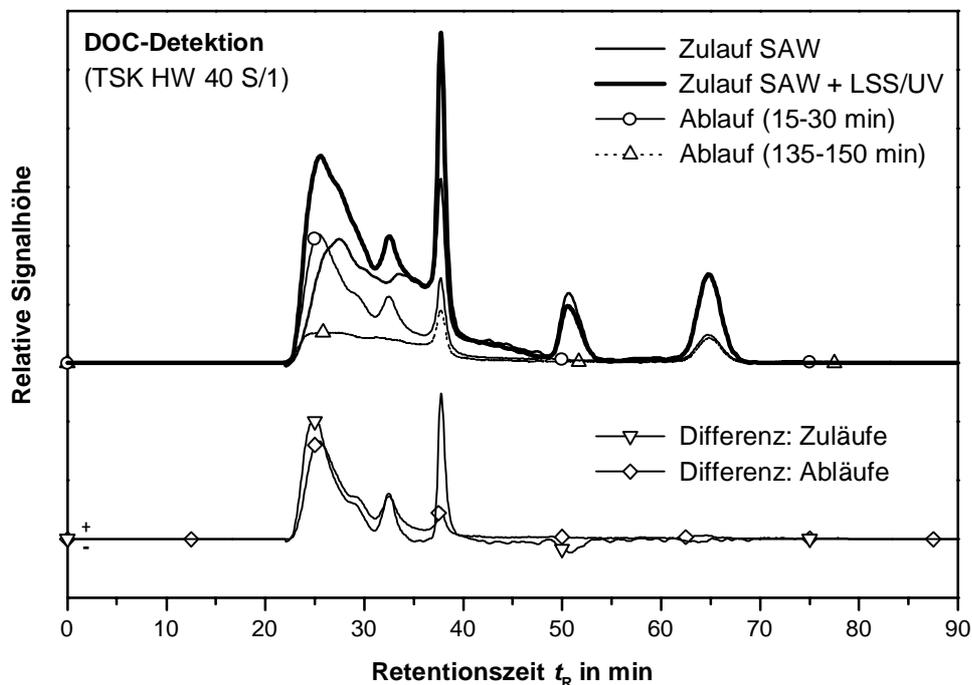


Abbildung 4.126: DOC-Chromatogramme/-Differenzchromatogramme (SAW-(SAW/LSS(UV))): Auswirkung einer einstündigen Zudosierung von UV-bestrahlter Ligninsulfonsäure (LSS/UV) auf das Eliminationsverhalten des Biofilm-Reaktors G ($t_v < 3 \text{ min}$)

Es ergibt sich eine Abnahme des hochmolekularen Fraktionsbereichs ($t_r = 23$ bis 24 min) sowie bei der Fraktion mit der Retentionszeit von $t_r = 38$ min. Demgegenüber wurden die DOC-Fractionen der LSS(UV) bei dem Retentionszeitbereich von $t_r = 30$ bis $t_r = 35$ min nicht eliminiert. So verfügte auch die durch die UV-Bestrahlung gebildete Fraktion bei der Retentionszeit $t_r = 32$ min keine biologische Eliminierbarkeit, wie bereits bei der biologischen Untersuchung mit dem UV-bestrahlten Papierabwasser in Kap. 4.2.9.6 festgestellt wurde.

Bei der Bilanzierung der DOC-Elimination des Biofilm-Reaktors während der Zudosierung der LSS(UV)-Zudosierung wurde in Anlehnung an die Ergebnisse in Abbildung 4.126 davon ausgegangen, daß die Elimination von SAW nicht von der zusätzlichen Belastung mit LSS(UV) beeinflusst wurde. Anhand der in Abbildung 4.117 dargestellten Meßwerte ergeben sich die jeweiligen mengenmäßigen Umsätze von SAW und LSS(UV) (Abbildung 4.127). Der eliminierte Anteil der zudosierten LSS(UV) lag etwa bei 45 %, wovon ca. 50 % des eliminierten LSS(UV)-Anteils in der Biomasse fixiert wurde.

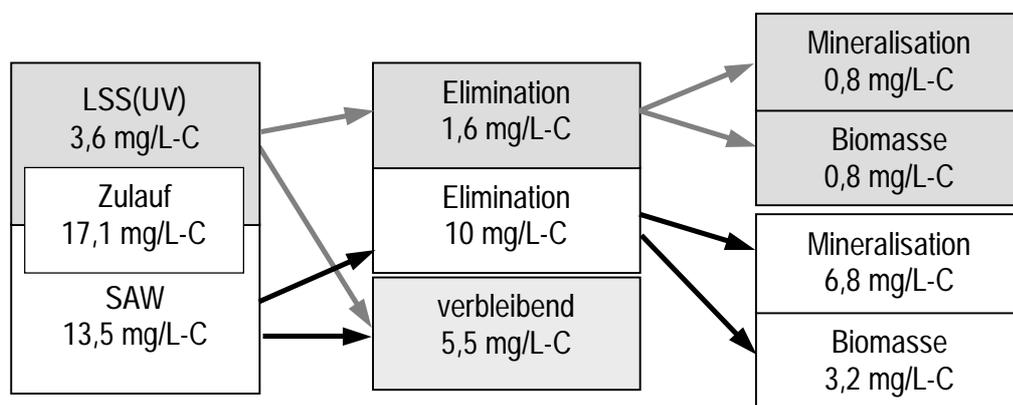


Abbildung 4.127: Kohlenstoff-Bilanz beim Biofilm-Reaktor G im Fall der Stoßbelastung mit UV-bestrahlter Ligninsulfonsäure

Auch bei diesen Versuchsergebnissen ist erkennbar, daß der Biofilm-Reaktor eine weit höhere Empfindlichkeit bei der Veränderung der Belastungssituation aufweist als die Modellkläranlage. Diese relativ hohe Trägheit der Modellkläranlage bei einer stoßartigen außergewöhnlichen Belastungssituation kann, wie bereits bei der Zudosierung der nicht UV-bestrahlten LSS-Lösung festgestellt wurde, mit der hohen systemspezifischen Dispersion des Abwassers in der Anlage erklärt werden.

In Abbildung 4.128 ist der DOC-Konzentrationsverlauf im Belebungsbecken und im Nachklärbecken der Modellkläranlage während und nach dem Belastungsstoß mit der UV-bestrahlten LSS im Vergleich zu den berechneten theoretisch Werten dargestellt. Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, daß die UV-bestrahlte LSS nicht eliminiert wurde und die Elimination des synthetischen Abwasseranteils nicht beeinflusst. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei der Zudosierung der unbestrahlten LSS-Lösung

(Abbildung 4.123) sind die DOC-Ablaufwerte des Belebungsbeckens bei weitem geringer als die theoretisch erwartete DOC-Konzentration, wenn von einem biologisch inerten Verhalten der UV-bestrahlten LSS-Lösung ausgegangen wird. Es kann daraus geschlossen werden, daß die LSS durch die UV-Bestrahlung eine bessere biologische Verfügbarkeit aufweist, als die nicht-bestrahlte LSS-Lösung. Dies erklärt auch die nahezu unveränderten DOC-Ablaufwerte im Nachklärbecken während des Experimentes mit LSS(UV).

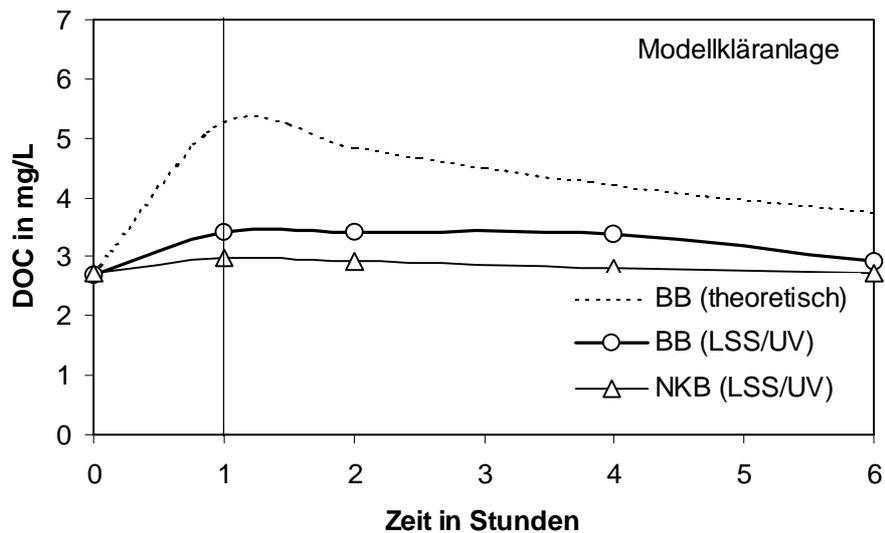


Abbildung 4.128: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete DOC-Ablaufkonzentration während und nach einer einstündigen Zudosierung von UV-bestrahlter Ligninsulfonsäure (LSS/UV) beim Belebungsbecken (BB) bzw. Nachklärbecken (NKB)

Der Leistungsvergleich beider biologischen Systeme zeigt, daß der Biofilm-Reaktor bei außergewöhnlichen Belastungssituationen ein vergleichbares Testresultat erbringt wie die Modellkläranlage. Während die Modellkläranlage aufgrund ihrer hohen Systemdispersion sehr träge auf eine stoßartige Belastungsänderung reagiert, spricht der Biofilm-Reaktor durch seine geringe Reaktorgröße bzw. Verweilzeit sehr rasch auf eine drastische Veränderung der Abwassersituation an. Dadurch verfügt der Biofilm-Reaktor ein kurze Ansprechzeit, außergewöhnliche Belastungsveränderung rechtzeitig zu erkennen.

4.2.12.4 Zusammenfassung

Wie die bisher dargestellten Versuchsergebnisse bei der Simulation von außergewöhnlichen Abwassersituationen gezeigt haben, kann anhand der Verfolgung der DOC-Elimination und der CO₂-Bildung die Belastungsänderung bei dem Biofilm-Reaktor erkannt werden. Beide Meßgrößen zusammen

geben außerdem Hinweise auf die biologische Abbaubarkeit der Stoßbelastung und inwieweit sich die Belastungsänderung auf die biologische Aktivität des Testsystems auswirkte.

Um die kurzzeitige Aufgabe von Modellsubstanzen unterschiedlicher biologischer Abbaubarkeit auf das Eliminationsverhalten des Biofilm-Reaktors bewerten zu können, wurde in Abbildung 4.129 der DOC-Eliminations- und Mineralisationsgrad der durchgeführten Versuche vor und nach erfolgter Zudosierung dargestellt. Die beiden Parameter wurden dabei auf den jeweiligen Ausgangszustand bei der Grundversorgung mit synthetischem Abwasser bezogen. Die Prozentangabe in der Legende gibt hierbei die durch die Stoßbelastung eingetretene DOC-Zunahme der Grundversorgung mit synthetischem Abwasser ($14 \text{ mg/L} \pm 1,5 \text{ mg/L}$) an.

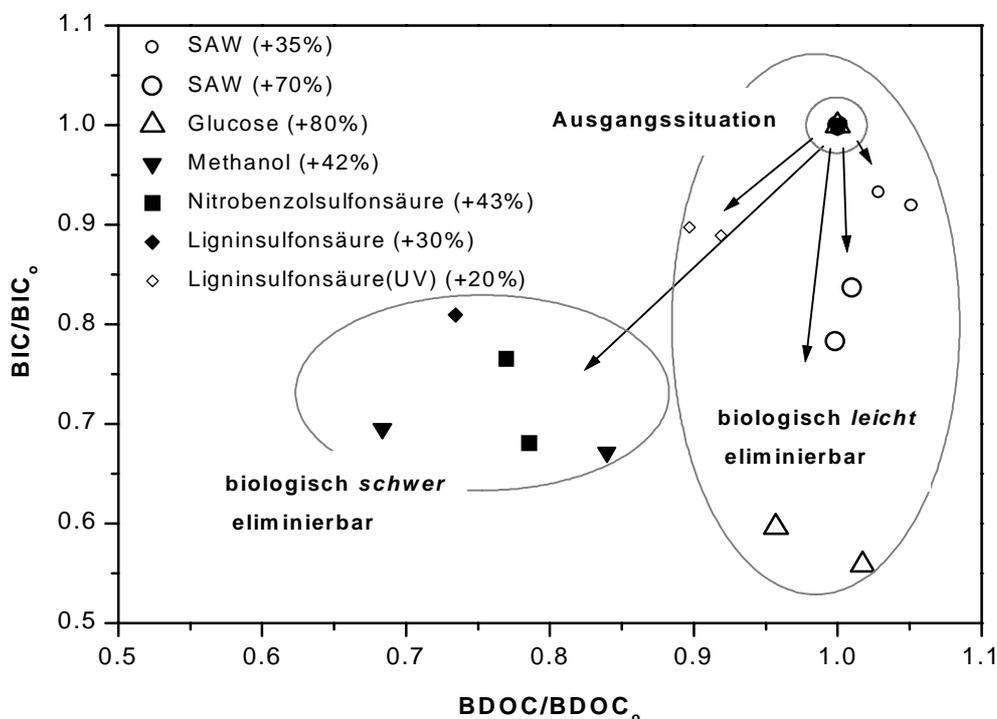


Abbildung 4.129: Auswirkung von kurzzeitigen Stoßbelastungen auf das Eliminationsverhalten eines miniaturisierten Biofilm-Reaktors (die für die Stoßbelastungen ermittelten Eliminations- bzw. Mineralisationsgrade sind auf die Ausgangssituation normiert; die Zunahme der DOC-Zulaufkonzentration ist jeweils prozentual in Klammern angegeben)

Anhand der korrelativen Darstellung des auf die Ausgangssituation bezogenen DOC-Eliminations- und Mineralisationsgrades ($\text{BDOC}/\text{BD0C}_0$ bzw. BIC/BIC_0) ergibt sich je nach stoffspezifischer Abbaubarkeit der zudosierten Modellsubstanzen die Auswirkung der Stoßbelastung auf den Biofilm-Reaktor. Das auf der Abszisse aufgetragene Verhältnis $\text{BDOC}/\text{BD0C}_0$ gibt die biologische Verwertbarkeit der zugegebenen Modellsubstanz beim Biofilm-Reaktor wieder. Anhand dieser Darstellung wurden Ligninsulfonsäure, Nitrobenzolsulfonsäure und Methanol schlechter eliminiert als die Stoßbelastung mit der UV-bestrahlten

Ligninsulfonsäure (LSS(UV)), Glucose und mit dem synthetischen Abwasserkonzentrat. Wie die Veränderungen des Mineralisationsgrades (BIC/BIC_0) durch die Stoßbelastung mit den Modellsubstanzen zeigen, wurde Methanol und Glucose weniger mineralisiert und deutlich mehr in der Biomasse fixiert wurde als beispielsweise eine entsprechende Konzentrationserhöhung des synthetischen Abwassers.

Dieses Ergebnis spiegelt die begrenzte Kapazität des biologischen Testsystems gegenüber einer hohen Konzentration von gut abbaubaren, jedoch systemfremden Stoffen wieder. Bezogen auf die Ausgangssituation kann anhand der korrelativen Darstellung des Eliminations- und Mineralisationsgrades die biologische Abwassersituation beurteilt werden. Direkt nach Beendigung der Stoßbelastung ergab sich bei den meisten Modellsubstanzen eine geringe Zunahme der biologische Aktivität des Biofilm-Reaktors (in Abbildung 4.129 nicht dargestellt). Lediglich bei Nitrobenzolsulfonsäure und Methanol wurde bezüglich der Ausgangssituation ein geringerer Mineralisationsgrad ($< 5\%$) festgestellt, was auf eine geringe Hemmung der biologischen Aktivität des Biofilm-Reaktors hinweist.

4.2.13 Eignung des Biofilm-Reaktors als Frühwarnsystem

Im Hinblick auf einen langzeitlichen und kontinuierlichen Einsatz des Biofilm-Reaktors als Frühwarnsystem zeigten sich bei den mit Bimsstein gefüllten Reaktoren mehrere Probleme. Bei dem mehrwöchigen Betrieb der kleindimensionierten Biofilm-Reaktoren kam es durch die Bildung von überschüssiger Biomasse zum Verschlammen, wodurch regelmäßig eine Reinigung entweder bei erhöhtem Durchfluß oder durch Entnahme der Bimssteine und einem Ausschwenken in einer Nährsalzlösung durchgeführt werden mußte. Im Anschluß war in der Regel eine ein- bis zweitägige Aktivierung des Biofilm-Reaktors notwendig, um die ursprüngliche Eliminationsleistung des Reaktors wieder zu erreichen. Außerdem führte der unregelmäßige Gasaustrag aus den Reaktoren zu einer hohen Meßwertschwankung bei der CO_2 -Bestimmung, wodurch eine Mittelwertbildung über 15 min erforderlich war (vgl. Kap. 3.1.3).

Es wurde versucht, die Gestaltung des Biofilm-Reaktors weiter zu optimieren. Die Beobachtung, daß sich bereits in den Zuleitungen sehr schnell ein fester Biofilm ausbildet, gab den Impuls, einen Biofilm-Reaktor ohne Festbett einzusetzen. Es wurde ein flexibler Kunststoffschlauch aus TYGON® verwendet, bei dem die rauhe und gummiartige Innenwand selbst als Träger für den Biofilmaufwuchs diente. Damit eine möglichst hohe volumenspezifische Aufwuchsfläche erreicht wird und eine ausreichend lange Verweilzeit der Probe im Schlauch gewährleistet ist, wurde ein Schlauch mit 1 mm Innendurchmesser und einer Länge von ca. 9 m eingesetzt. Bei einer Durchflußrate von 1 mL/min (inklusive Belüftung) ergab sich nach einer mehrwöchigen Konditionierung des Schlauchreaktors eine gleichbleibende durchschnittliche Verweilzeit

von 7 min. Durch die nicht vorhandene Festbettfüllung liegt im gesamten Schlauchreaktorbereich eine nahezu ideale Pfropfenströmung vor. Dies zeigte sich insbesondere beim Hindurchströmen der Gasblasen durch den Reaktor. Sie wurden im Gegensatz zu den mit Bimssteinkörnern gefüllten Biofilm-Reaktoren beim Schlauchreaktor gleichmäßig ausgetragen. Durch den Selbstaustrag der überschüssigen Biomasse kam es während den Langzeitexperimenten zu keinem Verstopfen des Reaktors. Dadurch wurden eine höhere Systemstabilität und Anwenderfreundlichkeit erreicht als bei den Biofilm-Reaktoren, die mit Bimssteinkörnern gefüllt waren.

Anhand von drastischen Belastungsänderungen wurde die Leistungsfähigkeit des Schlauchreaktors als Frühwarnsystem überprüft. Um die Reaktion des Biofilm-Schlauchreaktors gegenüber einer Veränderungen der Abwasserzusammensetzung möglichst schnell darstellen zu können, wurde gegenüber den vorigen Versuchen der DOC-Eliminations- und Mineralisationsgrad des Reaktors unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Verweilzeit kontinuierlich bestimmt. Hierzu wurde ein online-DOC/IC-Analysegerät mit einer kontinuierlichen Filtrationsapparatur eingesetzt. Der Zu- und Ablauf des Schlauchreaktors wurde mittels zeitgesteuerter Mehrwegventile alternierend dem Analysesystem zugeführt (vgl. Kap. 3.3.2).

Leistungsfähigkeit des Biofilm-Schlauchreaktors

Bei der Durchführung der Experimente wurde der Biofilm-Schlauchreaktor zunächst mehrere Wochen mit einer täglich frisch angesetzten synthetischen Abwasserlösung (SAW) bei einer DOC-Konzentration von 15 mg/L konditioniert, bis ein konstanter DOC-Eliminationsgrad von ca. 80 % erreicht wurde. Bei dem ersten Experiment wurde nur die Zusammensetzung des Abwassers durch die Zudosierung einer Glucose bzw. EDTA-Lösung verändert. Die DOC-Zulaufkonzentration wurde jedoch nicht variiert. Ausgehend von einer Grundversorgung des Reaktors mit einer frisch angesetzten SAW-Lösung zeigen die in Abbildung 4.130 dargestellten Versuchsergebnisse bei der Zudosierung von Glucose eine Zunahme des Eliminationsgrades. Im Fall eines 50 %igen EDTA-Anteils im Abwasser (SAW) verringerte sich die DOC-Elimination des Biofilm-Reaktors um etwa 60 %. Im Fall der Glucose-Zudosierung entspricht die eingetretene Eliminationsrate unter Annahme einer nahezu vollständigen Elimination des Glucose-Anteils der theoretisch erwarteten. Bei der Stoßbelastung mit EDTA zeigte sich eine um ca. 10 % höhere Abnahme der DOC-Elimination als sich theoretisch unter der Voraussetzung, daß EDTA im Reaktor nicht abgebaut wird, ergeben müßte. Demnach hat offenbar EDTA die Elimination des SAW-Anteils gehemmt oder es kam zu einer erhöhten Freisetzung von Biomasse (vgl. Kap. 4.2.3). Die nahezu unveränderte CO₂-Bildung (BIC) während der EDTA-Zudosierung deutet darauf hin, daß die Grundaktivität des Reaktors und

die Elimination des SAW nahezu unbeeinflusst blieben. In beiden Fällen wurde die ursprüngliche Eliminationsleistung des Biofilm-Schlauchreaktors nach der Stoßbelastung wieder erreicht. Die veränderten Belastungssituationen hatten offenbar keine Hemmung der Bioaktivität des Reaktors zur Folge.

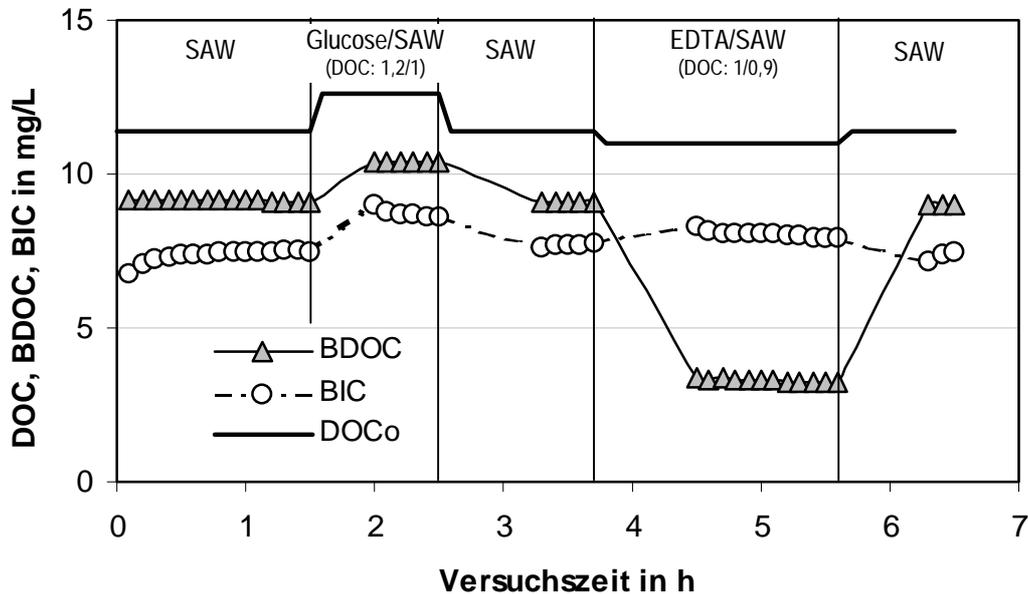


Abbildung 4.130: DOC-Elimination und CO₂-Bildung bei einer Veränderung der Zusammensetzung des synthetischen Abwassers (SAW) durch Zudosierung von Glucose und EDTA bei einem Biofilm-Schlauchreaktor (Glucose/SAW: 1,2 bzw. EDTA/SAW: 0,83 bzgl. DOC₀) ausgehend von einer Konditionierung mit hoher SAW-Konzentration

Bei einem folgenden Experiment wurde sowohl die Zusammensetzung als auch die DOC-Zulaufkonzentration des Abwassers durch die Zudosierung einer Glucose- bzw. Diethylenglykol(DEG)-Lösung verändert. Der Biofilm-Schlauchreaktor war zuvor mehrere Tage mit SAW einer niedrigeren DOC-Konzentration von ca. 16 mg/L versorgt worden, wodurch ein geringerer DOC-Eliminationsgrad (73 %) ergab war als beim ersten Experiment (s.o.).

Die Versuchsergebnisse in Abbildung 4.131 zeigen, daß sich der Biofilm-Schlauchreaktor innerhalb von wenigen Minuten auf die veränderte Belastungssituation durch die Zugabe der Modellsubstanzen bzw. durch die Konzentrationsänderung des synthetischen Abwassers reagiert. Wie zu erwarten, ist während der Zudosierung des biologisch schlecht abbaubaren Diethylenglykol (DEG) ein deutlicher Rückgang der DOC-Elimination des Schlauchreaktors eingetreten. Demgegenüber ist bei der Glucose-Zudosierung eine höhere DOC-Elimination festzustellen als bei der etwa gleichen DOC-Zulaufkonzentration der Grundversorgung des Reaktors mit SAW zu Versuchsbeginn. Ferner fällt auf, daß die CO₂-Bildung (BIC) beim Reaktor während der Zudosierung der Modellsubstanzen zurückgegangen ist. Jedoch ist auch zu

erkennen, daß sie bei der Versorgung des Reaktors mit SAW trotz der unterschiedlichen DOC-Zulaufkonzentration relativ konstant blieb, was auch schon frühere Versuche gezeigt haben.

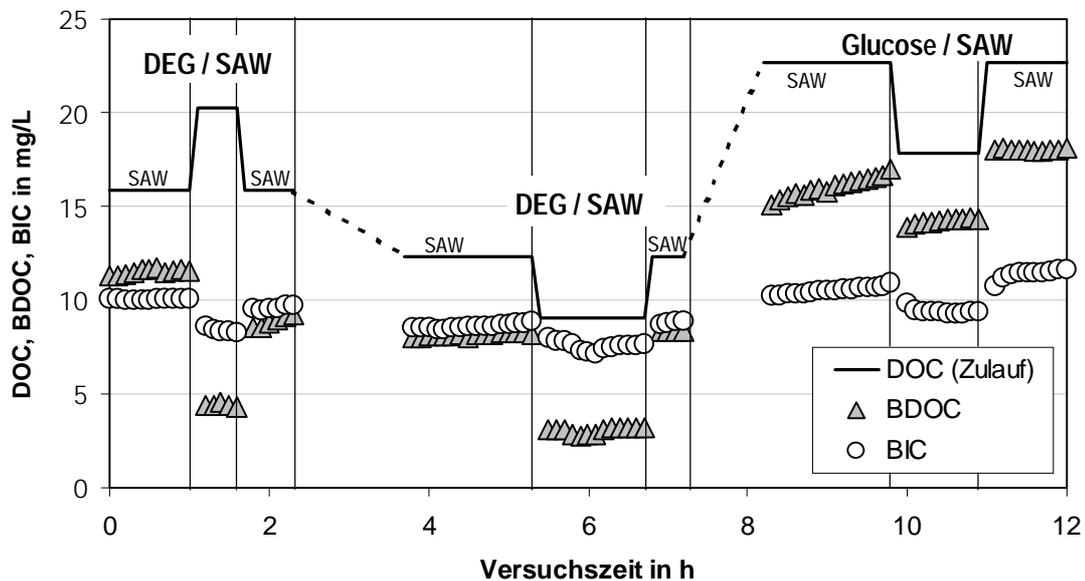


Abbildung 4.131: DOC-Elimination und CO_2 -Bildung bei veränderten Zulaufkonzentration und Zusammensetzung des synthetischen Abwassers (SAW) in einem Biofilm-Schlauchreaktor ausgehend von einer Konditionierung mit geringer SAW-Konzentration

Um die Auswirkung der Belastungsänderung auf die jeweilige theoretisch Abbaubarkeit des Abwassers beurteilen zu können, wurde in Abbildung 4.132 die experimentell bestimmte DOC-Ablaufkonzentration der theoretisch erwarteten gegenübergestellt. Bei der Berechnung der theoretischen DOC-Ablaufkonzentration wurde angenommen, daß der tatsächlich vorhandenen Anteil der Modellschubstanz während der Zudosierung zum synthetischem Abwasser zu 100 % (Glucose) bzw. zu 0 % (DEG) und der SAW-Anteil selbst unverändert zu 73 % eliminiert wird.

Bei beiden Belastungsfällen mit DEG liegen die theoretisch berechneten Ablaufwerte unterhalb den experimentell ermittelten. Entsprechend wurde beim Schlauchreaktor während der DEG-Zudosierung ein geringerer DOC-Eliminationsgrad erreicht als bei der Ausgangssituation. Die Zudosierung von Glucose hatte einen positiven Einfluß auf den reaktorspezifischen Stoffumsatz, wodurch sich im Anschluß bei der Grundversorgung mit SAW eine geringere DOC-Ablaufkonzentration ergab als theoretisch erwartet. Gegenüber der Glucose führte die Zudosierung von DEG zu einer Hemmung des reaktorspezifischen Stoffumsatzes. Insbesondere direkt nach Beendigung der höheren Zudosierung von DEG ist bei der Grundversorgung des Reaktors mit SAW allein ein höherer DOC-Ablaufwert festzustellen als zu Versuchsbeginn.

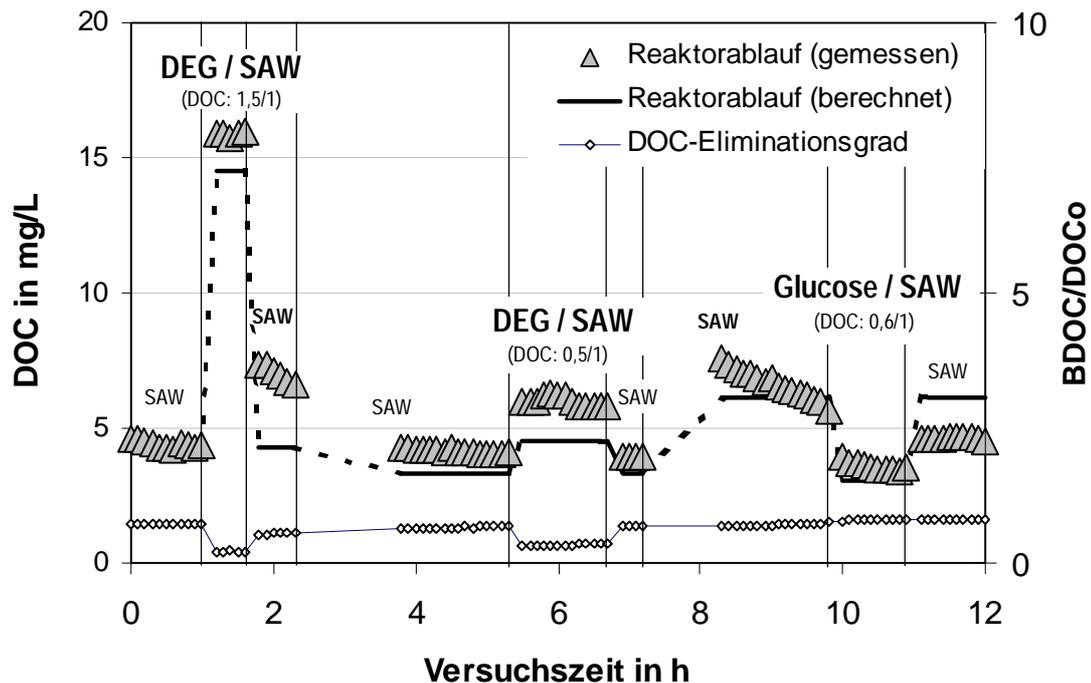


Abbildung 4.132: Experimentell ermittelte und berechnete DOC-Ablaufkonzentrationen des Biofilm-Schlauchreaktors bei veränderten Zulaufkonzentration und Zusammensetzung des synthetischen Abwassers (SAW) unter Berücksichtigung der biologischen Abbaubarkeit der zudosierten Modellsubstanz (Glucose: 100 % bzw. DEG: 0 %) im Vergleich zum experimentell ermittelten DOC-Eliminationsgrad ($BDOC/DOC_0$)

Inwiefern sich die Zudosierung von DEG auf das Reaktorverhalten auswirkte, zeigen in Abbildung 4.133 die Ergebnisse der gelchromatographischen DOC-Fraktionsverteilung. Es fällt auf, daß zum einen die DEG-Fraktion beim Reaktorablauf um ca. 36 % gegenüber dem Zulauf zurückgegangen ist. Jedoch ist zum anderen insbesondere durch die Freisetzung der DOC-Fraktion bei der Retentionszeit $t_R = 38$ min bis 50 min eine effektive DOC-Zunahme um ca. 10 % gegenüber der Ausgangssituation bei SAW eingetreten. Der Stoffumsatz wurde offenbar durch DEG gehemmt, wodurch Stoffwechselprodukte (niedermolekulare organische Säuren) freigesetzt wurden, was beispielsweise auch bei dem Experiment mit dem Buchenholzsaff festgestellt wurde (Kap. 4.2.3). Harnstoff wurde bei beiden Belastungssituationen nicht abgebaut, was auf die kurze Konditionierungsphase des Biofilm-Schlauchreaktors von wenigen Wochen zurückgeführt werden kann (vgl. Kap 4.2.2). Nach einer längeren Konditionierung von mehreren Monaten mit SAW erreichte der Schlauchreaktor einen nahezu konstanten DOC-Eliminationsgrad von 80 %, wobei Harnstoff nahezu vollständig eliminiert wurde (nicht dargestellt). Durch den Selbstaustag der überschüssigen Biomasse, die in unregelmäßigen Zeitabständen als Pfropfen ausgespült wurde, konnte während der experimentellen Arbeiten keine kurzzeitige Reduzierung der DOC-Elimination des

Schlauchreaktors festgestellt werden. Durch die Selbstreinigung traten folglich keine Probleme des Verstopfens auf.

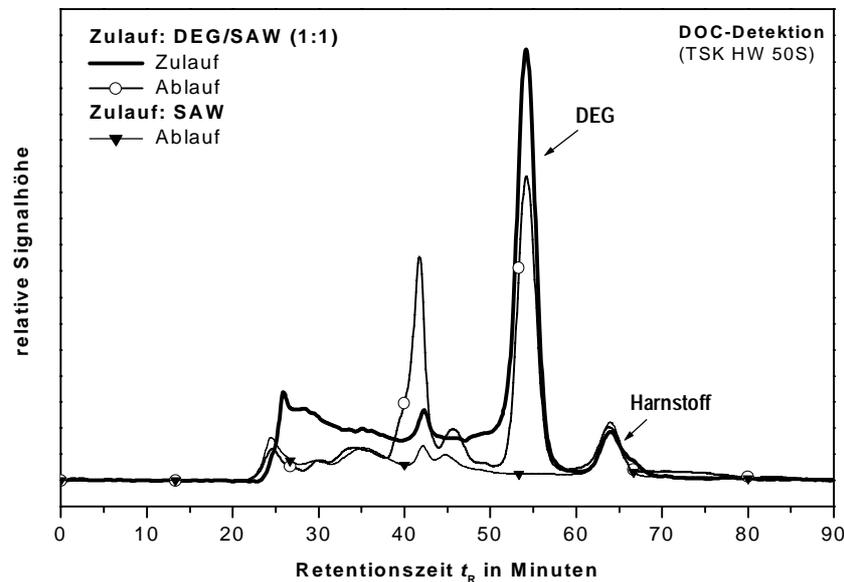


Abbildung 4.133: DOC-Chromatogramme: Auswirkung einer Zudosierung von DEG zum synthetischen Abwasser auf die qualitative und quantitative DOC-Zusammensetzung der Ablaufproben bei einem Biofilm-Schlauchreaktor (bezüglich Abbildung 4.131)

Der Biofilm-Schlauchreaktor zeigt im Vergleich zu den bimssteingefüllten Biofilm-Reaktoren das gleiche Eliminationsverhalten bei kurzzeitiger Belastungsänderung. Die Zudosierung einer biologisch leicht abbaubaren Substanz (Glucose) führte zu einer Zunahme des DOC-Eliminationsgrades, während die Zudosierung von biologisch schwer abbaubaren Substanzen (EDTA, DEG) zur Grundversorgung einen geringeren Eliminationsgrad zur Folge hatte als theoretisch anhand der Zudosierung erwartet wurde. Die hohe Empfindlichkeit bei außergewöhnlichen Belastungssituationen, die schnelle Ansprechzeit und der geringe experimentelle Aufwand machen den Biofilm-Schlauchreaktor prinzipiell als aussagekräftiges biologisches Frühwarnsystem einsatzfähig. Zusätzlich zum BDOC ist durch die günstigen Strömungsbedingungen im Reaktor eine experimentell gering aufwendige Bestimmung des Mineralisationsgrades möglich, wodurch die Wirkung einer außergewöhnlichen Belastungssituation auf den biologischen Stoffumsatz des Testsystems erfaßt werden kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein kontinuierlich arbeitendes biologisches Testverfahren zu entwickeln, mit dem die biologische Eliminierbarkeit von Abwasserinhaltsstoffen möglichst schnell und aussagekräftig bestimmt werden kann.

Anhand gelchromatographischer Analysen konnte gezeigt werden, daß Abwasser je nach Herkunft ein außerordentlich kompliziertes Vielstoffgemisch ist und eine hohe Polydispersität von gelösten Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen aufweist. Zusätzlich unterliegen die Abwassermenge und Abwasserzusammensetzung erheblichen Schwankungen, wodurch Abwasser für die technische Behandlung aber auch für die Analyse eine große Herausforderung darstellt. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein gelchromatographisches Analyseverfahren mit kontinuierlicher Detektion des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC), der UV-Absorption und des gelösten Stickstoffs eingesetzt, um das Abbauverhalten von Abwasser in Kläranlagen und in biologischen Testsystemen vergleichend untersuchen zu können. Hierzu wurde für die Quantifizierung der Stickstoffverbindungen eine spezielle Detektionseinheit entwickelt.

Die gelchromatographischen Analysenergebnisse ergaben für jedes Abwasser nach dessen Herkunft (kommunal, industriell) einen charakteristischen chromatographischen "finger print". Hierbei bildete in der Regel der niedermolekulare Anteil der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (< 800 g/mol) den dominierenden Stoffanteil. Der wesentliche biologische Kohlenstoffabbau in Kläranlagen erfolgt innerhalb des niedermolekularen Fraktionsbereichs, wodurch die relative Zunahme des hochmolekularen organischen Stoffanteils (> 2000 g/mol bzgl. PEG) in biologisch behandelten Abwässern zu erklären ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß im biologisch gereinigten Abwasser die Freisetzung von gelösten hochmolekularen Heteropolysacchariden aus dem Belebtschlamm bedeutsam ist. Bei der gelchromatographischen Stickstoffanalyse wurden nach der biologischen Stufe auch Hinweise auf eine Freisetzung von gelösten stickstoffhaltigen hochmolekularen Strukturbestandteilen von Zellen bzw. vom Belebtschlamm gefunden. Der Huminstoffanteil im kommunalen Kläranlagenablauf war gering und betrug weniger als 15 % (bzgl. DOC).

Um weiteren Aufschluß über die charakteristischen Merkmale von Abwasser in Abhängigkeit von seiner Herkunft zu bekommen, wurden die Proben mit Salzsäure hydrolysiert (0,1 molar, 16 h bei 110°C). Die gelchromatographischen Analysenergebnisse lassen erkennen, daß der hochmolekulare DOC-Anteil in den Proben durch eine Säurehydrolyse nahezu vollständig zu niedermolekularen Hydrolyseprodukten umgesetzt wird. Der hydrolysierte DOC-Anteil betrug insgesamt bis zu 30 %, wovon 20 % bis 100 % mittels

HPAE-PAD-Analyse den Einfachzuckern zugeordnet werden konnte. Ein Zusammenhang zwischen hydrolysierbaren DOC und der Herkunft der Probe war nicht abzuleiten. Jedoch ergaben sich bei den Abwasserproben vor und nach der biologischen Behandlung charakteristische Muster der identifizierten Kohlenhydrate. Bei den kommunalen Rohabwässern bildeten die Einfachzucker Galactose, Glucose, Fructose und Ribose den Hauptanteil der gefundenen Monosaccharide. Bei dem Rohabwasser eines papierverarbeitenden Unternehmens wurde ein relativ hoher Kohlenhydratanteil an Arabinose, Xylose und Glucose gefunden, die auf die Zellstoffverarbeitung (Cellulose, Hemicellulose) hinweisen. Demgegenüber konnte bei den biologisch behandelten Abwässern höhere Gehalte an Desoxy- und Aminozucker (Rhamnose, Fucose, Glucosamin, Galactosamin) bestimmt werden, die offensichtlich von Zellbestandteilen (Lipopolysaccharide, Zellmembranen) aus dem Belebtschlamm der Kläranlage stammen. Wie bereits zur Charakterisierung von Huminstoffen vorgeschlagen, konnte die mikrobiell bedingten bzw. pflanzenbürtigen Kohlenhydrat-Paare Fucose & Rhamnose bzw. Arabinose & Xylose als Biomarker zur Unterscheidung von Abwässern herangezogen werden.

Mit dem Ziel, den biologischen Abbauprozess in einer Kläranlage möglichst authentisch zu simulieren, wurden Säulenreaktoren mit immobilisierter Biomasse (Biofilm-Reaktoren) entwickelt, die kontinuierlich mit Abwasser betrieben wurden. Es zeigte sich, daß Biofilm-Reaktoren hoch leistungsfähige Testsysteme sind und trotz einer durchschnittlichen Verweilzeit der Probe im Reaktor von weniger als 1 h bei einer Durchflußrate von 1mL/min eine DOC-Elimination von mehr als 80 % erzielen. Die hohe Eliminationsleistung der Reaktoren kann durch die relativ hohe Biomassenkonzentration (bis zu 26 g Trockensubstanz pro L Hohlraumvolumen) erklärt werden. Wie die gelchromatographischen Analysenergebnisse zeigen, wurde wie auch bei den Kläranlagen insbesondere der organische Stoffanteil im niedermolekularen Fraktionsbereich (< 800 g/mol) eliminiert und hochmolekulare Polysaccharide freigesetzt. Je nach Betriebsweise und der Versorgung zeigte der heterogen zusammengesetzte Biofilm des Testsystems ein spezifisches, gleichbleibendes Wirkungsspektrum. Die Weiterentwicklung der Biofilm-Reaktoren in Form von Kartuschen ermöglichte, das Testsystem direkt im Abwasserstrom der betreffenden Kläranlage zu kultivieren. Dadurch ist eine Anpassung der Biofilm-Reaktoren an die Testsituation mit sehr geringem Aufwand möglich, wobei die Untersuchungen im Laboratorium durchgeführt werden können.

Biofilm-Reaktoren, die mit synthetischem Abwasser konditioniert wurden, erzielten bei Rohabwässern von kommunalen Kläranlagen eine stets höhere DOC-Elimination (39 % bis 80 %) als bei industriellen Abwässern (11 % bis 32 %). Diese Ergebnisse spiegeln wider, daß häusliches Abwasser einen höheren Anteil an leicht abbaubaren Inhaltsstoffen aufweist als Chemieabwässer. Wurden die Reaktoren über

mehrere Wochen mit Chemieabwasser konditioniert, war jedoch eine deutlich höhere Eliminationsleistung bei den Reaktoren festzustellen als bei der Versorgung mit synthetischem Abwasser.

Das Eliminationsverhalten des Biofilm-Reaktors wird im wesentlichen durch die Konditionierung bestimmt. Beispielsweise wurde Glucose bei den mit synthetischem Abwasser konditionierten Biofilm-Reaktoren abgebaut, wohingegen Methanol nur bei den Reaktoren eliminiert wurde, die mit Chemieabwasser konditioniert waren.

Am Beispiel eines Zellstoffabwassers konnte gezeigt werden, daß eine photochemische Vorbehandlung des Abwassers trotz der Fragmentierung der hochmolekularen Fraktion in kleinere Moleküleinheiten zu keiner Verbesserung der biologischen Eliminierbarkeit beiträgt. Durch die UV-Bestrahlung sind offensichtlich biologisch schwer abbaubare Oxidationsprodukte entstanden, für die beim Biofilm-Reaktor keine Stoffwechselmechanismen vorhanden sind. Die Prognose der geringen biologischen Abbaubarkeit der bei der UV-Bestrahlung gebildeten Oxidationsprodukte wird dadurch bestärkt, daß im Ablauf der Kläranlage des papierverarbeitenden Unternehmens die DOC-Fractionen zu finden sind, die gelchromatographisch innerhalb des gleichen Retentionszeitbereichs eluieren.

Da das Gefährdungspotential für Kläranlagen in den meisten Fällen innerhalb kurzer Zeit auftritt (Belastungsstoß), wurde im Hinblick auf ein schnelleres Ansprechen des Testsystems die Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor durch eine Verkleinerung des Reaktorvolumens verringert. Dadurch ergab sich je nach Reaktortyp bei einer Durchflussrate von 1 mL/min eine durchschnittliche Verweilzeit von weniger als 10 min. Anhand der miniaturisierten Biofilm-Reaktoren wurden systematisch grundlegende Zusammenhänge zwischen dem kinetischen Eliminationsverhalten und unterschiedlichen Betriebsweisen, Reaktordimensionen und Milieubedingungen untersucht, um die Anwendbarkeit für den praktischen Einsatz des Testsystems (Routineanalytik) zu dokumentieren. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß trotz der Miniaturisierung weiterhin eine hohe Abbauleistung erreicht wurde, die insbesondere auf den leicht abbaubaren Stoffanteil in der Probe zurückgeht. Auf eine drastische Veränderung der Belastungssituation reagierte der Reaktor innerhalb kurzer Zeit (< 1h) mit einer konstanten, der Abbaubarkeit des aufgegebenen Abwassers entsprechenden Eliminationsleistung (*steady state*). Bei einer 3-fach höheren Zulaufkonzentration im Vergleich zur Grundversorgung ging der Eliminationsgrad um weniger als 12 % zurück. Der Biofilm verfügt somit eine hohe Kapazität gegenüber einer Veränderung der Substratkonzentration, die einer Tagesganglinie von kommunalem Abwasser entspricht. Aufstockversuche, bei denen Modellsubstanzen mit stoffspezifisch unterschiedlicher biologischer Abbaubarkeit zusätzlich zu einer Grundversorgung aufgegeben wurden, ergaben eine gute Korrelation zwischen der erzielten Eliminationsrate und den theoretisch erwarteten Werten ab.

Anhand mehrerer „außergewöhnlicher Abwasserproben“, die eine tatsächliche Reduzierung der Eliminationsleistung der betreffenden Kläranlage zur Folge hatten, wurde die Anwendung der Biofilm-Reaktoren als Warnsystem bei „außergewöhnlichen Abwassersituationen“ erprobt. Im Vergleich zu der gewöhnlichen Abwassersituation ist bei den Störproben eine deutlich geringere Elimination (15 % bis 30 %) eingetreten, die auch anhand des statischen Zahn-Wellens-Tests bei einer Testdauer von mehreren Tagen bestätigt werden konnte. Die Auswirkung der Stoßbelastung auf die Elimination trat beim Biofilm-Reaktor aufgrund des geringen Verdünnungseffektes wesentlich deutlicher in Erscheinung als bei der Kläranlage und beim Zahn-Wellens-Test. Hierbei zeigten kleinere Reaktoren mit wenigen mL Reaktorvolumen eine deutlich höhere Sensitivität gegenüber der veränderten Belastungssituation als größer dimensionierte Biofilm-Reaktoren.

Im Hinblick auf die Nutzung als Frühwarnsystem für außergewöhnliche Stoßbelastungen wurde beim Biofilm-Reaktor eine Meßeinrichtung integriert, mit der die DOC-Elimination und CO₂-Bildung (Mineralisationsgrad) kontinuierlich erfaßt wurde. Parallel dazu wurde eine Modellkläranlage im 20 L-Maßstab betrieben. Im Fall der kurzzeitigen Zudosierung biologisch schlecht abbaubarer Modellschubstanzen konnte bei dem miniaturisierten Reaktor ein drastischer Rückgang der DOC-Elimination festgestellt werden. Demgegenüber wurde im Fall der Glucose-Zudosierung eine höhere Elimination ermittelt, der dem tatsächlich vorhandenen Glucose-Anteil im Abwasser entsprach. Der Mineralisationsgrad ging beim Reaktor insbesondere während der Aufgabe von schwer abbaubaren Modellschubstanzen zurück. Bei Veränderung der Konzentration der Grundversorgung wurde der Mineralisationsgrad des Biofilm-Reaktors nur geringfügig beeinflusst. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß anhand des Mineralisationsgrades zusätzlich die Wirkung einer Modellschubsubstanz auf das Testsystem ermittelt werden kann. Im Vergleich zum Biofilm-Reaktor hatten die Belastungsstöße bei der Laborkläranlage deutlich geringere Auswirkungen auf die Eliminationsleistung. Die geringe Sensitivität der Laborkläranlage bei Belastungsänderungen konnte einerseits durch den Verdünnungseffekt und andererseits durch das hohe Sorptionsvermögen des Belebtschlammes erklärt werden.

Eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der Systemstabilität und Anwendungsfreundlichkeit von Biofilm-Reaktoren konnte durch die Entwicklung von Schlauchreaktoren erzielt werden. Ohne zusätzlich eingebrachtes Festbett diente die rauhe, inerte Innenwand des Schlauches allein als Träger für den Biofilmaufwuchs. Durch den geringen Innendurchmesser (< 2 mm) des Schlauches resultiert unter den Betriebsbedingungen eine nahezu ideale Pfropfenströmung, wodurch die kontinuierliche Bestimmung des Mineralisationsgrades und der Selbstaustrag der überschüssigen Biomasse verbessert werden konnten.

Kleindimensionierte Biofilm-Reaktoren sind durch den direkten Kontakt mit der Probe und aufgrund ihrer hohen Bioaktivität generell schnell ansprechende und leistungsfähige Testsysteme, um die aktuelle biologische Abbaubarkeit von Abwässern zu ermitteln. Damit können die Biofilm-Reaktoren ergänzend zu den bisher zur Verfügung stehenden biochemischen Testsystemen (z.B. enzymatische Toxizitätstests, etc.) als aussagekräftiges biologisches Monitoring-System eingesetzt werden, um bei außergewöhnlichen Abwassersituationen in Kläranlagen zielgerichtet reagieren zu können. Neben der prinzipiell sehr einfachen Handhabung bringt die Anpassungsfähigkeit der Biofilm-Reaktoren an die jeweilige Abwassersituation für den praktischen Einsatz einen großen Vorteil.

6 Literaturverzeichnis

- Abbt-Braun, G. und Frimmel, F. H.: Basic Characterization of Norwegian NOM Samples – Similarities and Differences. *Environm. Intern.* 25, 2/3, 161-180 (1999)
- Abbt-Braun, G., Weis, M., Frimmel, F. H.: Fractionation and Characterization of Humic Substances using Gelchromatography in preparative Scale. *Finnish Humus News*, Vol. 3 (3): The Third International Nordic Symposium on Humic Substances, S. 151-156, 1991
- Ackers, G. K.: Molecular exclusion and restricted diffusion processes in molecular sieve chromatography. *Biochemistry* 3, 723-730 (1964)
- Aiken, G. und Leenheer, J.: Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemistry and Ecology* 8/3, 135-148 (1993)
- Aiken, G. R., McKnight, D. N., Wershaw, R. L., MacCarthy (Hrsg.): Humic substances in soil, sediment, and water. In: *Geochemistry, isolation, and characterization*. New York, NY John Wiley & Sons 1985
- Alder, A., Siegrist, H., Gujer, W., Giger, W.: Behavior of NTA and EDTA in biological wastewater treatment. *Wat. Res.* 24, 733-742 (1990)
- Allard, B., Boren, H., Pettersson, C., Zhang, G.: Degradation of humic substances by UV irradiation. *Environment International* 20/1, 97-101 (1994)
- Amy, G. L.; Bryant, J. C. W., Belyani, M.: Molecular weight distributions of organic matter in various secondary and tertiary effluents. *Water Sci. Technol.* 19, 529-538 (1987)
- Anderson, L.: Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* 110, 123-128 (1979)
- Aris, R.: On the dispersion of solute by diffusion, convection, and exchange between phases. *Proc. of the Royal Society, London* A252, 538-551 (1959)
- Axt, G.: Ein Gerät zur kontinuierlichen Messung des organischen Kohlenstoffs in Trinkwasser- und Abwasserbereichen. *Vom Wasser* 36, 328-339 (1969)
- Bächler, W.: Systematische Untersuchung zur Oxidierbarkeit von organisch gebundenem Kohlenstoff und Stickstoff. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie 1995
- Barker, D. J. und Stuckey, D. C.: A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Wat. Res.* 33/14, 3063-3082 (1999)
- Barret, J. und Baxendale, J. H.: The photolysis of liquid water. *Trans. Faraday Soc.* 56, 37-43 (1960)
- Baumann, U., Kuhn, G., Schefer, W.: Rasche Bestimmung des Bioabbaus organischer Stoffe in einem Labor-Tropfkörper. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.* 23, 129-132 (1990)
- Beattie J., Bricker, C., Garvin D.: Photolytic determination of trace amounts of organic material in water. *Analyt. Chem.* 33, 1890-1892 (1961)
- Bechtel, S.: Systematische Untersuchungen zum Einfluß der Probenvorbereitung und Probekonservierung auf die gelchromatographische Analyse. Seminararbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 2000
- Beg, S. A., Hassan, M. M., Chaudhry, A. S.: Effect of fast condition on multi -substrate carbon oxidation and nitrification system in an upflow packed-bed biofilm reactor. *Chem. Eng. Technol.* 20, 162-170 (1997)
- Benner, R. und Hedges, J. I.: A test of the accuracy of freshwater DOC measurements by high temperature catalytic oxidation and UV-promoted persulfate oxidation. *Mar. Chem.* 41, 161-165 (1993)
- Berthelot, M. P. F.: *Report de Chim. Appl.* 1, 282-284 (1859), zitiert in Scheiner, D.: Determination of ammonia and Kjeldahl nitrogen by indophenol method. *Wat. Res.* 10, 31-36 (1976)

- Betteridge, D.: Flow injection analysis. *Anal. Chem.* *50/9*, 832A-846A (1978)
- Bickle, R.: Schnelltest zur Bestimmung der biologischen Verwertbarkeit von Rohabwässern. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1999
- Bissen, M., Jahnel, J. B., Frimmel, F. H.: Charakterisierung der stickstoffhaltigen Substanzen in Wässern aus verschiedenen Aufbereitungsstufen einer Kläranlage. *Korrespondenz Abwasser* *44/8*, 1380-1385 (1997).
- Blazka, P., Prochazkova, L.: Sensitive flow-injection technique for the determination of dissolved organic carbon in natural waters. *Wat. Res.* *17/4*, 355-364 (1979)
- Blume, H. und Güsten, H. (Hrsg.): Ultraviolette Strahlen. Walter de Gruyter, Berlin, 1977
- BMBF/MST 0679: Anwendungen eines mobilen Analysengerätes zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs. Programm zur Förderung von Forschungsaufenthalten im Ausland im Rahmen des Förderprogramms Mikrosystemtechnik 1994-1999 des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie
- Braun, M., Hoffmann, K., Müller, M., Rinne, D., Seckert-Knopp, W.: Beitrag zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs und Ermittlung des organisch gebundenen Stickstoffs in der Wasseranalytik. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* *24*, 135-147 (1991)
- Brinkmann, T., Zwiener, C., Frimmel, F. H.: Trace level determination of low molecular weight organic acids in humic substances by ion exchange chromatography. *Vom Wasser* *94*, 41-50 (2000)
- Brown, M. R. W. und Gilbert, P.: Sensitivity of biofilms to antimicrobial agents. *Journal of Applied Bacteriology Symposium Supplement* *74*, 87S-97S (1993)
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* *17*, 513-886 (1988)
- Carlson, G. und Silverstein, J.: Effect of molecular size and charge on biofilm sorption of organic matter. *Wat. Res.* *32/5*, 1580-1592 (1998)
- Carlson, G. und Silverstein, J.: Effect of ozonation of natural organic matter by biofilm. *Wat. Res.* *31/10*, 2467-2478 (1997)
- Characklis, W. G. und Marshall, K. C. (Hrsg.): *Biofilms*. Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Toronto 1990
- Chee, G.-J., Nomura, Y., Karube, I.: Biosensor for the estimation of low biochemical oxygen demand. *Analytica Chimica Acta* *379*, 185-191 (1999)
- Chen, W. und Wangersky, P. J.: A high temperature catalytic oxidation method for the determination of marine dissolved organic carbon and its comparison with the UV photo-oxidation method. *Mar. Chem.* *42*, 95-106 (1993)
- Christiansen, P., Hollesen, L., Harremoës, P.: Liquid film diffusion on reaction rate in submerged biofilters. *Wat. Res.* *29/3*, 947-952 (1995)
- Chudoba, J.: Inhibitory effect of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms on microbial activity and flocculation. *Water Res.* *19/2*, 197-201 (1984)
- Confer, D. R. und Logan, B. E.: Location of protein and polysaccharide hydrolytic activity in suspended and biofilm wastewater cultures. *Wat. Res.* *32/1*, 31-38 (1998)
- Confer, D. R. und Logan, B. E.: Molecular weight distribution of hydrolysis products during biodegradation of model macromolecules in suspended and biofilm cultures – I. Bovine serum albumin. *Wat. Res.* *31/9*, 2127-2136 (1997a)

- Confer, D. R. und Logan, B. E.: Molecular weight distribution of hydrolysis products during biodegradation of model macromolecules in suspended and biofilm cultures – II. Dextran and dextrin. *Wat. Res.* 31/9, 2137-2145 (1997b)
- Confer D. R., Logan, B. E., Aiken, B. S., Kirchman, D. L.: Measurement of dissolved free and combined amino acids in unconcentrated wastewaters using high performance liquid chromatography. *Water Environ. Res.* 67/1, 118-125 (1995)
- Costerton, J. W., Lewandowski, Z., DeBeer, D., Caldwell, D.: Biofilms, the customized microniche. *J. Bacteriol.* 176/8, 2137-2142 (1994)
- Dahlen, J., Bertilsson, S., Pettersson, C.: Effects of UV-A irradiation on dissolved organic matter in humic surface waters. *Environment International* 22/5, 501-506 (1996)
- DeBeer, D., Stoodley, P., Lewandowski, Z.: Liquid flow and mass transport in heterogeneous biofilms. *Wat. Res.* 30/11, 2761-2765 (1996)
- DeBeer, D., Stoodley, P., Roe, F., Lewandowski, Z.: Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport. *Biotechnology and Bioengineering* 43/11, 1131-1138 (1994)
- DeNobili, M., Gjessing, E., Sequi, P.: Sizes and shapes of humic substances by gel chromatography. In: *Humic Substances II*. Hayes et al. (Hrsg.), John Wiley and Sons, S. 561-591, 1989
- Determann, H. (Hrsg.): *Gelchromatographie*. Springer Verlag Heidelberg, New York 1967
- Diekmann, R., Naujoks, M., Gerdes-Kühn, M., Hempel, D. C.: Effects of suboptimal environmental conditions on immobilized bacteria growing in continuous culture. *Bioprocess Eng.* 5, 13-17 (1990)
- DIN 4045: *Fachausdrücke der Abwassertechnik, Begriffe* 12/1985
- DIN 38405-D9: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Anionen (Gruppe D). Bestimmung des Nitrat-Ions (D9)*. Beuth Verlag, Berlin 1991
- DIN 38405-D29: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Anionen (Gruppe D). Photometrische Bestimmung von Nitrat mit Sulfosalizylsäure (D29)*. Beuth Verlag, Berlin 1994
- DIN 38409-H3: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H). Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (H3)*. Beuth Verlag, Berlin 1983
- DIN 38409-H27: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen (Gruppe H). Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs (TN_b) (H27)*. Beuth Verlag, Berlin 1991
- DIN 38409-H28: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen (Gruppe H). Bestimmung von gebundenem Stickstoff – Verfahrene nach Reduktion mit Devardascher Legierung und katalytischem Aufschluß (H28)*. Beuth Verlag, Berlin 1991
- DIN 38412-L24: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L). Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit unter Anwendung spezieller Analyseverfahren (L24)*. Beuth Verlag, Berlin 1991
- DIN 38412-L25: *Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L). Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wäßrigen Medium: Statischer Test (Zahn-Wellens-Test) (L25)*. Beuth Verlag, Berlin 1994

- DIN 38412-L26: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L). Abbau- und Eliminations-Test für Tenside zur Simulation kommunaler Kläranlagen (L26). Beuth Verlag, Berlin 1994
- DIN 38414-S2: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2). Beuth Verlag, Berlin 1991
- Dohmann, M.: Methods for quality assurance in the operation of municipal wastewater treatment plants. *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* 174, 1-252 (1999)
- Dubin, P. L.: Electrostatic effects. In: Dubin, P.L. (Hrsg.): *Aqueous size-exclusion-chromatography. Journal of chromatography library* 40. Elsevier Amsterdam Oxford New York Tokyo, S. 55-76, 1988
- Edler, B.: Online-Probenaufbereitungsverfahren aus komplexer wässriger Matrix: Einsetzbarkeit von Crossflow-Filtrationsmodulen und Mikro-Adsorptionssäulen. Dissertation des Engler-Bunte-Instituts, Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH), 1999
- Edwards, R. T., McKelvie, I. D., Ferrett, P. C., Hart, B. T., Bapat, J.B., Koshy, K.: Sensitive flow-injection technique for the determination of dissolved organic carbon in natural and waste waters. *Anal. Chim. Acta* 261, 287-294 (1992)
- Fischer, H.: Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl – heute. *GIT Labor-Fachzeitschrift* 5, 618-622 (1990)
- Flemming, H. C. und Griebe T.: Mikrobiologische Grundlagen der Biofilm-Technik. aus Wilderer, P.A. und Nerger, I.C. (Hrsg.): *Biofilm-Technologie zur Reinigung kommunaler Abwässer: Mode oder Moderne?. Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Berichtsheft* 130, 1-24 (1997)
- Flemming, H. C.: Sorption sites in biofilms. *Wat. Sci. Tech.* 32/8, 27-33 (1995).
- Flemming, H. C., Schmitt, J. und Marshall, K. C.: Sorption properties of biofilms. In: *Sediments and Toxic Substances. Calmano, W. und Förster, U. (Hrsg.). Springer-Verlag, S. 115-157, 1995*
- Flemming, H. C.: Biofilme, Biofouling und mikrobielle Schädigung von Werkstoffen. Habilitationsschrift, Stuttgarter Siedlungswasserwirtschaftliche Berichte, Band 129, Oldenburg Verlag, München 1994
- Flodin, P.: Dextran gels and their applications in gel filtration. Dissertation, Uppsala, 1962
- Freeman, C. und Lock, M. A.: The biofilm polysaccharide matrix: A buffer against changing organic substrate supply? *Limnol. Oceanogr.* 40/2, 273-278 (1995)
- Freitas dos Santos, L. M. und Livingston, A. G.: Novel membrane reactor for detoxification of VOC wastewaters: biodegradation of 1,2-dichloroethane. *Wat. Res.* 29/1, 179-194 (1995)
- Frias, J., Ribas, F., Lucena, F.: A method for the measurement of biodegradable organic carbon in waters. *Wat. Res.* 26/2, 255-258 (1992)
- Frias, J., Ribas, F., Lucena, F.: A new dynamic method for the rapid determination of biodegradable organic carbon in drinking water. *Journal of Applied Bacteriology* 71, 371-379 (1991)
- Frimmel, F. H. und Abbt-Braun, G.: Basic characterization of reference NOM from central Europe – Similarities and differences. *Environm. Intern.* 25, 191-207 (1999)
- Frimmel, F. H.: Impact of Light on the Properties of Aquatic Natural Organic Matter. *Environment International*, 24/5-6, 559-571 (1998)
- Frimmel, F. H., Jahnel, J. und Hesse, S.: Characterization of biogenic organic matter (BOM). *Wat. Sci. Tech.* 37/2, 97-103 (1998)

- Frimmel, F. H.: Aussagekraft chemischer summarischer Parameter. In: Frimmel, F. H., Gordalla, B. C. (Hrsg.): Gewässergütekriterien. Senatskommission für Wasserforschung der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Mitteilung 13. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 51-67, 1996
- Frimmel, F. H., Gremm, T., Huber, S. A.: Liquid chromatographic characterization of refractory organic acids. *Science of the Total Environment* 117/118, 197-206 (1992)
- Frimmel, F. H., Huber, S. A.: Liquid Chromatography with Three Dimensional Detection of Humic Substances and Oxidation Products. *Finnish Humus News*, Vol. 3 (3): The Third International Nordic Symposium on Humic Substances, S. 127-132, 1991
- Frimmel, F. H., Grenz, R., Kordik, E., Dietz, F.: Nitrilotriacetat (NTA) und Ethylendinitrilotetraacetat (EDTA) in Fließgewässern der Bundesrepublik Deutschland. *Vom Wasser* 72, 175-184 (1989)
- Fuchs, F. und Heidt, A.: Application of hydrophobic interaction chromatography (HIC) in water analysis. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 22, 121-129 (1994)
- Fuchs, F.: Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen. Teil I-III. *Vom Wasser* 64, 129-144; 65, 93-105; 66, 127-136 (1985/1986)
- Gallert, C., Winter, J.: Bacterial metabolism in wastewater treatment systems. Winter, J (Hrsg.) *Biotechnology* (2nd Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1999
- Geesey, G. G. und Jang, L.: Extracellular polymers for metal binding. In: *Microbial Mineral Recovery*. Ehrlich, H. C. und Brierley, C. L. (Hrsg.). McGraw-Hill, NY, S. 223-247, 1990
- Gerber, A.: Methodenvergleich unterschiedlicher Testverfahren zur Ermittlung der biologischen Abbaubarkeit von gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen. Studienarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1999
- Gerdes-Kühn, M., Diekmann, R., Hempel, D. C.: Trägerfixierung von Spezialkulturen – eine wirkungsvolle Methode zum Abbau persistenter Abwasserinhaltsstoffe. *Korrespondenz Abwasser* 36, 776-784 (1989)
- Gernaey, K., Peterson, B., Ottoy, J.-P., Vanrolleghem, P.: Biosensing activated sludge. *WQI* May/June, 16-20 (1999)
- Gilbert, E.: Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids. *Wat. Res.* 22/1, 123-126 (1988)
- Gimbel, R. und Mälzer, H.-J.: Testfilter zur Beurteilung der Trinkwasserrelevanz organischer Inhaltsstoffe von Fließgewässern. *Vom Wasser* 69, 139-153 (1987)
- Ginkel, C. G. van, Kester, H., Stroo, C. A., Haperen, A. M. van: Biodegradation of EDTA in pulp and paper mill effluents by activated sludge. *Wat. Sci. Tech* 40/11-12, 259-265 (1999)
- Gjaltema, A. und Griebe, T.: Laboratory biofilm reactors and on-line monitoring: report of the discussion session. *Wat. Sci. Tech.* 32/8, 257-261 (1995)
- Glauner, T.: Modellsysteme zur Beurteilung der biologischen Eliminierbarkeit von Arzneimittelrückständen in Abwasser. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1999
- Gorenflo, A., Hesse, S., Frimmel, F. H.: Degradation of lignisulfonic acid and diethylene glycol in an activated sludge process combined with microfiltration and ozonation. 6th IAWQ Symposium on forest industry wastewaters in Tampere/Finland June 6-10, 413-416 (1999)
- Gorenflo, A.: Konzipierung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Modellkläranlage im 10 L Maßstab: Detaillierte Untersuchung der mikrobiellen Verwertbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1997
- Goulden, P. D. und Brooksbank, P.: Automated determinations of dissolved organic carbon in lake water. *Anal. Chem.* 47, 1943-1946 (1975)

- Grady, J. C. L., Harlow, L. J., Riesing, R. R.: Effects of growth rate and influent substrate concentration on effluent quality from chemostats containing bacteria in pure and mixed culture. *Biotech. Bioeng.* 14, 391-410 (1972)
- Gräntzel, A.: Dünnfilm-UV-Reaktor zur kontinuierlichen TOC/DOC-Messung. Spezifikationsbericht. Physikalische Werkstätte, Karlsruhe (1985)
- Gremm, T. und Kaplan, L. A.: Dissolved carbohydrate concentration, composition, and bioavailability to microbial heterotrophs in stream water. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26, 167-171 (1998)
- Gremm, T., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H.: Einfluß verschiedener Parameter auf die HPLC-Charakterisierung organischer Säuren. *Vom Wasser* 77, 231-241 (1991)
- Gruber, G.: Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt in der Abwassertechnik - BTOC und BDOC als Alternative zum BSB. Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft 33, Technische Universität Graz (1999)
- Gschwind, N.: Biologischer Abbau von EDTA in einem Modellabwasser. *gwf-Wasser/Abwasser* 133, 546-549 (1992)
- Gustafsson, L.: Interferences in the determination of total nitrogen in natural waters by photo-oxidation to nitrate-nitrite mixture. *Talanta* 31/11, 979-986 (1984)
- Haltrich, W. G., Pagga, U. und Wellens, H.: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von wasserlöslichen Stoffen. *Vom Wasser* 54, 52-62 (1980)
- Hamsch, B., Werner, P., Frimmel, F. H.: Bakterienvermehrungsmessungen in aufbereiteten Wässern verschiedener Herkunft. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 20, 9-14 (1992)
- Harremoës, P.: Theoretische und experimentelle Grundlage der Biofilmkinetik – Verminderte Reaktionsgeschwindigkeit: $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktionskonstante. *gwf-wasser/abwasser* 127, 17-25 (1986)
- Hasselbring, W.: Detaillierte Untersuchungen von organischen Stoßbelastungen auf die Abwasserbehandlung anhand einer Modellkläranlage. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1998
- Hefler, F.: Anwendung von Summenparametern in der Abwasser-Gesetzgebung und Überwachung. *Wiener Mitteilungen* 127, A1-A12 (1995)
- Hedges, J. I., Cowie, G. L., Richey, J. E., Quay, P. D., Benner, R., Strom, M., Forsberg, B. R.: Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Oceanogr.* 39, 743-761 (1994)
- Heisz, O.: Gelpermeations-Chromatographie. Teil I. *GIT Fachz. Lab.* 9, 843-848 (1985)
- Hejzlar, J., Chudoba, J.: Microbial polymers in the aquatic environment: I. Production by activated sludge microorganisms under different conditions. *Water Res.* 20/10, 1209-1216 (1986a)
- Hejzlar, J., Chudoba, J.: Microbial polymers in the aquatic environment: II. Isolation from biologically non-purified and purified municipal waste water analysis. *Water Res.* 20/10, 1217-1221 (1986b)
- Hellstern, V. K. R.: Auswirkungen von organischen Stoßbelastungen auf den Metabolismus von Mikroorganismen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie 1999
- Henneken, L.: Biologischer Abbau des Komplexbildners EDTA – Reaktionskinetik und Verfahrensentwicklung. Dissertation, Fortschr. -Ber. VDI Reihe 15/146. VDI-Verlag Düsseldorf, 1995
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Schnelle Charakterisierung der mikrobiellen Eliminierbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe von Biofilm-Reaktoren und Kohlenstoff-/Stickstoff-Detektion. *Vom Wasser* 93, 1-19 (1999a)
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Biologische Abbaubarkeit – das Fieberthermometer der Kläranlage. Symposium der GDCh, 12. IFAT, München (1999b)

- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Biochemical characterization of refractory organic substances. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 27/2, 94-97 (1999c).
- Hesse, S. Kleiser, G. Frimmel, F. H.: Characterization of refractory organic substances (ROS) in water treatment. *Wat. Sci. Technol.* 40/9, 1-7 (1999)
- Hesse, S., Balz, A., Frimmel, F. H.: Detaillierte Verfolgung des anthropogenen Kohlenstoffeintrags entlang des Schwarzwaldfließgewässers Forbach/Murg. *Vom Wasser* 88, 103-117 (1997)
- Holleman, A. F. und Wiberg, E. (Hrsg.): Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 1985
- Horn, H. und Hempel, D. C.: Mass transfer coefficients for autotrophic and a heterotrophic biofilm system. *Wat. Sci. Tech.* 32/8, 199-204 (1995)
- House, D. A.: Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.* 62, 185-203 (1962)
- Huber, S. A.: Evidence for membrane fouling by spezifische TOC constituents. *Desalination* 119, 229-234 (1998)
- Huber, S. A. und Frimmel, F. H.: Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC/OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser* 86, 277-290 (1996)
- Huber, S. A. und Frimmel, F. H.: Direct Gel Chromatographic Characterization and Quantification of Marine Dissolved Organic Carbon Using High-Sensitivity DOC Detection. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1194-1197 (1994)
- Huber, S. A., Balz, A., Frimmel, F. H.: Identification of diffuse and point sources of dissolved organic carbon (DOC) in a small stream (Alb, Southwest Germany), using gel filtration chromatography with high-sensitivity DOC-detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 496-503 (1994)
- Huber, S. A., Huber, W., Frimmel, F. H.: Summarische Parameter für organische Verbindungen. In: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (Hrsg.): *Wasserchemie für Ingenieure*. R. Oldenbourg Verlag, München, S. 47-66, 1993
- Huber, S. A.: Entwicklung und Einsatz eines Analysenverbundes zur chromatographischen Charakterisierung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe. Dissertation, Universität Karlsruhe 1992
- Huber, S. A., Frimmel, F. H. A liquid chromatographic system with multi-detection for the direct analysis of hydrophilic organic compounds in natural waters. *Fresenius J. Anal. Chem.* 342, 198-200 (1992a)
- Huber, S. A. und Frimmel, F. H.: A new method for the characterization of organic carbon in aquatic systems. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 49, 49-57 (1992b)
- Huber, S. A., Gordalla, B., Frimmel, F. H.: Fortschritte bei der Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff in aquatischen Systemen. *Technisches Messen* 59, 160-166 (1992)
- Huber, S., und Frimmel, F. H.: Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in the Low-ppb Range. *Analytical Chemistry* 63, 2122-2130 (1991a)
- Huber, S. A. und Frimmel, F. H.: Gelchromatographische Charakterisierung von Kläranlagenabwässern mit UV- und DOC-Detektion zur Abschätzung des biologisch gebildeten huminstoffähnlichen Anteils. *Industrieabwässer, Jahrgang* 39, 18-22 (1991b)
- Huber, S. und Frimmel, F. H.: Anwendungen eines neuen Analysenverbundverfahrens zur Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe: Einfluß von Filtration und Ozonung. *Vom Wasser* 77, 171-181 (1991c)
- Huber, S., Gremm, T., Frimmel, F. H.: Chromatographische Trennung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe mit UV-, Fluoreszenz- und DOC/TOC-Detektion ohne Probenvoranreicherung: Auswahl geeigneter Trennsysteme. *Vom Wasser* 75, 331-342 (1990)

- Jacobsen, B. N., Nyholm, N., Pedersen, B. M., Poulsen, O., Ostfeldt, P.: Removal of organic micropollutants in laboratory activated sludge reactors under various operation conditions: sorption. *Wat. Res.* *27/10*, 1505-1510 (1993)
- Jahnel, J. B., Ilieva, P., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H.: Aminosäuren und Kohlenhydrate als Strukturbestandteile von refraktären organischen Säuren. *Vom Wasser* *90*, 205-216 (1998)
- Janado, M.: Partitioning: Hydrophobic interactions. In: Dubin, P. L. (Hrsg.): *Aqueous size-exclusion-chromatography*. *Journal of chromatography library* *40*. Elsevier Amsterdam Oxford New York Tokyo, S. 23-54, 1988
- Janson, J. C.: Adsorption phenomena on Sephadex. *Journal of Chromatography* *28*, 12-20 (1967)
- Jochimsen, J. C., Jekel, M. R.: Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci. Tech.* *35/4*, 337-345 (1997)
- Jones, M. J., Sakaji, R. H., Daughton, C. G.: Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes. *Wat. Res.* *19/11*, 1421-1428 (1985)
- Joret, J. C., Levi, Y., Volk, C.: Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) content of drinking water and potential regrowth of bacteria. *Wat. Sci. Techn.* *24*, 95-101 (1991)
- Joret, J. C., Levi, Y., Gilbert, M.: The measurement of bioeliminable dissolved organic carbon (BDOC): A tool in water treatment. *Water Supply* *7*, 41-45 (1989)
- Khan, E., Babcock, R. W., Suffet, I. H., Stenstrom, M. K.: Method development for measuring biodegradable organic carbon in reclaimed and treated wastewaters. *Water Environment Research* *70/5*, 1025-1032 (1998)
- Kaplan, L. A. und Newbold, J. D.: Measurements of streamwater biodegradable dissolved organic carbon with a plug-flow bioreactor. *Wat. Res.* *29*, 2696-2706 (1995)
- Kaplan, L. A.: A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. *Limnol. Oceanogr.* *39/6*, 1470-1476 (1994)
- Kaplan, L. A.: Comparison of high temperature and persulfate oxidation methods for the determination of dissolved organic carbon in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* *37*, 1119-1125 (1992)
- Kaplan, L. A., Christiaen, D., Shoshana, A.: Chelating properties of extracellular polysaccharides from *Chlorella* spp. *Appl. Environ. Microbiol.* *53*, 2953-2956 (1987)
- Karlsson, S., Wolrath, H., Dahlen, J.: Influence of filtration, preservation and storing on the analysis of low molecular weight organic acids in natural waters. *Wat. Res.* *33/11*, 2569-2578 (1999)
- Kern, J.: Untersuchungen zum Abbau von organischen Stoffen in einer Modellkläranlage mit Belebtschlammverfahren unter Einsatz eines Membranmoduls zur Schlammrückhaltung. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie (1999)
- Kjeldahl, J.: Neue Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. *Fresenius Z. Anal. Chem.* *22*, 336-382 (1883)
- Klopp, R. und Koppe, P.: Die quantitative Charakterisierung von Abwässern hinsichtlich ihrer Dispersität und Abbaubarkeit. *Vom Wasser* *75*, 307-329 (1990)
- Koppe, P. und Stozek, A. (Hrsg.): *Kommunales Abwasser*. 2. Aufl., Vulkan Verlag Essen, 1990
- Koprivnjak, J. F., Blachette, J. G., Bourbonniere, R. A., Clair, T. A., Heyes, A., Lum, K. R., McCrea, R., Moore, T. R.: The underestimation of concentrations of dissolved organic carbon in freshwaters. *Wat. Res.* *29*, 91-94 (1995)

- Kraft, T.: Entwicklung eines Meßgerätes zur Bestimmung von Ammonium auf der Basis der Fließinjektionsanalyse (FIA) und Untersuchung der Dispersion der Probezone im Eluentenstrom. Studienarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie 1996
- Kramer, S.: Untersuchung über die Stickstoffelimination von Bioreaktoren mit Hilfe der Gelchromatographie und der kontinuierlichen Detektion des organischen Stickstoffs (LC-DON). Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie 1997
- Kraus, S. und Rogers, L. B.: Effects of salts on the size exclusion behavior of poly(ethylene glycol). *J. of Chromatography* 257, 237-245 (1983)
- Kroon, H.: Determination of nitrogen in water: comparison of a continuous-flow method with on-line UV digestion with the original Kjeldahl method. *Anal. Chim. Acta* 276, 287-293 (1993)
- Kunz, P. M.: Behandlung von Abwasser. In: Sattler, K. (Hrsg.): *Umweltschutz Entsorgungstechnik*. 4. Aufl., Vogel Verlag Würzburg, 1995
- Kudryavtsev, A. V., Perminova, I. V., Petrosyan, V. S.: Size-exclusion chromatographic descriptors of humic substances. *Analytica Chimica Acta* 407, 193-202 (2000)
- Kuserk, F. T., Kaplan, L. A., Bott, T. L.: In situ measurements of dissolved organic carbon flux in a rural stream. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41, 986-973 (1984)
- LeChavallier, M. W., Cawthon, C. D., Lee, R. G.: Inactivation of biofilm bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 2492-2499 (1988)
- Lewandowski, Z., Stoodley, P., Altobelli, S.: Experimental and conceptual studies of mass transport in biofilms. *Wat. Sci. Tech.* 37, 153-162 (1995)
- Liebetanz, P.: Entwicklung eines Analysesystems zur Bestimmung des gesamten organischen Stickstoffs (TON) auf Basis der Fließinjektionsanalyse (FIA) mit naßchemischer Oxidation in einem UV-Rohrreaktor. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie 1996
- Lindner, K., Karrenbrock, F., Knepper, P., Sacher, F.: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung der Trinkwassergängigkeit von organischen Einzelstoffen – Kurzfassung des 1. Zwischenberichts zum ARW/VCI-Forschungsvorhaben. 55. ARW-Jahresbericht, 53-67 (1998)
- Lindqvist, I.: Adsorption effects in gel filtration of humic acid. *Acta Chem. Scand.* 21, 2564-2566 (1967)
- Link, J., Gilbert, E., Eberle, S. H.: Untersuchungen über die Art und Menge der Reststoffe in den Abläufen biologischer Kläranlagen. *Vom Wasser* 72, 349-370 (1989)
- Lowry, J. H. und Mancy, K. H.: A rapid automated system for the analysis of dissolved total organic nitrogen in aqueous solutions. *Wat. Res.* 12, 471-475 (1978)
- Marquet, R., Mietton-Peuchot, M., Wheatley, A. D.: Characterization of trickling filter effluent by particle size distribution and high performance size exclusion chromatography. *Wat. Res.* 33/6, 1415-1424 (1999)
- Mantoura, R. F. C., Riley, J. P.: The analytical concentration of humic substances from natural waters. *Anal. Chim. Acta* 76, 97-106 (1975)
- Mälzer, H.-J., Gerlach, M., Gimbel, R.: Entwicklung von Testfiltern zur Simulation von Stoßbelastungen bei der Uferfiltration. *Vom Wasser* 78, 343-353 (1992)
- McKelvie, I. D., Mitri, M., Hart, B. T., Hamilton, I. C., Stuart, A. D.: Analysis of total dissolved nitrogen in natural waters by online photooxidation and flow injection. *Anal. Chim. Acta* 293, 155-162 (1993)
- Mehlhorn, B.: Gesamter gebundener Stickstoff TNb – ein neuer wichtiger Summenparameter. *UTA* 5, 367-374 (1996)
- Möller, J.: *Flow Injection Analysis. Analytiker Taschenbuch Band 7*, S. 199-275, 1988

- Möller, A.: Entwicklung eines Meßgerätes zur Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) auf Basis der Fließinjektionsanalyse (FIA) mit naßchemischer Oxidation in einer UV-Lampe. Studienarbeit, Universität Karlsruhe(TH), Wasserchemie, 1996
- Moore, J. C.: J. Polym. Sci. A2, 835 (1964), zitiert in Scheinert, W.: Neuere Entwicklungen in der Gelpermeationschromatographie (Größenausschlußchromatographie). GIT Fachz. Lab. 12/82, 1101-1111 (1982)
- Morgan, J. W., Forstner, C. F., Evison, L.: A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. Wat. Res. 24/6, 743-750 (1990)
- Nakashima, S.: Determination of nitrate in natural waters by flow-injection analysis. Fresenius Z. Anal. Chem. 319, 506-509 (1984)
- Namour, Ph. und Müller, M. C.: Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: A physical-chemical method für measurement of the refractory part of effluents. Wat. Res. 32, 2224-2231 (1998)
- Nörtemann, B. und Hempel, D. C.: Abbau von Komplexbildnern. BASF-Workshop. BioEngineering 4, 49-53 (1994)
- Nydahl, F.: On the peroxodisulphate oxidation of total nitrogen in waters to nitrate. Wat. Res. 12, 1123-1130 (1978)
- Obst, U.: Enzymtests. In: Biochemische Methoden zur Schadstofffassung im Wasser. Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (Hrsg.). VCH - Weinheim, New York, Basel, Cambridge -, S. 7-54, 1993
- Ohlenbusch, G., Hesse, S., Frimmel, F. H.: Effects of ozone treatment on soil organic matter on contaminated sites, Chemosphere 37, 1557-1570 (1998)
- Olesksy-Frenzel, J. und Jekel, M.: Characterization of industrial wastewaters using gel-permeation chromatography with multicomponent detection. Acta hydrochim. hydrobiol. 23, 212-218 (1995)
- Perminova, I. V., Frimmel, F. H., Kovalevskii, D. V., Abbt-Braun, G., Kudryavtsev, A. V. und Hesse, S.: Development of predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. Water Research 32, 872-881 (1998)
- Perminova, I., Hesse, S., Balz, A., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H.: Gelchromatographische Untersuchungen von Huminstoffen verschiedenen Ursprungs. Wiss. Abschlußbericht. 31. Internationales Seminar, Universität Karlsruhe 1996
- Phenomenex: A users guide to gel permeation chromatography. Technical Notes 2 (1994)
- Pribyl, M., Tueck, F., Wilderer, P., Wanner, J.: Amount and nature of soluble refractory organic produced by activated sludge micro-organisms in sequencing batch and continuous flow reactors. Water Sci. Technol. 35/1, 27-34 (1997)
- Porath, J.: Gel filtration of proteins, peptides and amino acids. Biochim. Biophys. Acta 39, 193-207 (1960)
- Porath, J. und Flodin, P.: Gel filtration: A method for desalting and group separation. Nature London 183, 1657-1659 (1959)
- Reichert, C.: Untersuchungen zum Verhalten von Huminstoffen in Biofilmreaktoren. Seminararbeit, Universität Karlsruhe(TH), Wasserchemie 1998
- Rice, R. G.: Application of ozone for industrial wastewater treatment – a review. Ozone Science Engineering 18, 477-515 (1997)
- Riedel, K.: Schnellbestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs mit mikrobiologischen Sensoren – Ein Überblick. Vom Wasser 81, 243-256 (1993)

- Riedel, K., Kloos, R., Uthemann, R.: Minutenschnelle Bestimmung des BSB. WLB Wasser, Luft und Boden *11D*, 34-38 (1993)
- Riedel, K., Lange, K.-P., Stein, H.-J., Kühn, M., Ott, P., Scheller, F.: A microbial sensor for BOD. Wat. Res. *24/7*, 883-887 (1990)
- Robards, K., McKelvie, I. D., Benson, R. L., Worsfold, P. J., Blundell, N. J., Casey, H.: Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. Anal. Chim. Acta *287*, 147-190 (1994)
- Rodgers, M.: Organic carbon removal using a new biofilm reactor. Wat. Res. *33/6*, 1495-1499 (1999)
- Rogers, K. R., Gerlach, C. L.: Environmental biosensors: A status report. Environ. Science and Technology *11*, (1996)
- Rump, H. H. (Hrsg.): Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden. 3. Aufl. Weinheim New York. Wiley-VCH, 1998
- Rüffer, H. und Rosenwinkel, K.-H. (Hrsg.): Taschenbuch der Industrierwasserreinigung. Oldenbourg München, Wien 1991
- Ruzicka, J. und Hansen, E. H. (Hrsg.): Flow Injection Analysis. John Wiley & Sons, 1981
- Ruzicka, J. und Hansen, E. H.: Flow injection analysis. Part X: Theory, techniques, and trends. Anal. Chim. Acta *99*, 37-76 (1978)
- Ruzicka, J. und Hansen, E. H.: Flow injection analysis. Part I: A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta *78*, 145-157 (1975), Dan. Pat. Appl. No. 4846/74, Sept. 1974; subsequent U.S. Pat. No. 4.022.575
- Sabo, D.: Entwicklung eines biochemischen Schnelltestverfahrens zur kontinuierlichen Überwachung der Rohwasserqualität. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie 1999
- Sapek, A.: Effect of pH value of sample solution on separation of humic substances by gel filtration. Roczn. Glebozn. *24*, 519-527 (1973)
- Scheen, J.: Bioreaktoren zur reproduzierbaren Bildung von Biofilmen. Z. Umweltchem. Ökotox. *10/5*, 285-288 (1998)
- Scheiner, D.: Determination of ammonia and Kjeldahl nitrogen by indophenol method. Wat. Res. *10*, 31-36 (1976)
- Scheinert, W.: Neuere Entwicklungen in der Gelpermeationschromatographie (Größenausschlußchromatographie). GIT Fachz. Lab. *12/82*, 1101-1111 (1982)
- Schlegel, S., Baumann, P.: Requirements with respect to on-line analyzers for N and P. Wat. Sci. Tech. *33/1*, 139-146 (1996)
- Schlegel, H. G. (Hrsg.): Allgemeine Mikrobiologie. 7. Überarbeitete Auflage, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart (1992)
- Schiegl, C., Kriebitzsch, K., Helmreich, B. und Wilderer, P.: Entfernung von Lignin aus Papierfabriksabwässern in Sequencing-Batch-Reaktoren (SBR) durch Schlamm-Adsorption. Vom Wasser *89*, 153-161 (1997)
- Schöner, J.: Systematische Untersuchungen zum Einfluß der Ionenstärke auf die Trennung von natürlicher organischer Materie. Seminararbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1999
- Schupp, W.: Separierung von GPC-Daten durch ein Win-Fit-Modul. GIT Labor-Fachzeitschrift *8*, 812-813 (1999)
- Scott, J. P., Ollis, D. F.: Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. Environmental Process *14/2*, 88-103 (1995)

- Seibel, F.: Einfluß refraktärer organischer Substanzen auf den bakteriellen Abbau polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dissertation, Universität Karlsruhe 1999
- Siegrist, H., Alder, A. Gujer, W., Giger, W.: Verhalten der organischen Komplexbildner NTA und EDTA in Belebungsanlagen. Gas-Wasser-Abwasser 68, 101-109 (1988)
- Siegrist, H. und Gujer, W.: Mass transfer mechanisms in a heterotrophic biofilm. Wat. Res. 19, 1369-1378 (1985)
- Sharp, J. H.: Marine dissolved organic carbon: Are the older values correct? Marine Chemistry 56, 265-277 (1997)
- Skeggs, L. T.: Am. J. Clin. Pathol. 28, 311-322 (1957), zitiert in Betteridge, D.: Flow injection analysis. Anal. Chem. 50/9, 832A-846A (1978)
- Soeder, C. J., Groeneweg, J.: Terminologie der Stickstoff-Summenparameter. Korrespondenz Abwasser 40/11, 1800-1805 (1993)
- Sörensen, M.: Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte im Hinblick auf die Wasseraufbereitung. Dissertation, Universität Karlsruhe 1995
- Sontheimer, H.: Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern. DVGW-Schriftenreihe Wasser 60, 27-51 (1988)
- Sontheimer, H., Spindler, P., Rohmann, U. (Hrsg.): Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) 1986
- Specht, C., Frimmel, F. H.: Specific interactions of organic substances in size-exclusion chromatography. Environ. Sci. Technol. 34/11, 2361-2366 (2000)
- Stewart, S. S.: A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms. Biotechnology and Bioengineering 59/3, 261-272 (1998)
- Stewart, K. K.: Flow-injection analysis: A review of its early history. Talanta 28, 789-797 (1981)
- Stewart, J. W. B., Beecher, G. R. und Hare, P. E.: Fed. Proc. 33, 1439 (1974), zitiert in Betteridge, D.: Flow injection analysis. Anal. Chem. 50/9, 832A-846A (1978)
- Swift, R. S. und Posner, A. M.: Gel chromatography of humic acids. J. Soil. Sci. 22, 237-249 (1971)
- Taeger, K.: Übertragbarkeit von biologischen Abbauergebnissen aus Labortests auf Simulationsmodelle. BASF-Workshop, BioEngineering 4, 41-42 (1994)
- Takeda, K., Fujiwara, K.: Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxid and platinized titanium dioxid mediated photocatalytic degradation. Wat. Res. 30/2, 323-330 (1996)
- Taylor, G.: Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. Proc. of the Royal Society, London A225, 473-477 (1954)
- Taylor, G.: Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Proc. of the Royal Society, London A219, 186-203 (1953)
- Temmink, H., Vanrolleghem, P., Klapwijk, A., Verstraete, W.: Biological early warning systems for toxicity based on activated sludge respirometry. Wat. Sci. Tech. 28/11-12, 415-425 (1993)
- Tiedje, J. M.: Microbial degradation of ethylenediaminetetraacetate in soils and sediments. Appl. Microbiol. 30, 327-329 (1975)
- Tiefenbrunner, F., Starlinger, R., Dietrich, M. P.: Biofilm - das unbekannte Wesen. Sanitär- und Heizungstechnik 2, 66-72 (1997)
- Tichacek, L. J., Barkeley, C. H. und Baron, T.: Axial mixing in pipes. A.I.Ch.E. Journal 3/4, 439-442 (1957)

- Thurman, E. M.: Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Boston 1985
- Ullmann (Hrsg.): Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 18, 3.Auflage, Urban und Schwarzenberg Verlag, München, S. 401-407, 1967
- Urbain V., Mobarry, B., de Silva, V., Stahl, D. A. Rittmann, B. E., Manem, J.: Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the acitivated sludge process. *Water Sci. Technol.* 37, 223-229 (1998)
- Vanderslice, J. T., Steward, K. K., Rosenfeld, A. G., Higgs, D. J: Laminar dispersion in flow injection analysis. *Talanta* 28, 11-18 (1981)
- Volz, M.: Weiterentwicklung eines Meßverfahrens zur Quantifizierung des partikulären organischen Kohlenstoffs (POC). Seminararbeit, Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH), 1998
- Wagner, D.: Simulation der mikrobiellen Verwertbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen eines Industrieabwassers mittels Biofilm-Reaktoren. Diplomarbeit, Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH), 1998
- Wagner, R.: Methoden zur Prüfung der biochemischen Abbaubarkeit chemischer Substanzen. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988
- Wagner, R.: Neue Aspekte zur Stickstoffanalytik in der Wasserchemie. *Vom Wasser* 36, 263-318 (1970)
- Wagner, R.: Untersuchungen über Verfahren zur Gesamt-Stickstoffbestimmung in Wasser und Abwasser. Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München 1969
- Watt, B. E., Hayes, T. M., Hayes, M. H. B., Price, R. T.: Sugars and amino acids in humic substances isolated from British and Irish waters. In: Clapp, C. E., Hayes, M. H. B., Senesi, N., Griffith, S. M. (Hrsg.): Humic substances and organic matter in soil and water environments: Characterization, tranzformation and interactions. International Humic Substances Society, Minnesota 1996
- Weigert, T., Ripperger, S.: Effect of Filter Fabric Blinding on Cake Filtration. *Filtration and Separation*, 34/5, 507-510 (1997)
- Wellens, H.: Zur Bestimmung und Bewertung der biologischen Abbaubarkeit. *Vom Wasser* 63, 191-198 (1984)
- Wielsch, S.: Verhalten von gelösten organischen stickstoffhaltigen Verbindungen (DON) bei unterschiedlichen mikrobiellen Abbauprozessen. Seminararbeit, Universität Karlsruhe (TH), Wasserchemie, 1998
- Wilderer, P., Huber, I. und Döll, B.: Ökologische Betrachtungsweise zur Konzeption und Interpretation biologischer Testverfahren. *Vom Wasser* 54, 63-80 (1980)
- Win, Y. Y., Kumke, M. U., Specht, C. H., Schindelin, A. J., Koliopoulos, G., Ohlenbusch, G., Kleiser, G., Hesse, S., Frimmel, F. H.: Influence of oxidation of dissolved organic matter (DOM) on subsequent water treatment processes. *Wat. Res.* 34/7, 2098-2104 (2000)
- Wolfaardt, G. M., Lawrence, J. R., Robarts, R. D., Caldwell, D. E.: Bioaccumulation of the herbicide diclofop in extracellular polymers and its utilization by a biofilm community during starvation. *Appl. Environ. Microbiol.* 61/1, 152-156 (1995)
- Wolfaardt, G. M., Lawrence, J. R., Headley, J. V., Robarts, R. D.: Microbial exopolymers provide a mechanism for bioaccumulation of contaminants. *Microb. Ecol.* 27, 279-284 (1994)
- Xu, S., Hasselblad, S.: A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater. *Wat. Res.* 30/4, 1023-1025 (1996)

- Yau, W. W., Kirkland, J. J., Bly, D. D. (Hrsg.): Modern size-exclusion liquid chromatography – Practice of gel permeation and gel filtration chromatography. John Wiley & Sons, NY, Chichester, Brisbane, Toronto 1979
- Zahn, R. und Wellens, H.: Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Wasserinhaltsstoffen. *Chemiker Z.* 98, 228-232 (1974)
- Zahn, R. und Wellens, H.: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit im Standversuch – weitere Erfahrungen und neue Einsatzmöglichkeiten. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 13, 1-7 (1980)
- Zagatto, E. A. G., Arruda, M. A. Z., Jacintho, A. O., Mattos, I. L.: Compensation of the Schlieren effect in flow-injection analysis by using dual-wavelength spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 234, 153-160 (1989)
- Zhou, J. L.: Biosorption and desorption of humic acid by microbial biomass. *Chemosphere* 24/11, 1573-1589 (1992)
- Ziegelmayr, B., Henschel, T.: Änderung der mikrobiellen Stoffwechselaktivitäten im Fließgewässer bei Stoßbelastungen. *Vom Wasser* 77, 67-75 (1991)
- Zierp, J. (Hrsg.): Grundzüge der Strömungslehre. G.-Braun-Verlag Karlsruhe, 1990
- Zimmermann, R., Richard, D.: Understanding the effects of ozonation on a combined municipal/industrial secondary effluent. *Oz. Sci. Eng.* 12, 107-114 (1990)

7 Anhang

7.1 Abkürzungen

Allgemein

anox	anoxisch
BB	Belebungsbecken
BAD	kommunale Kläranlage im Umkreis von Karlsruhe
DEG	Diethylenglycol
DNB	Denitrifikationsbecken
DOMP	gelöste organisch gebundene mikrobielle Abbauprodukte
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
EW	Einwohner
FA	Fulvinsäure
FIA	Fließinjektionsanalyse
HA	Huminsäure
HMF	hochmolekularer Fraktionsbereich
HOxx	Braunseeprobe (Charge xx)
HPLC	hochauflösende Flüssigkeitschromatographie
IC	Ionenchromatographie
IR	infrarote Strahlung
KA	Kläranlage
KAWA	Karlsruher Leitungswasser
KHP	Kaliumhydrogenphthalat
LC-UV/DOC	Gelchromatographie mit Detektion der UV-Absorption und DOC
LC-DN	Gelchromatographie mit Detektion des gelösten Stickstoffs
LSS	Ligninsulfonsäure
LSS(UV)	Ligninsulfonsäure (UV-bestrahlt)
MeOH	Methanol
MilliQ	membranfiltriertes Reinstwasser
MKA	Modellkläranlage
mNBS	m-Nitrobenzolsulfonsäure
MP	Mischprobe
NRT	kommunale Kläranlage im Umkreis von Karlsruhe
NDIR	Nondispersiv-Infrarotgasanalysator
NMF	niedermolekularer Fraktionsbereich
NKB	Nachklärbecken
ox	oxisch
PA	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglykol
PC	Personal Computer
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H_3O^+ -Aktivität
PMA	Polymetacrylsäure
PSS	Polystyrol
RS	Rücklaufschlamm

PVC	Polyvinylpyrrolidon
SAW	synthetisches Abwasser
TMP	Tagesmischprobe
TS	Trockensubstanz
ÜSS	Überschußschlamm
UV	ultraviolette Strahlung
UV _{254nm}	UV-Absorption bei der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$
VIS	visible Strahlung
WG	kommunale Kläranlage im Umkreis von Karlsruhe

Parameter	Einheit	Bedeutung
AOC	mg/L	assimilierbarer organisch gebundener Kohlenstoff
BDOC	mg/L	biologisch eliminierbarer organischer Kohlenstoff
BIC	mg/L	biogen gebildeter anorganischer Kohlenstoff
BSB ₅	mg/L	biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
BSV	mg/L	biogener Sauerstoffverbrauch
cDOC	mg/L	chromatographierbarer organisch gebundener Kohlenstoff
CSB	mg/L	chemischer Sauerstoffbedarf
DCh	mg/L	gelöste Kohlenhydrate
DN	mg/L	gelöster Stickstoff (dissolved nitrogen)
DOC	mg/L	gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DON	mg/L	gelöster organisch gebundener Stickstoff (dissolved organic nitrogen)
DR	%	Eliminationsgrad
HOC	mg/L	hydrophober organisch gebundener Kohlenstoff (hydrophobic organic carbon)
IC	mg/L	anorganischer Kohlenstoff (inorganic carbon)
POC	mg/L	partikulärer organisch gebundener Kohlenstoff (particulate organic carbon)
TOC	mg/L	gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (total organic carbon)
TS	g/L	Trockensubstanz

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
AD	mm	Außendurchmesser
β	mg/L	Massenkonzentration
c	mol/L	molare Konzentration
D_{ax}		axialer Diffusionskoeffizient
ID	mm	Innendurchmesser
h	Js	Plank-Konstante (Wirkungsquantum)
K_D		Verteilungskoeffizient
M	g/mol	molare Masse
M_n	g/mol	Molmasse (Zahlenmittel)
M_w	g/mol	Molmasse (Massenmittel, nominell auf Standardsubstanzen bezogen)
t	min	Zeit
t_R	min	Retentionszeit
t_v	min	mittlere Verweilzeit
V	L	Volumen

7.2 Chemikalien

Verwendungsart	Substanz	Chem. Formel	Hersteller	Qualität
Synthetisches Abwasser nach DIN 38412 Teil 24	Pepton aus Casein	-	MERCK	z.A.
	Fleischextrakt	-	MERCK	z.A.
	Harnstoff	H ₂ NCONH ₂	MERCK	z.A.
	Natriumchlorid	NaCl	MERCK	z.A.
	Calciumchlorid	CaCl ₂ x 2 H ₂ O	MERCK	z.A.
	Magnesiumsulfat	MgSO ₄ x 7 H ₂ O	MERCK	z.A.
	Dikaliumhydrogen-phosphat	K ₂ HPO ₄	MERCK	z.A.
Oxidationsmittel	Kaliumperoxodisulfat	K ₂ S ₂ O ₈	MERCK	z.A.
Reduktionsmittel	Fructose	C ₆ H ₁₂ O ₆	FLUKA	z.A.
	Cadmium	Cd	MERCK	z.A.
Ansäuerungsmittel	Phosphorsäure 85%	H ₃ PO ₄	MERCK	z.A.
	Salzsäure (2n)	HCl	BAKER	z.A.
Azofarbstoffkomponenten	N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ 2HCl CH ₄ O	FLUKA	Z.A.
	Sulfanilamid	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	MERCK	reinst
Pufferlösung	Di-Natriumhydrogen-phosphat	Na ₂ HPO ₄ x H ₂ O	MERCK	z.A.
	Kaliumdihydrogenphosphat	KH ₂ PO ₄	MERCK	z.A.
Lösemittel	Reinstwasser ¹	H ₂ O	MILLIPORE	(DOC <100 µg/L)
	0-Wasser ²	H ₂ O	GRANTZEL	(DOC <15 µg/L)
Modellsubstanz	Aldrich Huminsäure	-	ALDRICH	
	Diethylenglycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	MERCK	zur Synthese
	EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	MERCK	z.A.
	Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	MERCK	-
	m-Nitrobenzolsulfon-säure-Natrium-Salz	C ₆ H ₄ NNaO ₅ S	FLUKA	z.A.
	Methanol	CH ₃ OH	MERCK	z.A.
	Ligninsulfonsäure-Natrium-Salz	-	ROTH	-
Kalibrierlösung	Ammoniumchlorid	NH ₄ Cl	MERCK	z.A.
	Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	MERCK	z.A.
	Kaliumnitrat	KNO ₃	MERCK	z.A.
	Natriumnitrit	NaNO ₂	FLUKA	z.A.
	Natriumhydrogenkarbonat	NaHCO ₃	MERCK	z.A.
Sonstiges	Bimsstein	-	MERCK	z.A.
	Fluorescein	C ₂₀ H ₁₂ O ₅	MERCK	z.A.
	Natriumazid	NaN ₃	MERCK	z.A.
	Natronlauge	NaOH	J.T. BAKER	z.A.
	Kupfersulfat-Pentahydrat	CuSO ₄ x 5 H ₂ O	MERCK	z.A.
	Quecksilberdichlorid	HgCl ₂	MERCK	z.A.
	Silbernitrat	Ag ₂ SO ₄	MERCK	reinst
	Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂ (30%)	MERCK	medizinisch

¹ demineralisiertes Wasser mittels Umkehrosmose aufbereitet² Reinstwasser, 24 h UV-bestrahlt

7.3 Meßwerte

STABW: Standardabweichung des Mittelwerts bzw. der exponentiellen Regressionskurve

Tabelle 7.1: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.1

Kalibrierung des LC/DOC-Analysesystems (28.09.1999)					
Kaliumhydrogenphthalat					
	Injektionsvolumen: 500 µL			Mittelwert	STABW
$\beta(C)$	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche	
mg/L	V*min	V*min	V*min	V*min	V*min
0	0.04	0.04	0.04	0.04	0.000
0.25	0.19	0.19	0.2	0.19	0.006
0.5	0.38	0.4	0.4	0.39	0.012
0.75	0.57	0.57	0.58	0.57	0.006
1	0.77	0.8	0.79	0.79	0.015
1.5	1.15	1.13	1.15	1.14	0.012
2	1.53	1.52	1.54	1.53	0.010
3	2.32	2.32	2.33	2.32	0.006
4	3.13	3.1	3.11	3.11	0.015
6	4.57	4.57	4.58	4.57	0.006
7	5.4	5.38	5.38	5.39	0.012
8	6.12	6.11	-	6.12	0.007

Kalibrierfunktion: $\beta(\text{DOC}) = \text{Peakfläche} / 0.7646$ (in mg/L)

Tabelle 7.2: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.3

Qualitative Oxidation des LC/DOC-Analysesystems						
SV1 (Pyrolyseabwasser)		Injektionsvolumen: 500 µL			Mittelwert	STABW
$\beta(\text{DOC})_{\text{soll}}$	Konzentrationsfaktor	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche	
mg/L	-	V*min	V*min	V*min	V*min	V*min
0.7	1.0	0.59	0.58	0.58	0.58	0.005
1.4	2.0	1.05	1.02	1.04	1.04	0.015
2.8	4.0	2.28	2.28	2.28	2.28	0.002
4.37	6.3	3.63	3.67	3.64	3.65	0.017
5.6	8.0	4.75	4.75	4.75	4.75	0.002
8.67	12.4	7.32	7.43	7.39	7.38	0.058
11.2	16.0	9.49	9.59	9.48	9.52	0.060

Tabelle 7.3: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.4

Gegenüberstellung der Meßwerte: LC/DOC-Analysensystem und TOC 5000					
Dreifach- bestimmung	TOC 5000		LC/DOC		LCDOC/TOC 5000
	Mittelwert	STABW _{TOC 5000}	Mittelwert	STABW _{LC/DOC}	
	DOC	DOC	DOC	DOC	
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-
Proben eines internationalen Ringversuchs					
C	2.79	0.009	2.65	0.005	0.95
I	0.97	0.020	1.54	0.012	1.58
J	1.71	0.007	1.53	0.042	0.89
STD1	0.68	0.039	0.72	0.066	1.06
STD2	1.27	0.010	1.42	0.037	1.12
Blank	0.25	0.100	0.18	0.240	0.74
R-1	8.53	0.044	8.46	0.296	0.99
R-2	14.83	0.276	14.66	0.061	0.99
R-3	2.30	0.215	1.55	0.013	0.67
R-4	4.12	0.502	3.88	0.022	0.94
R-5	12.70	0.219	13.23	0.030	1.04
R-6	7.08	0.052	7.14	0.008	1.01
R-7	0.85	0.101	0.55	0.023	0.65
R-8	4.68	0.019	4.77	0.007	1.02
R-9	8.98	0.012	8.62	0.217	0.96
R-10	8.97	1.270	5.87	0.385	0.65
Proben von Oberflächengewässern					
HO 9	24.58	0.148	22.15	0.636	0.90
HO 10	28.26	0.078	24.03	0.570	0.85
Leitungswasser	0.57	0.011	0.56	0.003	0.98
Ammersee	1.82	0.024	1.81	0.010	1.00
Schloßsee	19.46	0.346	23.33	0.527	1.20
Meerwasserproben (internationaler Ringversuch)					
A	0.68	0.050	0.28	0.120	0.41
B	0.76	0.053	0.40	0.120	0.53
D	1.07	0.021	0.39	0.051	0.37
E	0.55	0.044	0.20	0.081	0.36
F	1.46	0.031	0.75	0.025	0.52
G	1.07	0.022	0.42	0.000	0.39
H	0.88	0.044	0.60	0.007	0.68
Salz 1	1.13	0.014	0.51	0.048	0.45
Salz 2	0.99	0.029	0.54	0.025	0.54
Salz 3	1.29	0.021	0.51	0.072	0.39

Tabelle 7.4: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.5

DOC-Wiederfindung								
Probe	Dünnschichtreaktor				TOC 5000			
	mg/L	mg/L	Mittelwert	STABW	mg/L	mg/L	Mittelwert	STABW
Leitungswasser	0.56	0.56	0.56	0.003	0.56	0.58	0.57	0.011
Flußwasser	1.82	1.80	1.81	0.010	1.84	1.80	1.82	0.024
Meerwasser 1	0.54	0.47	0.51	0.048	1.12	1.14	1.13	0.014
Meerwasser 2	0.55	0.52	0.54	0.025	0.97	1.01	0.99	0.029
Meerwasser 3	0.45	0.56	0.51	0.072	1.30	1.27	1.29	0.021

Tabelle 7.5: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.6

Ermittelte POC-Konzentration einer Hefe- bzw. Algensuspension			
Algensuspension: 14 µm filtriert			
	Dünnschichtreaktor	Dohrmann	TOC 5000
	mg/L	mg/L	mg/L
TOC			
Probe 1	5.43	15.70	36.8
Probe 2	5.49	14.61	36.82
Probe 3	5.31	14.82	36.81
Mittelwert	5.41	15.04	36.81
STABW	0.09	0.58	0.01
DOC			
Probe 1	5.02	6.26	6.94
Probe 2	5.30	6.18	6.58
Probe 3	4.84	6.21	6.67
Mittelwert	5.05	6.22	6.73
STABW	0.23	0.04	0.19
POC = TOC - DOC			
Mittelwert	0.36	8.82	30.18
STABW	0.32	0.62	0.2
Hefesuspension: 5 min Ultraschall, nicht filtriert			
TOC			
Probe 1	2.40	5.70	9.87
Probe 2	2.40	5.31	10.05
Probe 3	2.31	5.29	n.b.
Mittelwert	2.37	5.43	9.96
STABW	0.05	0.23	0.13
DOC			
Probe 1	2.23	3.18	4.02
Probe 2	2.33	3.17	3.82
Probe 3	2.50	3.17	n.b.
Mittelwert	2.35	3.18	3.92
STABW	0.17	0.01	0.14
POC = TOC - DOC			
Mittelwert	0.05	2.25	6.04
STABW	0.22	0.24	0.27

Tabelle 7.6: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.13

LC/DOC: Molmassenkalibrierung nach Fuchs (1986)					
TSK HW 40S/2		ohne Probenaufsalzung		mit P-Pufferzugabe	
	Molmasse	t_R	t_R	K_D	K_D
	g/mol	min	min		
Dextran Blau	2000000	24	24.03	0.00	0.00
PEG (4000)	4000	25.9	25.7	0.05	0.05
PEG (1550)	1550	30.8	30.5	0.19	0.18
Raffinose	594.5	41.3	41.6	0.48	0.48
Maltose	360.5	44.9	44.9	0.58	0.58
Glucose	180	48.4	48.5	0.68	0.67
Glyzerin	92.1	53	53.1	0.80	0.80
Methanol	32	60.1	60.3	1.00	1.00

Tabelle 7.7: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.14

LC/DOC: Molmassenkalibrierung bei unterschiedlichen Salz-Zusätzen									
TSK HW 50S/2		ohne Salzzusatz	+ P-Puffer	+ KNO ₃	+ NaCl	ohne Salzzusatz	+ P-Puffer	+ KNO ₄	+ NaCl
	Molmasse	t_R	t_R	t_R	t_R	K_D	K_D	K_D	K_D
	g/mol	min	min	min	min				
PDX	200000	21.32	21.56	21.44	21.32	0	0	0	0
PDX	23000	22.15	22.26	22.26	22.38	0.02	0.02	0.02	0.02
PSS	16800	24.97	25.92	25.09	25.09	0.09	0.10	0.09	0.09
PSS	13200	26.74	27.45	26.62	26.98	0.13	0.14	0.12	0.13
PDX	5200	40.64	40.64	n.b.	n.b.	0.45	0.45	n.b.	n.b.
Glucose	180	49.36	49.36	49.12	49.12	0.66	0.66	0.65	0.65
Methanol	32	64.09	63.97	63.97	63.97	1	1	1	1

Tabelle 7.8: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.20

LC/DN: Kalibrierung vs. Meßzeit			
$\beta(\text{KNO}_3) = 3 \text{ mg/L-N}$			
Meßzeit	Peakfläche	Meßzeit	Peakfläche
h	V*s	h	V*s
0	36.2	290	30.3
1.5	37.4	293	28.7
141	33.1	294	28.9
153	30.4	300	29.1
154	30.7	301	28.5
276	31.0		

Tabelle 7.9: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.21

LC/DN: Wiederfindung in Abhängigkeit des pH-Wertes des Oxidationsmittels					
Oxidationsmittel:		pH < 2	pH = 6	pH = 8	
	β (DN)	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche	
	mg/L-N	V*s	V*s	V*s	
KNO ₃	3	44.9	44.8	45.9	
Wiederfindung bzgl. KNO₃					
	mg/L-N	%	%	%	
Harnstoff	3	92.2	94.8	95.9	
Pepton	3	71.3	74.5	75.5	
(NH ₄) ₂ SO ₄	10	12.0	28.9	29.7	

Tabelle 7.10: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.22

LC/DN: Kalibrierung				
Kaliumnitrat, Okt 99				
Injektionsvolumen: 500 µL			Mittelwert	STABW
β (KNO ₃)	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche	
mg/L-N	V*s	V*s	V*s	V*s
0	0.00	0.03	0.02	0.021
0.005	0.21	0.19	0.20	0.013
0.01	0.22	0.17	0.20	0.036
0.025	0.43	0.46	0.44	0.018
0.05	0.79	0.77	0.78	0.016
0.2	3.22	3.22	3.22	0.001
0.5	7.72	7.73	7.73	0.004
1	14.78	14.70	14.74	0.057
3	42.00	41.80	41.90	0.141
3	41.43	41.13	41.28	0.212
5	69.50	69.77	69.64	0.191

Kalibrierfunktion: β (DN) = (Peakfläche - 0.269) / 13.85* (in mg/L)

Tabelle 7.11: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.29

LC/DOC: Filtration eines belebtschlammhaltigen Abwassers						
Filtratdurchsatz	Druck	DOC	STABW(DOC)	HOC	DOC(HMF)	DOC(NMF)
mL	bar	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
(10 - 20)	6	87.86	2.04	16.19	1.32	71.67
(20 - 30)	6	82.64	0.01	13.81	0.64	68.83
(30 - 40)	6	83.89	0.63	14.68	0.56	69.22
(40 - 45)	6	86.51	0.57	18.52	0.49	67.99
(10 - 20)	3	88.76	0.27	14.93	1.33	73.83
(20 - 30)	3	87.98	0.97	15.70	0.68	72.28
(10 - 20)	1	93.64	0.84	19.24	1.56	74.40
(20 - 30)	1	105.30	1.12	24.69	0.89	80.61

Tabelle 7.12: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.31

LC/DOC: Online-Filtration		
Hefelösung β (Hefe) = 10.3 mg/L		
Membran 0.45 μ m HTTP Millipore (Polycarbonat)		
Filtrerrückspülung		
3-fach Injektion	DOC	STABW(DOC)
	mg/L	mg/L
0	2.29	0.015
1	2.36	0.010
2	2.34	0.026
3	2.35	0.019
4	2.32	0.015
5	2.27	0.010
6	2.27	0.030
7	2.27	0.017
8	2.28	0.008
9	2.27	0.010
10	2.28	0.022

Tabelle 7.13: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.32

LC/DOC: Filtrationsmethode		
Kläranlagen-Ablauf (kommunal)		
Filter 0.45µm, Polycarbonat		
	DOC	STABW(DOC)
	mg/L	mg/L
Handfiltration	6.23	0.292
3 bar-Filtration	6.29	0.162
Online-Filtration	6.61	0.089

Tabelle 7.14: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.34

LC/DOC: Konservierungsmethode / fraktionelle Auswertung					
Fraktionelle Auswertung (Mehrfachkurvenanpassung)					
Synthetisches Abwasser					
Methode	DOC	DOC(Fr.1)	DOC(Fr.2)	DOC(Fr.3)	HOC
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
frisch	6.17	0	2.66	2.74	0.77
20 °C	1.55	0.10	0.59	0.53	0.26
5 °C	2.38	0	0.70	1.12	0.54
- 20 °C	6.19	0	2.34	2.93	0.86
80°C	6.27	0	2.38	2.89	1.38

Tabelle 7.15: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.36

LC/DOC: Konservierungsmethode					
Fraktionelle Auswertung (Mehrfachkurvenanpassung)					
Synthetisches Abwasser					
Methode	DOC	DOC(Fr.1)	DOC(Fr.2)	DOC(Fr.3)	HOC
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
frisch	6.17	0.08	2.66	2.74	0.77
+ HgCl₂	5.24	0	1.95	2.32	1.15
+ H₃PO₄	5.41	0	1.88	2.41	1.10
+ Azid/H₃PO₄	5.38	0	1.86	2.49	0.98

Tabelle 7.16: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.37

LC/DOC: Konservierungsmethode		
Synthetisches Abwasser		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Methode	DOC	DOC
	mg/L	mg/L
80 °C	6.27	6.35
frisch	6.17	6.19
20°C	1.55	1.53
5°C	2.38	5.27
- 20°C	6.19	6.21
+ HgCl₂	5.24	5.71
+ H₃PO₄	5.41	5.62
+ NaN₃/H₃PO₄	5.38	5.47

Tabelle 7.17: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.40

LC/DOC: kommunale Kläranlage						
Faktionelle Auswertung (Fraktionsschnittmethode)						
Fr.-Schnitt (min)	22-30	30-38	38-55	55-90		
	DOC	cDOC_{Fr.1}	cDOC_{Fr.2}	cDOC_{Fr.3}	cDOC_{Fr.4}	HOC
Probe	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
23.03.	37.82	0.53	2.72	12.17	7.48	14.92
31.03.	14.83	0.44	1.60	3.49	3.93	5.39
02.04.	19.99	1.12	2.97	5.29	2.88	7.74
15.04.	12.12	0.36	1.05	4.89	1.49	4.32
21.04.	23.05	1.73	5.20	9.15	2.49	4.48
02.09.	18.12	2.79	3.74	3.74	2.47	5.37

Tabelle 7.18: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.45

LC/DOC: kommunale Kläranlage						
Faktionelle Auswertung (Fraktionsschnittmethode)						
Fr.-Schnitt (min)	22-30	30-38	38-55	55-90		
	DOC	cDOC_{Fr.1}	cDOC_{Fr.2}	cDOC_{Fr.3}	cDOC_{Fr.4}	HOC
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Zulauf						
kommunale Kläranlage	86.86	0.01	0.04	0.28	0.13	0.54
industrielle Kläranlage	266.3	0.00	0.03	0.33	0.30	0.34
Modellkläranlage	19.21	0.02	0.17	0.45	0.15	0.21
Ablauf						
kommunale Kläranlage	12.71	0.02	0.04	0.04	0.02	0.03
industrielle Kläranlage	27.40	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03
Modellkläranlage	2.63	0.02	0.03	0.04	0.01	0.04

Tabelle 7.19: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.50

		Trockenwetter				Regenwetter			
		kommunal							
Parameter	Einheit	Zulauf		Ablauf		Zulauf		Ablauf	
DOC	mg/L	86,2		11,32		17,74		9,4	
DOC(NMF)	mg/L	22,4		3,61		3,19		2,47	
DOC(NMF)/DOC	%	26,0		31,9		18,0		26,3	
DCh	mgC/L	20,41		1,42		0,85		1,10	
DCh/DOC	%	23,7		12,6		4,8		11,7	
Kohlenhydrate (Einzelbestimmung)									
		DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW
Fucose	µgC/L	305,2	38,8	277,9	11,7	49,7	0,5	124,0	2,9
Rhamnose	µgC/L	149,1	4,8	221,5	9,3	51,4	1,5	182,7	8,3
Gal.N	µgC/L	61,2	0,3	99,5	0,6	18,3	1,5	64,0	5,6
Arabinose	µgC/L	278,5	7,7	58,9	3,7	64,4	9,9	46,9	5,5
Gluc.N	µgC/L	109,5	9,3	107,1	6,0	36,7	0,8	101,8	0,4
Galactose	µgC/L	1762	18,1	174,4	6,4	111,9	1,0	128,3	9,5
Glucose	µgC/L	12055	7,2	347,4	9,4	263,8	6,0	185,4	9,9
Mannose	µgC/L	0,0	0,0	0,0	0,0	30,0	2,1	83,9	2,7
Xylose	µgC/L	344,8	3,8	73,4	0,5	63,9	4,8	79,3	3,7
Fructose	µgC/L	3386	9,1	35,2	12,7	49,5	3,4	37,5	7,6
Ribose	µgC/L	1957	158,9	26,9	6,6	110,5	0,8	65,4	7,0
Kohlenhydratanteil am DOC									
		DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW
Fucose	µgC/mgDOC	3,54	0,45	24,55	1,04	2,80	0,03	13,28	0,31
Rhamnose	µgC/mgDOC	1,73	0,06	19,57	0,82	2,90	0,08	19,56	0,89
Gal.N	µgC/mgDOC	0,71	0,00	8,79	0,05	1,03	0,08	6,85	0,60
Arabinose	µgC/mgDOC	3,23	0,09	5,20	0,32	3,63	0,56	5,02	0,59
Gluc.N	µgC/mgDOC	1,27	0,11	9,46	0,53	2,07	0,05	10,90	0,05
Galactose	µgC/mgDOC	20,44	0,21	15,41	0,57	6,31	0,06	13,74	1,01
Glucose	µgC/mgDOC	139,8	0,08	30,69	0,83	14,87	0,34	19,85	1,06
Mannose	µgC/mgDOC	0,00	0,00	0,00	0,00	1,69	0,12	8,98	0,29
Xylose	µgC/mgDOC	4,00	0,04	6,48	0,04	3,60	0,27	8,49	0,39
Fructose	µgC/mgDOC	39,28	0,11	3,11	1,12	2,79	0,19	4,02	0,81
Ribose	µgC/mgDOC	22,70	1,84	2,38	0,58	6,23	0,04	7,00	0,75
ABV3									
		kommunal		HM				HO17	
Parameter	Einheit	Ablauf		Zulauf		Ablauf		Braunsee	
DOC	mg/L	6,85		482,8		88,9		20,54	
DOC(NMF)	mg/L	0,71		153		0,72		1,5	
DOC(NMF)/DOC	%	10,4		31,7		0,8		7,3	
DCh	mgC/L	0,44		36,51		0,10		1,57	
DCh/DOC	%	6,4		7,6		0,1		7,6	
Kohlenhydrate (Einzelbestimmung)									
		DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW
Fucose	µgC/L	50,6	1,2	3482	79,7	13,7	0,5	194,0	0,9
Rhamnose	µgC/L	52,6	1,4	0,0	0,0	8,4	0,5	138,5	0,6
Gal.N	µgC/L	30,6	1,2	259,2	7,7	2,7	0,2	0,0	0,0
Arabinose	µgC/L	27,8	1,5	3111	11,5	6,6	0,3	110,1	5,4
Gluc.N	µgC/L	44,4	0,9	92,9	0,5	3,1	0,2	37,6	0,2
Galactose	µgC/L	44,9	0,2	5483	43,9	9,7	0,5	341,5	2,9
Glucose	µgC/L	80,7	2,9	11621	317,3	20,7	0,4	209,2	6,3
Mannose	µgC/L	20,5	0,1	7889	128,6	9,3	0,1	203,9	2,7
Xylose	µgC/L	36,3	0,8	4182	64,0	8,2	0,4	226,1	3,9
Fructose	µgC/L	8,7	0,0	327,7	204,2	2,7	0,3	36,8	0,0
Ribose	µgC/L	40,1	0,8	63,6	25,8	17,0	0,6	71,5	6,1
Kohlenhydratanteil am DOC									
		DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW	DCh	STABW
Fucose	µgC/mgDOC	7,37	0,18	7,12	0,16	1,54	0,06	9,44	0,04
Rhamnose	µgC/mgDOC	7,65	0,21	0,00	0,00	0,95	0,05	6,74	0,03
Gal.N	µgC/mgDOC	4,45	0,18	0,53	0,02	0,30	0,02	0,00	0,00
Arabinose	µgC/mgDOC	4,05	0,22	6,36	0,02	0,74	0,03	5,36	0,26
Gluc.N	µgC/mgDOC	6,46	0,13	0,19	0,00	0,35	0,02	1,83	0,01
Galactose	µgC/mgDOC	6,54	0,03	11,21	0,09	1,09	0,06	16,62	0,14
Glucose	µgC/mgDOC	11,75	0,42	23,76	0,65	2,33	0,05	10,18	0,31
Mannose	µgC/mgDOC	2,99	0,02	16,13	0,26	1,05	0,01	9,92	0,13
Xylose	µgC/mgDOC	5,28	0,12	8,55	0,13	0,93	0,05	11,00	0,19
Fructose	µgC/mgDOC	1,27	0,00	0,67	0,42	0,30	0,04	1,79	0,00
Ribose	µgC/mgDOC	5,83	0,11	0,13	0,05	1,92	0,07	3,48	0,30

Tabelle 7.20: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.53

Kohlenhydrate: Clusteranalyse		1.Vial	2.Vial	1.Vial	2.Vial
Mittelwerte aus 2-fach Bestimmung		Fucose + Rhamnose	Fucose + Rhamnose	Arabinose + Xylose	Arabinose + Xylose
Massenanteil am DCh		%	%	%	%
Kläranlagen-Zulauf	kommunal, Trockenwetter	1.3	2	3.2	3.1
Kläranlagen-Ablauf	kommunal, Trockenwetter	30.4	33.1	9	9.6
Kläranlagen-Zulauf	kommunal, Regenwetter	15.7	11	15	15.3
Kläranlagen-Ablauf	kommunal, Regenwetter	26.1	27.4	11.8	11.2
Kläranlagen-Ablauf	kommunal	22	21.5	15	15.5
Kläranlagen-Zulauf	zellstoffverarbeitend	8.8	8.3	20.1	20.1
Kläranlagen-Ablauf	zellstoffverarbeitend	20.1	19.3	14.9	15.1
HO17 (1. Ansatz)	Braunsee	19.8	19.7	21.4	21.8
HO17 (2. Ansatz)	Braunsee	21	20.6	21.6	22.3

Tabelle 7.21: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.59

Kartuschen-Reaktoren: Konditionierung mit synthetischem Abwasser							
	Zulaufkonz	K 1	K 2	K 3	K 1	K 2	K 3
Zeit	DOC _o	DOC _{ab}	DOC _{ab}	DOC _{ab}	BDOC	BDOC	BDOC
d	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	%	%
0.04	2.72	2.15	1.98	2.10	21.1	27.1	22.7
0.21	11.71	6.28	5.64	6.66	46.4	51.8	43.1
3.25	8.99	1.50	1.45	1.45	83.4	83.9	83.9
4.25	8.47	1.22	1.26	1.27	85.6	85.1	85.0
5.33	11.60	1.67	1.34	1.23	85.6	88.5	89.4
6.25	11.22	1.29	1.14	1.34	88.6	89.9	88.1
7.25	11.43	1.44	1.17	1.26	87.4	89.7	89.0
13.25	10.16	1.33	1.42	1.61	86.9	86.0	84.2
14.42	9.82	1.31	1.27	1.13	86.6	87.1	88.5
21.04	11.47	1.21	1.28	1.24	89.5	88.8	89.2
25.25	12.30	1.24	1.23	1.31	89.9	90.0	89.4
40.08	9.56	0.89	0.97	0.93	90.7	89.8	90.2

Tabelle 7.22: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.60

Biofilm-Reaktor D (oxisch)			
Zulauf: synthetisches Abwasser			
Datum	BDOC	Datum	BDOC
	%		%
Jul 96	3.1	Okt 97	92.9
Aug 96	23.8	Dez 97	94.6
Sep 96	53.2	Jan 98	93.9
Okt 96	72.1	Apr 98	81.7
Nov 96	78.5	Apr 98	80.9
Jan 97	89.8	Mai 98	91.6
Jan 97	90.2	Jun 98	92.1
Jan 97	88.9	Jun 98	92.5
Mrz 97	91.8	Aug 98	94
Mai 97	89.3	Aug 98	94.3
Mai 97	90.9	Nov 98	94.6
Jul 97	94.1	Dez 98	95.1
Jul 97	93.1	Dez 98	93.3
Okt 97	93.7	Feb 99	92.6

Tabelle 7.23: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.61

Belüfteter Biofilm-Reaktor: Flußwasser											
t	BDOC	BIC	BSV	t	BDOC	BIC	BSV	t	BDOC	BIC	BSV
h	mg/L	mg/L	mg/L	h	mg/L	mg/L	mg/L	h	mg/L	mg/L	mg/L
1.4	0.74			43.4			1.8	72.2		0.32	
2.4		0.58		44			2.1	75	-0.15		
5.4	0.74			44.9		0.44		76		0.32	
6.4		0.60		45.8			2.3	79	-0.15		2
9.2	0.76			47.9	-0.21		2.4	79.9		0.29	
10.2		0.61		48.9		0.43		81			2.1
13.2	0.74			51.7	-0.20			81.9			2.1
14.2		0.55		52.7		0.39		87.2	0.48		
17	0.72			55.7	-0.19			88.7			2.1
18		0.58		56.7		0.37		89.2	0.47		
21	0.43			57.7			2.3	90.2		0.61	
22		0.56		58.4			2.3	92.3			2.3
24.8	0.47			59.5	-0.18			93.2	0.46		
25.8		0.54		60.5		0.36	2.2	94.1		0.51	
28.8	0.48			63.4	-0.17			97	0.44		
29.8		0.60		64.1			2.3	98		0.51	
32.6	0.49			64.5		0.35		101	0.44		2
33.6		0.57		66.6			2.4	101.8		0.51	
33.8			1.8	67.3	-0.17			103.1			1.7
36.5	0.48			68.2		0.31		104.6	0.42		
37.2		0.45	2	69.2			1.8	105.6		0.47	
38.1	0.49			71.2	-0.17		1.9	106			2

Tabelle 7.24: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.62

Schlauch-Reaktor: Simulation einer Tagesganglinie										
Synthetisches Abwasser										
	Zeit	DOC _{Zu}	DOC _{Ab}	BDOC	IC _{Zu}	IC _{Ab}	BIC	BDOC/DOC _o	BIC/DOC _o	BDOC/BIC
Zulauf	h	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	-	-	-
5 d alt	0-0.6	2.5	3.26	-0.7	19.667	24.55	4.88	-0.29	1.93	-0.15
(1:2)	0.7-	6.7	3.17	3.5	18.1	26.08	7.98	0.53	1.19	0.44
(1:1)	1.8-	11.9	3.12	8.8	17.9	25.95	8.05	0.74	0.68	1.09
(1:4)	2.8-	3.3	2.99	0.3	15.6	23.3	7.7	0.09	2.35	0.04
(1:1)	3.7-	11.9	3.16	8.7	17.9	25.83	7.93	0.73	0.67	1.10
(1:2)	4.8-	6.7	3.13	3.6	18.1	25.93	7.83	0.53	1.17	0.45

Tabelle 7.25: Meßdaten bzgl. Abbildung 4.65

Biofilm-Reaktor: Durchbruchskurven							
Fluorescein		HO14		Dextran Blau		KCl	
Zeit	SAK/SAKo	Zeit	SAK/SAKo	Zeit	SAK/SAKo	Zeit	rel. Leitföh.
min	-	min	-	min	-	min	-
0	0	0	0	0	0		
3	0	4	0	2.5	0	1	0
4	6.9	5	5.3	3	3.6	2.2	0
5	22.2	6	16.4	3.5	8.9	2.8	0
6	40.3	7	30.3	4	16.1	3.1	0
7	55.6	8	44.7	4.5	25.0	3.3	0.8
8	67.4	9	57.2	5	33.0	3.5	3.0
9	75.7	10	67.1	5.5	41.1	3.7	7.7
10	81.9	11	74.3	6	50.0	4.0	15.5
11	86.8	12	80.3	6.5	57.1	4.1	18.6
12	88.9	13	84.2	7	63.4	4.3	26.4
13	90.3	14	86.8	7.5	67.9	4.7	38.9
14	93.1	17.8	94.7	8	71.4	5.0	43.6
15	93.1	21.2	97.4	9	78.6	5.3	54.5
16	94.4			10	82.1	5.6	58.4
17	95.8			11	84.8	6.0	67.0
18	95.8			12	87.5	6.2	70.2
19	95.8			13	88.4	6.6	74.1
20	97.9			14	89.3	7.2	80.3
21	98.6			15	89.3	7.8	84.2
				16	90.2	8.5	87.3
				17	91.1	9.1	90.5
				20	92.9	9.7	91.3
				21.8	94.6	10.3	92.0
						11.0	93.6
						11.6	94.4
						12.2	94.7
						12.8	95.2
						13.5	95.5
						14.1	95.9
						14.7	96.3
						15.3	96.7
						16.0	96.7
						16.6	97.0
						17.2	97.0
						21.0	98.9
						22.2	98.9

Tabelle 7.26: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.69

Belastungsabhängigkeit der Eliminationleistung					
Biofilm-Reaktor D		Biofilm-Reaktor F		Biofilm-Reaktor D	
Zulauf: SAW		Zulauf: SAW		Zulauf: SAW	
DOC ₀	BDOC	DOC ₀	BDOC	DOC ₀	BDOC
mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
7.81	83.48	6.54	68.58	9.09	69.64
17.24	79.76	19.31	64.98	13.70	82.63
22.98	71.11	31.93	60.16	16.74	80.11
32.25	68.56			25.03	87.14
40.15	70.98			32.48	85.93
				36.19	85.52

Tabelle 7.27: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.70

Belastungsabhängigkeit der Eliminationsleistung			
Biofilm-Reaktor H			
Zulauf: TMP			
1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
DOC ₀	BDOC	DOC ₀	BDOC
mg/L	%	mg/L	%
131.40	22.37	121.70	50.17
63.59	52.04	88.00	54.93
33.99	58.55	74.43	60.37
27.21	78.43	67.10	57.08
		58.15	63.71
		40.05	66.57

Tabelle 7.28: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.72

Biofilm-Reaktor F: Verweilzeitabhängigkeit der Eliminationsleistung							
Zulauf: synthetisches Abwasser $\beta(\text{DOC}) = 21.4 \text{ mg/L}$							
Flußrate	Verweilzeit	BDOC	Flußrate	Verweilzeit	BDOC	Verweilzeit	BDOC
mL/min	min	%	mL/min	min	%	min	%
0.45	18.00	57.7	0.33	12.42	58.5	24.55	56.6
0.74	10.95	49.5	0.52	7.88	61.0	15.58	57.0
0.85	9.59	46.7	0.73	5.62	60.1	11.10	54.2
1.70	4.76	47.7	1.09	3.76	56.4	7.43	51.3
3.45	2.35	42.7	1.70	2.41	55.6	4.76	49.4

Tabelle 7.29: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.73

Biofilm-Reaktor H: Verweilzeitabhängigkeit der Eliminationsleistung								
Zulauf: 24-h-Tagesmischprobe $\beta(\text{DOC}) = 80.1 \text{ mg/L}$								
Flußrate	Verweilzeit	BDOC	Flußrate	Verweilzeit	BDOC	Flußrate	Verweilzeit	BDOC
mL/min	min	%	mL/min	min	%	mL/min	min	%
0.45	9.11	43.3	0.6	13.50	48.8	0.26	15.77	49.2
0.6	6.83	39.7	1	8.10	47.6	0.36	11.39	45.1
1	4.10	30.2	2	4.05	33.9	0.45	9.11	37.9
2	2.05	24.1	3	2.70	27.6	0.64	6.41	35.2
3	1.37	20.2	7	1.16	20.8	1	4.10	27.5
5	0.82	15.8				5	0.82	14.9
7	0.59	13.9						
8.5	0.48	14.4						

Tabelle 7.30: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.74

Biofilm-Reaktor F: Einfluß der Abbaubarkeit auf die Eliminationsleistung					
Grundversorgung: synthetisches Abwasser $\beta(\text{DOC}) = 10 \text{ mg/L}$					
Synthetisches Abwasser		EDTA		Glucose	
Additiv	BDOC	Additiv	BDOC	Additiv	BDOC
mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0.00	69.6	0.00	56.7	0.00	83.6
7.65	80.1	9.64	79.5	8.95	42.8
15.94	87.1	13.44	83.8	18.81	30.3
23.39	85.9	28.04	90.6	27.40	22.6
27.10	85.5	38.04	93.0	38.33	21.0
4.61	82.6	0.00	61.2	0.00	82.9
		9.49	81.1	9.07	37.5
Theoretisch erwarteter Eliminationsgrad (EDTA 0%, Glucose 100% abbaubar)					
0.00	69.6	0.00	59.3	0.00	79.5
7.65	69.6	9.31	78.9	8.95	41.2
15.94	69.6	19.00	86.0	18.81	26.8
23.39	69.6	27.52	89.1	27.40	20.3
27.10	69.6	33.88	90.7	38.33	17.1

Tabelle 7.31: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.75

Biofilm-Reaktor H			
Zulauf: EDTA/Methanol-Gemisch			
EDTA-C/Ethanol-C	BDOC	EDTA-C/Ethanol-C	BDOC
-	mg/L	-	mg/L
0	54.45	0.6	27.34
0.1	46.14	0.7	23.33
0.2	35.69	0.8	15.90
0.3	36.45	0.9	12.68
0.4	29.49	1	1.20
0.5	23.75		

Tabelle 7.32: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.76

Einfluß der Abbaubarkeit auf die Eliminationsleistung									
Biofilm-Reaktor F, SAW-konditioniert					Biofilm-Reaktor H, TMP-konditioniert				
Zulauf: DEG/SAW									
DOC _o	DEG-Anteil	DOC _{Ab}	BDOC	theor. BDOC	DOC _o	DEG-Anteil	DOC _{Ab}	BDOC	theor. BDOC
mg/L	mg/L-C	mg/L	%	%	mg/L	mg/L-C	mg/L	%	%
12.83	0	3.02	76.4	76.4	9.25	0	5.52	40.3	40.3
10.61	0.61	3.17	70.1	72.0	19.07	9.07	15.34	19.6	21.1
22.23	12.23	13.25	40.4	34.4	27.46	17.46	22.86	16.8	14.7
29.00	19.00	21.08	27.3	26.4	36.92	26.92	34.15	7.5	10.9
48.09	38.09	40.03	16.8	15.9	48.07	38.07	43.62	9.3	8.4
20.58	10.58	13.44	34.7		18.96	8.96	15.26	19.5	
10.90	0.00	4.57	58.0		8.85	0.00	5.88	33.6	

Tabelle 7.33: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.78

Glucose-Aufstockversuch (SAW, Reaktor F)				
DOC _o	Gluc.-Anteil	DOC _{Ab}	BDOC	theor. BDOC
mg/L	mg/L-C	mg/L	%	%
9.29	0	3.02	59.3	59.3
19.31	9.31	3.17	76.1	78.9
29.00	19.00	13.25	83.5	86.0
37.52	27.52	21.08	89.6	89.1
43.88	33.88	40.03	91.5	90.7
19.81	9.81	13.44	85.7	
10.64	0	4.57	73.2	
Glucose-Aufstockversuch (TMP, Reaktor H)				
DOC _o	Gluc.-Anteil	DOC _{Ab}	BDOC	theor. BDOC
mg/L	mg/L-C	mg/L	%	%
10.49	0	3.02	41.5	41.5
17.95	7.95	3.17	21.1	67.4
27.41	17.41	13.25	13.1	78.7
30.50	20.50	21.08	13.0	80.8
46.24	36.24	40.03	9.7	87.4
18.31	8.31	13.44	21.1	
9.40	0	4.57	38.5	
Glucose-Aufstockversuch (TMP, Reaktor H, nach 6 Tagen Adaption)				
DOC _o	Gluc.-Anteil	DOC _{Ab}	BDOC	theor. BDOC
mg/L	mg/L-C	mg/L	%	%
8.38	0	3.02	26.0	26.0
19.10	9.10	3.17	40.9	61.2
26.79	16.79	13.25	30.5	72.4
39.03	29.03	21.08	25.0	81.0
47.67	37.67	40.03	15.6	84.5
18.78	8.78	13.44	35.8	
8.25	0	4.57	32.3	

Tabelle 7.34: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.80

EDTA-Aufstockversuch (SAW, Reaktor F)				
DOC ₀	EDTA-Anteil	BDOC	BDOC	theor. BDOC
mg/L	mg/L-C	%	%	%
29.44	0	72.37	72.5	72.5
29.97	1	70.02	71.0	70.1
31.83	3	66.83	68.4	65.7
32.85	5	64.89	65.8	61.5
EDTA-Aufstockversuch (TMP, Reaktor J)				
DOC ₀	EDTA-Anteil	BDOC	theor. BDOC	
mg/L	mg/L-C	%	%	
27.92	0	78.25	78.3	
28.17	1	76.40	75.5	
29.16	3	72.03	70.2	
30.41	5	69.42	65.4	
EDTA-Aufstockversuch (TMP, Reaktor H)				
DOC ₀	EDTA-Anteil	BDOC	theor. BDOC	
mg/L	mg/L-C	%	%	
27.92	0	64.00	64.0	
28.17	1	60.40	61.7	
29.16	3	57.42	57.4	
30.41	5	54.13	53.5	

Tabelle 7.35: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.81

Zahn-Wellens-Test					
Belebtschlamm der Kläranlage					
DOC-Zulaufkonzentration: 100 mg/L					
Proben:	TMP ₁		TMP ₂		SAW
Zeit	BDOC	Zeit	BDOC	Zeit	BDOC
d	%	d	%	d	%
0	0	0	0	0	0
0.125	41.2	0.125	43.1	0.125	32.6
1	57.7	1	65.7	1	55.1
2	73.2	3	78.4	2	70.8
4	85.6	6	87.3	4	86.5
6	87.6			6	88.8

Tabelle 7.36: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.82

Biofilm-Reaktoren (TMP-konditioniert)		
DOC-Zulaufkonzentration: 30 mg/L		
	Reaktor H	Reaktor I
	BDOC	BDOC
	%	%
TMP ₁	19.2	48.8
TMP ₂	24.6	58.1
SAW	12.4	36.4

Tabelle 7.37: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.83

Zahn-Wellens-Test			
Testlösung	EDTA	TMP	EDTA
Startkonz.	$\beta(\text{DOC}) = 110 \text{ mg/L}$	$\beta(\text{DOC}) = 97 \text{ mg/L}$	$\beta(\text{DOC}) = 108 \text{ mg/L}$
	Belebungsschlamm		Nitrifikationsschlamm
Testzeit	BDOC	BDOC	BDOC
d	%	%	%
0	0.0	0.0	0.0
0.125	17.3	41.2	15.7
1	19.1	57.7	17.6
2	18.2	73.2	23.1
3	28.2		24.1
4	38.2	85.6	38.0
5	36.4		34.3
6	35.5	87.6	38.0
7	40.9		41.7
8	40.9		44.4
10	39.1		42.6
13	35.5		42.6
15	34.5		38.9
17	33.6		40.7
22	31.8		40.7
27	25.5		40.7

Tabelle 7.38: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.85

Biofilm-Reaktor F: Zeitlicher DOC-Verlauf			
Kläranlagenzulauf: $\beta(\text{DOC}) = 13.42 \text{ mg/L}$			
Mittelwerte aus Dreifachbestimmung			
Versuchszeit	DOC _{Ab}	Versuchszeit	DOC _{Ab}
min	mg/L	min	mg/L
-10	1.28	68	8.19
0	1.24	77.75	7.70
2.65	1.87	89.5	7.71
10.15	9.03	100	7.61
20.9	9.60	120	7.62
32.8	9.14	150	7.54
41.65	8.66	157.5	7.65
50.75	8.92	177.5	7.55
60.5	8.59	KA-Ablauf	5.03

Tabelle 7.39: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.89

Biofilm-Reaktor H					
Zulauf: Tagesmischprobe					
$\beta(\text{DOC}_0) = 93.3 \text{ mg/L}$			$\beta(\text{DOC}_0) = 28.63 \text{ mg/L}$		
Zeit	Durchfluß	DOC	Zeit	Durchfluß	DOC
min	mL/min	mg/L	min	mL/min	mg/L
-10	5	11.9	0	5	3.81
0	5	11.97	3.75	5	3.873
2	5	36.63	6.75	5	14.01
3	5	58.62	9.75	5	17.44
4	5	74.37	12.75	5	18.15
5	5	75.84	17.5	5	17.97
10	1	75	22.5	1	16.58
14	1	72.25	27.5	1	11.96
16	1	68.35	32.5	1	10.47
24	1	52.75	37.5	1	10.14
26	1	50.9	42.5	1	9.331
36	1	48.25	47.5	1	9.789
46	1	53.4	52.5	1	8.947
56	1	51.65	60	1	9.704
66	1	50.8			

Tabelle 7.40: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.90

Alterung der Vorlage (TMP)			
24-h-Tagesmischprobe			
Dreifachbestimmungen			
Zeit	DOC	Zeit	DOC
h	mg/L	h	mg/L
0	28.54	4	26.53
1	28.4	5	26.3
2	27.09	6	25.79
3	26.32		

Tabelle 7.41: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.91

DOC-Elimination		oxisch	anoxisch	
		Reaktor D	Reaktor E	Kläranlage
		BDOC	BDOC	BDOC
Rohabwasser		%	%	%
SAW	synthetisch	94.1	91	0
WG	kommunal	80	72.4	91
BH	kommunal	52.4	42	90
BAD	kommunal	44	39	85
NRT	kommunal	57	49.3	86
papU	zellstoffverar.	31.5	27	85
chemU	chemisch	13	11	89

Tabelle 7.42: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.93

LC/DOC-Analyse: Auswertung mittels Fraktionsschnittmethode					
Kläranlage BAD (kommunal)					
Fr.schnitt	20-30min	30-38min	38-55min	55-90min	
	DOC _{Fr.1} /DOC	DOC _{Fr.2} /DOC	DOC _{Fr.3} /DOC	DOC _{Fr.4} /DOC	HOC
Probe	%	%	%	%	%
Zulauf	6.11	8.50	28.46	16.63	40.30
Reaktor D (oxisch)	6.54	6.49	11.27	11.61	24.74
Reaktor E (anoxisch)	4.66	4.66	21.96	6.57	22.29
Kläranlagen-Ablauf	2.06	3.75	4.66	1.20	2.99
Kläranlage WG (kommunal)					
Zulauf	4.21	6.31	50.38	9.50	29.60
Reaktor D (oxisch)	4.04	6.17	9.08	2.14	9.52
Reaktor E (anoxisch)	4.71	6.55	10.53	5.72	16.02
Kläranlage NRT (kommunal)					
Zulauf	1.87	5.27	59.96	11.60	21.30
Reaktor D (oxisch)	1.44	3.95	5.49	2.28	3.73
Reaktor E (anoxisch)	0.61	2.04	23.10	3.14	13.22
Kläranlage HM (zellstoffverarbeitend)					
Zulauf	5.69	12.58	43.47	8.46	29.80
Reaktor D (oxisch)	4.44	8.95	23.57	5.41	18.16
Reaktor E (anoxisch)	5.41	10.71	29.46	7.37	30.96

Tabelle 7.43: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.99

LC/DOC: UV-Bestrahlung von Zellstoffabwasser				
	vor UV-Bestrahlung		nach UV-Bestrahlung	
	DOC/DOC ₀	SAK/SAK ₀	DOC/DOC ₀	SAK/SAK ₀
chromatographierbar	0.53	0.32	0.466	0.433
nicht chromatographierbar	0.47	0.68	0.164	0.177

Tabelle 7.44: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.101

Störfallprobe ($\beta(\text{DOC}_0) = 85 \text{ mg/L}$)			
Biofilm-	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
Betriebsweise	anoxisch	oxisch	oxisch
Verweilzeit	($t_V = 5.2 \text{ min}$)	($t_V = 7.2 \text{ min}$)	($t_V = 17 \text{ min}$)
Probe	BDOC	BDOC	BDOC
	%	%	%
TMP (3 d alt)	24.9	45.5	46.1
Störprobe	15.6	27.9	31.4
TMP (frisch)	30.2	57.4	57.9

Tabelle 7.45: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.102

Zahn-Wellens-Test		
Störfallprobe ($\beta(\text{DOC}_0) = 98 \text{ mg/L}$)		
24-h-TMP ($\beta(\text{DOC}_0) = 102 \text{ mg/L}$)		
	TMP	Störfallprobe
Testzeit	BDOC	BDOC
d	%	%
0	0	0
0.125	43.1	17.3
1	65.7	76.5
3	78.4	96.9
6	88.2	98.0
8	90.2	

Tabelle 7.46: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.103

Störfallprobe ($\beta(\text{DOC}_0) = 67 \text{ mg/L}$)			
Biofilm-	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
Betriebsweise	anoxisch	oxisch	oxisch
Verweilzeit	($t_V = 5.2 \text{ min}$)	($t_V = 7.2 \text{ min}$)	($t_V = 17 \text{ min}$)
Probe	BDOC	BDOC	BDOC
	%	%	%
TMP (1 d vor)	22.9	41.5	54.1
Störprobe	11.1	27.7	37.4
MP (2 h nach)	22.1	40.5	53.1

Tabelle 7.47: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.104

Zahn-Wellens-Test			
Probe	TMP	Störprobe	Stoff X
DOC_o	99 mg/L	89 mg/L	115 mg/L
Testzeit	BDOC	BDOC	BDOC
d	%	%	%
0	0	0	0
0.125	44.5	27.0	32.2
1	76.3	37.1	34.8
2			47.0
3	79.2	84.3	55.7
4			71.3
5			85.2
6	89.3	88.8	84.3
7			89.6
8	90.4	87.6	93.0

Tabelle 7.48: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.107

Biofilm-Reaktoren		H	S	H+J
Verweilszeit (bzgl. KCl) in min		4,8	11	19,3
Probe	DOC_o	BDOC	BDOC	BDOC
	mg/L	%	%	%
TMP (frisch)	28.75	70.1	68.5	82.7
Ethanol (+10%)	32.95	73.0	68.4	80.9
EDTA (+10%)	30.04	65.1	58.1	-
Störfall 1	25.67	53.8	47.4	81.8
Störfall 2	28.86	53.1	51.3	79.1
Na-Acetat	28.72	89.2	83.3	-
TMP (alt)	27.49	67.1	61.8	-

Tabelle 7.49: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.110

Biofilm-Reaktoren H & J: Eliminations-/Verweilzeitverhalten												
Zulauf: 24-h-Tagesmischproben (Chemieabwasser)												
	Reaktor H			Reaktor J				Reaktor H			Reaktor J	
Zeit	BDOC	Verweilzeit	BDOC	Verweilzeit	Zeit	BDOC	Verweilzeit	BDOC	Verweilzeit	BDOC	Verweilzeit	
d	%	min	%	min	d	%	min	%	min	%	min	
0					44	41.8		80.8				
2	58.4				48	39.5		75.9				
6	58.3				49	46.6		72.6				
8	55.5	4.4			50	50.8	3.6	76.8				
14	54.2				51	48.3		74.3				
15	52.3	4.4			52	66.0	6.0	82.8				
16	52.9	4.4			52	54.0	5.5	76.4	10.2			
23	49.7				55	47.3	3.3	74.1				
23	51.3				56	49.1		72.5				
24	58.0	4.8	78.3	12.4	56	53.3		74.8				
27	44.1	2.8	79.0	12.4	57	60.3	4.3	79.9				
30	45.5	3.2	77.0	10.8	58	60.3		81.1	9.0			
35	44.0		79.1		62	44.3	5.6	71.0				
36	32.7		75.1		64	63.5	4.5	80.1	9.7			
37	33.9	2.4	73.7	12.4	66	64.2	4.5	76.1				
38	42.9	6.4	80.1	12.8	71	68.1	5.0	81.2	9.0			
41	34.3	2.0	77.0	11.2	73	53.9	4.0	75.3				
42	34.9		71.6		77	70.3	4.0	81.8	9.5			
43	49.6		81.7		79	70.7		82.7				
44	50.9	3.2	81.4									

Tabelle 7.50: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.114

Zeitlicher DOC-Eliminationsverlauf									
	MKA		Biofilm-Reaktor G			MKA		Biofilm-Reaktor G	
Zulauf: SAW	$\beta(\text{DOC}_0)\sim 60 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0)\sim 15 \text{ mg/L}$		Zulauf: SAW	$\beta(\text{DOC}_0)\sim 60 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0)\sim 15 \text{ mg/L}$	
Datum	BDOC		BDOC		Datum	BDOC		BDOC	
	%		%			%		%	
02.09.99	78.3		74.7		05.11.99	94.16		78.9	
09.09.99	64.1		84.3		09.11.99	94.76			
15.09.99	79.22		85		11.11.99			79.47	
18.09.99	67		79.6		12.11.99	95.2		72.74	
23.09.99	91.1				17.11.99	96.26		80.5	
24.09.99	97.4		73.83		19.11.99	95.8		81.12	
30.09.99	95.46				24.11.99	94.5		76.9	
05.10.99	95.9				26.11.99	96.6		82.2	
07.10.99	97.57		79.83		01.12.99	96.4		77.7	
13.10.99	96.84		78.56		02.12.99	95.4		75.86	
20.10.99	96.5		72.64		08.12.99	95.71		80.28	
22.10.99	95.6		76.6		10.12.99	95.4		74.1	
02.11.99	75		69.4		15.12.99	94.9		73.19	
04.11.99	94.88								

Tabelle 7.51: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.118

Biofilm-Reaktor S1: SAW (hohe Belastung), 1 Stunde											
DOC						CO ₂ -Konzentration					
Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BDOC	BDOC	Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BIC	BIC/DOC _o
h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-	h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-
-0.5	11.29	-0.3	2.61	8.68	0.77	-0.8	22.68	-0.5	29.34	6.66	0.59
0	11.3	0.25	2.65	8.65	0.77	-0.3	22.7	0	29.3	6.6	0.58
0.5	16.97	0.75	3.94	13.03	0.77	0.25	22.72	0.5	30.54	7.82	0.46
1	18.47	1.25	4.13	14.34	0.78	0.75	23	1	32.1	9.1	0.49
1.5	12.64	1.75	2.24	10.40	0.82	1.25	23.28	1.5	32	8.72	0.69
2	10.58	2.25	2.42	8.16	0.77	1.75	23.2	2	30.88	7.68	0.73
2.5	10.66	2.75	2.12	8.54	0.80	2.25	23.21	2.5	30.64	7.43	0.70
3	10.28	3.25	1.68	8.60	0.84	2.75	23.36	3	30.69	7.33	0.71
4	10.34	4.25	1.56	8.78	0.85	3.8	23.39	4	30.63	7.24	0.70

Tabelle 7.52: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.119

Biofilm-Reaktor S1: Glucose (hohe Belastung)											
DOC						CO ₂ -Konzentration					
Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BDOC	BDOC	Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BIC	BIC/DOC _o
h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-	h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-
-0.5	13.50	-0.3	2.40	11.10	0.82	-0.8	19	-0.5	27.3	8.30	0.61
0	13.47	0.25	2.39	11.08	0.82	-0.3	19	0	27.26	8.26	0.61
0.5	24.77	0.75	5.42	19.35	0.78	0.25	19.2	0.5	28.3	9.10	0.37
1	16.45	1.25	3.68	12.77	0.78	0.75	19.17	1	28.97	9.80	0.60
1.5	16.15	1.75	2.53	13.62	0.84	1.25	19.25	1.5	29.23	9.98	0.62
2	14.08	2.25	1.83	12.25	0.87	1.75	19.43	2	29.05	9.62	0.68
2.5	14.08	2.75	1.97	12.11	0.86	2.25	19.53	2.5	29.13	9.60	0.68
3	14.41	3.25	1.63	12.78	0.89	2.75	19.68	3	27.88	8.20	0.57
3.5	13.61	3.75	1.77	11.84	0.87	3.25	19.7	3.5	27.16	7.46	0.55
4	12.99	4.25	1.58	11.41	0.88	3.75	19.89	4	26.90	7.01	0.54

Tabelle 7.53: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.121

Biofilm-Reaktor S1: LSS (mittlere Belastung)											
DOC						CO ₂ -Konzentration					
Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BDOC	BDOC	Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BIC	BIC/DOC _o
h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-	h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-
-0.5	12.3	-0.3	2.98	9.32	0.76	-0.8	18.93	-0.5	25.4	6.47	0.53
0	12.48	0.25	3.01	9.47	0.76	-0.3	18.95	0	25.39	6.44	0.52
0.5	16.18	0.75	7.17	9.01	0.56	0.25	18.91	0.5	25.67	6.76	0.42
1	16.76	1.25	11.61	5.15	0.31	0.75	19.2	1	25.59	6.39	0.38
1.5	11.69	1.75	3.96	7.73	0.66	1.25	19.63	1.5	25.57	5.94	0.51
2	11.07	2.25	2.30	8.77	0.79	1.75	19.85	2	26.92	7.07	0.64
2.5	10.8	2.75	1.59	9.21	0.85	2.25	20.08	2.5	27.52	7.44	0.69
3	11.28	3.25	2.01	9.27	0.82	2.75	20.14	3	27.58	7.44	0.66
3.5	10.41	3.75	1.49	8.92	0.86	3.25	20.48	3.5	27.89	7.41	0.71
4	11.49	4.25	2.65	8.84	0.77	3.75	20.61	4	28.21	7.6	0.66
4.5	10.77	4.75	1.59	9.18	0.85	4.25	20.77	4.5	28.25	7.48	0.69
5	10.46	5.25	1.6	8.86	0.85	4.75	20.92	5	28.33	7.41	0.71
5.5	10.4	5.75	1.55	8.85	0.85	5.25	21.11	5.5	28.53	7.42	0.71
6	11.76	6.25	2.09	9.67	0.82	5.75	21.28	6	28.52	7.24	0.62

Tabelle 7.54: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.123

Modellkläranlage: Zudosierung von LSS (1 h)			
SAW-Grundversorgung ($\beta(\text{DOC}_0) = 52.7 \text{ mg/L}$)			
Belastungsstoß(LSS+SAW): $\beta(\text{DOC}_0) = 69.6 \text{ mg/L}$			
	BB	NKB	BB(theoret)
Zeit	DOC	DOC	DOC
h	mg/L	mg/L	mg/L
0	2.69	2.42	2.69
1	3.91	2.95	5.91
2	3.85	3.43	5.38
3	3.86	3.65	4.95
4	3.74	3.52	4.58
6	3.43	3.09	4.01

Tabelle 7.55: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.125

Biofilm-Reaktor S1: LSS (UV) (mittlere Belastung)												
DOC						CO₂-Konzentration						
Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BDOC	BDOC	Zeit	Zulauf	Zeit	Ablauf	BIC	BIC/DOC₀	
h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-	h	mg/L	h	mg/L	mg/L	-	
-0.5	13.52	-0.3	3.56	9.96	0.74	-0.8	19.6	-0.5	26.4	6.8	0.50	
0	13.53	0.25	3.57	9.96	0.74	-0.3	19.63	0	26.39	6.76	0.50	
0.5	17.03	0.75	5.79	11.24	0.66	0.25	19.5	0.5	27.13	7.63	0.45	
1	17.12	1.25	5.54	11.58	0.68	0.75	19.74	1	27.34	7.6	0.44	
1.5	13.71	1.75	3.46	10.25	0.75	1.25	20.38	1.5	27.66	7.28	0.53	
2	13.49	2.25	3.33	10.16	0.75	1.75	20.53	2	27.84	7.31	0.54	
2.5	13.9	2.75	3.54	10.36	0.75	2.25	20.65	2.5	27.88	7.23	0.52	
3	13.46	3.25	3.50	9.96	0.74	2.75	20.74	3	27.98	7.24	0.54	
3.5	13.52	3.75	3.54	9.98	0.74	3.25	20.86	3.5	28.10	7.24	0.54	
4	12.73	4.25	3.15	9.58	0.75	3.75	21.06	4	28.46	7.4	0.58	

Tabelle 7.56: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.128

Modellkläranlage: Zudosierung von LSS/UV (1 h)			
SAW-Grundversorgung ($\beta(\text{DOC}_0) = 58.6 \text{ mg/L}$)			
Belastungsstoß(LSS/UV+SAW): $\beta(\text{DOC}_0) = 70 \text{ mg/L}$			
	BB	NKB	BB(theoret)
Zeit	DOC	DOC	DOC
h	mg/L	mg/L	mg/L
0	2.71	2.42	2.71
1	3.4	2.95	5.28
2	3.42	3.43	4.86
3	n.b.	3.65	4.51
4	3.39	3.52	4.22
6	2.94	3.09	3.77

Tabelle 7.57: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.129

SAW-Grundversorgung ($\beta(\text{DOC}) = 14 \text{ mg/L} \pm 1.5 \text{ mg/L}$)							
SAW(+35%)		SAW(+70%)		Glucose		Methanol	
$\beta(\text{DOC}_0) = 15.9 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0) = 18.5 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0) = 24.5 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0) = 23.2 \text{ mg/L}$	
BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀	BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀	BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀	BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀
1.03	0.93	1.00	0.78	0.96	0.60	0.84	0.67
1.05	0.92	1.01	0.84	1.02	0.56	0.68	0.70
LSS		LSS(UV)		m-NBS			
$\beta(\text{DOC}_0) = 16.8 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0) = 17.1 \text{ mg/L}$		$\beta(\text{DOC}_0) = 21.2 \text{ mg/L}$			
BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀	BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀	BDOC/BDOC ₀	BIC/BIC ₀		
0.73	0.81	0.90	0.90	0.77	0.77		
0.41	0.74	0.92	0.89	0.79	0.68		

Tabelle 7.58: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.130

Biofilm-Schlauchreaktor S1							
Reaktor-Zulauf	DOC-Anteil	Zeit	DOC ₀	DOC _{Ablauf}	IC ₀	IC _{Ablauf}	
		h	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
SAW	1	0-1.5	11.4	2.3	17.4	24.9	
SAW/Glucose	1:1.2	1.5-2.5	12.6	2.3	8.7	17.4	
SAW	1	2.5-3.7	11.4	2.3	17.4	25.1	
SAW/EDTA	1:1.1	3.7-5.6	11	7.7	8.9	16.8	
SAW	1	5.6-6.5	11.4	2.4	17.5	24.9	
	DOC-Anteil	Zeit	BDOC	BDOC/DOC ₀	BIC	BIC/DOC ₀	BDOC/BIC
		h	mg/L	-	mg/L	-	-
SAW	1	0-1.5	9.1	0.80	7.5	0.66	1.21
SAW/Glucose	1:1.2	1.5-2.5	10.3	0.82	8.7	0.69	1.18
SAW	1	2.5-3.7	9.1	0.80	7.7	0.68	1.18
SAW/EDTA	1:1.1	3.7-5.6	3.3	0.30	7.9	0.72	0.42
SAW	1	5.6-6.5	9	0.79	7.4	0.65	1.22

Tabelle 7.59: Meßwerte bzgl. Abbildung 4.131 und Abbildung 4.132

Biofilm-Schlauchreaktor S1						
<i>experimentell</i>						
Reaktor-Zulauf	DOC-Anteil	Zeit	DOC _o	DOC _{Ablauf}	BDOC	BDOC/DOC _o
		h	mg/L	mg/L	mg/L	-
SAW	1	0-1	15.90	4.39	11.50	0.72
SAW/DEG	1:1.5	1.1-1.6	20.30	15.89	4.42	0.21
SAW	1	1.7-3.7	15.90	7.02	8.88	0.56
SAW	1	3.8-5.3	12.29	4.13	8.16	0.66
SAW/DEG	1:0.5	5.4-6.7	9.03	5.99	3.04	0.34
SAW	1	6.8-7.2	12.27	3.93	8.36	0.68
SAW	1	7.3-9.8	22.65	6.62	16.03	0.71
SAW/Glucose	1:0.6	9.9-10.9	17.81	3.60	14.21	0.80
SAW	1	11-12	22.60	4.63	18.02	0.79
<i>experimentell</i>						<i>theoretisch</i>
Reaktor-Zulauf	DOC-Anteil	Zeit	BIC	BIC/DOC _o	BDOC/BIC	DOC _{Ablauf}
		h	mg/L	-	-	mg/L
SAW	1	0-1	10.07	0.63	1.14	4.26
SAW/DEG	1:1.5	1.1-1.6	8.41	0.41	0.53	14.50
SAW	1	1.7-3.7	9.63	0.61	0.92	4.26
SAW	1	3.8-5.3	8.62	0.70	0.95	3.32
SAW/DEG	1:0.5	5.4-6.7	7.59	0.84	0.40	4.55
SAW	1	6.8-7.2	8.78	0.72	0.95	3.20
SAW	1	7.3-9.8	10.53	0.46	1.52	6.12
SAW/Glucose	1:0.6	9.9-10.9	9.43	0.53	1.51	3.04
SAW	1	11-12	11.39	0.50	1.58	6.10

7.4 Gelchromatographische Analyse von synthetischem Abwasser

Synthetisches Abwasser wurde in Anlehnung an DIN 38412 Teil 24 aus den organischen Komponenten Pepton aus Casein (pankreatisch verdaut, MERCK), Fleischextrakt (MERCK) und Harnstoff (MERCK) hergestellt. Die gelchromatographische Analyse in Abbildung 7.1 zeigen bei Pepton und Fleischextrakt eine breite DOC-Verteilung. Der hochmolekulare DOC des synthetischen Abwassers wird hauptsächlich von Pepton (P) bestimmt, wohingegen die niedermolekularen DOC-Fractionen vom Fleischextrakt (F) beruhen. Harnstoff (in Abbildung 7.1 nicht durch eine Einzelanalyse dargestellt) eluiert bei der Retentionszeit von $t_R = 69$ min (Trennsäule: TSK HW 40S/1).

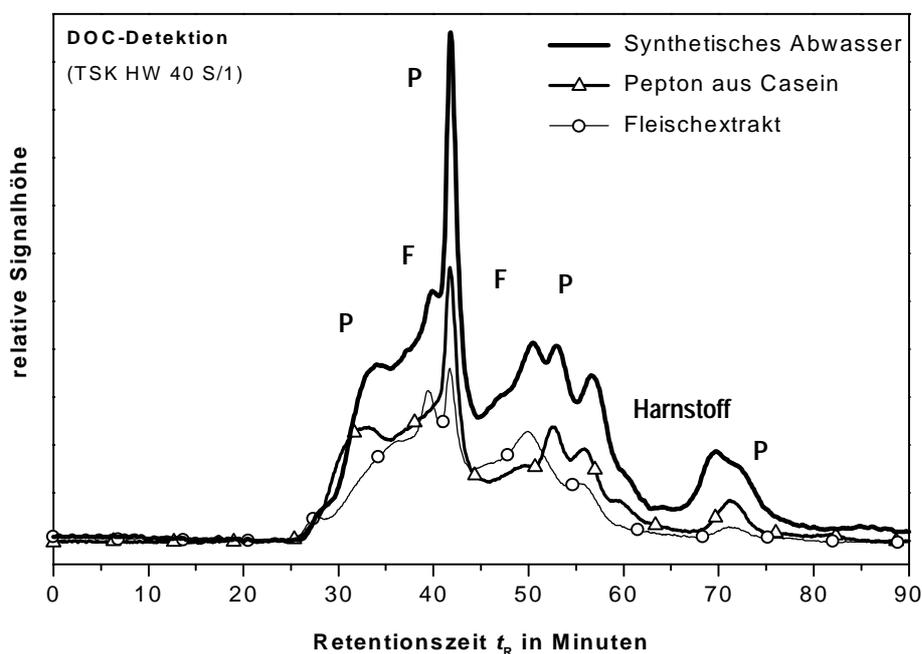


Abbildung 7.1: DOC-Chromatogramme: Synthetisches Abwasser und seine Einzelkomponenten (Pepton, Fleischextrakt)

7.5 Bestimmung der mittleren Verweilzeit

7.5.1 Biofilm-Reaktor

Die durchschnittliche Verweilzeit t_V der Probe im Biofilm-Reaktor wurde anhand des Deltaimpulsverfahrens bestimmt. Als Tracer wurde eine Kochsalz-Lösung ($\beta(\text{NaCl}) = 50$ mg/L) zusätzlich zur Grundversorgung des Reaktors mit synthetischem Abwasser eingesetzt. Die Aufgabe mit der NaCl-haltigen Abwasserlösung erfolgte über eine Minute durch den Austausch der Vorlage des Reaktors. Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit einer Durchflußleitfähigkeitsmeßzelle (LF 96, Wtw) beim Reaktorablauf verfolgt. Die Totzeit des Leitungssystems und der Meßzelle wurde durch einen getrennten Versuch im

Bypaß des Biofilm-Reaktors ermittelt. Aus der Differenz der Flächenhalbierenden der Signale mit und ohne Biofilm-Reaktor wurde die durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Biofilm-Reaktor berechnet.

Die Messungen in Abbildung 7.2 ergaben exemplarisch eine mittlere Verweilzeit im Reaktor von ca. 2,5 min und ca. 10 min, bis der Tracer den Reaktor erreichte.

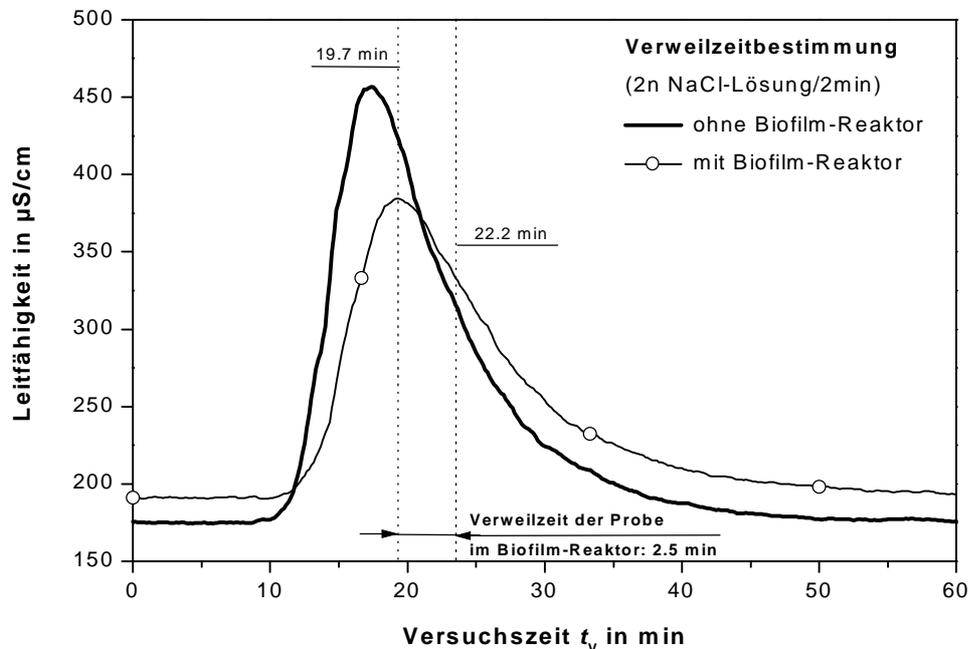


Abbildung 7.2: Bestimmung der mittleren Verweilzeit beim Biofilm-Reaktor mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessung

7.5.2 Modellkläranlage

Die durchschnittlichen Verweilzeiten in den einzelnen Becken wurden mittels elektrischer Leitfähigkeit einer Kochsalz-Lösung ermittelt. Hierzu wurde eine 5%-ige Kochsalz-Lösung 10 min lang zum Lösungsstrom A zudosiert (Deltaimpulsverfahren). Durch die hohe Rückvermischung vom Denitrifikations- und Belebungsbecken war bei beiden Becken der zeitliche Konzentrationsverlauf während der Zudosierung der Kochsalz-Lösung gleich. Aus der Flächenhalbierenden der Signale ergab sich eine durchschnittliche Verweilzeit der Probe im Belebungsbecken von 45 Minuten und im Nachklärbecken von ca. 2,5 Stunden.

Zur Beschreibung des zeitlichen, allein auf Vermischungsvorgängen beruhenden Konzentrationsverlaufs einer kurzzeitigen Stoßbelastung in den Becken der Modellkläranlage wurde folgendes mathematisches Modell verwendet. Hierbei wurde vereinfacht das Denitrifikations- und Belebungsbecken als ein ideal rückvermischter Behälter mit einem gesamten Beckenvolumen von V_B angenommen (Abbildung 7.3):

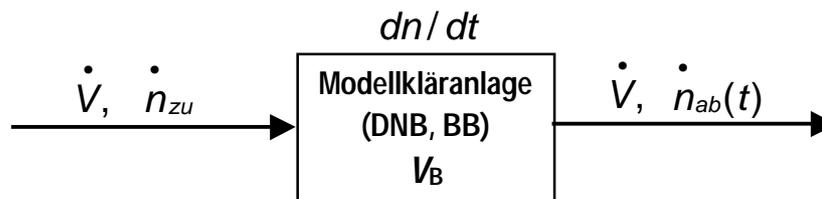


Abbildung 7.3: Bilanzraum Modellkläranlage

Die theoretische Restkonzentration $c(t)$ des zum Versuchszeitpunkt $t = 0$ aufgegebenen Stoffes bei einer angenommenen reinen Dispergierung in der Modellkläranlage ergibt sich aus folgender Stoffbilanz (Gleichung 33):

$$\dot{n}_{zu} - \dot{n}_{ab}(t) = \frac{dn}{dt} \quad \text{Gleichung 33}$$

Mit Berücksichtigung der Stoffmengenkonzentration und dem Volumen der Modellkläranlage (Denitrifikations- und Belebungsbecken) können die Stoffmengenströme wie folgt umgeformt werden:

$$\dot{n}_{zu} = c_{zu} \cdot \dot{V} \quad \dot{n}_{ab}(t) = c_{ab}(t) \cdot \dot{V} \quad \frac{dn}{dt} = -V_B \cdot \frac{dc}{dt}$$

Da von einem kontinuierlich betriebenen und ideal durchmischten Reaktor ausgegangen wird, ist die Konzentration im Ablauf der Modellkläranlage gleich der Konzentration des Belebungsbeckens:

$$c(t) = c_{ab}(t)$$

Umgeformt ergibt sich folgende vereinfachte Differentialgleichung (Gleichung 34):

$$\dot{V} \cdot (c(t) - c_{zu}) = -V_B \cdot \frac{dc}{dt} \quad \text{Gleichung 34}$$

mit der Randbedingung $c(t=0) = 0$ folgt schließlich Gleichung 35:

$$c_{ab}(t) = c_{zu} \cdot \left(1 - \exp \left\{ -\frac{\dot{V}}{V_B} \cdot t \right\} \right) \quad \text{Gleichung 35}$$

Hierbei bedeuten:

\dot{V} :	Volumenstrom in L/h	\dot{n} :	Stoffmengenstrom der Substanz in mol/h
V_B :	Volumen DN- und BB-Becken in L	t :	Dauer der Stoßbelastung in h
c_{zu} :	Konzentration der Substanz im Zulauf in mol/L	$c_{ab}(t)$:	Konzentration im Ablauf in mol/L
$c(t)$:	Konzentration des Stoffs in der Modellkläranlage (DNK/BB) in mol/L		

Die Stoffmenge der aufgegebenen Modellsubstanzen wird analytisch durch den Meßparameter DOC erfaßt und folglich die Konzentration c_{zu} bzw. $c_{ab}(t)$ in mg/L DOC angegeben.

Die anhand von Gleichung 35 berechneten Werte sind in Abbildung 7.4 den experimentell gewonnenen Ergebnisse gegenübergestellt. Hierzu wurde nach einer 15 minütigen Aufgabe von NaCl-Lösung (2n) die elektrische Leitfähigkeit im Belebungsbecken kontinuierlich gemessen. Zur Berechnung wurden die kläranlagenspezifischen Parameter (Beckenvolumen, Durchflußrate) und die aus dem Experiment resultierenden Parameter eingesetzt.

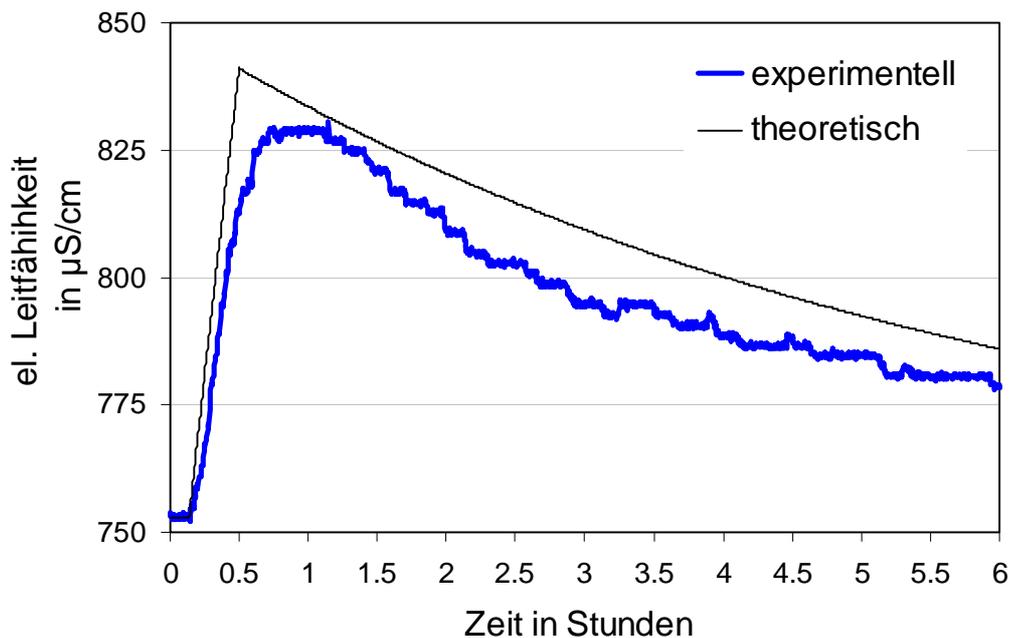


Abbildung 7.4: Experimentell und nach Gleichung 35 bestimmter Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit im Belebungsbecken nach einer 15 min dauernden Zudosierung einer 2n-NaCl-Lösung zum MKA-Zulauf.

Im Belebungsbecken ergab sich 45 Minuten nach Zudosierung der Kochsalz-Lösung ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit. Im Anschluß erfolgte ein exponentieller Kurvenabfall, wobei auch nach 6 Stunden Versuchszeit die ursprüngliche Ausgangsintensität nicht erreicht wurde. Der experimentell ermittelte Kurvenverlauf für die elektrische Leitfähigkeit liegt unterhalb des theoretisch erwarteten, wenn reine Verdünnungs- und Vermischungsvorgänge angenommen werden.

Lebenslauf



Sebastian Hesse

- 20.11.1965 geboren in Baden-Baden
zwei Kinder (Mathilde Susanne & Irene Lotte)
- 1972-1976 Grundschule Steinbach/Baden
- 1976-1985 Markgraf-Ludwig-Gymnasium Baden-Baden (allgemeine Hochschulreife)
- 1985-1987 Mobiler sozialer Hilfsdienst der Arbeiterwohlfahrt Baden-Baden
- 1987-1988 Studium an der Universität Konstanz, Lehramt Biologie/Chemie
- 1988-1994 Studium an der Universität Karlsruhe (TH), Chemieingenieurwesen
- August 1994 Diplomprüfung (Chemieingenieurwesen)
- 1991-1995 Wissenschaftlicher Hilfskraft bei der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
- 1995-1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Wasserchemie
- 1996 Forschungsaufenthalt am Stroud Water Research Center in Philadelphia/USA (4 Monate)
- 1998-2001 Wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Wasserchemie

Publikationen

Autor

- Hesse, S. und Frimmel, F.H.: Kontinuierliche Messung der Bioabbaubarkeit. Sensoren und Meßsysteme 2000, VDI-Berichte Nr. 1530, 125-134 (2000)
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Schnelle Charakterisierung der mikrobiellen Eliminierbarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe von Biofilm-Reaktoren und Kohlenstoff-/Stickstoff-Detektion. *Vom Wasser* 93, 1-19 (1999)
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Biochemical characterization of refractory organic substances. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 27/2, 94-97 (1999).
- Hesse, S. Kleiser, G. Frimmel, F. H.: Characterization of refractory organic substances (ROS) in water treatment. *Wat. Sci. Technol.* 40/9, 1-7 (1999)
- Hesse, S., Balz, A., Frimmel, F. H.: Detaillierte Verfolgung des anthropogenen Kohlenstoffeintrags entlang des Schwarzwaldfließgewässers Forbach/Murg. *Vom Wasser* 88, 103-117 (1997)

Mitautor

- Frimmel F. H., Hesse S., Kleiser G.: Technology-related characterization of hydrophilic disinfection by-products in aqueous samples. In: Barrett S. E., Krasner S. W., Amy G. L. (Eds.): Natural organic matter and disinfection by-products – characterization and control in drinking water. ACS Symposium 761, p. 84-95 (2000)
- Win, Y. Y., Kumke, M. U., Specht, C. H., Schindelin, A. J., Kolliopoulos, G., Ohlenbusch, G., Kleiser, G., Hesse, S., Frimmel, F. H.: Influence of oxidation of dissolved organic matter (DOM) on subsequent water treatment processes. *Wat. Res.* 34/7, 2098-2104 (2000)
- Gorenflo, A., Hesse, S., Frimmel, F. H.: Degradation of lignisulfonic acid and diethylene glycol in an activated sludge process combined with microfiltration and ozonation. 6th IAWQ Symposium on forest industry wastewaters in Tampere/Finland June 6-10, 413-416 (1999)
- Frimmel, F. H., Jahnel, J. und Hesse, S.: Characterization of biogenic organic matter (BOM). *Wat. Sci. Tech.* 37/2, 97-103 (1998)
- Ohlenbusch, G., Hesse, S., Frimmel, F. H.: Effects of ozone treatment on soil organic matter on contaminated sites, *Chemosphere* 37, 1557-1570 (1998)
- Perminova, I. V., Frimmel, F. H., Kovalevskii, D. V., Abbt-Braun, G., Kudryavtsev, A. V. und Hesse, S.: Development of predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. *Water Research* 32, 872-881 (1998)
- Perminova, I., Hesse, S., Balz, A. Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H.: Gelchromatographische Untersuchungen von Huminstoffen verschiedenen Ursprungs. *Wiss. Abschlußbericht*. 31. Internationales Seminar, Universität Karlsruhe 1996

Poster/Vorträge

- Hesse, S., Kleiser, G., Zwiener, C. und Frimmel, F.H.: Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung. GVC-Jahrestagung, Karlsruhe (2000) - Poster
- Hesse, S., Jahnel, J. und Frimmel, F.H.: Characterization of Refractory Organic Substances (ROS) in Wastewater. Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment - ROS, Karlsruhe (2000)
- Hesse, S., Gorenflo, A. und Frimmel, F. H.: Handicap der Probenaufbereitung für die DOC-Analyse. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft in der GDCh, Weimar (2000) – Poster
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Kontinuierliche Messung der Bioabbaubarkeit. VDI/VDE-GME: Sensoren und Meßsysteme, Ludwigsburg (2000) – Vortrag
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Measuring of biological activity using biofilm. 10th International Symposium on Biomonitoring, Karlsruhe (1999) - Vortrag
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Mikrobielle Abbaubarkeit der gelösten organischen Materie. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Regensburg (1999) - Vortrag
- Hesse, S., Gorenflo, A., Sabo, D. und Frimmel, F. H.: Ligninsulfonsäure – eine refraktäre Substanz? Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Regensburg (1999) – Poster (Posterpreis)
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Biologische Abbaubarkeit – das Fieberthermometer der Kläranlage. Symposium der GDCh, 12. IFAT, München (1999) – Vortrag
- Hesse, S. und Frimmel, F. H.: Bio-chemical characterization of refractory organic substances. GDCh Umwelttag, Karlsruhe (1998) - Vortrag
- Hesse, S., Gorenflo, A. und Frimmel F.H.: A concept for advanced biodegradation. Research Conference on Natural Waters and Technology: Catalytic science and Technology for Water, Potenza, Italien (1998) – Poster (Posterpreis)
- Hesse, S., Hasselbring, W. und Frimmel, F. H.: Neue Wege zur Charakterisierung der Abwasserreinigung. Wasserfachtagung der GDCh, Lübeck (1998) – Poster
- Hesse, S., Hasselbring, W. und Frimmel, F. H.: Neue Wege zur Charakterisierung der Effizienz einer Abwasserreinigung. Statuskolloquium "Ökotoxikologische Forschung in der Euregio Bodensee", Meersburg (1998) - Poster
- Hesse, S. und Frimmel, F.H.: Behavior of Humic Substances on Biofilms. Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment - ROS, Karlsruhe (1997) - Poster
- Hesse, S., Reichert, C. und Frimmel, F. H.: Bioreactivity of Humic Substances on biofilms. European Research Conference on Natural Waters and Technology, San Feliu de Guixols, Spanien (1997) - Poster
- Hesse, S., Kramer, S. und Frimmel F.H.: Biofilmreaktor gekoppelt mit LC-DOC/DON-Detektion: Ein schnelles Verfahren zur detaillierten Charakterisierung der mikrobiellen Abbaubarkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Lindau (1997) – Poster
- Hesse, S., Balz, A., Frimmel, F. H.: Detaillierte Verfolgung des anthropogenen Kohlenstoffeintrags entlang des Schwarzwaldfließgewässers Forbach/Murg. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Koblenz (1996) – Poster