

**SCHRIFTENREIHE ZUR
WASSERWIRTSCHAFT
TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ**

Günter Gruber

**Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt
in der Abwassertechnik**

BTOC und BDOC als Alternative zum BSB

33

Im Eigenverlag des
Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau



Herausgeber:

O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Renner

Technische Universität Graz, Stremayrgasse 10, A-8010 Graz

Tel. +43(0)316/ 873-8371, Fax +43(0)316/ 873-8376

email: gruber@sww.tu-graz.ac.at

Die Drucklegung wurde aus Mitteln des
Bundesministeriums für Wissenschaft und Verkehr unterstützt

ISBN 3-85444-029-4

VORWORT DES HERAUSGEBERS

Summenparameter zur Quantifizierung organischer Inhaltsstoffe im Abwasser haben eine lange Tradition. 1849 soll erstmals Kaliumpermanganat, dessen Lösung als "Chamäleonlösung" bezeichnet wurde, für die Bestimmung der Oxidierbarkeit und damit indirekt als Maß für den Gehalt an organischen Stoffen verwendet worden sein. Der "Kaliumpermanganatverbrauch" war noch vor 25 Jahren bei Abwasserreinigungsanlagen ein wesentlicher Punkt in den Auflagen des wasserrechtlichen Bewilligungsbescheides.

Ein wesentlicher Nachteil des Kaliumpermanganatverbrauches ist allerdings, dass viele organische Inhaltsstoffe mit dieser Methode nicht oder nur unvollständig erfasst werden können. Das war der Grund, warum schließlich die Permanganat-Methode aufgegeben und durch den "Chemischen Sauerstoffbedarf" (CSB) ersetzt wurde. Beim CSB dient Kaliumdichromat in stark saurer Lösung als Oxidationsmittel; nahezu alle organischen Stoffe können damit oxidiert messtechnisch erfasst werden. Diesem Vorteil stehen allerdings umweltschädliche Chemikalienrückstände als Nachteil gegenüber. Ein weiterer Nachteil ist, dass der CSB nicht zwischen biologisch abbaubaren und nicht abbaubaren Stoffen unterscheidet. Bei vielen Fragestellungen interessiert jedoch nur die abbaubare Fraktion. Als dritter Nachteil kommt schließlich dazu, dass die Nachweisgrenze beim CSB ziemlich hoch und das Verfahren daher für wenig verschmutzte Wässer nicht geeignet ist.

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts wendet man eine Methode an, "bei der man Abwasser mit Leitungswasser vermischt und feststellt, wieviel vom gelösten Sauerstoff nach Ablauf einer bestimmten Zeit verschwunden ist". Daraus hat sich das heute unter dem Namen "Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen" (BSB₅) bekannte Messverfahren entwickelt, mit dem der Gehalt an biologisch abbaubaren Stoffen quantifiziert werden kann. Es war ein langer Weg von den ersten Versuchen bis zur Normung von Versuchsdauer und -temperatur. Trotz aller Fortschritte bei der apparativen Ausstattung hat auch der BSB₅ den Mangel, dass die Genauigkeit insbesondere bei der vielerorts auf Kläranlagen verwendeten manometrischen Methode nicht allzu hoch ist und man den Gehalt der biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe über den Umweg einer Sauerstoffmessung abzuschätzen versucht.

Eine neue Dimension eröffnet sich heute mit den Parametern TOC und DOC. Der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff kann ohne Umweg über den Sauerstoffverbrauch direkt gemessen werden und überdies mit einer Genauigkeit, die dem Abwasseranalytiker kaum einen Wunsch offen lässt. Da bei der Analyse außerdem keine schädlichen Rückstände anfallen, ist es nur mehr eine Frage der Zeit, wann TOC und DOC den heute noch üblichen CSB ablösen werden.

Eine logische Folge ist der in der vorliegenden Arbeit behandelte Gedanke, auch die biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe nicht über den biochemischen Sauerstoffver-

brauch (BSB_5), sondern direkt über die Abnahme des organischen Kohlenstoffs während einer bestimmten Bebrütungsdauer unter genormten Bedingungen zu quantifizieren. Die neuen Parameter BTOC und BDOC lassen sich nicht nur auch bei niedrigen Konzentrationen mit hoher Genauigkeit bestimmen, sondern geben auch eine relativ genaue Auskunft über den tatsächlich während der Inkubationszeit erzielbaren Abbaugrad der organischen Inhaltsstoffe. Die Palette der organischen Summenparameter wurde damit um einen interessanten Aspekt erweitert.

Helmut Renner

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Universitätsassistent am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der Technischen Universität Graz.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. H. Renner, dem Vorstand des Institutes, gilt für die mir gewährte wissenschaftliche Betätigungsfreiheit und Förderung an seinem Institut und für seine ausgezeichnete Betreuung beim Verfassen dieser Dissertationsschrift mein besonderer Dank.

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. P. Kauch danke ich vor allem für seine aktive Rolle bei der Themenfindung für meine Dissertation und für seine Betreuung und Förderung während der letzten Jahre.

Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. M. Ditsios, dem Laborleiter des Institutes, danke ich für seine rege Mitarbeit bei der Erstellung und Durchführung des Untersuchungsprogrammes.

Das intensive Untersuchungsprogramm wäre ohne den Einsatz und Fleiß von Frau N. Puchinger nicht möglich gewesen. Der Verfasser dankt ihr für ihre aktive Mitarbeit während der Untersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt auch Frau R. Pauritsch für die gewissenhafte Durchsicht der vorliegenden Dissertationsschrift.

Dank gebührt auch Herrn Dipl.-Ing. G. Weichlinger. Im Zuge seiner Diplomarbeit leistete er wertvolle Vorarbeiten für diese Arbeit.

Nicht zuletzt möchte ich jedoch vor allem meiner geliebten Familie für ihr Verständnis und ihre Einsicht danken, die auf Grund meiner sehr intensiven Arbeit einiges an Entbehrungen hat ertragen müssen. Herzlichen Dank für die Kraft und Unterstützung, die ihr mich stets spüren habt lassen!

Graz, im September 1999



INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung, Summary	1
1 Einleitung, Veranlassung und Ziel	2
2 Die Verwendung von Summenparametern in der Wasseranalytik	5
2.1 Vergleichende Gegenüberstellung der in der Abwassertechnik verwendeten Kohlenstoffsummenparameter	6
2.2 Relationen der Summenparameter zueinander	10
3 Die Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit	13
3.1 Den biochemischen Abbau beeinflussende Faktoren	13
3.2 Der Verlauf des Bakterienwachstums in einer statischen Kultur ("Batchversuch")	15
3.3 Die wesentlichen Unterschiede einer statischen Kultur zu einer kontinuierlichen Kultur (Chemostat, Fermenter)	17
3.4 Überblick über die Verfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit	18
4 Stand der TOC Messung	22
4.1 Nationale und internationale Regelwerke zur TOC-Bestimmung	22
4.2 Grundlage des Verfahrens zur Bestimmung des TOC	24
4.3 Analytische Probleme bei der Bestimmung des TOC	26
5 Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt	31
5.1 Überblick über die Biomasse-Methoden	32
5.2 Überblick über die DOC-Methoden	36
5.3 Vergleich zwischen Biomasse- und DOC-Methoden	40
5.4 BDOC (AOC) - Anwendungsbereiche und Erfahrungswerte	43
6 Der BTOC_n bzw. BDOC_n als Alternative zum BSB_n in der Abwassertechnik	47
6.1 Methodik der BSB_n -Bestimmung	47
6.2 Die Methodik der BDOC_n - bzw. BTOC_n -Bestimmung für den Einsatz im kommunalen Abwasserbereich	51
6.3 Bestimmung der BDOC_n bzw. BTOC_n -Werte und der dazugehörigen Abbaugrade nach n Tagen Inkubation	61
6.4 Beschreibung der Vorgänge in einer Probenflasche	62
6.5 Vergleich BSB_n - BDOC_n bzw. BTOC_n	63
6.6 BDOC_n oder BTOC_n ?	65
7 Zusammenstellung der durchgeführten Untersuchungen	66
7.1 Untersuchungsprogramm	66
7.2 Vorversuche	66
7.3 Messperiode I	66
7.4 Messperiode II	82
7.5 Detailuntersuchung "Sauerstoffeintrag" (Trial 14)	101
8 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick	103
9 Literaturverzeichnis	108

KURZFASSUNG

Aus vielerlei Gründen besteht in den letzten Jahren der Wunsch, den CSB als Standardsummenparameter zur Erfassung der organischen Verschmutzung von Abwasser durch den TOC zu ersetzen.

Die vorliegende Arbeit unterzieht die heutige TOC- und DOC-Normung einer kritischen Betrachtung, versucht einen Überblick über den heutigen Stand der TOC- bzw. DOC-Messung zu geben und gibt die Erfahrungen des Verfassers im Umgang mit TOC-Geräten wieder.

Das zweite Ziel der Arbeit ist, den TOC bzw. DOC in seiner Aussagekraft um eine zusätzliche, biokinetische Dimension zu erweitern. Auf den Grundlagen der bekannten Verfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Inhaltsstoffen in wässrigen Medien wird eine einfach anzuwendende Verfahrensmethodik entwickelt, mit der es möglich ist, die Fraktion des biologisch abbaubaren Kohlenstoffgehaltes ("Biodegradable Total Organic Carbon" - BTOC bzw. "Biodegradable Dissolved Organic Carbon" - BDOC) in einer kommunalen Abwasserprobe zu bestimmen. Bei Kenntnis dieses Kohlenstoffanteils ist es möglich, auch zum biochemischen Sauerstoffbedarf BSB eine nicht nur adäquate, sondern sogar bessere Alternative zur Verfügung zu haben.

SUMMARY

During the last years there are many reasons why the determination of COD has fallen into disrepute for being the standard dimension in quantifying the organic matter of wastewater. Therefore the COD should be replaced by the TOC.

The present thesis makes an critical view at the existing TOC-standards, gives an overview of the state of art concerning TOC-measuring und describes the experiences of the author in dealing with TOC-analysers.

Beside it a simple biochemical method for determining biodegradable organic carbon (dissolved - BDOC or total - BTOC) which is applicable to wastewater is proposed. The described method is based on the known methods for the determination of aerobic biodegradability of organic compounds in water. By knowing the biodegradable fraction of carbon in wastewater an adequate and more reliable alternative to BOD is existing as well.

1 EINLEITUNG, VERANLASSUNG UND ZIEL

Die Möglichkeiten der Verschmutzung unserer Gewässer mit "Kulturschmutz" sind ebenso vielfältig wie die menschlichen Aktivitäten selbst. Auf Grund dieser Vielfalt an potentiellen Abwasserinhaltsstoffen war die Abwassertechnik zur Quantifizierung dieser Belastungen schon seit jeher auf die Verwendung von summarisch erfassenden Parametern angewiesen.

Historisch gesehen kam dabei zunächst der Erfassung der sauerstoffzehrenden Wasserinhaltsstoffe die zentrale Bedeutung zu. Die dafür entwickelten Bestimmungsmethoden beruhen alle auf der mehr oder weniger vollständigen Oxidation der organischen Inhaltsstoffe zu CO_2 und H_2O . Fast alle Verfahren bestimmen dabei die für diese Oxidation erforderliche Sauerstoffmenge (Permanganatindex, CSB, BSB). Während der Vorgang bei der BSB-Bestimmung auf rein biologischem Weg durch die Tätigkeit der in den Proben enthaltenen Mikroorganismen geschieht, erfolgt die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches bei der CSB-Bestimmung und beim Permanganatindex über den indirekten, rein chemischen Weg der Ermittlung des Oxidationsmittelverbrauches (Kaliumdichromat bzw. Kaliumpermanganat). Einzige Ausnahme dabei ist die TOC-Bestimmung, die den organischen Verschmutzungsgrad einer wässrigen Probe über das bei dieser Oxidation entstehende Reaktionsprodukt CO_2 quantifiziert.

Seit Inkrafttreten des Abwasserabgabengesetzes (BGBL. 1976) in der BRD im Jahre 1978 gilt der CSB nicht zuletzt auf Grund seiner Reproduzierbarkeit als wichtigster Standardsummenparameter zur Quantifizierung der organischen Restbelastung von Abwassereinleitungen. Aus diesem Grund erfolgt seit dieser Zeit auch die Festlegung der entsprechenden Abwasserabgabe zufolge der in den Vorfluter eingeleiteten organischen Restverschmutzung über diese Kenngröße.

Aus Gründen

- des Arbeitsschutzes (Umgang mit heißer Chromschwefelsäure!)
- der Umweltrelevanz der verwendeten Chemikalien (Quecksilber, Silber, Dichromat),
- der relativ ungünstigen unteren Bestimmungsgrenze von 15 mg/l (lt. DIN 38409-H41), die bilanzierende Rechnungen über Abwassereinleitungen und Immissionsbelastungen weitgehend ausschließt,
- der Bestimmungsprobleme bei hohen Salzgehalten
- und wegen der relativ schlechten Praktikabilität

soll das CSB-Verfahren nach dem Willen des Deutschen Bundesgesundheitsamtes mittelfristig durch das TOC-Verfahren abgelöst werden. Durch das TOC-Verfahren deshalb, weil es viele der beim CSB-Verfahren negativ ins Treffen geführten Punkte

vermeidet und auch der Gehalt der organischen Restbelastung über den gesamten organischen Kohlenstoff besser zum Ausdruck kommt, als über einen Oxidationsmittelverbrauch, der nicht nur die organischen Inhaltsstoffe erfasst.

Zu diesem Zwecke forderte das Deutsche Bundesgesundheitsamt schon 1991 alle Hersteller von TOC-Messgeräten auf [1], sich an der Erarbeitung einer für den Routinevollzug praktikableren TOC-Verfahrensvorschrift zu beteiligen.

Zum mittelfristig erwünschten vollständigen Ersatz des Parameters CSB durch den Kennwert TOC wurde weiters der DIN-Normenausschuss-Wasserwesen ersucht, ein Normungsverfahren zur "Bestimmung des TOC in der Originalabwasserprobe" einzuleiten. Voraussetzung für den vollständigen Ersatz des CSB durch den TOC ist jedoch eine TOC-Analytik im Abwasser, bei der geringe Schwebstoffanteile quasi homogen miterfasst werden. Dieses neu auszuarbeitende TOC-Verfahren sollte daher die in jedem Abwasser enthaltenen partikulären Inhaltsstoffe miterfassen.

Die Ausarbeitung einer TOC-Euronorm - als der zukünftige Standardsummenparameter zur Abschätzung der organischen Belastung des Wassers - wurde auch notwendig, nachdem die CEN-Mitgliedsländer sowohl die Normung des CSB (aus Toxizitätsgründen!) als auch die Übernahme des ISO-TOC (ISO 8245) im Jahre 1991 abgelehnt haben [2].

Nach zahlreichen Entwürfen liegt diese Euronorm EN 1484 [3] nun endlich vor und trat in Österreich mit August 1997 in Kraft. Sie löst damit auch die alte ISO 8245 (ÖNORM M 6284) und die DIN 38409-H3 ab.

Die Zukunft wird nun zeigen, ob diese neuen normativen Festlegungen der EN 1484 auch imstande sein werden, den CSB durch den TOC als Überwachungsparameter abzulösen.

Erklärtes Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, dieser Intention eines verstärkten Einsatzes der TOC-Analytik in der Abwassertechnik noch weiteren Auftrieb zu verleihen.

Aus diesem Grund habe ich die in ihrer Endfassung vorliegende TOC-Euronorm einer kritischen Betrachtung unterzogen und versucht, den heutigen Stand der TOC-Analytik aufzuzeigen.

Die weiteren Teile dieser Arbeit stellen den Versuch dar, den TOC in seiner Aussagekraft um eine zusätzliche, biokinetische Dimension zu erweitern, über die es möglich wäre, auch den Grad der biologischen Abbaubarkeit der Kohlenstoffverbindungen mitzuerfassen.

Eine Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit von Abwässern ist an Hand der durchgeführten Abwasserroutineuntersuchungen zur Zeit nur über das Verhältnis BSB_5/CSB möglich, wobei dieses Verhältnis bei durchschnittlichem kommunalen

Rohabwasser zumeist zwischen 0,5 und 0,63 liegt [4]. Verhältniswerte, die deutlich unter diesen Werten liegen, weisen auf einen großen Anteil an biologisch schwer abbaubaren Inhaltsstoffen hin. Da man jedoch im allgemeinen durch die BSB₅-Messung nur ca. 70 % der biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe erfasst (die tatsächliche Abbaubarkeit während der 5-tägigen Inkubationszeit bleibt bei der BSB₅-Bestimmung immer unbekannt), kann diese Verhältniszahl wirklich nur als grober Richtwert für die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit herangezogen werden und hat eigentlich nur vergleichenden Charakter.

Nicht zuletzt auf Grund der sehr hohen Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit heutiger TOC-Geräte bedienen sich fast alle gängigen, genormten Bestimmungsmethoden zur Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit von im Wasser gelösten Inhaltsstoffen der TOC(DOC)-Analytik. Auf der Grundlage dieser Methoden möchte ich mit dieser Arbeit aufzeigen, dass sich durch ein praxisgerechtes Übertragen dieser Methoden auf die gängige Abwasserroutineanalytik die biologische Abbaubarkeit von Abwässern über den **BTOC** bzw. **BDOC**, dem **Biodegradable TOC** bzw. **DOC**, erfassen ließe. Unter diesem aus dem angelsächsischen Sprachraum kommenden Begriff versteht man nur jenen DOC- bzw. TOC-Anteil, der biochemisch von Mikroorganismen abgebaut werden kann. Er gilt in diesen Ländern, in denen zumeist ein relativ hoher Prozentsatz an aufbereitetem Oberflächenwasser für die Trinkwasserversorgung verwendet werden muss, als Maß für die Wiederverkeimungsneigung von Trinkwasser in den Verteilungsleitungen.

Neben dem Versuch, den derzeitigen Stand der TOC-Analytik und den Erfahrungen damit, insbesondere im Abwasserbereich, wiederzugeben, stellt die vorliegende Arbeit daher auch einen Versuch dar, diesen Parameter in die gängige Abwasserlaborpraxis verstärkt einzuführen. Eine systematische Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten einfachen Verfahrensmethodik würde nämlich in vielen Fällen nicht nur eine CSB-Bestimmung, sondern auch eine BSB-Messung überflüssig machen.

2 Die Verwendung von Summenparametern in der Wasseranalytik

In jedem natürlichen Gewässer ist eine Vielzahl an chemischen Stoffen in gelöster und häufig auch in ungelöster Form enthalten. Aufgrund der Vielzahl dieser möglichen chemischen Verbindungen ist die quantitative Bestimmung aller Einzelkomponenten nicht möglich.

Nach einer Studie der Umweltbehörde der USA (EPA) existieren etwa 6 Millionen chemische Einzelstoffe, die literaturmäßig erfasst worden sind [5]. Die Altstoffinventarliste der Europäischen Union (EU) verzeichnet etwa 115 000 gezielt hergestellte Chemikalien, welche alleine oder in verschiedensten Kombinationen im Umlauf sind [5]. Zudem kommt, dass täglich neue Stoffe hergestellt und in den natürlichen Kreislauf gebracht werden.

Im Nationalen Toxikologieprogramm (NTP) der USA wurden ca. 65 700 Stoffe aus den oben erwähnten 6 Millionen ausgewählt und genauer untersucht, von denen angenommen werden muss, dass sie auf Grund ihres vermehrten Einsatzes in die Abwässer bzw. Gewässer gelangen. Von diesen wurden

3350	als Wirkstoffe und Zusatzstoffe von Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmitteln
3400	als Zusätze zu Kosmetika
1800	als Pharmazeutika und Arzneimittelbeimengungen
8600	als Lebensmittelzusätze
48500	als sonstige im Umlauf befindliche Chemikalien (z.B. Farben, Klebstoffe, Textilien, Baustoffe, chemische Basischemikalien und deren chemische Zusätze)

identifiziert.

Die abwasserrelevanten Ergebnisse dieser NTP-Studie können dahingehend interpretiert werden, dass die Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel sowie die Medikamente hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz zu den bestuntersuchten Stoffen gehören. Hinsichtlich des Gehaltes der Abwässer an sonstigen Chemikalien herrscht jedoch nach wie vor weitestgehende Unkenntnis.

Vergleicht man demgegenüber die derzeit in der Abwasseranalytik genormten Analysemethoden, von denen viele wiederum nur sog. Summenparameter erfassen und daher für eine Einzelstoffanalyse nicht geeignet sind, so kommt man auf ca. 100 ÖNORMEN und ca. 160 DIN-Normen. Unter diesem Gesichtspunkt muss eigentlich jeder Versuch einer Emissionsbegrenzung oder -überwachung auf der Basis von Einzelstoffanalysen

als hoffnungslos erscheinen.

Damit lässt sich sehr gut nachvollziehen, warum sich die kommunale Abwassertechnik schon sehr früh auf die Suche nach einfach zu messenden "Summenparameter" begab. Zu diesem Zwecke wurden anfangs einfach anzuwendende und kostengünstige Methoden wie der "Kaliumpermanganatverbrauch" oder der "Fäulnisfähigkeitstest mit Metylenblau" entwickelt. Zu diesen kamen in weiterer Folge Summenparameter wie der chemische oder biochemische Sauerstoffbedarf (CSB, BSB) und der gesamte organische Kohlenstoffgehalt (TOC) hinzu, die bereits eine genauere Erfassung der summarischen Wirkung der sauerstoffzehrenden Inhaltsstoffe in einem Gewässer zuließen.

2.1 Vergleichende Gegenüberstellung der in der Abwassertechnik verwendeten Kohlenstoffsummenparameter

Die organischen Kohlenstoffverbindungen stellen zumeist den Hauptanteil der Verschmutzung eines Abwassers oder auch eines Gewässers dar. Dazu zählen jedoch nicht nur die anthropogen bedingten in die Gewässer gelangenden Inhaltsstoffe, sondern auch sämtliche Zwischenstufen der durch die natürliche Mineralisation abgestorbenen organischen Materie (sog. "Selbstverschmutzung" der natürlichen Gewässer [6]).

Daher war es schon seit jeher das Ziel, eine summarische Wirkungs- und/oder Stoffkenngröße zu entwickeln, die diesen maßgeblichen Anteil der Gesamtverschmutzung möglichst repräsentativ erfasst.

Zu diesem Zwecke wurden die unterschiedlichsten Verfahren physikalischer, physikalisch-chemischer, chemischer und biochemischer Art [10] entwickelt, wobei ich mich jedoch im folgenden auf die 5 Hauptvertreter beschränken möchte. Dazu zählen:

- **Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO₄-Verbrauch)**
- **Chemischer Sauerstoffverbrauch (CSB)**
- **Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)**
- **Biochemischer Sauerstoffverbrauch (BSB)**
- **Spektraler Adsorptionskoeffizient (SAK)**

Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO₄-Verbrauch):

Unter dem Kaliumpermanganatverbrauch oder auch Permanganatindex versteht man nach der EN ISO 8467 [62] jene "Massenkonzentration an Sauerstoff, die der Massenkonzentration an verbrauchten Permanganat-Ionen äquivalent ist, wenn die Wasserprobe unter definierten Bedingungen mit diesem Oxidationsmittel behandelt wird."

Chemischer Sauerstoffverbrauch (CSB):

Der Chemische Sauerstoffbedarf ist nach DIN 38409, Teil 41 [63], als "die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter den Arbeitsbedingungen der Verfahren mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert" definiert.

Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC):

Nach der EN 1484 [3] ist "der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) ein Maß für den Kohlenstoffgehalt gelöster und ungelöster organischer Stoffe in Wasser."

Biochemischer Sauerstoffverbrauch (BSB):

Der Biochemische Sauerstoffbedarf ist nach DIN 38 409, Teil 51 [49] ein "Maß für die in einem Liter Probenwasser vorhandenen, von einer entsprechend vorbereiteten Mikrobiozönose unter den Versuchsbedingungen im Verlauf von n Tagen biochemisch nutzbaren Wasserstoffdonatoren, ausgedrückt in der äquivalenten Menge Sauerstoff".

Spektraler Adsorptionskoeffizient (SAK):

Ist ein Maß für die Extinktion, den ein definierter Lichtstrahl mit einer vorgegebenen Wellenlänge beim Durchgang durch eine wässrige Probe bekannter Schichtdicke erfährt.

Für die Bewertung der Verschmutzung von leicht bzw. schwach belasteten Gewässern reicht zumeist eine Bestimmung der Oxidierbarkeit der Inhaltsstoffe mit Kaliumpermanganat (KMnO₄-Verbrauch in mg/l) aus. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Redoxspannung des Kaliumpermanganats in der Regel jedoch nicht ausreicht, um alle im Wasser vorhandenen organischen Inhaltsstoffe zu oxidieren. Im allgemeinen geht man davon aus [7], dass dabei nur ca. 20 - 25% der Gesamtheit der oxidierbaren Inhaltsstoffe erfasst werden.

Im Gegensatz dazu ist das bei der CSB-Bestimmung zur Anwendung kommende Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇-Verbrauch in mg/l) imstande, beinahe alle organischen Stoffe vollständig zu oxidieren. Der Oxidationsgrad liegt in der Regel zwischen 95% und 97%. Die in saurer Lösung erzielbare Redoxspannung von Kaliumdichromat ist jedoch so stark, dass auch einige anorganische Verbindungen mitoxidiert werden (z.B.

Chloride, Fe(II), Sulfide, Sulfite und Nitrit) und damit eine höhere organische Verschmutzung vortäuschen.

Während die CSB-Ermittlung auf der mehr oder weniger vollständigen Oxidation der organischen Inhaltsstoffe zu CO_2 und H_2O und der Erfassung der für diese Oxidation erforderlichen Masse an Sauerstoff beruht, detektiert man bei der TOC-Bestimmung das entstehende Reaktionsprodukt CO_2 direkt und ermittelt sich daraus den in der Probe enthaltenen gesamten organischen Kohlenstoff als Maß für die organische Verschmutzung der Wasserprobe. Der verfahrenstechnische Vorteil des TOC ist der, dass er eine exakt definierbare, absolute Größe darstellt, die direkt gemessen werden kann. Die bei den anderen Oxidationsverfahren (CSB, BSB) bekannten Störungen durch zumeist anorganische Inhaltsstoffe treten bei der TOC-Bestimmung nicht auf. Bei schwer abbaubaren Inhaltsstoffen ist der TOC überhaupt der aussagekräftigste Summenparameter.

Bei der TOC-Bestimmung wird nicht wie bei der CSB-Bestimmung der Oxidationsmittelverbrauch ermittelt, sondern das entstandene Oxidationsprodukt CO_2 . Aus diesem Grund sind die Oxidationsbedingungen weit weniger kritisch und mögliche Störkomponenten aus der Probe wesentlich einfacher zu beseitigen.

Nachteilig sind sicher die relativ hohen Investitionskosten der TOC-Messgeräte, sowie das für ihren Betrieb erforderliche gut ausgebildete Personal. Dem stehen auf der anderen Seite wieder relativ geringe Analysekosten pro Probe im Routinebetrieb, bei einem sehr geringen Verbrauch an toxikologisch weitestgehend ungefährlichen Reagenzien und eine relativ schnelle Verfügbarkeit der Messergebnisse gegenüber.

Wie der CSB ist auch der TOC alleine nicht imstande, etwas über die biokinetische Wirkung der durch ihn erfassten Inhaltsstoffe auf Organismen auszusagen. Etwaige auf den mikrobiellen Abbau toxisch wirkende Hemmstoffe können auch durch ihn nicht erkannt werden. Auch kann der Einfluss der durch ihn summarisch ermittelten Inhaltsstoffe auf den Sauerstoffgehalt eines Gewässers nur abgeschätzt werden.

Zur Oxidation der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen können jedoch nicht nur chemische, sondern auch biologische Oxidationsprozesse angewendet werden. Der von Natur aus in jedem natürlichen Gewässer stattfindende mit der aeroben "Veratmung" der biologisch verwertbaren Inhaltsstoffe einhergehende Sauerstoffverbrauch kann ebenfalls als Indikator für den organischen Verschmutzungsgrad einer Wasserprobe herangezogen werden (Biochemischer Sauerstoffbedarf BSB in mg/l O_2). Er ist daher der einzige Summenparameter, der etwas über die Abbaubarkeit der durch ihn erfassten organischen Inhaltsstoffe aussagen kann. Die bei der biologischen Oxidation ablaufenden Prozesse benötigen jedoch naturgemäß bedeutend mehr Zeit als die chemischen. So geht man davon aus, dass gut abbaubare, frische, häusliche Abwässer zum vollständigen Abbau unter aeroben Bedingungen ca. 20 Tage

benötigen [6]. In der Regel begnügt man sich jedoch mit einem Untersuchungszeitraum von 5 oder 7 Tagen und geht dabei in der Regel von einem ca. 70%igen Abbaugrad der mikrobiologisch verwertbaren Inhaltsstoffe aus. Das Vorhandensein von hemmenden toxischen Inhaltsstoffen kann jedoch die biologische Aktivität der Mikroorganismen bedeutend verringern und daher auch zu kleineren BSB bzw. Abbaugraden führen. Das Hauptproblem dabei ist, dass der tatsächliche Abbaugrad der in den Proben vorhandenen Inhaltsstoffe durch die zumeist relativ kurze Inkubationszeit von 5 bzw. 7 Tagen immer unbekannt bleibt.

Sein größter Nachteil ist sicherlich die schlechte Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, die ja immer das Ergebnis der verschiedenartigsten biochemischen Stoffumsetzungen darstellen und nicht wie bei der TOC- oder CSB-Bestimmung das Resultat einer sehr genau definierten chemischen Umsetzung sind.

Trotz dieser Einschränkung hat sich der BSB_5 bzw. BSB_7 in der Praxis als bedeutende Messgröße zur Quantifizierung der abbaufähigen organischen Verunreinigungen in wässrigen Lösungen etabliert.

Fast alle diese soeben beschriebenen Verfahren beruhen auf der mehr oder weniger starken Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe zu CO_2 und H_2O und wirken daher auch alle probenverändernd. Einzig und alleine die bei der SAK-Bestimmung zum Einsatz kommende Technologie arbeitet weitestgehend "zerstörungsfrei". Man bedient sich dabei des Umstandes, dass ein definierter Lichtstrahl beim Durchtritt durch eine Wasserprobe eine Extinktion erfährt, welche proportional zu den in den Proben enthaltenen Inhaltsstoffen ist. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, verwendet man in der Regel in der Wasserchemie zwei definierte Wellenlängen einer Quecksilberdampf Lampe. Die eine befindet sich im sichtbaren Bereich bei $\lambda(Hg)=436$ nm und liegt damit im Komplementärbereich zu den in natürlichen Wässern meist vorkommenden Gelbbrauntönen. Die andere Wellenlänge befindet sich bei $\lambda(Hg)=254$ nm und ist damit im nicht sichtbaren UV-Bereich angesiedelt. Sie gilt als Maß für den Gehalt an organischen Inhaltsstoffen. Die UV-Absorption beruht vor allem auf der Anregung von organischen Doppelverbindungen, z.B. Aromaten, zu denen auch die Huminstoffe gehören. Demnach ist der SAK im UV-Bereich eine wichtige Ergänzung zum DOC und kann diesen bei konstant vorliegenden Korrelationen unter Umständen sogar ersetzen [9]. Aus dem Verhältnis der beiden Werte zueinander können somit auch Rückschlüsse auf das Vorhandensein von in der Regel schwer abbaubaren Huminstoffen gemacht werden.

2.2 Relationen der Summenparameter zueinander

Neben den soeben aufgezeigten Summenparametern sind sehr oft auch die Verhältnisse dieser einzelnen Zahlenwerte zueinander von Interesse. Tabelle 2.1 gibt für rein kommunales Schmutzwasser einen recht guten Überblick über mögliche Verhältniszahlen der einzelnen Summenparameter zueinander [8]:

Tab. 2.1 Verhältniszahlen (Quotienten) A/B der organischen Summenparameter für kommunales Schmutzwasser nach Koppe [8].

B	A	KMnO ₄ -Verbrauch	CSB	TOC	BSB ₅
KMnO ₄ -Verbr.		1	1,6	0,5	0,7
CSB		0,6	1	0,3	0,5
TOC		2	3,1	1	1,5
BSB ₅		1,4	2,2	0,7	1

Dass bei kommunalen Abwasserproben sehr häufig ähnliche Relationen zwischen den einzelnen Summenparametern auftreten, liegt zumeist an der ähnlichen chemischen Zusammensetzung dieser Proben. Tabelle 2.2 zeigt typische Zu- und Ablaufkonzentrationen von kommunalen Kläranlagen [10].

Eine größere Abweichung von den in den Tabellen 2.1 und 2.2 dargestellten Verhältniszahlen weist zumeist auf einen höheren Anteil von industriellem Schmutzwasser hin.

Auf die beiden aussagekräftigsten Verhältniszahlen, dem CSB/TOC- und dem BSB₅/CSB-Verhältnis, werde ich im folgenden noch kurz eingehen.

Tab. 2.2 Typische Zu- und Ablaufkonzentrationen von Kläranlagen in mg/l [10].

Summenparameter	Rohabwasser	Gereinigtes Abwasser
CSB	200 - 600	25 - 75
BSB ₅	100 - 300	5 - 20
TOC	75 - 150	5 - 25

CSB/TOC - "Mittlerer Oxidationsgrad der C-Verbindungen"

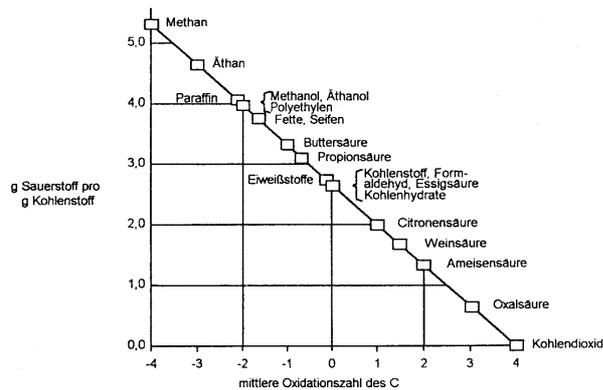


Abb. 2.1 Oxidationsstufen versch. org. Verbindungen [11]

Beide Bestimmungsverfahren oxidieren beinahe alle in den Proben enthaltenen Inhaltsstoffe, wobei durch den CSB die für diesen Oxidationsprozess erforderliche Oxidationsmittelmenge, durch den TOC das sich dabei bildende Oxidationsprodukt CO_2 bestimmt wird. Der Verhältniswert CSB/TOC gibt also demnach den für die Oxidation von 1 mg C erforderlichen Sauerstoffbedarf (Oxidationsmittelverbrauch) in mg O_2 an. Dieser Zahlenwert charakterisiert somit den mittleren Oxidationsgrad der in den Proben enthaltenen organischen Verbindungen. Je nach Oxidationsstufe der enthaltenen Kohlenstoffverbindungen kann dieser zwischen (theoretisch) 0,67 (Oxalsäure) und knapp über 4 (Alkohole) liegen [4]. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Oxidationsstufen einiger organischer Verbindungen dargestellt.

Das Rohabwasser im Zulauf einer kommunalen Kläranlage besteht zumeist aus einem Gemisch unterschiedlichster Kohlenstoffverbindungen. Das am häufigsten anzutreffende CSB/TOC-Verhältnis in kommunalen Rohabwässern liegt bei ca. 3,0.

BSB₅/CSB - "Biochemische Abbaubarkeit"

Weder der CSB noch der TOC einer Probe sind in der Lage, Aussagen über die biologische Abbaubarkeit ihrer Inhaltsstoffe zu machen. Aussagen darüber sind bei den derzeitigen Abwasserroutineuntersuchungen eigentlich nur über den BSB₅ möglich.

Das Maß der biologischen Abbaubarkeit kann aber über das BSB₅/CSB-Verhältnis einer Probe abgeschätzt werden. Über den BSB₅ wird nämlich der Anteil der leicht abbaubaren Inhaltsstoffe quantifiziert, wohingegen die chemische Kenngröße CSB beinahe alle oxidierbaren Inhaltsstoffe erfasst. Der BSB₅ erfasst demnach immer nur einen mehr oder minder großen Teil des CSB.

Ein biologisch gut abbaubares Abwasser ist daher durch ein relativ hohes BSB₅/CSB-Verhältnis charakterisiert, welches theoretisch maximal den Wert 1,0 annehmen kann ($\text{BSB}_5 : \text{CSB} = 1 : 1$). Erhöht sich der Anteil an schwer abbaubaren Stoffen im Zulauf einer Kläranlage, so muss dadurch bedingt auch das BSB₅/CSB-Verhältnis entsprechend abnehmen, d.h. es kann von einem reduzierten CSB-Abbau in der Kläranlage ausgegangen werden. Im Zulauf einer kommunalen Kläranlage beträgt dieses Verhält-

nis zumeist ca. 0,5 ($BSB_5 : CSB = 1 : 2$). Im Verlauf der biologischen Abbauvorgänge in der Kläranlage wird dieses Verhältnis jedoch zunehmend kleiner werden, da die durch den BSB_5 erfassten Inhaltsstoffe schneller abnehmen werden als die Gesamtheit jener Stoffe, die vom CSB erfasst werden. Nach Koppe [8] kann man bei gut funktionierenden Kläranlagen im Ablauf mit einem BSB_5/CSB -Verhältnis um die 0,25 oder noch kleiner rechnen ($BSB_5 : CSB = 1 : 4$).

Durch das BSB_5/CSB -Verhältnis kommt also recht gut zum Ausdruck, welcher prozentuelle Anteil der organischen Inhaltsstoffe unter den Standardbedingungen der BSB_5 -Bestimmung innerhalb der 5-tägigen Inkubation abgebaut wird.

Der tatsächliche Abbaugrad der in der Probe enthaltenen Inhaltsstoffe nach der 5-tägigen Inkubation bleibt jedoch genauso wie die tatsächliche Gesamtmenge der biologisch abbaubaren Stoffe bei allen aufgezeigten Bestimmungsmethoden und Relationen unbekannt.

Alle mir bekannten standardisierten Methoden zur Bestimmung der tatsächlichen biologischen Abbaubarkeit von Wasserinhaltsstoffen quantifizieren die biologische Abbaubarkeit ausschließlich an chemischen Reinstsubstanzen. Keine dieser Methoden wurde speziell für inhomogene Stoffgemische, wie es z.B. kommunales Abwasser darstellt, konzipiert. Bevor ich im Kapitel 6 eine einfache Methodik zur Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit vorstellen möchte, die von mir speziell für Abwasserproben adaptiert worden ist, gehe ich im nächsten Kapitel kurz auf den Begriff und das Wesen der "Biologischen Abbaubarkeit" ein und gebe im Anschluss daran einen kurzen Überblick über die heute im europäischen Raum bekannten standardisierten Verfahren zu ihrer Bestimmung.

3 DIE QUANTIFIZIERUNG DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT

Bakterien spalten verwertbares Substrat letztlich in Energie, Wasser, Kohlendioxid und mineralische Bestandteile - sozusagen in die "Asche" der biologischen Verbrennung. Die dabei entstehenden mineralischen Bestandteile sind als solche wiederum essentielle Nährstoffe für Pflanzen und andere Organismen.

Unter dem Begriff der "Vollständigen" biologischen Abbaubarkeit versteht man nach der EN ISO 7827 den "Grad der Abbaubarkeit, der erreicht wird, wenn eine Testsubstanz vollständig von Mikroorganismen verbraucht wird, wobei Kohlenstoffdioxid, Wasser, Mineralsalze und neue Biomasse entsteht" [13].

Mikroorganismen können grundsätzlich nur solche Substanzen aus einer wässrigen Lösung verwerten, die für sie Nährstoffcharakter haben. Dabei werden diese entweder zur Abdeckung ihres Energiehaushaltes oder zum Aufbau körpereigener Substanz verwendet. Der Gehalt an verwertbaren Inhaltsstoffen nimmt dabei naturgemäß ab, die Bakteriendichte zu.

Die biologische Abbaubarkeit beschreibt also Geschwindigkeit und Ausmaß der Mineralisation einer Prüfsubstanz.

3.1 Den biochemischen Abbau beeinflussende Faktoren

Die Abbaugeschwindigkeit der Inhaltsstoffe hängt ganz wesentlich von der Art und Menge der im Wasser enthaltenen Mikroorganismen und von deren Lebensbedingungen ab.

Bei den Umgebungsbedingungen kommt der **Temperatur** eine besondere Bedeutung zu. Mit zunehmender Temperatur steigt die Abbaugeschwindigkeit des Substrates und damit einhergehend auch der Sauerstoffverbrauch in der Probe. Besonders stark ist dieser Temperatureinfluss im Bereich zwischen 5 und 25°C. Eine Temperaturzunahme von 1°C erhöht in diesem Bereich die maximale Wachstumsrate der Mikroorganismen um 7 bis 10%. Diese Zunahme tritt allerdings nur dann auf, wenn das jeweilige Substrat und alle anderen lebenswichtigen Makro- und Mikronährstoffe in ausreichenden Mengen vorhanden sind. Bei Temperaturen über 25°C hat die Temperatur kaum noch einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit des Substrates.

Die im Wasser gelösten und ungelösten Stoffe stellen für die Mikroorganismen die **Nährstoffe** dar. Mit ihnen bauen die Bakterien ihr Zellmaterial auf und gewinnen die für ihr Wachstum erforderliche Energie. Die Ansprüche der Mikroorganismen an die Nährstoffzusammensetzung können dabei recht unterschiedlich sein. Auf jeden Fall sollte sie einer Minimalanforderung genügen, deren Zusammensetzung sämtliche

Elemente in Form verwertbarer Verbindungen enthalten sollte, die am Aufbau der Zellsubstanz beteiligt sind.

Mikroorganismen benötigen dabei außer den organischen Substanzen (Elektronendonatoren) für ihr Überleben auch **Makro- und Mikronährstoffe** (Spurenelemente). Man unterscheidet dabei hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zwischen den 11 Makroelementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen (C, O, H, N, S, P, K, Na, Ca, Mg, Fe), die in allen Mikroorganismen enthalten sind und daher auch von allen benötigt werden, und den sogenannten Mikro- oder Spurenelementen, die einen Großteil der Schwermetalle umfassen (Mn, Zn, Cu, Co, Ni, ...) und die auch nicht von allen Mikroorganismen benötigt werden. Viele dieser in mikromolaren Konzentrationen benötigten Spurenelemente sind als Verunreinigungen in den Salzen der Makroelemente enthalten. In höheren, millimolaren Konzentrationen wirken viele dieser Schwermetalle toxisch.

Eine ausreichende **Sauerstoffversorgung** gehört ebenfalls zu den unabdingbaren Voraussetzungen für ein unlimitiertes aerobes Wachstum. Die kritische Konzentration hängt sehr stark von der Art der Wasserverunreinigung ab und kann in einem Bereich von 0,9 bis 6 mg/l liegen. Zumeist liegt die Sauerstoffmindestkonzentration jedoch zwischen 2 und 3 mg/l [12].

Jegliches Wachstum von Mikroorganismen ist an das Vorhandensein von **Wasser** gebunden. Die Gegenwart von Wasser ist daher eine weitere Grundvoraussetzung für jegliches Bakterienwachstum.

Eine ausgeglichene H^+ - und OH^- -Ionenkonzentration ist für ein möglichst ungehemmtes Bakterienwachstum ebenfalls eine unabdingbare Voraussetzung. Der Einstellung eines optimalen **Anfangs-pH-Wertes** ($pH \approx 7,0$) und der Erhaltung dieses pH-Wertes während des Wachstums kommt daher große Bedeutung zu.

Toxische Stoffe (z.B. Bakterizide, Schwermetallverbindungen, freies Chlor), die Anhäufung hemmender Stoffwechselprodukte oder eine mit dem Abbau einhergehende Veränderung des pH-Wertes können das Bakterienwachstum deutlich herabsetzen oder gänzlich zum Erliegen bringen. Dabei reichen oft schon geringste Mengen eines Hemmstoffes aus, um das Wachstum zu verzögern oder ganz zu verhindern.

3.2 Der Verlauf des Bakterienwachstums in einer statischen Kultur (“Batchversuch”)

Viele der im nachfolgenden aufgezählten Verfahren zur Bestimmung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit bedienen sich dabei einer sogenannten statischen Kultur (“Batchversuch”). Man versteht darunter das Wachstum von Mikroorganismen in einem geschlossenen System mit genau definierten Umgebungsbedingungen. Hierbei wird eine Nährlösung mit Bakterien (Inokulum) angeimpft und bei genau definierten Bedingungen inkubiert. Das einsetzende Bakterienwachstum unter Substratverbrauch setzt sich so lange fort, bis ein Wachstumsfaktor ins Minimum gerät und das Wachstum begrenzt. Während des gesamten Vorganges erfolgt definitionsgemäß keine weitere Nährstoffzugabe und auch keine Abfuhr der entstehenden Stoffwechselprodukte. Abbildung 3.1 zeigt einen typischen Wachstumsverlauf einer statischen Bakterienkultur:

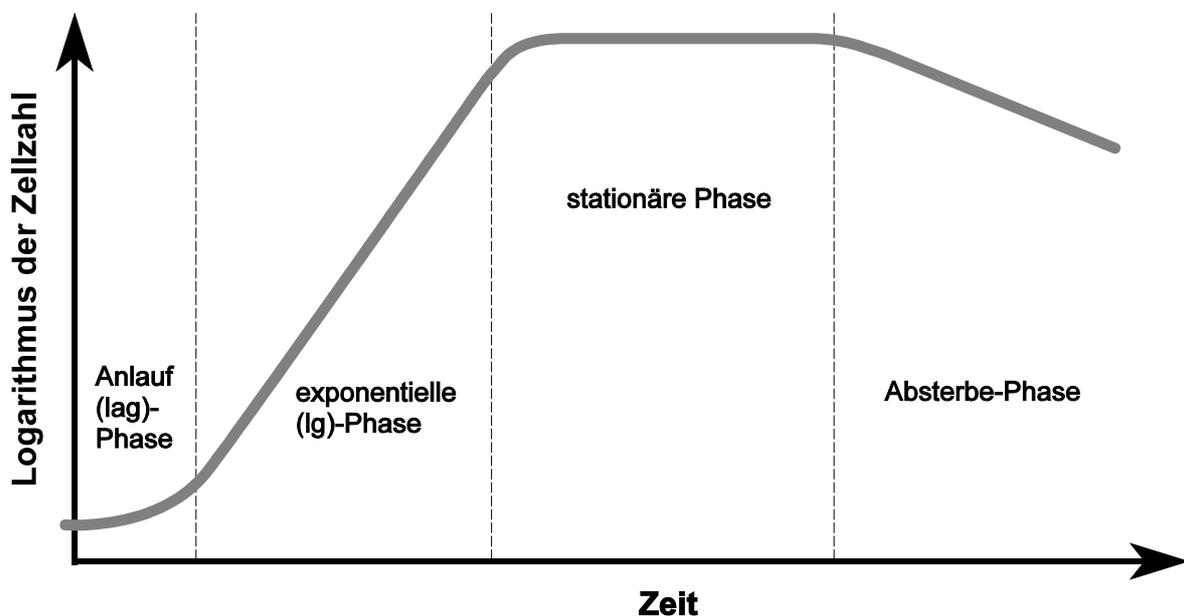


Abb. 3.1 Typische Wachstumskurve einer statischen Bakterienkultur [12]

Bei einem einfachlogarithmischen Auftragen der Zellzahl gegenüber der Zeit lassen sich mehrere verschiedene Wachstumsphasen unterscheiden, die mehr oder weniger stark ausgeprägt sein können:

- Die Anlauf- oder auch (lag)-Phase umfasst den Zeitraum zwischen der Animpfung der Nährlösung mit Bakterien und dem Erreichen der maximalen Wachstumsrate. Die Dauer ist vor allem vom Impfmateriale und von der Eignung der Nährlösung abhängig. Je schneller die Bakterien imstande sind, die für den Abbau der Substrate erforderlichen Enzyme zu induzieren, desto früher werden sie ihre maximale Teilungsrates erreichen. Diese Phase ist oftmals unterschiedlich lang und zumeist schlecht reproduzierbar.

- Die exponentielle oder logarithmische Phase zeichnet sich durch eine relativ konstante maximale Wachstumsrate μ_{\max} aus. Diese maximale Wachstumsphase ist für jeden Bakterienstamm eine spezifische Größe.
- Die (lg)-Phase geht allmählich in eine sog. stationäre Phase über, in der das Wachstum der Bakterien letztendlich zum Erliegen kommt. Ursachen hierfür können sein: die abnehmende Substratkonzentration, eine zu hohe Populationsdichte, ein zu geringer Sauerstoffpartialdruck, ein ausgeprägter Nährstoffmangel oder das Ansammeln von toxischen Stoffwechselprodukten in den Proben.
- In der letzten Phase, der sog. Absterbe-Phase, lösen sich die Zellen selbst auf (Autolyse) und sterben ab. Die genauen Ursachen dafür sind noch relativ wenig erforscht [12].

Im Gegensatz dazu hat der Verlauf der Substratabnahme bei einem Batchversuch zumeist den folgenden Verlauf (Abb. 3.2):

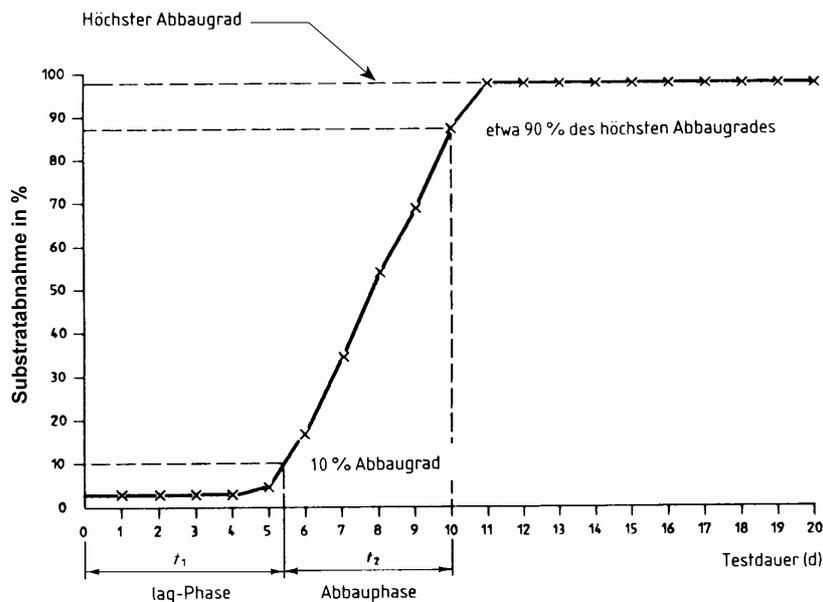


Abb. 3.2 Substratabnahme während eines Batchversuches

Die Mikroorganismen sind je nach Substratzusammensetzung in der Lage, einen mehr oder weniger großen Anteil des angebotenen Substrates zu verwerten. Die verwertbare Menge hängt dabei außer der chemischen Zusammensetzung des Substrates auch von den restlichen Umgebungs- bzw. Wachstumsbedingungen in der statischen Kultur ab, die sich im Unterschied zu einer kontinuierlichen Kultur (z.B. Kläranlagen) fortwährend ändern. Beim zeitlichen Verlauf der Substratabnahme lassen sich ähnliche Phasen unterscheiden, wie man sie bei den Wachstumskurven der Mikroorganismen antrifft. Je nach "Biologischer Abbaubarkeit" des zur Verfügung gestellten Substrates kann die "lag-Phase" unterschiedlich lange dauern. Die Mikroorganismen müssen

während dieser Zeit ihr Enzymsystem erst auf das jeweilige Substrat induzieren. Erst wenn alle für den Stoffwechselfvorgang erforderlichen Enzyme zum Abbau des Substrates in ausreichender Menge vorhanden sind, können die Abbauvorgänge mit optimaler Geschwindigkeit ablaufen ("Abbauphase" in Abb. 3.2) und das Substrat letztendlich zu CO_2 und H_2O veratmet werden.

Der Abbau des Substrates erfolgt dabei über viele verschiedene Zwischenreaktionen, wobei für jede dieser Reaktionen ein eigenes Enzym verantwortlich ist. Fehlt eines dieser Enzyme oder ist es in nicht ausreichender Konzentration vorhanden, kann das Substrat nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden. Je nachdem spricht man dann von nicht oder nur schwer abbaubaren Substanzen.

Abbauvorgänge bzw. Substratverwertung finden solange statt, bis einer der bereits erwähnten Wachstumsfaktoren zum limitierenden Faktor wird und einen weiteren Abbau verhindert. Die Abbaukurven (vgl. Abb. 3.2) erreichen in diesem Fall einen mehr oder weniger stark ausgeprägten oberen Plateauwert - den höchsten oder maximalen Abbaugrad des Substrats.

3.3 Die wesentlichen Unterschiede einer statischen Kultur zu einer kontinuierlichen Kultur (Chemostat, Fermenter)

Einige der im nachfolgenden beschriebenen Verfahren zur Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit bedienen sich zu ihrer Ermittlung keiner statischen, sondern sog. "Kontinuierlicher Kulturen" (Chemostat, Fermenter), wie es letztendlich auch unsere heutigen Kläranlagen (= Chemostat mit Biomassenrückführung) darstellen. Diese Verfahren bestimmen die Abbaubarkeit der Testsubstanz mittels kleiner Labor-Belungsanlagen unter weitestgehend standardisierten Bedingungen.

Während sich bei einem Batchversuch bedingt durch die Bakteriendichtezunahme und die Substratabnahme die Kulturbedingungen in den zu untersuchenden Proben fortwährend ändern, versucht man bei einer sog. kontinuierlichen Kultur durch eine gleichbleibende Substratzufuhr und durch konstante Auswaschraten aus dem System die Milieubedingungen für das exponentielle Wachstum der Bakterien möglichst konstant zu halten. Während es sich also bei den statischen Kulturen um geschlossene Systeme mit verschiedenen voneinander unterscheidbaren Phasen ("Jugend, Blüte, Altern und Tod" [12]) handelt, stellen kontinuierliche Kulturen offene Systeme dar, in denen das Wachstum der Bakterien in Abhängigkeit der zugeführten Substratmenge einem bestimmten Fließgleichgewicht zustrebt.

Aufbauend auf diese beiden Kulturformen haben sich die unterschiedlichsten Verfahren zur Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit entwickelt, über die ich im Folgen-

den einen kurzen Überblick geben werde.

3.4 Überblick über die Verfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit

“Statische Verfahren”

- **ÖNORM EN ISO 7827** [13]
Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium; Verfahren mittels Analyse des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).
- **EN 29408** [14] = **ISO 9408** [15]
Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium über die Bestimmung des Sauerstoffbedarfs in einem geschlossenen Respirometer.
- **EN 29439** [16] = **ISO 9439** [17]
Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Verfahren mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids (L23).
- **EN 29888** [18] = **ISO 9888** [19]
Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Statischer Test (Zahn-Wellens-Verfahren).

“Kontinuierliche bzw. halbkontinuierliche Verfahren”

- **DIN 38412, Teil 24** (April 1981) [20]
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit unter Anwendung spezieller Analysenverfahren (L24).
- **DIN 38412, Teil 26** [21]
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Abbau- und Eliminationstest für Tenside zur Simulation kommunaler Kläranlagen (L26).
- **EN ISO 9887** [22]
Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest (SCAS).

Alle diese Verfahren versuchen für den Abbau des zu untersuchenden Substrates annähernd optimale Umgebungsbedingungen zu schaffen, wobei diese jedoch nicht immer mit jenen Bedingungen übereinstimmen, die einen maximalen biologischen Abbau erlauben würden. Einzig und alleine das "Zahn-Wellens-Verfahren" [18, 19] behauptet von sich, üblicherweise so optimale Bedingungen vorzugeben, dass mit dem höchsten Wert für den biologischen Abbau der Testsubstanz gerechnet werden kann.

Während die ersten 4 der aufgezählten Normen die biologische Abbaubarkeit mittels statischer Mikroorganismenkulturen bestimmen und damit ähnliche Abbauverhältnisse simulieren, wie sie in Oberflächengewässern auftreten, bedienen sich die letzteren 3 kontinuierlicher bzw. "halbkontinuierlicher" Kulturen. Bei diesen Verfahren werden im Labormaßstab zumeist die Verhältnisse in einer technischen Belebtschlammanlage nachgebildet.

Durchgeführt werden diese Bestimmungen zumeist mit organischen Verbindungen bekannter chemischer Zusammensetzung und mit einer im Regelfall vorgegebenen, bestimmten Konzentration. Einzige Ausnahme ist auch hier wieder das "Zahn-Wellens-Verfahren" [18, 19], das auch eine Untersuchung von Abwasser, d.h. eines Stoffgemisches, einräumt.

Bei den statischen Verfahren (Batch-Versuchen) gelten für die Anwendbarkeit der Untersuchungen zumeist die folgenden Kriterien an die zu untersuchenden Testsubstanzen:

- löslich unter den Testbedingungen
- unlöslich unter den Testbedingungen. In diesem Fall können besondere Maßnahmen erforderlich sein, um eine gute Dispersion der Testsubstanz zu erreichen
- nicht flüchtig oder mit einem zu vernachlässigbaren Dampfdruck unter den Testbedingungen
- keine deutliche Absorption an Glas oder Belebtschlamm
- nicht hemmend gegenüber den Mikroorganismen des Inokulums bei der gewählten Testkonzentration
- die zu untersuchenden Substanzen sind mit Ausnahme des Inokulums die einzige Kohlenstoff- und Energiequelle im Testmedium

Da bei den kontinuierlich bzw. halbkontinuierlich betriebenen Verfahren die zu untersuchenden Proben während der Inkubation zumeist auch noch künstlich belüftet werden, kommt bei diesen Verfahren als zusätzliches Kriterium noch hinzu, dass die zu überprüfende Testsubstanz nicht durch Ausschäumen verloren gehen darf.

In allen wässrigen Testmedien wird durch die Zugabe aller essentiellen Mikro- und Makronährstoffe für eine optimale Nährstoffzusammensetzung gesorgt. Außerdem

sollte die Zusammensetzung der Testmedien gewährleisten, dass die Kulturen während der Inkubation bezüglich pH-Wert Schwankungen weitestgehend abgepuffert sind. Falls erforderlich ist der pH-Wert der Testansätze am Testanfang zusätzlich noch auf einen optimalen Bereich (pH=7,4) einzustellen.

Die Inkubation erfolgt zumeist im Dunklen oder bei diffuser Beleuchtung bei einer Temperatur zwischen 20°C und 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Die Inkubationsumgebung muss frei von toxischen Dämpfen sein.

In der Regel sind bei den Batchverfahren folgende Testansätze zu untersuchen:

- Lösung der Testsubstanz im Testmedium (F_T)
- Testmedium ohne die Testsubstanz (Blindprobe, F_B)
- Lösung einer organischen Verbindung mit bekannter Abbaubarkeit im Testmedium (Referenzlösung) zur Überprüfung der Aktivität des Inokulums (F_C)
- Lösung von Test- und Referenzsubstanz im Testmedium zur Überprüfung einer möglichen Hemmung der mikrobiologischen Aktivität des Inokulums durch die Testsubstanz (F_I)
- Eine sterile Testsubstanzlösung (ohne Inokulum) zur Überprüfung einer eventuellen abiotischen Elimination der Testsubstanz (F_S)

Die Testansätze sind mit einem geeigneten Volumen an Mikroorganismen (Inokulum) anzupflanzen. Eine geeignete Menge sollte folgende Kriterien erfüllen:

- ausreichende Menge an Mikroorganismen, um einen guten biologischen Abbau zu ermöglichen (zwischen 10^3 und 10^6 aktive Zellen je ml)
- Abbau einer Referenzsubstanz bis zum vorgegebenen Prozentsatz
- Konzentration an Belebtschlamm < 30 mg/l Trockensubstanz je Ansatz

Als Inokulum sollte eine mikrobielle Mischpopulation mit ausreichender biologischer Abbauleistung verwendet werden. Dafür kann eingesetzt werden:

- ⇒ Ablauf oder Zulauf (nur bei EN 29439 empfohlen) einer Kläranlage, in die überwiegend kommunales Abwasser fließt
- ⇒ Belebtschlamm einer Kläranlage, in die überwiegend kommunales Abwasser fließt
- ⇒ Oberflächenwasser

Im Falle der Verwendung von Belebtschlamm sollte der Schlamm in eine endogene Phase gebracht werden, d.h. dass das gesamte externe Substrat verbraucht sein sollte (einige Stunden belüften!).

Falls erforderlich muss das Inokulum durch Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation entsprechend aufkonzentriert werden. Das den Ansätzen zu injizierende Inokulum sollte höchstens 1% des Gesamtvolumens betragen.

Bei den kontinuierlichen bzw. halbkontinuierlichen Verfahren werden abiotische Eliminationsvorgänge in der Regel nicht erfasst.

Obwohl die aufgezählten Methoden zur Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit fast ausschließlich an Reinstsubstanzen durchgeführt werden, bedienen sich fast alle diese Verfahren als eigentlicher Messgröße wieder Summenparameter.

Nur jene Verfahren, die auch ausdrücklich für eine Bestimmung des sogenannten Primär-Abbaugrades geeignet sind, benötigen dafür spezielle Analyseverfahren. Nach EN ISO 7827 [13] versteht man darunter "den Grad der Abbaubarkeit, der erreicht wird, wenn eine Testsubstanz, als Ergebnis mikrobieller Aktivität, einer beliebigen Strukturveränderung, außer einer vollständigen Mineralisation, unterworfen ist". Als Beispiel dafür sei der Abbau- und Eliminationstest für Tenside nach DIN 38412, Teil 26, angeführt.

Der Hauptgrund für die Verwendung von Summenparameter als Messgröße liegt sicherlich darin, dass der biologische Abbau einer organischen Substanz in der Regel keine einfache chemische Reaktion darstellt, sondern zumeist über viele verschiedene Zwischenstufen abläuft. Daher ist das summarische Erfassen aller dabei entstehenden Metaboliten entweder über den für diesen Katabolismus erforderlichen Sauerstoffbedarf oder über die Abnahme des in jeder organischen Substanz enthaltenen Kohlenstoffs auch das einzig wirklich Zielführende.

Auf Grund der erzielbaren Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse kommt dabei dem DOC eine zentrale Bedeutung zu. Sein großer Vorteil gegenüber allen anderen summarisch erfassenden Messgrößen ist der, dass er mittlerweile bis in den ppb-Bereich hinein gemessen werden kann und dass durch die vorherige Membranfiltration der Proben auch eine weitestgehende Standardisierung in der Probenvorbereitung stattfindet.

Während die heutige DOC-Messtechnik durchaus als technisch ausgereift bezeichnet werden kann, stellt das möglichst vollständige Miterfassen von partikulären Inhaltsstoffen aus wässrigen Proben für die TOC-Analytik nach wie vor ein großes Problem dar.

Für eine möglichst vollständige Quantifizierung der organischen Verschmutzung in der Abwassertechnik ist jedoch ein Miterfassen der partikulären Inhaltsstoffe unerlässlich. Aus diesem Grund ist in der neuen TOC-Euronorm EN 1484 [3] diesem Problem-bereich ein eigener "informativer" Anhang gewidmet.

Im nächsten Kapitel möchte ich versuchen, diese neue TOC-Euronorm einer kritischen Betrachtung zu unterziehen, ganz allgemein den heutigen Stand der TOC-Messtechnik aufzuzeigen und meine Erfahrungen damit wiedergeben.

4 STAND DER TOC MESSUNG

In jedem natürlichen Gewässer ist eine Vielzahl an organischen Stoffen in gelöster und häufig auch in ungelöster Form enthalten. Aufgrund der Vielzahl der möglichen organischen Verbindungen ist, wie schon in Kapitel 2 beschrieben, die quantitative Bestimmung aller organischen Einzelkomponenten nicht möglich. Um trotzdem eine Aussage über den Grad der organischen Belastung eines Gewässers machen zu können, ist man auf die Messung summarischer Größen angewiesen. Einer dieser Summenparameter ist der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff (TOC).

Schon im Jahre 1931 schrieb H. Bach [36] in einer Mitteilung der Emschergenossenschaft über Versuche zur Bestimmung der Verunreinigung von Wasserproben:

“Sehr wertvoll wäre es nun, wenn man auch den Kohlenstoff der im Wasser gelösten organischen Verbindungen auf einfache Weise oder doch so bestimmen könnte, daß diese Bestimmung in das laufende Untersuchungsprogramm von Abwasserproben eingereiht werden könnte. Man könnte dann den Gehalt an gelöster organischer Substanz des Abwassers und die Veränderung, die jene erleidet, besser und unmittelbarer beurteilen, als es z. Z. auf analytischen Umwegen über die Oxidierbarkeit (KMnO_4) oder den Glühverlust möglich ist.”

Die analytische Chemie hat in den letzten Jahren enorme Fortschritte gemacht, wodurch es heute möglich geworden ist, Kohlenstoffkonzentrationen im Wasser im ppb-Bereich zu bestimmen [37]. Die dazu erforderliche Messtechnik kann heute als weitestgehend ausgereift bezeichnet werden und fand auch in einigen normativen Festlegungen ihren Niederschlag.

4.1 Nationale und internationale Regelwerke zur TOC-Bestimmung

Zur Bestimmung von TOC (DOC) existieren folgende Regelwerke:

- DIN-Norm DIN 38409-H3 (1983) [38]
- ISO-Norm ISO 8245 (=ÖNORM M 6284) (Ausgabe: 1987) [39]
- EN 1484 (August 1997) [3]
- LAWA-AQS-Merkblatt P-14 “TOC” (Ausgabe: 1995) [42]

Relativ neu ist dabei die am 1.8.1997 nach zahlreichen Entwürfen endlich in ihrer Endfassung erschienene, schon lange erwartete EN 1484 [3]. Sie ersetzt in Zukunft sowohl die ISO 8245 als auch die DIN 38409-H3 und wird in Zukunft für die gängige Überwachungspraxis in der Wasser- und Abfallwirtschaft herangezogen werden.

Die wichtigsten Inhalte dieser neuen Euronorm EN 1484 werden im Folgenden kurz zusammengefasst [2], [3]:

Tab. 4.1 Charakteristika der EN 1484 (August 1997)

Euronorm TOC - ÖNORM EN 1484 (August 1997)	
■ Anwendung:	Bestimmung von TOC und DOC im Bereich 0,3 bis 1000 mg/l. Russ, Cyanide, Cyanate und Isocyanate werden mit erfaßt.
■ DOC-Proben:	Probe filtrieren (0,45 µm Membranfilter)
■ Messprinzip:	Oxidation der C-Verbindungen durch Verbrennung, durch Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels oder mittels hochenergetischer Strahlung (UV)
■ Detektion:	Das gebildete CO ₂ wird detektiert <ul style="list-style-type: none"> – mit IR-Spektrometrie, – Titration (nichtwässrige Lösung), – Wärme- und elektrische Leitfähigkeits-Messung, – Coulometrie, – CO₂-Sensoren, – oder indirekt über CH₄ mit FID bestimmt.
■ Chemikalien:	TOC des Verdünnungswassers muss vernachlässigbar klein sein
■ Kalibrierlösungen:	<ul style="list-style-type: none"> – für TOC, DOC: Kaliumhydrogenphthalat – für TIC, DIC: Na₂CO₃ + NaHCO₃
■ Kontrolluntersuchungen zur Prüfung der:	<ul style="list-style-type: none"> – Homogenität und WFR: mit Cellulose Suspension (Partikelgängigkeit - optional!) – Systemfunktion: Cu-Phthalocyanin
■ Probenahme und -vorbereitung:	<ul style="list-style-type: none"> – Flaschen aus Glas oder PE vollständig füllen – mit H₃PO₄ auf pH < 2 (falls biologische Aktivität vorhanden) – bei flüchtigen organischen Substanzen ohne Ansäuern binnen 8 h analysieren. Alternativ: 1 Woche bei 4 °C oder Einfrieren (einige Wochen) – Probe vor Messung homogenisieren – für DOC: Filter mit heißem Wasser auswaschen
■ Kalibrierung:	Mit mind. 5 verschiedenen KHP-Lösungen kalibrieren. Mit Bezugfunktion auswerten.
■ TOC-Bestimmung:	<ul style="list-style-type: none"> – Bei der direkten Bestimmung zunächst CO₂ bei pH < 2 austreiben, dann analysieren. – Bei der Differenzenmethode sollte der TOC-Wert größer oder gleich dem TIC-Wert sein.
■ Angabe der Ergebnisse:	<ul style="list-style-type: none"> – mit 2 oder 3 (!) signifikanten Stellen – genaue Angabe zur Probenvor- und aufbereitung
■ Partikelhaltige Proben - Informativer (d.h. unverbindlicher) Anhang:	<ul style="list-style-type: none"> – Partikel bis 0,1 mm Durchmesser sollen messbar sein – Homogenität der Probe und WFR mit Cellulose-Suspension testen

Gegenüber dem letzten Entwurf zu dieser Norm vom 1. August 1994 [41] fällt in der vorliegenden Endfassung (1. August 1997) vor allem der Umstand auf, dass die

Überprüfung der Partikelgängigkeit aus dem ursprünglichen Normungstext in einen "informativen", d.h. wohl unverbindlichen Anhang C verschwunden ist. Auch wurde die unter Punkt 4 "Grundlagen des Verfahrens" gemachte einschränkende Aussage zum Aufschluss schwebstoffhaltiger Proben mittels UV-Oxidation aus dem endgültigen Text ersatzlos gestrichen. Diese Aussage, dass Systeme, die auf der UV-Oxidation beruhen, für partikelhaltige Proben nicht geeignet sind, findet sich jetzt auch nur noch im Anhang C und lässt sich auch an den Wiederfindungsraten des dort angegebenen Ringversuches (Tabelle C.1) ablesen.

Beide Änderungen müssen wohl als Zugeständnis an bestimmte Gerätehersteller interpretiert werden, die offensichtlich damit Probleme haben, die in der Norm ursprünglich festgelegte Partikelgängigkeit zu erfüllen. Damit wurde meiner Meinung nach die Intention der Norm, auch für schwebstoffhaltige Originalabwasserproben eine normative Festlegung zu erreichen, wieder beträchtlich aufgeweicht.

Besonders hervorheben und unterstreichen möchte ich in diesem Zusammenhang noch, dass der TOC im "informativen" Anhang C de facto per "Konvention" mit einer maximal zu erfassenden Partikelgröße von zu mindestens 100 µm definiert wird.

4.2 Grundlage des Verfahrens zur Bestimmung des TOC

Grundlage aller Verfahren zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser ist die Oxidation des in den organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid CO₂.

Diese Oxidation kann sowohl thermisch durch Verbrennung als auch nasschemisch durch geeignete Oxidationsmittel und/oder durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfolgen. Die Anwendung des UV-Verfahrens ist jedoch auf feststofffreie Proben beschränkt, da partikulär vorhandene Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. Cellulose, durch die UV-Oxidation nur unzureichend aufgeschlossen werden (siehe dazu Tabelle C.1: Ergebnisse eines Ringversuches zur TOC-Bestimmung, EN 1484, Aug. 1997 [3]).

Das bei der Oxidation entstehende Kohlenstoffdioxid wird entweder direkt als solches oder nach Reduktion zu Methan bestimmt.

Der TOC gehört demgemäß zu den sogenannten "operationellen" Summenparametern, d.h. dass die einzelnen Messergebnisse sehr verfahrensabhängig sind. Je nach ihren Eigenschaften wurden eine Reihe weiterer Teilfraktionen des TOC definiert, die sich folgendermaßen definieren bzw. rechnerisch ermitteln lassen:

Tab. 4.2 Teilfraktionen des TOC

TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (= DOC + NDOC = POC + NPOC)
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (= TC - TOC)
TC	gesamter (d.h. organischer und anorganischer Kohlenstoff (= TIC + TOC)
DOC	gelöster (d.h. mit einem 0,45 µm-Filter filtrierter) organischer Kohlenstoff (= TOC - NDOC)
DIC	gelöster (d.h. filtrierter) anorganischer Kohlenstoff
DC	gelöster (d.h. filtrierter) gesamter Kohlenstoff (= DOC + DIC)
VOC oder POC	flüchtiger oder ausblasbarer organischer Kohlenstoff
NVOC oder NPOC	nicht flüchtiger oder nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff
NDOC	nicht gelöst (d.h. abfiltrierter) organischer Kohlenstoff (= TOC - DOC)

In den zur Zeit vorhandenen Normen wird jedoch nur auf die analytische Bestimmung der ersten 4 Fraktionen Bezug genommen. Davon für die Wasserwirtschaft relevant sind eigentlich nur der TOC und DOC.

In Übereinstimmung mit den geltenden Normen bieten die am Markt befindlichen Gerätehersteller für die TOC (DOC) Bestimmung zumeist 2 unterschiedliche Verfahrensmodi an:

- Bei der **Direktbestimmungsmethode** des TOC (DOC) wird der in den Proben enthaltene TIC (DIC) zunächst durch Ansäuern mit Salz- oder Phosphorsäure und anschließendem Ausblasen aus der Probe entfernt und nur der verbleibende Kohlenstoff als TOC (DOC) nach der Oxidation zu CO₂ analytisch bestimmt. D. h. dass hierbei nach den Begriffsdefinitionen der Tabelle 4.2 eigentlich der NPOC bestimmt wird.
- Beim **Differenzenverfahren** wird die zu untersuchende Probe in 2 Durchgängen analysiert. Dabei wird zunächst einmal der gesamte TC (DC) bestimmt und in einem 2. Durchgang nur jene durch Ansäuern und Ausblasen entstehende CO₂-Konzentration (TIC bzw. DIC) detektiert. Die rechnerische Differenz TC-TIC bzw. DC-DIC ergibt den TOC bzw. DOC.

Die so erhaltenen TOC (DOC) bzw. TIC (DIC) Werte stimmen jedoch in der Praxis mit der Theorie nicht unbedingt überein. Die nachfolgende Tabelle sollte diesen in der Praxis eher wenig beachteten Umstand verdeutlichen [2]:

Tab. 4.3 Bestandteile von TOC und TIC - Theorie und Wirklichkeit nach [2]

Stoff	Nach der Theorie (Lehrbuch) zugehörig zum:	In der Messpraxis meist gemessen als:
elementarer Kohlenstoff	TIC	TOC
CO	TIC	wird nicht erfasst *)
CO ₂	TIC	TIC
HCO ₃ ⁻	TIC	TIC
CO ₃ ²⁻	TIC	TIC
CN ⁻	TIC	wird nicht erfasst *)
OCN ⁻	TIC	TOC
SCN ⁻	TIC	TOC
organischer Kohlenstoff	TOC	TOC

*) Beim Ausblasen von CO₂ bei der TIC-Messung wird CO bzw. HCN mit ausgetrieben, aber messtechnisch nicht erfasst, da die IR-Messzellen nur auf CO₂ ansprechen.

Daraus ist abzuleiten, dass nur bei Fehlen von nennenswerten Anteilen an CO, OCN⁻, SCN⁻ und elementarem Kohlenstoff Theorie und Praxis übereinstimmen.

Der DOC umfasst nach den geltenden Regelwerken all jene Verbindungen, die einen Membranfilter der Porenweite 0,45 µm passieren, wohingegen der TOC aus einer gut homogenisierten Probe zu bestimmen ist.

4.3 Analytische Probleme bei der Bestimmung des TOC

Proben zur TOC-Bestimmung sollten generell nur in Glasflaschen aufbewahrt werden. Werden trotzdem Kunststoffflaschen verwendet, sind PVC-Flaschen Polyäthylen-Flaschen vorzuziehen, denn nach einer Untersuchung von Ehrenberger [43] wurde bei einem Vergleich aus Polyäthylen-Flaschen ca. fünfmal soviel Kohlenstoff herausgelöst wie aus PVC-Flaschen.

Können die Proben nicht sofort analysiert werden, sind sie unbedingt zu konservieren, da ansonsten nach [44] mit einem relativ raschen Abbau des TOC zu rechnen ist. Nach [44] scheint eine alkalische oder eine Tiefgefrier-Konservierung etwas günstiger zu sein als eine saure Konservierung.

Die Zerkleinerung und Homogenisierung bei partikelbefrachteten Proben ist unumgänglich. In der Praxis haben sich dafür Geräte mit hochoberflächlich laufenden Messern (z.B. Ultra-Turrax) bewährt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich die Probe bei

dieser Behandlung erwärmt und leicht flüchtige Inhaltsstoffe ausgasen können, wodurch es zu Minderbefunden kommen kann [45].

Das **Differenzverfahren** zur Bestimmung des TOC ist bei einem Verhältnis $TIC > TOC$ problematisch [44]:

Wenn die Reproduzierbarkeit einer Einzelmessung R_E ist, so ist die Reproduzierbarkeit R_D der Differenz abhängig vom Verhältnis der Störgröße (TIC) zur Messgröße (TOC) ($n = TIC/TOC$) und errechnet sich nach der Gleichung $R_D = R_E (2n + 1)$.

Beispiel: Beträgt $R_E = \pm 2\%$ und ist $TOC = TIC$, d. h. $n = 1$, so ergibt sich für $R_D = \pm 6\%$.

Ist dagegen $TOC = \frac{1}{4} TIC$, ergibt sich bei gleicher Genauigkeit der Einzelmessung für $R_D = \pm 18\%$.

Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass bei niedrigen organischen Kohlenstoffgehalten (unter 10 mg/l) die Ausblase- oder Direktbestimmungsmethode der Differenzmethode vorzuziehen ist.

Der TIC-Gehalt einer Probe kann sich u. U. durch Austausch mit der Atmosphäre bei längeren Standzeiten verändern [44].

Die thermisch-katalytischen Oxidationssysteme zeigen in der Regel eine etwas bessere Oxidationsausbeute als die nasschemischen Verfahren. Sie sind vor allem für die Bestimmung des kolloidal verteilten und ungelösten TOC besser geeignet. Diese Verfahren basieren auf den aus der Elementaranalyse bekannten Methoden der quantitativen Oxidation des organischen Kohlenstoffs bei Temperaturen von 900 °C bis 1000 °C an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff. Zum Unterschied zur Elementaranalyse treten bei der Verbrennung einer wässrigen Probe wesentlich größere Wasserdampfkonzentrationen auf, die bei der Konstruktion der Geräte zu berücksichtigen sind. Nach einer Theorie von Clifford [46] wird durch das verdampfende Wasser durch die 4000 - 5000fache Volumenvergrößerung die Probe soweit verdünnt, dass die Oxidation praktisch nur noch an der Oberfläche eines Katalysators erfolgen kann. Aus Gründen der Wasserdampfvolumenvergrößerung können in diesen Geräten prinzipiell nur sehr kleine Probenvolumina eingesetzt werden. Je nach Konzentrationsbereich und Gerätehersteller betragen die größten injizierbaren Probenvolumina bei den Hochtemperaturgeräten nach meinem Wissensstand zur Zeit maximal 2 ml [47]. Diese 2 ml sind jedoch als oberer Grenzwert zu sehen und auch nur bei sehr geringen Kohlenstoffkonzentrationen anwendbar. Bei Zulaufproben einer kommunalen Kläranlage reduziert sich dieser Wert zumeist auf ca. 100 µl Probenvolumen. Zieht man dabei in Betracht, dass diese 100 µl Probe in diesem Fall zumeist eine mengenproportionale 24h-Mischprobe repräsentieren sollte, kommt man natürlich alleine schon dadurch in den Grenzbereich der Reproduzierbarkeit.

Nasschemisch aufschließende TOC-Analysatoren haben demgegenüber den Vorteil, dass sie verfahrensbedingt um ein Vielfaches höhere Probenvolumina aufschließen können, wodurch sich natürlich auch die Reproduzierbarkeit in kleinen Konzentrationsbereichen wesentlich verbessert. Die maximalen Probenvolumina betragen hierbei zumeist 10 ml. Aus diesem Grund sind für den Bereich des weitestgehend partikel-freien Reinst- und Trinkwassers meiner Meinung nach diese Analysatoren eher zu bevorzugen.

Geht es jedoch darum, kolloidal verteilte Inhaltsstoffe möglichst vollständig mitzuerfassen, führt nach meinen Erfahrungen kein Weg an der Hochtemperaturverbrennung vorbei. Diese Erfahrungen stützen sich auf unzählige Untersuchungen mit kommunalem Abwasser, die wir in den letzten Jahren in unserem Labor mit dem nasschemisch aufschließenden TOC-Analysator "Astro 2001" durchgeführt haben. Augenscheinlich wurde dies durch fortwährende TOC-Minderbefunde bei den unterschiedlichsten kommunalen Zulaufproben, die sich in extrem hohen CSB/TOC-Verhältniswerten ausdrückten. Diese Verhältniswerte lagen bei uns in der Regel nicht in dem für kommunales Abwasser üblichen Bereich von 3,0 [4], sondern zumeist jenseits von 5,0.

Nicht zuletzt dadurch entschlossen wir uns schließlich zur Anschaffung eines zusätzlichen TOC-Analysators, der primär im Abwasserbereich eingesetzt werden sollte und bei dem der TOC-Aufschluss mittels Hochtemperaturverbrennung erfolgen sollte. Die Entscheidung zum Kauf eines neuen Gerätes erfolgte in einer Zeit, in der uns bereits ein Entwurf der neuen EN 1484 in der Fassung vom August 1994 vorlag [41].

Nachdem es, wie in meiner Einleitung beschrieben, zur Zeit in einigen europäischen Staaten sehr starke Bestrebungen gibt, den CSB zur Beurteilung des organischen Verschmutzungsgrades einer homogenisierten Abwasserprobe durch den TOC zu ersetzen, wurde in dieser Norm auf die möglichst weitgehende Erfassung von partikel-hältigen Inhaltsstoffen von Anfang an Bedacht genommen. Dieser Umstand kommt in dieser Norm durch eine eigene Überprüfung der Partikelgängigkeit zum Ausdruck. Wie an anderer Stelle in diesem Kapitel bereits erwähnt, verschwand zwar jetzt leider in der Endfassung der Norm dieses meiner Meinung nach wichtige Kriterium zur Feststellung der Partikelgängigkeit eines TOC-Analysators aus dem eigentlichen Normungstext in einen informativen Anhang. Auf die Notwendigkeit und Überprüfung eines solchen Kriteriums beim Kauf eines neuen TOC-Analysators sei jedoch an dieser Stelle ausdrücklich hingewiesen. Die nachfolgende Gegenüberstellung von 5 verschiedenen TOC-Werten, analysiert von 4 unterschiedlichen Hochtemperaturgeräten und unserem alten Astro 2001, der auf einem nasschemischen Oxidationsverfahren beruht, aus ein und derselben homogenisierten kommunalen Zulaufprobe sollte diesen Umstand verdeutlichen (Abbildung 4.1):

Erfahrungen beim Kauf eines neuen TOC-Analysators

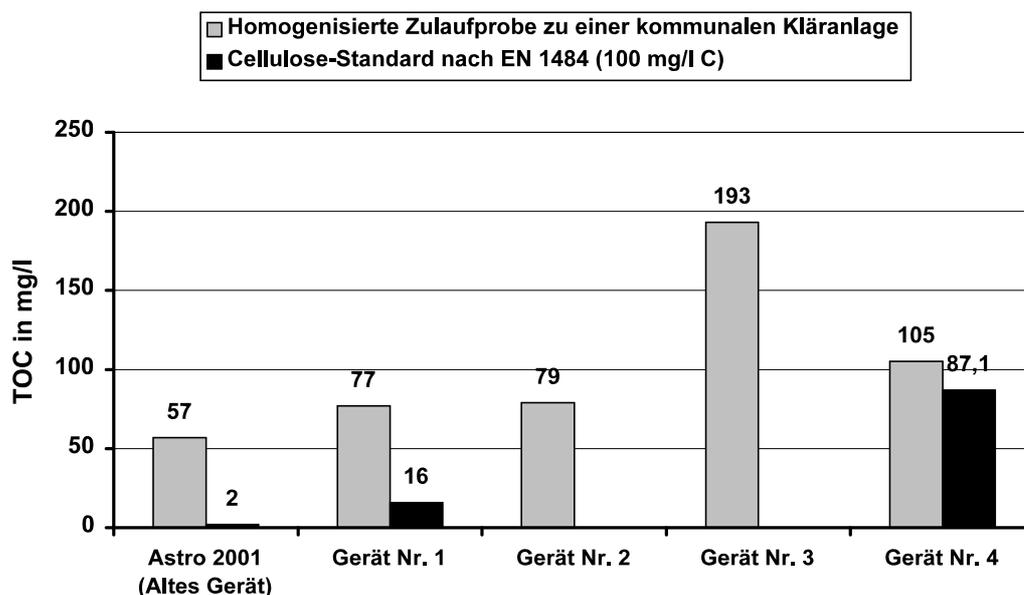


Abb. 4.1 Gegenüberstellung der aus identischen Proben mit 5 verschiedenen TOC-Analysatoren gefundenen TOC-Messergebnisse

Die Partikelgängigkeit nach EN 1484 wurde bei diesen Untersuchungen leider nur bei 3 Geräten überprüft. Als Schlussfolgerung aus unseren gemachten Erfahrungen bei der Auswahl eines neuen TOC-Analysators kann ich daher nur jedem potentiellen Käufer dringend empfehlen, sich die in der neuen EN 1484 empfohlenen Tests selbst vorführen zu lassen. Dazu gehört außer dem Test auf Partikelgängigkeit des Gerätes sicherlich auch noch die "operative" Überprüfung des Gerätes mittels einer schwer oxidierbaren Substanz; in der Norm wird dafür eine Kupferphthalocyanin-Lösung angegeben.

Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft den gesamten Bereich der Probenzuführung. Hier unterscheiden sich die einzelnen Messgeräte wesentlich. Während die tatsächlich zu injizierende Probenmenge bei einigen Herstellern über zahlreiche Schlauchverbindungen und Ventile zum eigentlichen Verbrennungsreaktor transportiert werden muss, geschieht dies bei anderen auf direktem Wege über einen Probenarm. Bei diesen Geräten wird die Probe durch Ansaugen in eine Nadel entsprechender Dicke und durch Bewegen des Probenarmes mit der Nadel direkt in den Verbrennungsofen transportiert und injiziert. Gerade bei partikelhaltigen Proben kann auf diese Weise eine Verschleppung und ein Anhaften von Partikeln in den Schlauchverbindungen weitestgehend vermieden werden. Die Proben kommen bei diesen Systemen auf schnellstem und direktestem Wege in den Verbrennungsraum.

Vor allem bei der Verwendung von Autosamplern ist auf eine nochmalige Homogenisierung unmittelbar vor der Beprobung der einzelnen Proben zu achten, da die in den Proben enthaltenen Partikeln in der Regel bis zur Probenahme durch den Autosampler

wieder koagulieren. Des weiteren sollte man bei den in das TOC-Gerät integrierten Autosamplern eine Vorrichtung zum Temperieren des Probenracks vorsehen, da die Messgeräte doch eine beträchtliche Wärmemenge abstrahlen.

Zusammenfassend muss ich nach meinen Erfahrungen der letzten beiden Jahre an dieser Stelle festhalten, dass die TOC-Bestimmung aus partikelhaltigen Proben nach wie vor ein schwer zu standardisierendes Problem darstellt und dass es dabei alleine schon auf Grund der herstellerbedingten, verschiedenen Gerätekonzeptionen unterschiedliche Messergebnisse geben kann. Zudem kommt sicherlich auch noch das Problem der extrem kleinen Probenvolumina, die letztendlich zur Detektion gelangen und eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sicherlich nicht erleichtern.

Die in der EN 1484 empfohlenen Tests sind aus dieser Sichtweise heraus auf jeden Fall zu begrüßen und leisten hinsichtlich der operativen Funktionsfähigkeit und beim Vergleich von verschiedenen TOC-Analysatoren sicher wertvolle Dienste.

Die Zukunft wird zeigen, ob die neue EN 1484 tatsächlich im Stande sein wird, die eingangs dieser Arbeit definierten Ziele zu erfüllen und den CSB in der alltäglichen Abwasserlaborpraxis tatsächlich zu ersetzen.

5 DER BIOLOGISCH ABBAUBARE KOHLENSTOFFGEHALT

Das Wachstum der Mikroorganismen wird durch den Gehalt an biologisch verfügbaren Nährstoffen bestimmt. Die wesentlichsten Nährstoffe dabei sind die in den biologisch abbaubaren Verbindungen vorliegenden Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor. Das für das Wachstum von heterotrophen Bakterien optimale Verhältnis zwischen diesen 3 Nährstoffen liegt annähernd bei ca. $C : N : P = 100 : 10 : 1$. Der wesentlichste Nährstoff dabei ist zweifelsohne der Kohlenstoff. Bei diesem angegebenen Nährstoffverhältnis ist weitestgehend sichergestellt, dass die Menge an Kohlenstoffverbindungen ausreichen müsste, bei der Oxidation soviel an Energie zu liefern, dass der übrige Teil der Kohlenstoffverbindungen zusammen mit dem N und P vollständig in organische Substanz bzw. in CO_2 umgewandelt werden kann.

Aus dem eben Erwähnten kann daher der Schluss gezogen werden, dass von der Nährstoffseite her der wesentlichste Limitierungsfaktor für das Wachstum der heterotrophen Mikroorganismen der biologisch verfügbare Kohlenstoff ist. Alle anderen Nährstoffe haben im Vergleich dazu von der Quantität her eher den Charakter von Spurenelementen, das heißt, dass ihr Vorhandensein für das Wachstum wohl essentiell ist, aber dass sie von der Quantität her eine eher untergeordnete Rolle spielen.

Bestimmt werden kann der biologisch verfügbare Kohlenstoff entweder als BDOC (biodegradable organic carbon) oder als AOC (assimilable organic carbon).

Man versteht darunter beim BDOC jene Menge an organischen Kohlenstoff im Wasser, die von heterotrophen Bakterien entweder zum Aufbau neuer Biomasse oder zum Stoffwechselendprodukt CO_2 verwertet werden kann (gemessen als ΔDOC). Der AOC umfasst nur jenen Teil des BDOC, der direkt in Biomasse umgesetzt werden kann [23].

Angegeben wird der BDOC in mg/l DOC, der AOC zumeist in $\mu g/l$ Acetat-Kohlenstoff-Äquivalent.

Beide Parameter sind im deutschsprachigen Raum eher unbekannt. Im angelsächsischen Sprachraum bedient man sich ihrer schon seit Jahren zur Beurteilung der biologischen Aktivität von nährstoffarmen aquatischen Systemen. Insbesondere in Ländern, in denen ein relativ hoher Prozentsatz an aufbereitetem Oberflächenwasser für die Trinkwasserversorgung verwendet werden muss, wird über diese beiden Summenparameter das Gefahrenpotential einer Wiederverkeimung von aufbereitetem Trinkwasser in den Verteilungsnetzen beurteilt. Mit ihrer Kenntnis können die in den Wasserwerken erforderlichen Aufbereitungsmaßnahmen optimiert und der Einsatz von Desinfektionsmaßnahmen zumeist auf ein Mindestmaß beschränkt werden.

In den letzten Jahren sind in diesen Ländern zahlreiche Verfahren zur Bestimmung des verfügbaren oder auch biologisch abbaubaren organischen Kohlenstoffs entwickelt

worden, die sich grob in zwei 2 Gruppen einteilen lassen:

- **Biomasse-Methoden:** Bei diesen Methoden wird das Bakterienwachstum bzw. der Biomassezuwachs selbst untersucht und quantifiziert. Gemessen wird dabei der Zuwachs an Biomasse entweder über die Zellzahl und das Zellvolumen, über die Koloniezahlen, über Trübungsmessungen oder über ATP-Bestimmungen in den Testansätzen. Über Umrechnungsfaktoren, die entweder angenommen oder ermittelt werden, wird von den Messergebnissen auf den biologisch verfügbaren organischen Kohlenstoff in den Proben gefolgert.
- **DOC-Methoden:** Bei diesen Verfahren wird der DOC-Differenzbetrag ($\Delta\text{DOC} = \text{BDOC}$) eines aquatischen Mediums vor und nach einer Inkubation unter standardisierten Bedingungen gemessen.

Nach Huck [24] richtet sich die zum Einsatz kommende Methode nach der jeweiligen Fragestellung. Geht es darum, die Desinfektionsmittelzugabe in Wasseraufbereitungsanlagen zu minimieren, ist eine Bestimmung über den gelösten organischen Kohlenstoff (BDOC) zumeist zielführender. Sollte jedoch die Wiederverkeimungsneigung von aufbereitetem Trinkwasser in den Verteilungsnetzen abgeschätzt werden, bedient man sich besser der Biomasse-Methoden (AOC). Ein weitergehender Vergleich zwischen den beiden Methoden folgt in einem der späteren Kapitel (Kapitel 5.3).

5.1 Überblick über die Biomasse-Methoden

Alle Biomasse-Methoden gehen davon aus, dass in dem zu untersuchenden Medium der biologisch abbaubare Kohlenstoff der für das Bakteriumwachstum limitierende Faktor ist. Je nach verwendetem Inokulum unterscheiden sich diese Methoden wiederum in jene Verfahren, die als Inokulum bekannte Reinkulturen [25, 26, 27] und in jene, die unbekannte autochthone Mischkulturen [28, 29, 30] zum Animpfen der Testansätze verwenden. Die mit der Hilfe von Reinkulturen arbeitenden Verfahren haben dabei den Vorteil der besseren Reproduzierbarkeit, wohingegen jene Verfahren, bei denen autochthone Mischkulturen zur Anwendung kommen, zumeist praxistauglichere Milieubedingungen repräsentieren. Bei ihnen kommt man den tatsächlich vorherrschenden Milieubedingungen in real existierenden aquatischen Lebensräumen mit all den darin vorkommenden Interaktionen sicherlich näher.

Methode von Van der Kooij (1982) [25]

Meines Wissens handelt es sich bei dieser im Jahre 1982 erstmalig von Van der Kooij et al. publizierten Methode um die eigentliche Urform aller Bestimmungsmethoden, die in weiterer Folge alle auf seinen Erkenntnissen aufbauten. Er definierte in dieser Publikation [25] auch erstmalig den Begriff des AOC und bestimmte ihn aus den Vermehrungsraten von *Pseudomonas fluorescens* (Stamm P17). Dieser Stamm P17, der sowohl im Trinkwasser wie auch in Oberflächen- und Grundwässern vorkommt, ist imstande, ein großes Spektrum an biologisch leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen zu verwerten, benötigt keine speziellen Wachstumsbedingungen und ist im Labor sehr leicht als Reinkultur heranzuziehen. Obwohl ein einzelner Organismus in der Regel nicht imstande ist, alle in einer Probe enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zu assimilieren, verwertet dieser Stamm doch ein sehr breites Spektrum an organischen Verbindungen (Aminosäuren, Carboxylsäuren, Hydrocarboxylsäuren, Alkohole und Kohlenhydrate außer Polysaccharide). Eine der wenigen Substanzen, die sich einem Abbau durch *Pseudomonas fluorescens* entzieht, stellt Oxalsäure dar, die jedoch sehr häufig im Zuge der Ozonierung von Trinkwasser entsteht. Aus diesem Grund hat auch Van der Kooij das Inokulum in einer modifizierten Version seiner Methode durch einen zweiten Stamm (*Spirillum NOX*) ergänzt, der auch imstande ist, Oxalsäure zu assimilieren.

Der erste Schritt bei der AOC-Bestimmung nach Van der Kooij besteht zunächst in einem Autoklavieren der zu untersuchenden Proben bei 60°C. Nach dem Abkühlen der Proben werden jeweils 600 ml Probenvolumen in 1 l große Erlenmeyerkolben gefüllt, mit einer entsprechenden Menge *Pseudomonas fluorescens* und/oder *NOX* beimpft (N_0 sollte 50 - 500 CFU/ml betragen) und bei 15°C ohne Schütteln oder Rühren solange inkubiert, bis sich in den Ansätzen eine maximale Koloniezahl N_{max} , gemessen als colony forming units pro Milliliter [CFU/ml], ausgebildet hat. Die Koloniezahl in den Testansätzen sollte während der Inkubation in regelmäßigen Abständen (zumeist täglich) gemessen werden.

Auf Grund einer von Van der Kooij et al. gefundenen sehr guten Korrelation zwischen der maximalen Koloniezahl von P17 und der Konzentration von Natriumacetat in Trinkwasser ist es möglich, die gemessenen maximalen P17-Kolonienzahlen N_{max} in µg/l Acetat-Kohlenstoff-Äquivalente [µg acetate-C-eq/l] auszudrücken.

Methode nach Kemmy et al. (1989) [26]

Diese Methode ist der von Van der Kooij entwickelten sehr ähnlich. Die Unterschiede liegen zum einen in einer anderen Probenvorbereitung und zum anderen darin, dass Kemmy et al. vier charakteristische Bakterienarten als Inokulum einsetzt. Die Proben werden bei Kemmy et al. nicht so wie bei Van der Kooij vor der Inkubation autoklaviert,

sondern steril filtriert. Die eigentliche Inkubation erfolgt bei Kemmy et al. bei 20°C und ist mit 6 Tagen begrenzt. Am Ende der Inkubation werden wie bei Van der Kooij die Koloniezahlen durch Auszählen auf Agarplatten bestimmt. Die Umrechnung von N [CFU/ml] auf AOC erfolgt wie bei Van der Kooij über eine zu ermittelnde Kalibrierung mittels einer speziell zusammengesetzten Nährlösung.

Coliform Growth Response Test (USEPA) [27]

Um speziell die Gefahr einer Verkeimung von Trinkwasser durch coliforme Bakterien zu beurteilen, wurde am USEPA (US Environmental Protection Agency) von Rice et al. dieser sog. CGR-Test entwickelt. In seiner Durchführung ist er den beiden vorangegangenen Methoden ebenfalls sehr ähnlich. Wie Kemmy et al. filtrieren auch Rice et al. ihre zu untersuchenden Proben zunächst steril, um die autochthonen Bakterien in den Proben zu entfernen. Das Inokulum bei Rice et al. besteht aus coliformen Bakterien (bevorzugt aus *Enterobacter cloacae*). Die zu untersuchenden Proben werden bei dieser Methode 5 Tage lang bei 20°C inkubiert. Aus den gemessenen Koloniezahlen am Anfang und am Ende der Inkubation in CFU/ml wird als Ergebnis des Tests ein sog. CGR-Wert als $\log(N_5/N_0)$ berechnet.

Methode nach Werner (1985) [28]

Grundlage der Methode nach Werner ist der Zusammenhang zwischen der Gesamtzellzahl und der Trübung in einer wässrigen Lösung. Werner bedient sich dieser Gesetzmäßigkeit, indem er in den zu untersuchenden Testansätzen fortwährend (alle 30 min) mit einem Trübungsmessgerät die Trübung misst. Die wässrigen Proben werden zu diesem Zweck, nachdem sie zunächst steril filtriert, mit einer kohlenstofffreien Nährlösung versetzt und mit Inokulum angeimpft worden sind, während der Inkubation in speziellen Glasküvetten aufbewahrt. Als Inokulum verwendet er den bei der sterilen Filtration zurückbleibenden und von den Filtern abgewaschenen Filterrückstand, also eine autochthone Mischbiozönose. Die Inkubation und die Messungen erfolgen bei 20°C und je nach Probenart über einen Zeitraum von 30 bis 120 Stunden.

Methode nach Stanfield-Jago (1987) [29]

Diese von Stanfield und Jago am Water Research Centre in Großbritannien entwickelte Methode ermittelt das Biomassenwachstum in den Testansätzen mittels Konzentrationsbestimmungen von Adenosintriphosphat (ATP). Beimpt werden die zunächst steril filtrierten Proben bei dieser Methode mit einer autochthonen Mischbiozönose, die direkt den zu untersuchenden Proben zu entnehmen ist. Stanfield und Jago erachteten

ein direktes Auszählen der Koloniezahlen bei Verwendung einer autochthonen, unbekanntes Mischbiozönose als nicht zielführend und ermitteln aus diesem Grund die Biomassenzunahme auch über eine ATP-Bestimmung. Diese ATP-Bestimmung erfolgt während der Inkubation täglich, bis in den Testansätzen ein maximaler Konzentrationswert feststellbar ist. Dieser maximale ATP-Konzentrationswert kann über einen zu bestimmenden Umrechnungsfaktor letztendlich wieder als AOC ausgedrückt werden.

Methode nach Servais et al. (1987) [30]

Diese von Servais et al. an der Universität in Brüssel entwickelte Methode umfasst zwei verschiedene Variationen, wovon eine den Biomasse-Methoden und die zweite den DOC-Methoden zuzurechnen ist. Die grundsätzliche Versuchsdurchführung ist für beide Methoden gleich.

Auch hier besteht der erste Schritt zunächst in einer sterilen Filtration der Proben (500 ml) mittels 0,2 µm Filter. Danach werden die Proben mit 1 Volumsprozent einer Probe beimpft, die aus demselben natürlichen Milieu der zu untersuchenden Proben stammt. Das verwendete Inokulum ist jedoch zuvor noch mittels 2 µm Filter zu filtrieren, um eventuell enthaltene Protozoen zurückzuhalten. Inkubiert werden die Testansätze bei 20°C, in Dunkelheit und über einen Zeitraum von 10 bis 30 Tagen. Während dieser Zeit sind in den Ansätzen täglich der DOC, die Zellzahl und Zellgröße zu bestimmen. Während der ersten Tage sollten diese Bestimmungen sogar zweimal täglich erfolgen. Aus der täglich ermittelten Zellzahl und Zellgröße ist über Umrechnungsfaktoren die eigentliche Biomasse zu ermitteln. Daraus lässt sich der Verlauf der Biomasse während des Untersuchungszeitraumes ermitteln. Der Versuch ist solange fortzusetzen, bis die gesamte während der Inkubation absterbende Bakterienmasse zuverlässig bestimmt werden kann. Diese muss letztendlich zahlenmäßig der gesamten Bakterienmasseproduktion während der Inkubation entsprechen, hat jedoch den Vorteil, dass sie wesentlich leichter bestimmt werden kann. Wird die gesamte abgestorbene Bakterienmasse durch den zu ermittelnden Wachstumsertragskoeffizienten Y (mg Biomasse pro mg verbrauchter DOC) dividiert, erhält man eine relativ exakte Abschätzung für den BDOC.

Zusammenfassung und Vergleich der verschiedenen Biomasse-Methoden

Die wesentlichen Unterschiede bei den in Summe in der eigentlichen Versuchsdurchführung sehr ähnlichen Methoden liegen in der Art des verwendeten Inokulums (Reinkulturen oder autochthone Mischkulturen), in der Art der Probenvorbehandlung (Pasteurisation oder Sterilfiltration) und in der Methodik der Erfassung des Biomassezuwachses (direkte Bestimmung der Koloniezahl durch Auszählen, Ermittlung der

Zellzahl und Zellgröße, kontinuierliche Messung der Trübung, Bestimmung der ATP-Konzentration). Des Weiteren unterscheiden sich die verschiedenen Methoden noch hinsichtlich unterschiedlich langer Inkubationszeiten und verschiedener Bebrütungstemperaturen. All das erschwert natürlich einen direkten Vergleich der verschiedenen Messergebnisse untereinander. Tabelle 5.1 auf Seite 68 stellt nochmals zusammenfassend alle wesentlichen Merkmale der beschriebenen Bestimmungsmethoden gegenüber.

5.2 Überblick über die DOC-Methoden

Diese Methoden beruhen auf der zufolge der mikrobiellen Aktivität induzierten Abnahme der DOC-Konzentrationen in den zu untersuchenden Testmedien. Die Mikroorganismen befinden sich dazu entweder als Suspension in den Proben verteilt (Submerskulturen) oder als Biofilm auf geeigneten Aufwuchsträgern. Während man bei den Submerskulturen nur statische Verfahren antrifft, beschreibt Ribas et al. [32] auch eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung der BDOC-Konzentration von Trinkwasser. Die für den Abbau der organischen Matrix erforderlichen Mikroorganismen stammen zumeist aus autochthonen Mischbiozönosen aus dem natürlichen Umfeld der zu untersuchenden Proben oder sind im Falle der Biofilmverfahren [32, 33] zunächst in einer Vorlaufphase am Trägermaterial zu kultivieren.

Methode nach Servais et al. (Δ DOC, 1987) [30]

In Abwandlung des schon bei den Biomasse-Methoden beschriebenen Verfahrens wird bei dieser Methode der Verlauf der DOC-Konzentration in den Testansätzen während einer vorgegebenen Inkubationszeit von 4 Wochen fortwährend bestimmt. Aus der Differenz der DOC-Konzentration zu Beginn der Inkubation und am Ende wird der BDOC errechnet. Die Versuchsdurchführung selber ist identisch mit der bei den Biomasse-Methoden beschriebenen und erlaubt dadurch auch einen sehr guten Vergleich der unterschiedlich ermittelten BDOC-Werte, die nach Servais et al. auch weitestgehend übereinstimmen.

Methode nach Joret-Leví (1986) [31]

Joret-Leví versuchen mit ihrer Methode, die erforderliche Inkubationszeit bis zum Erreichen eines unteren DOC-Plateauwertes durch eine erhöhte Biomassekonzentration in den Testansätzen zu verkürzen. Zu diesem Zweck verwenden sie als Inokulum gewaschenen, biologisch aktiven Sand aus einem Wasseraufbereitungswerk, welches keine Chlorierung des Trinkwassers vornimmt. Dieser Sand wird solange

vorsichtig gewaschen, bis er keinen messbaren DOC mehr emittiert. Danach wird er zusammen mit den Proben bei Zimmertemperatur inkubiert, bis keine Veränderung des DOC-Wertes mehr zu beobachten ist. Normalerweise ist dieser Vorgang nach Joret-Leví bereits innerhalb eines Zeitraumes von 3 bis 5 Tagen abgeschlossen. Auch hier wird der BDOC letztlich wieder aus der Abnahme des DOC während des Tests ermittelt.

Methode nach Ribas et al. (1991) [32] und Methode nach Frías et al. (1992) [33]

Diese beiden von einem Dreierteam an der Universität in Barcelona (Spanien) entwickelten Verfahren sind von der Versuchskonzeption her sehr ähnlich. Beide Verfahren arbeiten nach dem Biofilmverfahren, verwenden also zum Abbau der organisch abbaubaren Kohlenstoffverbindungen keine in den Testmedien frei schwebenden angeimpften Bakterien (Inokulum), sondern auf einem Trägermaterial festsitzende autochthone Bakterienkulturen. Der Unterschied der beiden Verfahren besteht nur darin, dass die 1991 publizierte Methode [32] ein dynamisches Verfahren zur Quantifizierung des BDOC aus einem kontinuierlich fließenden Wasserstrom darstellt, wohingegen das 1992 vom selben Autorenteam publizierte Verfahren [33] auch eine BDOC-Bestimmung an diskreten Einzelproben erlaubt. Mit dieser zweiten statischen Methode ist nach Frías et al. sogar eine Bestimmung des Abbaugrades von chemischen Reinstsubstanzen möglich.

Der BDOC ermittelt sich entweder aus der jeweiligen DOC-Differenz zwischen Zu- und Ablauf [32] oder aus der Anfangskonzentration und dem niedrigsten erzielbaren unteren DOC-Plateauwert [33]. Angegeben wird er entweder als ΔDOC (BDOC) oder als prozentueller Anteil des gemessenen DOC ($\% \text{ BDOC/DOC}$).

Bei beiden Methoden durchströmt das zu untersuchende Testmedium ein oder zwei 620 mm lange und 28 mm dicke Glasröhrchen, die mit dem Biofilmträgermaterial befüllt sind. Das Trägermaterial kann entweder aus gewaschenem Filtersand oder aus gesintertem porösem Glas (Siran) bestehen. Die Anordnung einer in Serie geschalteten 2. Glasröhre zeigte nach Ribas et al. eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Der Durchfluss durch die einzelnen "Biofilmreaktoren" wird so eingestellt, dass sich eine durchschnittliche rechnerische Verweilzeit von ca. 1 Stunde in den Reaktoren ergibt.

Abbildung 5.1 zeigt eine in [32] beschriebene Versuchsanordnung zur kontinuierlichen BDOC-Bestimmung, die wahlweise für 3 verschiedene Testmedien eingesetzt werden kann. Vor den eigentlichen BDOC-Bestimmungen ist zunächst noch die Ausbildung eines voll funktionsfähigen, biologisch aktiven Bakterienrasens am Trägermaterial sicherzustellen. Diese Einfahrphase kann als abgeschlossen bezeichnet werden, wenn ein mit anderen Untersuchungsmethoden vergleichbarer BDOC/DOC-Wert erreicht

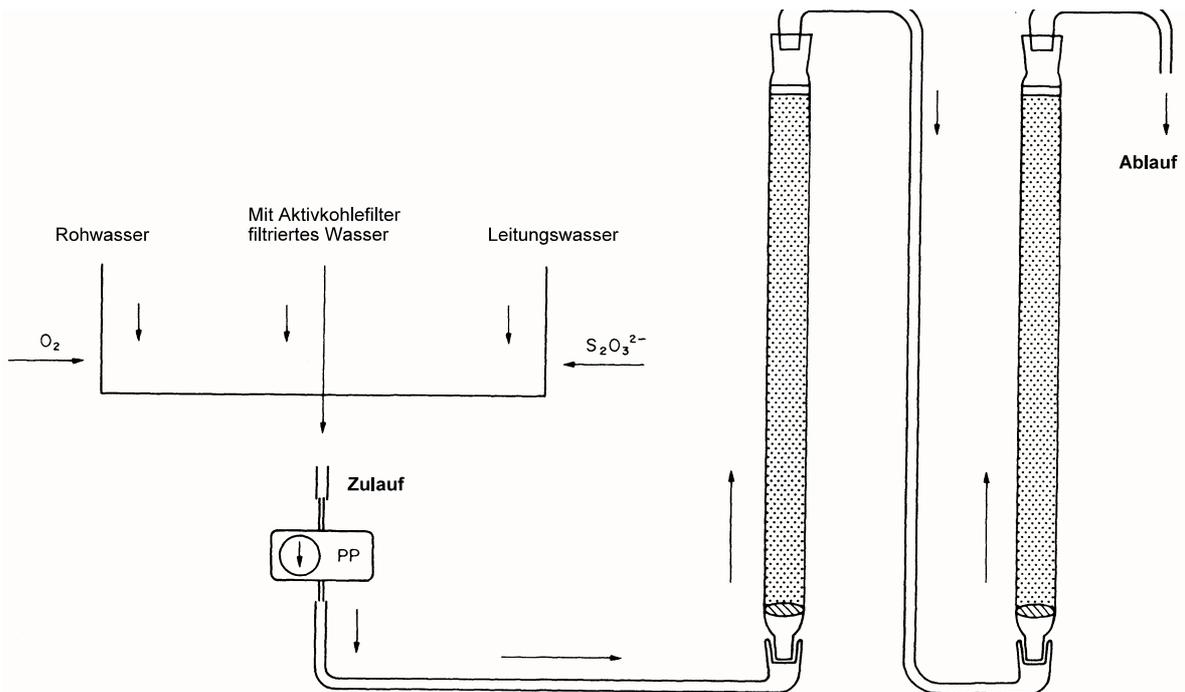


Abb. 5.1 Versuchsanordnung zur kontinuierlichen BDOC-Messung von drei verschiedenen Testmedien nach Ribas et al. [32]

worden ist. In der Regel sind 20% dafür ein recht guter Richtwert. Für diese Einfahrphase kann entweder ein kontinuierlicher Strom des späteren zu untersuchenden Testmediums oder ein geschlossener Kreislauf aus einer Mischung aus $\frac{1}{3}$ Rohwasser und $\frac{2}{3}$ aktivkohlefiltriertem Wasser verwendet werden.

Abbildung 5.2 zeigt eine von Frías et al. [33] konzipierte geschlossene Messanordnung zur BDOC-Bestimmung an diskreten Einzelproben. Bei dieser Anordnung wird die Dauer der Einfahrphase mit 5 bis 8 Tagen angegeben. Das im Aufwärtsstrom im Kreislauf durch den Biofilmreaktor zirkulierende Medium sollte während dieser Zeit ebenfalls aus der schon in [32] angegebenen Mischung ($\frac{1}{3}$ Rohwasser, $\frac{2}{3}$ aktivkohlefiltriertes Wasser) bestehen, wobei dieses Medium während dieser Phase jeden Tag zu erneuern ist. Nach dieser Zeit kann die Versuchsanordnung mit dem eigentlich zu untersuchenden Testmedium befüllt werden. Die rechnerische Verweilzeit im Reaktor sollte auch hier ca. 1 Stunde betragen. Die eigentliche Versuchsdauer für die BDOC-Bestimmung des Testmediums ist bei dieser Methode mit 5 Tagen beschränkt. Sollten mit dieser Anordnung jedoch auch definierte Kohlenstoffverbindungen hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit überprüft werden, kann die Versuchsdauer ausgedehnt werden. Das zu untersuchende Probenvolumen sollte in allen Fällen 3 Liter betragen.

Beide Verfahren verwenden zum Unterschied vieler anderen Verfahren autochthone Mischbiozönosen. Zu dem kommt, dass das verwendete Biofilmmodell den realen Bedingungen in Wasserverteilungssystemen mit Abstand am nächsten kommt, wo das zu befördernde Trinkwasser ja auch über die unterschiedlichsten Biofilme der Leitungs-

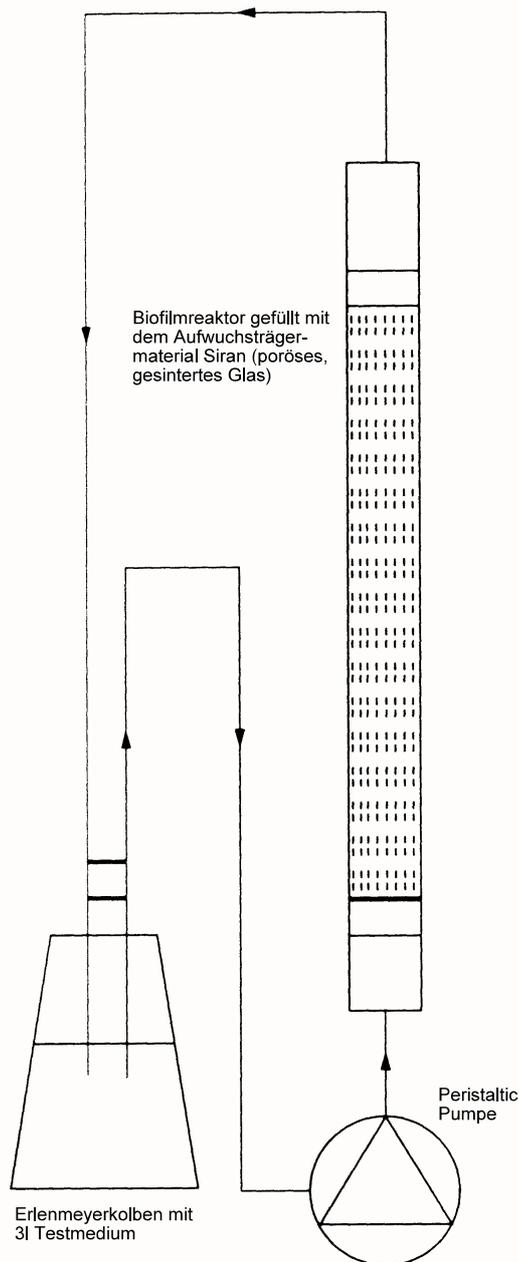


Abb. 5.2 Versuchsanordnung zur BDOC-Messung an diskreten Einzelproben nach Frías et al. [33]

innenwände fließen muss. Auf Grund der wesentlich höheren Bakteriendichte durch den sich ausbildenden biologischen Rasen auf dem Trägermaterial erfolgt der Abbau der biologisch abbaubaren Kohlenstoffverbindungen wesentlich schneller, wodurch auch um sehr viel rascher Messwerte zur Verfügung stehen. Der Untersuchungszeitraum bei der kontinuierlichen Methode beträgt bei 2 verwendeten Säulen gar nur 2 Stunden, bei der diskreten Methode zur BDOC-Bestimmung an Einzelproben definitionsgemäß 5 Tage. Der Einsatz einer 2. Biofilmreaktorsäule erhöht nach Ribas et al. [32] die Effizienz der Methode und die Verwendung von Siran im Gegensatz zu gewaschenem Filtersand als Aufwuchskörper die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Messergebnisse untereinander.

Zusammenfassung und Gegenüberstellung der DOC-Methoden

Der wesentliche Unterschied innerhalb der hier vorgestellten DOC-Methoden liegt in der unterschiedlich verwendeten Bakteriendichte. Die bei [31, 32, 33] durch den Einsatz von Biofilmen höheren wirksamen Biomassekonzentrationen haben zum einen den Vorteil der wesentlich schnelleren Verfügbarkeit der Messergebnisse, zum anderen bergen sie jedoch die Gefahr in sich, dass über diese zusätzliche Biomasse vor allem beim Einsatz von Filtersand eine Sekundärverschmutzung eingetragen werden kann. Außerdem kann ein Teil des eliminierten DOC bei diesen Methoden auch verstärkt durch Adsorption am Biosand entfernt werden und damit höhere BDOC-Werte vortäuschen. Der große Vorteil der Biofilmmethoden sei jedoch nochmals hervorgehoben und besteht in der viel repräsentativeren Modellierung der Umgebungsbedingungen von Wasserverteilungssystemen.

Die Grenze ihrer Anwendbarkeit bestimmt sicherlich die DOC-Messung selbst und schließt eine Anwendung für aquatische Medien, deren BDOC-Gehalt unter 0,2 mg/l liegt, praktisch aus [24].

5.3 Vergleich zwischen Biomasse- und DOC-Methoden

Im Allgemeinen erfordern die DOC-Methoden eine wesentlich geringere Probenmanipulation als die Biomasse-Methoden. Aus diesem Grund sind sie auch in der Regel weniger arbeitsintensiv. Auf der anderen Seite sind sie jedoch sehr von der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der verwendeten TOC-Analysatoren, vor allem in den niedrigen DOC-Konzentrationsbereichen, abhängig. Wie schon zuvor erwähnt sollte man bei BDOC-Werten unter 0,2 mg/l lieber die Biomasse-Methoden verwenden, um noch eine zuverlässige Genauigkeit zu erzielen. Auf Grund der teilweise sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen aller verwendeten Methoden ist ein direkter Vergleich der Messergebnisse untereinander nur bedingt möglich. Vor allem sollte man sich bewusst sein, dass AOC-Werte immer nur eine Teilfraktion des BDOC darstellen. Mancherorts ist es vielleicht sinnvoll, beide Methoden einzusetzen und um damit unter Umständen zusätzliche Informationen zu gewinnen. Meines Wissens nach hat sich bisher keine der vorgestellten Methoden wirklich durchgesetzt. Aus Gründen der Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Messergebnisse untereinander wäre jedoch eine Standardisierung einer der vorgestellten Methode sicherlich zielführend und zu begrüßen.

Zum Abschluss dieses Kapitels möchte ich in Anlehnung an [24] noch eine vergleichende, tabellarische Gegenüberstellung aller beschriebenen Methoden wiedergeben:

Zusammenfassung der Biomasse-Methoden (Tabelle 5.1)

Methode	Proben Vorbehandlung	Verwendetes Inokulum	Inkubationszeit	Temp.	Messparameter	Kalibration	Ergebnis	Quelle
Van der Kooij	Pasteurisation	Reinkulturen (P17 und NOX)	bis zu 20 d	15 °C	CFU/ml	Natrium Acetat	AOC in µg acetat-C-eq/l	[25]
Kemmy et al.	Filtersterilisation	4 Reinkulturen (<i>P. fluorescens</i> , <i>Curtobacterium</i> sp., <i>Corneybacterium</i> sp., undef. <i>cornyform</i>)	6 d	20 °C	CFU/ml	Mischung aus org. Verb.	AOC in µg/l	[26]
CGR-Test (USEPA)	Filtersterilisation	3 coliforme Org. (<i>E. coli</i> , <i>Enterobacter cloacae</i> , <i>Klebsiella oxytoca</i>)	5 d	20 °C	CFU/ml	keine	$CGR = \log(N_f/N_0)$	[27]
Werner	Filtersterilisation	Probe	2.5 oder 5 d	ca. 20 °C	Steigung und Höhe der Wachstumskurve	keine	μ (Wachstumsrate) $\log(Y/Y_0)$ (verwertbares Substrat)	[28]
Stanfield-Jago	Filtersterilisation	Rohwasser oder Leitungswasser	bis zur max. ATP-Konz.	20 °C	ATP	angen. Umrechnungsfaktor	AOC in µg/l	[29]
Servais et al.	Filtersterilisation	Wasser derselben nat. Umgebung wie Probe	10 - 30 d	ca. 20 °C	Zellzahl und Zellgröße	siehe [30]	BDOC in mg/l	[30]

Zusammenfassung der DOC-Methoden (Tabelle 5.2)

Methode	Proben Vorbehandlung	Verwendetes Inokulum	Inkubationszeit	Temp.	Messparameter	Kalibration	Ergebnis	Quelle
Servais et al.	Filtersterilisation	Wasser derselben nat. Umgebung wie Probe	28 d	ca. 20 °C	DOC in mg/l	keine	Δ DOC = BDOC in mg/l	[30]
Joret-Lévi	keine	biologisch aktiver Filtersand eines Wasserwerkes, das keine Chloresinfektion verwendet	bis keine Änderung des DOC feststellbar ist	ca. 20 °C	DOC in mg/l	keine	Δ DOC = BDOC in mg/l	[31]
Ribas et al.	keine	kont. Biofilmverfahren: Trägermaterial entweder gewaschener Filtersand oder Siran (poröses Glas)	1 h (1 Säule) 2 h (2 Säulen)	kontinuierliches Messen des Testmediums	DOC in mg/l	keine	Δ DOC = BDOC in mg/l	[32]
Frías et al.	keine	disk. Biofilmverfahren: Trägermaterial Siran (poröses Glas)	5 d oder länger	21 °C	DOC in mg/l	keine	Δ DOC = BDOC in mg/l	[33]

5.4 BDOC (AOC) - Anwendungsbereiche und Erfahrungswerte

Nach den mir zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit vorliegenden Informationen liegt das Hauptanwendungsgebiet der beschriebenen Verfahren zur Zeit im Bereich der Trinkwasseraufbereitung. In diesem Bereich scheint sich in der Zwischenzeit der biologisch abbaubare Kohlenstoff als das Maß für die Beurteilung der biologischen Funktionsfähigkeit der verschiedenen Behandlungsstufen etabliert zu haben. Damit sind auch Aussagen über die Gefahr einer eventuellen Wiederverkeimung in den Wasserverteilungsnetzen und ein sparsamerer Umgang mit Desinfektionsmitteln in den Wasserwerken möglich. Dabei zeigten eigentlich alle angewendeten Methoden einen gegenüber dem Rohwasser durch die Ozonierung hervorgerufenen deutlichen Anstieg der biologisch abbaubaren Kohlenstoffverbindungen im aufbereiteten Trinkwasser und einen deutlichen Abbau dieser Matrix in nachgeschalteten Aktivkohlefiltern. Durch den Einsatz von Ozon dürfte es also zu einem verstärkten Umbau von refraktären Kohlenstoffverbindungen zu biologisch abbaubareren Formen kommen. Tabelle 5.3 zeigt einige der dazu publizierten Daten.

Tab. 5.3 Auszug von einigen publizierten Messdaten

Methode [Quelle]	Proben	DOC [mg/l]	BDOC [mg/l]	AOC [μ g/l]	% BDOC/DOC bzw. % AOC/DOC
Van der Kooij [25]	Rohwasser aus einem Speicherbecken	5,2	-	26	0,49
	nach der Ozonierung	2,9	-	173	5,96
	nach einer 2-stufigen Sandfiltration	2,9	-	28	0,94
	nach einer Aktivkohlefiltration	2,4	-	11	0,44
	nach einer Nachchlorung	-	-	7,4	-
Ribas et al. [32]	Rohwasser aus Fluss (Biofilmträger: Filtersand)	7,01	1,50	-	20,8
	Aufbereitetes Trinkwasser (Biofilmträger: Filtersand)	3,82	0,79	-	20,6
	Rohwasser aus Fluss (Biofilmträger: Siran)	7,01	1,47	-	20,0
	Aufbereitetes Trinkwasser (Biofilmträger: Siran)	3,82	0,95	-	24,8
Frias et al. [33]	Flusswasser (n=12)	5,45 \pm 1,06	2,00 \pm 0,96	-	36,07 \pm 14,35
	Aufber. Trinkwasser (n=12)	5,38 \pm 0,89	1,59 \pm 0,73	-	28,94 \pm 11,54
	Leitungswasser (n=8)	5,13 \pm 1,59	1,24 \pm 0,53	-	25,14 \pm 9,21

n Anzahl der Untersuchungen

Servais et al. in [30] und Van der Kooij in [25] publizierten auch die Ergebnisse einiger Untersuchungen in anderen aquatischen Ökosystemen (Tabelle 5.4):

Tab. 5.4 Auszug der in [30] und [25] publizierten Messdaten

Methode [Quelle]	Proben	DOC [mg/l]	BDOC [mg/l]	AOC [µg/l]	% BDOC/DOC bzw. % AOC/DOC
Servais et al. [30]	Unverschmutzter Waldbach	1,8	n. n.	-	n. n.
	- DOC-Methode		0,2	-	11
	- Biomasse-Methode	12,6			
	Hauptsammler eines Abwasserkanals in Brüssel		6	-	48
	- DOC-Methode		5,46	-	43
- Biomasse-Methode					
Fluss Scheldt (Doel) (stark verschmutzter Fluss)	13,12	7,8	-	59	
Fluss Meuse (Waulsort) (sauberer Fluss)	3,50				
		- DOC-Methode	1,2	-	34
		- Biomasse-Methode	1,17	-	33
Van der Kooij [25]	Fluss Meuse	4,7	-	0,118-0,128	2,6
	Biologisch gereinigtes Abwasser	13,5	-	3,0 - 4,3	27
	Grundwasser (anaerob)	6,7	-	$7,1 - 7,6 \times 10^{-3}$	0,11
	Grundwasser (aerob)	0,3	-	$1,0 - 1,2 \times 10^{-3}$	0,36

Van der Kooij berichtet in [25] auch von Untersuchungen über das Emissionsverhalten nichtmetallischer Rohrmaterialien bezüglich biologisch abbaubarer Kohlenstoffverbindungen. Dabei zeigte sich, dass vor allem der Werkstoff "PVC-weich" beträchtliche Mengen an AOC emittierte.

Schlussfolgerungen für meine Arbeit

Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt scheint sich für den Reinstwasserbereich als tauglicher zusätzlicher Parameter zur Beschreibung der biologischen Aktivität von aquatischen Medien zu etablieren. Im Unterschied zu allen anderen chemisch-physikalischen Parametern ist auch er wie der biochemische Sauerstoffbedarf ein kinetischer Summenparameter. Der fundamentale Vorteil gegenüber dem biochemischen Sauerstoffbedarf ist meiner Meinung jedoch der, dass er nicht die Wirkung einer organischen Verschmutzung auf ein biologisch aktives aquatisches Medium quantifiziert, sondern durch die Bestimmung des essentiellsten Nährstoffes im Medium seine Ursache selbst

zahlenmäßig erfasst. Zu dem kommt, dass die dabei erzielbare Genauigkeit durch die Detektion des biologisch abbaubaren Kohlenstoffs um ein Vielfaches höher ist als bei den gängigen BSB-Bestimmungsmethoden. Beide sind biochemische Verfahren und modellieren für ihre Bestimmung im Grunde genommen dieselben natürlichen Vorgänge nach.

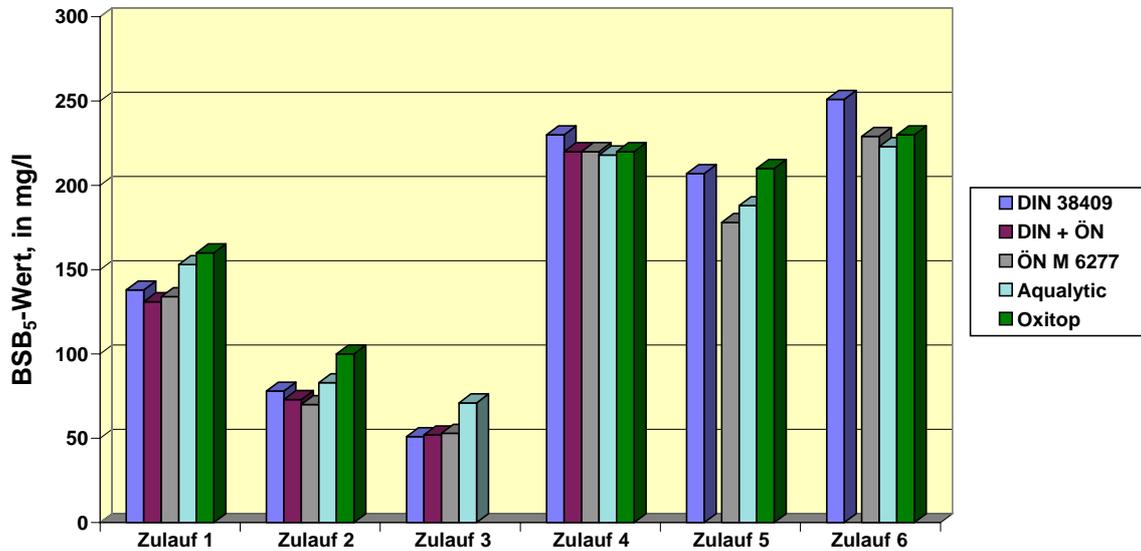
Obwohl die relativ schlechte Reproduzierbarkeit von BSB-Messungen durch die verschiedensten Ringversuche und Befragungen schon vielfach dokumentiert wurde (z.B. von R. Wagner in [34]), ist er doch nach wie vor einer der bedeutendsten Summenparameter in der Abwassertechnik und eigentlich auch der zentrale Bemessungsparameter in der heutigen Abwasserreinigung.

In diesem Zusammenhang sei auch auf eine von G. Weichlinger [35] im Herbst 1996 am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der Technischen Universität Graz durchgeführte Diplomarbeit verwiesen, in der 4 verschiedene BSB₅-Bestimmungsmethoden in mehreren Versuchsdurchgängen mit unterschiedlichen Abwässern miteinander verglichen wurden. Dazu gehörten die Verdünnungsmethode nach DIN 38409 (H51), die ÖNORM M 6277, die weitestgehend der damals im Entwurf vorliegenden EN 1899-1 entspricht, eine herkömmliche manometrische Methode mit Geräten der Firma Aqualytic und die relativ neue manometrische Messmethode der Fa. WTW mit den Oxitop-Druckmessköpfen. Als zusätzliche 5. Variante bestimmte G. Weichlinger auch noch BSB₅-Werte aus ÖNORM-Ansätzen, die er jedoch nach der DIN-Methode auswertete (DIN - ÖN). Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die von G. Weichlinger an unterschiedlichen Zu- und Ablaufproben von kommunalen Kläranlagen erhaltenen Messergebnisse.

Das Hauptziel meiner Arbeit besteht nun darin, ein einfaches Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich wäre, den biologisch abbaubaren Kohlenstoffgehalt in die klassische Abwasseranalytik einzuführen und damit vielleicht auch zum BSB_n eine bessere Alternative zur Verfügung zu haben.

Bei der Entwicklung Pate standen dafür die in diesem Kapitel beschriebenen DOC-Methoden, die derzeit aktuellen Normen zur Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit (Kapitel 3) und mein Wunsch, eine möglichst einfache Methodik zu entwickeln, die einer späteren praktischen Umsetzung und Verbreitung förderlich sein würde.

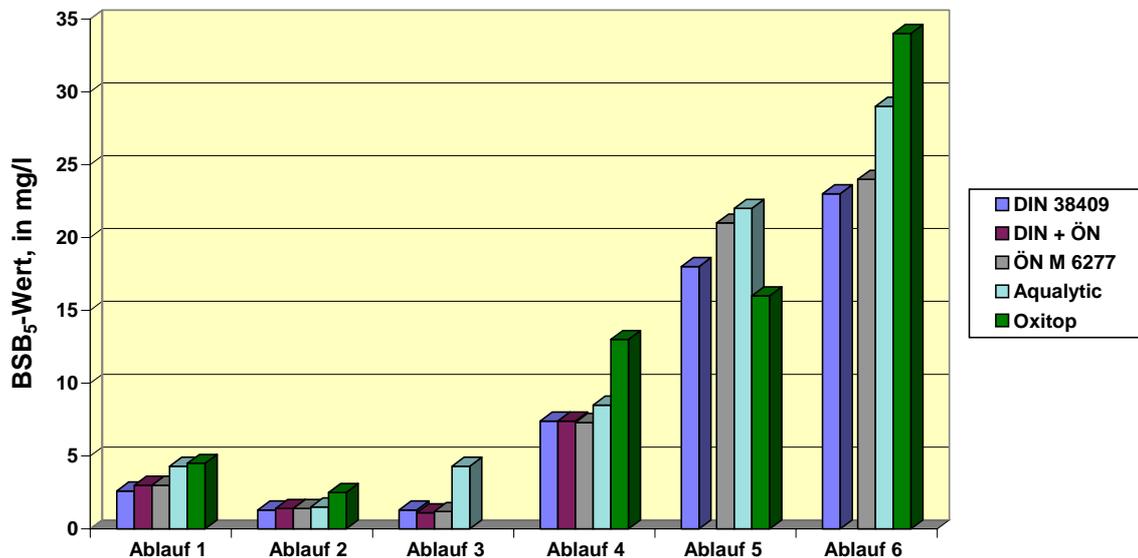
Vergleich verschiedener BSB₅-Methoden an KA-Zulaufproben



6 verschiedene Vergleichsuntersuchungen

Abb. 5.3 Vergleich unterschiedlicher BSB₅-Methoden an kommunalen Kläranlagen-Zulaufproben (nach G. Weichlinger [35])

Vergleich verschiedener BSB₅-Methoden an KA-Ablaufproben



6 verschiedene Vergleichsuntersuchungen

Abb. 5.4 Vergleich unterschiedlicher BSB₅-Methoden an kommunalen Kläranlagen-Ablaufproben (nach G. Weichlinger [35])

6 Der BTOC_n bzw. BDOC_n als Alternative zum BSB_n in der Abwassertechnik

Ziel meiner in den letzten beiden Jahren durchgeführten intensiven TOC-Messungen war es, dem TOC(DOC)-Wert auf der Grundlage der verschiedenen Tests zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit und den Erfahrungen der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des biologisch abbaubaren Kohlenstoffgehaltes im Trinkwasserbereich zu einer praxistauglichen biokinetischen Bedeutung in der gängigen Abwasserlaborpraxis zu verhelfen und damit auch, wie ich zeigen werde, zum klassischen biokinetischen Summenparameter, dem BSB_n , eine bessere Alternative zur Verfügung zu haben.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, wie ich im Folgenden belegen möchte, ein weiterer Summenparameter, den ich in Anlehnung an das Kapitel 5 fortan BDOC_n bzw. BTOC_n bezeichnen möchte. Damit sei also jener Kohlenstoffgehalt definiert, der innerhalb eines bestimmten Zeitraumes unter definierten Bedingungen biologisch abgebaut werden kann.

Um einer zukünftigen Anwendbarkeit und Verbreitung möglichst förderlich zu sein, habe ich mich bemüht, eine möglichst einfache und gut standardisierbare Verfahrensmethodik zu entwickeln, die sich in weiten Teilen sehr stark an die in der DIN 38 409 (H52) [50] bzw. EN 1899-2 [52] beschriebenen Verfahrensschritte zur Bestimmung der Sauerstoffzehrung hält.

Bevor ich jedoch die einzelnen Verfahrensschritte zur Bestimmung des BDOC_n bzw. BTOC_n im Detail darlegen werde, möchte ich noch kurz auf die Methodik der BSB_n -Bestimmung eingehen, da die BDOC_n - bzw. BTOC_n -Bestimmung letztendlich auf denselben biochemischen Vorgängen in den zu untersuchenden Proben beruht.

6.1 Methodik der BSB_n -Bestimmung

Heute stehen zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach [48] prinzipiell fünf verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- **Verdünnungsmethode nach DIN 38409 T51 [49] bzw. ISO 5815 [53]**
- **Methode nach Viehl [56]**
- **Respirometrie**
- **CSB-Differenzmethode (Verfahren nach Leithe [57])**
- **Kurzzeit- BSB_n -Bestimmung**

Erste BSB-Messungen erfolgten um die Jahrhundertwende durch Bestimmung der zeitlich bedingten Sauerstoffkonzentrationsabnahme in der unverdünnten Originalprobe [55]. Diese Methode wurde unter dem Namen "Flaschenmethode" bekannt. Aufgrund der geringen Bevorratungsmöglichkeit der Proben mit Sauerstoff (9 mg/l bei 20°C) ist diese Methode jedoch nur für schwächer verunreinigte Wässer mit BSB-Werten bis etwa 7 mg/l anwendbar.

Erst die Weiterentwicklung der Flaschenmethode zur sog. "Verdünnungsmethode" machte das Verfahren auch für höherkonzentrierte Abwässer anwendbar. Bei dieser wird die Originalprobe mit besonders vorbereitetem Verdünnungswasser entsprechend einer arithmetischen Reihe so stark verdünnt, dass letzten Endes ebenfalls maximal etwa 7 mg/l BSB in der Flasche gemessen werden können. Das Verdünnungswasser soll annähernd optimale Abbaubedingungen in den Messlösungen schaffen. Es stellt gleichzeitig Animpflösung, Nährlösung und Sauerstoffquelle dar.

Eine weitere Möglichkeit zur Erweiterung des Messbereiches bieten jene Verfahren (z.B. Verfahren nach Viehl [56]), die zur O₂-Anreicherung der Proben nicht Luft, sondern reinen Sauerstoff verwenden. Durch den dadurch erzielbaren wesentlich höheren O₂-Partialdruck verfügen die Probenansätze über einen wesentlich höheren Vorrat an gelöstem Sauerstoff (43 mg/l bei 20°C), wodurch auch unverdünnte Proben bis zu einem BSB-Wert von ca. 35 mg/l untersucht werden können.

Die großen Nachteile der Verdünnungsmethode sind sicherlich der relativ hohe Arbeitsaufwand, die relativ große Störanfälligkeit (geringste analytische Fehler wirken sich durch die Multiplikation mit hohen Verdünnungsfaktoren sehr stark aus) und die Unmöglichkeit, den Verlauf der Sauerstoffzehrung zu ermitteln. Zu dem kommt, dass die Proben durch das Verdünnen mit einem anderen Wasser eine Milieuänderung erfahren, wodurch das Wachstum der Mikroorganismen und damit auch der biologische Abbau der organischen Inhaltsstoffe in den ersten Tagen verzögert sein kann [58].

All die soeben angeführten Nachteile führten schließlich zur Entwicklung der sog. respirometrischen Methoden. Grundprinzip dieser Verfahren ist, dass die zumeist unverdünnten Proben in einem nach außen hin geschlossenen System während der Inkubation bei 20°C fortwährend gerührt werden und der durch die Stoffwechsellätigkeit der Bakterien verbrauchte Sauerstoff aus der in den Inkubationsgefäßen vorhandenen Gasphase ständig ergänzt wird. Das durch die Assimilationsvorgänge in den Proben frei werdende Kohlenstoffdioxid wird durch geeignete Absorptionsmittel (in der Regel Kali- oder Natronlauge) aus der Gasphase chemisch gebunden. Der BSB kann nun entweder auf manometrischem Weg als Druckabnahme bei konstantem Volumen oder volumetrisch durch die Abnahme des Gasvolumens bestimmt werden. Daneben ist auch noch eine quantitative Erfassung der zur Ergänzung eines konstanten O₂-Partialdruckes notwendigen Sauerstoffmenge möglich. Bei diesen Geräten wird der durch die Atmungsvorgänge verbrauchte Sauerstoff fortwährend nachgeliefert und quantifiziert.

Aus diesem Grund lassen sich mit diesen Geräten auch aquatische Medien mit einer hohen Sauerstoffzehrung direkt messen, da durch das Verfahrenskonzept sichergestellt ist, dass der Sauerstoff während der Bebrütung nicht zum limitierenden Faktor für den biologischen Abbau der Inhaltsstoffe wird.

Bei der CSB-Differenzen-Methode nach Leithe [57] misst man den CSB-Wert der zu untersuchenden Probe zu Beginn und am Ende einer 5-tägigen Bebrütung bei 20°C. Die daraus sich ergebende Differenz entspricht jener Menge Sauerstoff, die zum oxidativen Abbau der Inhaltsstoffe benötigt wurde und ist daher ebenfalls ein Maß für den BSB₅. Von Vorteil ist bei dieser Methode, dass der der Probe zugeführte Sauerstoff im Gegensatz zu den klassischen Respirometern nicht bestimmt werden muss. Für die Versuchsdurchführung genügt es, die Proben während der Inkubationszeit in ausreichend großen Flaschen unter ständigem Rühren stehen zu lassen und zu Beginn und am Ende den CSB zu bestimmen. Außerdem besteht bei dieser Methode auch jederzeit die Möglichkeit, Teilproben zu entnehmen und damit auch einen Zehrungsverlauf zu bestimmen. Von Nachteil ist nur, dass der CSB gerade bei kleinen Konzentrationen nur eine begrenzte Empfindlichkeit aufweist, weshalb nach Wagner [59] diese Methode nur für konzentrierte Medien anwendbar ist. Eine verbreitete Anwendung hat dieses Verfahren allerdings nicht gefunden.

Ein gegenüber dem BSB₅ immer wieder geäußelter Kritikpunkt besteht in seiner langen Analysendauer. Aus diesem Grund ist schon wiederholt versucht worden, biologische Messverfahren zu entwickeln, die eine deutlich kürzere Analysendauer aufweisen. Diese sog. Kurzzeit-BSB-Geräte beruhen letztendlich alle auf Kurzzeit-Zehrungsmessungen mittels spezieller mikrobieller Sensorik. Eine Übertragung der so erhaltenen BSB-Werte auf den herkömmlichen BSB₅ ist nur über eine Kalibrierung der Messwerte mittels einer Standardmethode möglich. Eine der wesentlichen Grundlagen der normgemäßen BSB₅-Bestimmung wird bei diesen Methoden jedoch außer Acht gelassen, nämlich dass die Mikroorganismen beim Abbau der biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe verschiedene Adaptierungsphasen durchlaufen, wozu sie einfach Zeit brauchen. Letztendlich werden ja bei der Versuchsdurchführung nach den genormten Methoden weitestgehend natürliche Umgebungsbedingungen simuliert. Nach Wagner [60] sollten diese Kurzzeitmessungen daher eigentlich nicht als BSB, sondern als BSV (Biologischer Sauerstoffverbrauch) bezeichnet werden.

Alle respirometrisch gemessenen BSB-Werte sind im Sinne der DIN 38409 H52 [50] streng genommen keine BSB-Werte gemäß DIN 38409 H51 [49], sondern eigentlich nur "Zehrungswerte", die als BSB-Werte interpretiert werden.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Methoden ist sicherlich die bewusste Optimierung der wesentlichsten Wachstumsfaktoren bei der Verdünnungsmethode, wohingegen die Wachstumsfaktoren bei den Zehrungsmessungen fast ausschließlich durch das unverdünnte Testmedium selbst definiert werden.

Bei der Bestimmung der Sauerstoffzehrung erfolgt weder ein Animpfen noch eine künstliche Nährstoffergänzung der Wasserproben. In diesem Fall hängt das Ausmaß der Sauerstoffzehrung von der Dichte und Zusammensetzung der Mikrobiozönose, vom Nährstoffpotential und der Bio-Verfügbarkeit der Nährstoffe, vom Gehalt an essentiellen Spurenelementen, von den Milieubedingungen (pH-Wert, Salzgehalt usw.) und vom Vorhandensein hemmender Wasserinhaltsstoffe ab. Dabei lässt sich im Allgemeinen nicht vorhersagen, von welchem dieser angeführten Faktoren der Zehrungsvorgang limitiert wird; lediglich eine ausreichende Sauerstoffversorgung der Wasserproben ist sicherzustellen.

Die Sauerstoffzehrung ist also ein Maß für ein entstehendes Sauerstoffdefizit in den zu untersuchenden Wasserproben unter Ausnutzung des in den Wasserproben selbst vorhandenen Impf- und Nährstoffpotentials. Aus diesem Grund hat sie zur Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse in einem Vorfluter eine höhere Aussagekraft, als der unter optimierten Verhältnissen zu ermittelnde biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_n).

Nur bei Wasserproben, bei denen die Bedingungen so geartet sind, dass ausschließlich die abbaubaren organischen Inhaltsstoffe die Sauerstoffaufnahme begrenzen, kann die Sauerstoffzehrung als biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB_n) interpretiert werden.

Da im kommunalen Abwasserbereich die zu untersuchenden Proben von sich aus das erforderliche Inokulum und zumeist auch alle essentiellen Mikro- und Makronährstoffe enthalten, ist diese Interpretation zumeist auch zulässig, obwohl die Methodik der beiden Verfahren verschieden ist.

Beide Parameter sind das Ergebnis verschiedenartigster biochemischer Stoffumsetzungen und daher in ihrer Aussage nicht in dem Maße eindeutig, wie z. B. das Ergebnis einer einzelnen, wohldefinierten chemischen Reaktion. Dennoch liefern sie beide eine ganz wesentliche Information über den Verschmutzungsgrad eines Gewässers.

Die von mir im Folgenden vorgestellte Methodik zur Bestimmung des $BDOC_n$ bzw. $BTOC_n$ beruht letztendlich auf denselben biochemischen Assimilationsvorgängen in den Proben, wie sie bei der Sauerstoffzehrungsmessung nach DIN 38409 H52 stattfinden. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Methoden ist nur der, dass ich bei meiner Methode den biologischen Abbau der in den Proben enthaltenen Inhaltsstoffe nicht über den indirekten Weg der Sauerstoffzehrung, sondern über den direkten Weg der Kohlenstoffsubstratabnahme quantifiziere. Einzige verfahrenstechnische Abänderung in der Versuchsdurchführung ist die, dass die Inkubationsgefäße während der Inkubationsperiode nicht verschlossen werden, sondern im Gegenteil zur Sicherstellung einer ausreichenden Sauerstoffversorgung für die in den Proben stattfindenden Abbauvorgänge offen bleiben. D.h., dass die hier von mir vorgestellte Methode im Prinzip der CSB-Differenzen-Methode nach Leithe [57] entspricht, nur dass bei meiner

Methode die Substratabnahme über die Abnahme des biologisch abbaubaren Kohlenstoffgehalts erfolgt und nicht wie bei Leithe über die CSB-Differenz.

6.2 Die Methodik der BDOC_n - bzw. BTOC_n -Bestimmung für den Einsatz im kommunalen Abwasserbereich

Vor der eigentlichen Beschreibung der Versuchsdurchführung möchte ich zunächst noch eine möglichst aussagekräftige Definition des BDOC_n bzw. des BTOC_n voranstellen.

Definition: Der BDOC_n (Biodegradable Dissolved Organic Carbon) umfasst jenen Teil des gelösten organischen Kohlenstoffs einer Abwasserprobe, der ohne eine zusätzliche Beimpfung und ohne zusätzliche Nährstoffergänzung innerhalb einer Inkubationszeit von n Tagen unter standardisierten Umgebungsbedingungen von den in den Proben enthaltenen Mikroorganismen abgebaut wird.

In Anlehnung dazu, verstehe ich unter dem BTOC_n sinngemäß dasselbe, nur dass ich die Definition auf den gesamten Kohlenstoff, und damit auch auf die in den Proben enthaltenen Feststoffpartikel inklusive der Bakterienmasse selbst erweitere.

Vorgaben für die Versuchsdurchführung

Um einer möglichst raschen Verbreitung dieses Parameters förderlich zu sein, sollte sich die eigentliche Versuchsdurchführung so einfach wie möglich gestalten und auf die in jedem Abwasserlabor heute schon vorhandenen Gerätschaften Rücksicht nehmen. Daneben sollte die Manipulation der Proben nach weitestgehend standardisierten Vorgaben erfolgen, die vor allem die Fehlerquelle "Mensch" auf ein Minimum reduzieren sollten.

Versuchsdurchführung (Ablaufdiagramm)

Der eigentliche Versuchsablauf sollte nach dem in der Abb. 6.1 dargestellten Arbeitsschema durchgeführt werden:

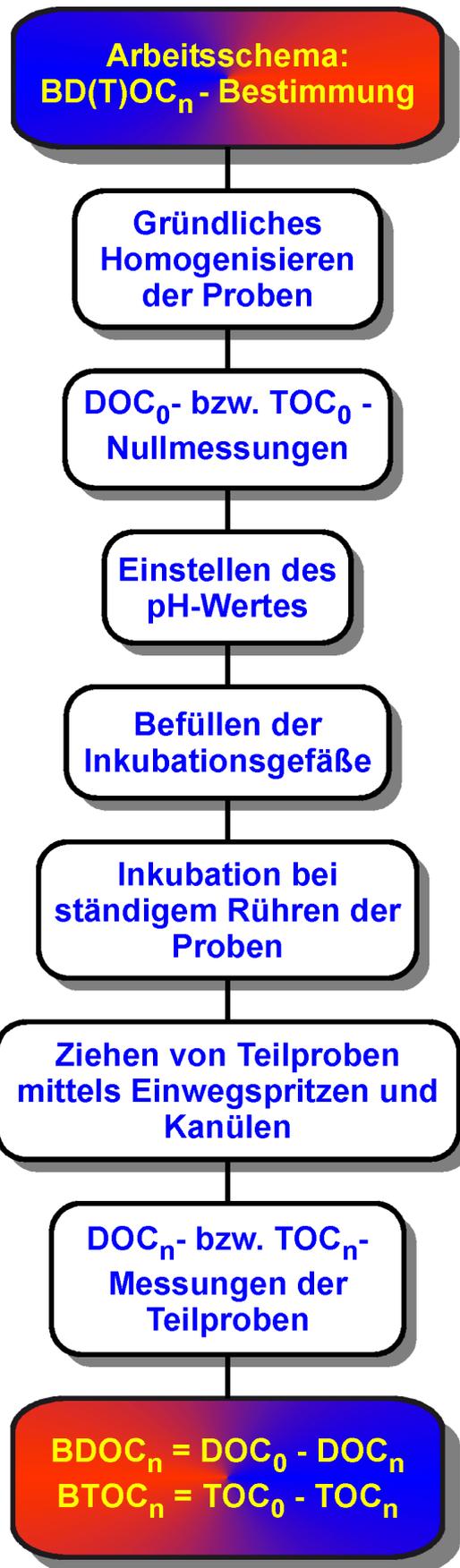


Abb. 6.1 Arbeitsschema der BDOC_n - bzw. BTOC_n -Bestimmung

Detaillierte Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte

(1) Gründliches Homogenisieren der Proben

Vor der Befüllung der Inkubationsgefäße sind die zu untersuchenden Proben mit einer geeigneten Homogenisierereinrichtung einer gründlichen Homogenisierung zu unterziehen. Die EN 1484 [3] schlägt dazu entweder einen Magnetrührer mit ausreichender Leistung, ein geeignetes Ultraschallgerät oder einen Hochgeschwindigkeitsrührer vor. In unserem Labor kommt dafür ein Hochgeschwindigkeitsrührer der Type Ultra-Turrax zum Einsatz.

(2) DOC₀- bzw. TOC₀-Messungen

Unmittelbar nach der Homogenisierung sind für die sog. "Nullmessung" repräsentative Teilproben zu entnehmen und einer TOC- bzw. DOC-Messung zu zuführen. Diese Nullwerte entsprechen dem gesamten bzw. dem gelösten Kohlenstoffgehalt in den Proben zum Zeitpunkt Null. Da vor allem der TOC-Wert (falls er den CSB-Wert irgendwann einmal ablösen sollte) bei der Routineuntersuchung einer Kläranlage im Zuge der Eigenüberwachung dann regelmäßig mitgemessen werden würde, würden damit auch die Nullwerte regelmäßig zur Verfügung stehen.

Die zum Einsatz kommende TOC-Bestimmungsmethode sollte allen Kriterien der neuen EN 1484 [3] genügen und insbesondere auch eine möglichst reproduzierbare Bestimmung von partikelhaltigen Proben erlauben.

Für meine Untersuchungen stand ein Hochtemperatur-TOC-Gerät der Fa. Maihak (Hamburg) mit der Typen-Bezeichnung TOCOR 101 zur Verfügung, der den Anforderungen der EN 1484 weitestgehend entspricht.

(3) Einstellen des pH-Wertes auf 7,0

Um weitestgehend optimale Startbedingungen für die Inkubationsperiode sicherzustellen, sollte vor dem Befüllen der Inkubationsgefäße der pH-Wert der Proben auf pH=7,0 eingestellt werden. Während der Inkubation wurde der pH-Wert in den Inkubationsgefäßen nicht mehr korrigiert.

Eine Zugabe eines Nitrifikationshemmstoffes wie bei der BSB₅-Bestimmung ist bei dieser Methode nicht erforderlich, da eine einsetzende Nitrifikation auf den eigentlichen Kohlenstoffabbau keinen Einfluss haben dürfte.

Einziges Problem dabei könnte höchstens die mit der Nitrifikation einhergehende

Absenkung des pH-Wertes sein, wodurch sich im Allgemeinen auch die Wachstumsbedingungen für die heterotrophen Bakterien verschlechtern. Eine mögliche Gegenmaßnahme dazu wäre z.B. das tägliche Neueinstellen des pH-Wertes auf 7,0 durch die Zugabe von etwas Lauge.

(4) Befüllen der Inkubationsgefäße

Als Inkubationsgefäße bieten sich die gängigen, fast in jedem Abwasserlabor vorhandenen, braunen DIN-Flaschen zur manometrischen BSB₅-Bestimmung mit einem Fassungsvermögen von 500 ml an.

Die BSB-Flaschen sollten dabei nicht vollkommen mit der zu untersuchenden Wasserprobe befüllt werden, damit sich noch eine ausreichende Oberfläche für den erforderlichen Sauerstoffeintrag ausbilden kann.

Zum Einmessen der zu inkubierenden Proben empfehle ich jene für die manometrischen BSB-Messungen erforderlichen Überlaufmesskolben, die dort für den kleinsten BSB-Verschmutzungsgrad verwendet werden. Bei der Fa. WTW beträgt das Nennvolumen dieser Kolben z.B. 432 ml, bei der Fa. Aqualytic 428 ml. Beide Volumina erfüllen nach meinen Erfahrungen die an sie gestellten Bedingungen und garantieren ein möglichst genaues, reproduzierbares Befüllen der Kulturgefäße.

Nach dem Einstellen des pH-Wertes sollten die Proben unverzüglich mit dem Überlaufmesskolben in die Inkubationsgefäße geleert werden. Dabei ist auf eine möglichst reproduzierbare Entnahme der abzufüllenden Teilvolumina aus dem Homogenisierbehälter zu achten. Dieser Schritt ist meiner Meinung nach bei der gesamten Versuchsdurchführung der am schwersten zu standardisierende. Gerade bei partikelhaltigen Proben ist eine repräsentative Teilprobenentnahme erfahrungsgemäß sehr schwierig. In diesem Zusammenhang sei auch auf die im Jahr 1986 speziell für die CSB-Bestimmung aus rohen, homogenisierten Proben veröffentlichte DIN 38402, Teil 30, "Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben für die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)" [61] verwiesen.

Aus Gründen der Reproduzierbarkeit sollten die Proben immer doppelt angesetzt und untersucht werden.

An dieser Stelle sei auch ein genereller Appell für ein Höchstmaß an Sauberkeit ausgesprochen. Hierzu gehört vor allem die Verwendung von sorgfältigst gereinigten Geräten und Inkubationsgefäßen. Im AQS-Merkblatt P-14 [42] für die TOC-Bestimmung ist speziell für die Gefäßreinigung eine eigene Vorgangsweise beschrieben.

(5) Inkubation der Proben

Nach dem Befüllen der Inkubationsgefäße sind diese unverzüglich in den temperierten Inkubationsschrank zu stellen und die Rühr- bzw. Schütteleinrichtung in Betrieb zu nehmen. Die Bebrütung der Kulturen sollte in Dunkelheit oder diffuser Beleuchtung bei einer Temperatur von 20°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) erfolgen. Die meisten Abwasserlabors verfügen über dementsprechende Inkubationsschränke zur BSB₅-Bestimmung. Abbildung 6.2 zeigt den verwendeten Inkubationsschrank mit 8 Inkubationsgefäßen zu Beginn einer Inkubationsphase.

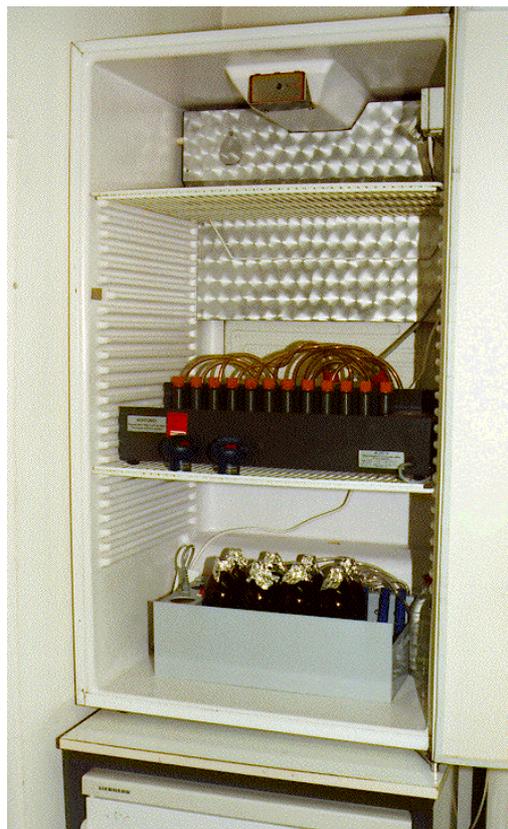


Abb. 6.2 Inkubationsschrank mit 8 Probenansätzen

Um während der Inkubation eine ausreichende Sauerstoffzufuhr aus der umgebenden Luft zu gewährleisten, sind die Probenflaschen während der Inkubation unverschlossen auf einem Magnetrühruntersatz mit Magnetrührstäbchen zu rühren oder mit einer Schütteleinrichtung zu schütteln.

Um Kontaminationen aus der Umgebungsluft zu vermeiden und um etwaige Verdunstungsverluste möglichst klein zu halten, haben wir die Kulturgefäße während der Inkubation mit Aluminiumfolie leicht abgedeckt. Abbildung 6.3 zeigt die 8 mit Alufolie leicht abgedeckten Probenansätze auf einem Magnetrühruntersatz der Fa. Aqualytic.



Abb. 6.3 Die mit Aluminiumfolie leicht abgedeckten Inkubationsgefäße auf einem Magnetrühruntersatz der Fa. Aqualytic

Sollten sich während der Inkubationsperiode an den Glaswandungen der Inkubationsgefäße größere Bakterienkolonien oder andere Feststoffe anlegen, so sind diese durch leichtes Schütteln der Probeflaschen zum Ablösen zu bringen.

(6) Die Entnahme von Teilproben nach n Tagen

Um das ursprüngliche Testmedium durch die Entnahme von Teilproben so gering wie möglich zu verfälschen, sollten die entnommenen Teilprobenvolumina so klein wie möglich sein. Da vor allem das Ziehen von repräsentativen, homogenen Teilproben ein vom Faktor "Mensch" sehr abhängiger Faktor ist, schlage ich hierfür folgende Vorgangsweise vor:

Die Entnahme der Teilproben sollte wenn möglich direkt im Inkubationsschrank durchgeführt werden, wo die Proben ja definitionsgemäß ständig gerührt werden. Ist dies aus Platzgründen im Inkubationsschrank nicht möglich, sollten sie dem Schrank für kurze Zeit entnommen und für das Ziehen der Teilproben auf einen Magnetrührer gestellt werden. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührers ist dabei so einzustellen, dass sich in den Proben eine homogene Verteilung der Suspension einstellt. Unmittelbar nach dem Ziehen der Probe sind die Inkubationsgefäße auf schnellstem Wege wieder in den Schrank zu stellen.

Für eine möglichst standardisierte Entnahme der Teilproben empfehle ich die Verwendung von 5 ml Einwegspritzen und die dicksten dafür erhältlichen Injektionsnadeln.

Ich verwende dafür die Einwegspritzen "Norm-Ject" nach DIN 13098-A-5-LN der Fa. HSW und dazu passende sterile Kanülen der Fa. Terumo mit 40 mm Länge und 1,2 mm Dicke.

Die Kanüle wird zur Teilprobenentnahme bis zum Anschlagen der Spritze an der Öffnung der Flasche in die Probe eingeführt, wodurch sich für jeden Probenahmevergung eine genau definierte Stelle für die Probenentnahme in den Inkubationsgefäßen ergibt. In dieser Position wird die Spritze vorsichtig aufgezogen und der Inhalt entweder direkt oder über eine Membranfiltration in die Probenfläschchen des TOC-Gerätes gedrückt. Abbildung 6.4 zeigt den Vorgang der Teilprobenentnahme aus einem Inkubationsgefäß:



Abb. 6.4 *Der Vorgang der Probenentnahme außerhalb des Inkubationsschranks*

Für eine DOC-Bestimmung nach EN 1484 [3] sind die Proben definitionsgemäß mit einem Membranfilter der Porenweite 0,45 μm zu filtrieren.

Da die einzelnen Teilproben wie schon erwähnt möglichst klein sein sollten, kommt dem dabei verwendeten Filtermaterial eine besondere Bedeutung zu. Bei kleinen zu filtrierenden Teilproben wirken sich nämlich etwaige Kohlenstoffemissionen aus dem Filtermaterial ganz besonders aus. Dieses sehr oft auch als "Kohlenstoff-Bluten" der Filter bezeichnete Verhalten von Membranfiltern ist auf ein Minimum zu reduzieren.

Nach einigen Vorversuchen mit Tridest-Wasser stellten sich sog. Teflonfilter als am besten geeignet heraus, wohingegen z.B. von Cellulose-Acetat-Filtern dringendst abgeraten werden muss, da sie beträchtliche Kohlenstoffmengen emittieren. Ich habe mich letztendlich zum Einsatz von unsterilen PTFE-Spritzenfiltern mit der Porenweite $0,45\ \mu\text{m}$ der Fa. ROTH entschieden. Diese im Durchmesser 25 mm großen Spritzenfilter passen auch sehr gut auf die Norm-Ject-Spritzen der Fa. HSW.

Vor der eigentlichen Verwendung sollten jedoch zusätzlich noch jeder verwendete Membranfilter, genauso wie die Spritzen und die Kanülen mit einer ausreichenden Menge heißem, weitestgehend kohlenstofffreiem Wasser gespült werden.

Abbildung 6.5 zeigt das Befüllen eines TOC-Probenfläschchens über einen Membran-spritzenfilter zur Bestimmung eines DOC-Messwertes:



Abb. 6.5 *Membranfiltration und Befüllen eines Probenfläschchens mit einer DOC-Probe*

(7) TOC- bzw. DOC-Messung

Die entnommenen Teilproben sind unmittelbar nach ihrer Entnahme sofort einer TOC- bzw. DOC-Bestimmung zuzuführen. Abbildung 6.6 zeigt unseren Hochtemperatur-TOC-Analysator TOCOR 101 der Fa. Maihak. Deutlich zu sehen ist dabei das in den Analysator integrierte Probenahmerack für die Probenfläschchen. Diese Integration bedingt jedoch, hervorgerufen durch die relativ starke Wärmeabstrahlung des Reaktorfens, ein Temperieren der einsortierten Proben. Dies geschieht beim TOCOR 101 durch einen ständig zirkulierenden Wasserkreislauf durch die Probenahmewanne.

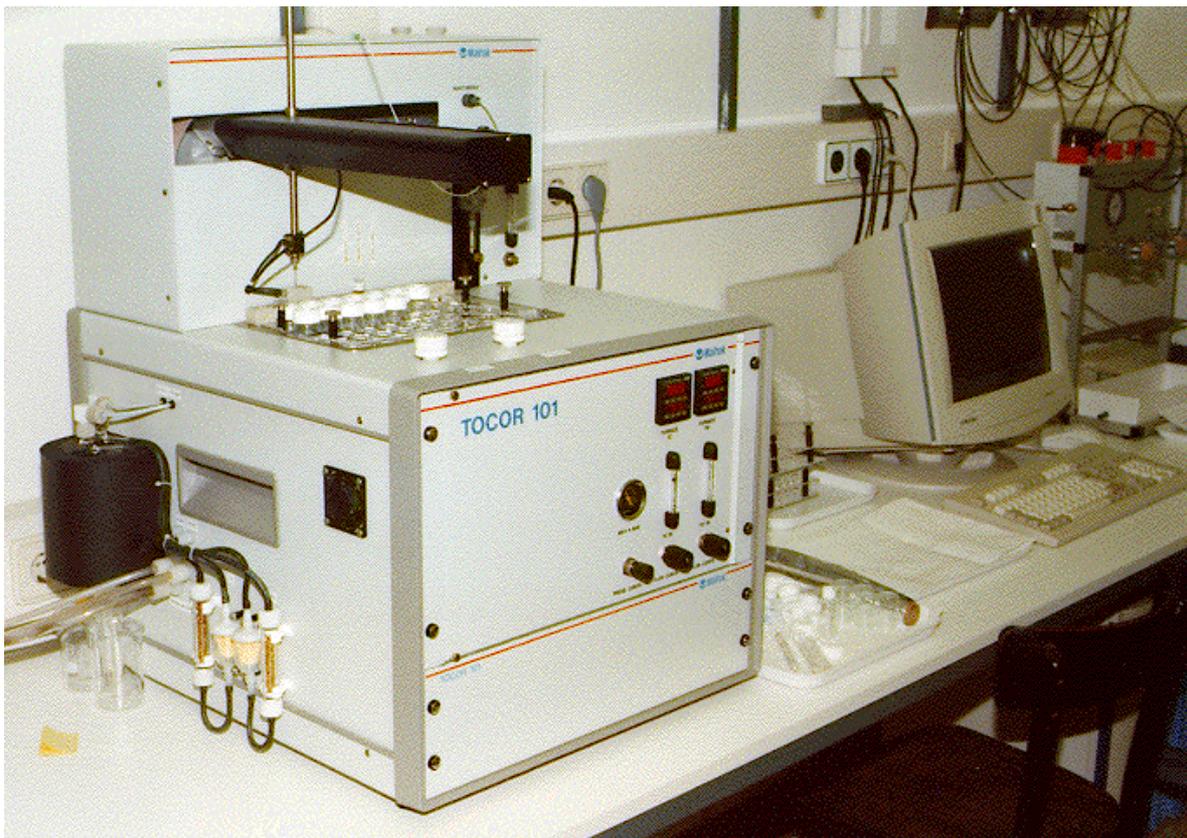


Abb. 6.6 Der verwendete Hochtemperatur-TOC-Analysator TOCOR 101 der Fa. Maihak

In der Probenahmewanne befinden sich beim TOCOR 101 an jedem Einstellplatz am Boden integrierte Rührmagnete, die zusammen mit den Magnetrührstäbchen in den Fläschchen für einen möglichst homogenen Zustand in den Probenfläschchen sorgen.

Abbildung 6.7 zeigt die in das TOC-Gerät integrierte Probenahmewanne samt Probenahmerack und Probenfläschchen während des TIC-Ausblasens der ersten Probe.

Um Kontaminationen aus der Umgebungsluft möglichst zu vermeiden und etwaige Ausblasverluste klein zu halten, werden alle Probenfläschchen mit Aluminiumfolien und gelochten Schraubverschlüssen verschlossen. In den Fläschchen befinden sich außer den zu analysierenden Proben die zur Aufrechterhaltung einer homogenen Suspension

erforderlichen Magnetrührstäbchen.

Ein sehr großer Vorteil des TOCOR 101 ist der, dass die dem Reaktor zuzuführenden Proben auf direktem Wege über eine am Probenarm fixierten Ansaugnadel, über die auch das Ausblasen der TIC-Fraktion erfolgt, in den Reaktor gelangen. Dadurch wird ein Anhaften und Anwachsen von Partikeln an Schlauchwandungen und Ventilen auf dem Weg zum Reaktor weitestgehend verhindert. Abbildung 6.8 zeigt die mit Probe gefüllte Ansaugnadel am Probenarm unmittelbar vor der Injektion in den Hochtemperaturverbrennungsofen.

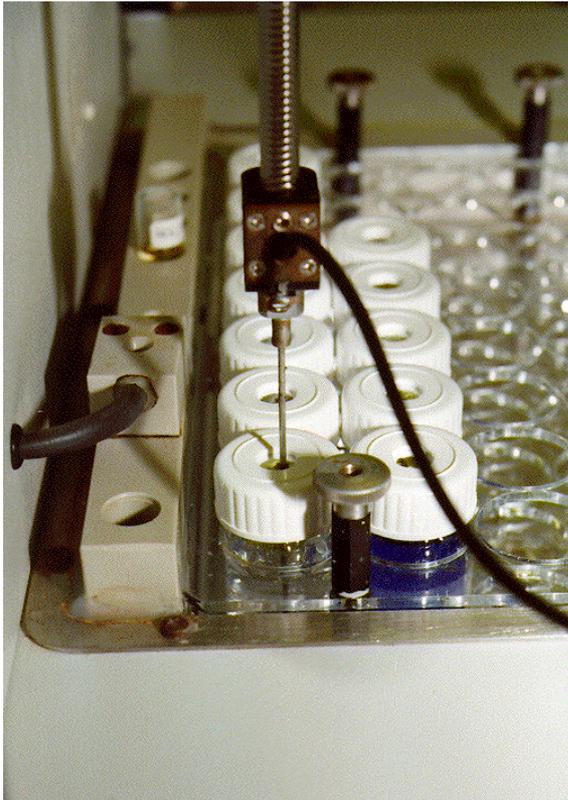


Abb. 6.7 Probenarmwanne

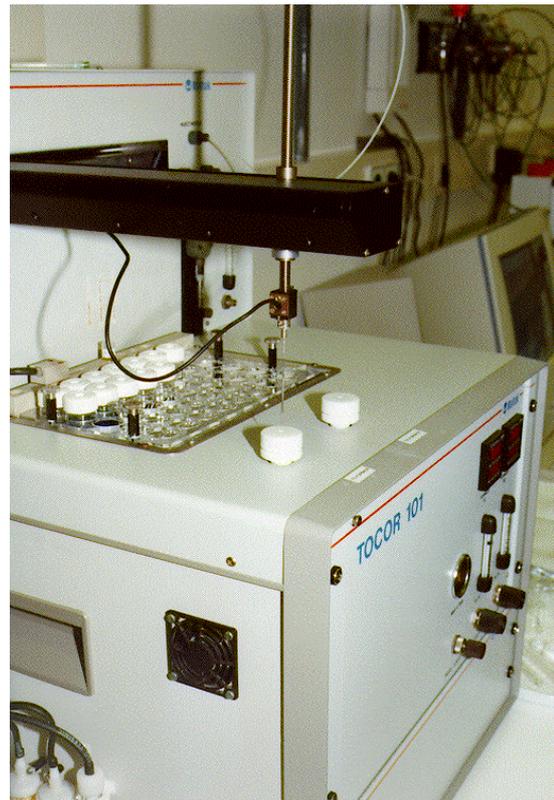


Abb. 6.8 Probenzuführung in den Reaktorofen

Zu verwendende Reagenzien

Alle zu verwendenden Reagenzien sollten den Reinheitsgrad "zur Analyse" aufweisen. Insbesondere sollten das zu Spül- und Reinigungszwecken erforderliche Wasser und das für die TOC-Analyse erforderliche Trägergas weitestgehend kohlenstofffrei sein.

6.3 Bestimmung der $BDOC_n$ bzw. $BTOC_n$ -Werte und der dazugehörigen Abbaugrade nach n Tagen Inkubation

Der $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Wert errechnet sich nach folgenden Gleichungen:

$$BDOC_n = \rho(DOC)_0 - \rho(DOC)_n \quad \text{bzw.} \quad BTOC_n = \rho(TOC)_0 - \rho(TOC)_n$$

Hierin bedeuten:

$BDOC_n$ Konzentration an biologisch abbaubarem, gelöstem Kohlenstoff nach n Tagen Inkubation bei 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

$\rho(DOC)_0$ DOC-Anfangskonzentration im Prüfansatz, in mg/l, zum Zeitpunkt Null

$\rho(DOC)_n$ DOC-Konzentration im Prüfansatz nach n Tagen, in mg/l

$BTOC_n$ Konzentration an biologisch abbaubarem Gesamtkohlenstoff nach n Tagen Inkubation bei 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

$\rho(TOC)_0$ TOC-Anfangskonzentration im Prüfansatz, in mg/l, zum Zeitpunkt Null

$\rho(TOC)_n$ TOC-Konzentration im Prüfansatz nach n Tagen, in mg/l

n Dauer der Inkubation

Und die dazugehörigen Abbaugrade D_n nach n Tagen Inkubation:

$$D_{n,DOC} = \frac{BDOC_n}{\rho(DOC)_0} \quad \text{bzw.} \quad D_{n,TOC} = \frac{BTOC_n}{\rho(TOC)_0}$$

Hierin bedeuten:

$D_{n,DOC}$ Der Abbaugrad der DOC-Anfangskonzentration $\rho(DOC)_0$ im Prüfansatz nach n Tagen

$D_{n,TOC}$ Der Abbaugrad der TOC-Anfangskonzentration $\rho(TOC)_0$ im Prüfansatz nach n Tagen

Bevor ich im letzten Kapitel meiner Arbeit die Ergebnisse meiner umfangreichen BDOC_n- bzw. BTOC_n-Messungen präsentieren werde, möchte ich noch kurz die biochemischen Vorgänge in den Probenflaschen während der Inkubationsdauer beschreiben.

6.4 Beschreibung der Vorgänge in einer Probenflasche

Zum Zeitpunkt Null enthält eine Probenflasche das zu untersuchende aquatische Testmedium samt einer autochthonen Biozönose des Entnahmeortes. Die Zahl der Mikroorganismen (die Startkultur) ist dabei im Vergleich zu den Ansätzen bei der BSB₅-Verdünnungsmethode schon relativ groß. Die in der Probenflasche vorhandene Startkultur hat gegenüber jener bei der BSB₅-Verdünnungsmethode auch noch den Vorteil, dass sie an die Milieubedingungen der Probe adaptiert ist. Dadurch kann erwartet werden, dass nach Beginn der Inkubation der biochemische Abbau der organischen Inhaltsstoffe relativ rasch unter hohem Sauerstoffverbrauch sofort einsetzen wird. Daher ist vor allem während der Startphase der Inkubation für eine ausreichende Sauerstoffversorgung der Proben zu sorgen.

Die Mikroorganismen sollten in der Flasche für ihr Wachstum weitestgehend optimale Umweltbedingungen vorfinden. Eine separate Nährstoffergänzung ist bei kommunalen Abwasserproben in der Regel nicht notwendig. Nur der pH-Wert wird zu Beginn auf einen für das Wachstum optimalen Bereich von 7,0 eingestellt.

Unmittelbar nach Untersuchungsbeginn beginnen sich die Mikroorganismen je nach Art mehr oder weniger stark zu vermehren. Die biochemisch abbaubaren Inhaltsstoffe werden dabei unter Sauerstoffverbrauch und CO₂-Produktion als Substrat veratmet und liefern auf der einen Seite die für den Betriebsstoffwechsel notwendigen Energiequellen, auf der anderen Seite die für die Vermehrung erforderlichen Baustoffe zum Aufbau körpereigener Substanzen. Das heißt, auf der einen Seite wird aus dem in der Probenflasche enthaltenen Kohlenstoff sofort wieder neue Biomasse gebildet, während auf der anderen Seite der restliche Teil als Stoffwechselprodukt CO₂ über die Atmosphäre aus dem aquatischen Medium entweicht. Dadurch reduziert sich in Summe der Kohlenstoffgehalt in den wässrigen Proben.

Ein Teil der Mikroorganismen kann das zur Verfügung stehende Substrat sofort verwerten, ein anderer Teil muss sich erst an das zur Verfügung stehende Substrat gewöhnen und die für den Abbau der Inhaltsstoffe und Stoffwechselzwischenprodukte (Metabolite) erforderlichen Enzyme erst bilden, was einer gewissen Adaptationszeit bedarf.

Die Vermehrung der Mikroorganismen erfolgt dabei exponentiell, zumindest solange das Nahrungsdargebot im Überfluss vorhanden ist. Nach einer gewissen Zeit steht

nicht mehr für alle Mikroorganismen hinreichend viel Nahrung zur Verfügung und es treten möglicherweise auch verstärkt das Wachstum hemmende Stoffwechselprodukte auf, wodurch das stürmische Wachstum zum Erliegen kommt. Eine Zeitlang können die Mikroorganismen noch von der Veratmung ihrer zuvor gebildeten Reserven überleben. Sind auch diese Vorräte aufgebraucht, sterben sie ab und ergeben für die noch überlebenden Organismen eine letzte Nahrungsquelle.

Das Wachstum der Mikroorganismen setzt sich also solange fort, bis einer der folgenden Faktoren zum Tragen kommt:

- Mangel an abbaubarem, organischem Substrat (C-Quellen, H⁺-Donatoren),
- Mangel an Makronährstoffen (vor allem Stickstoff, Phosphor und Schwefel) in verwertbarer Form,
- Mangel an Spurenelementen,
- Mangel an Sauerstoff,
- pH-Verschiebung,
- Anhäufung von hemmenden Stoffwechselprodukten.

Wird auch nur eine dieser Ursachen wirksam, nimmt der Substratabbau in der Flasche ab und das Wachstum kommt zum Erliegen. Für den Gesamtkohlenstoffgehalt in den Proben bedeutet dies, dass er einem unteren Plateauwert zustrebt.

Zumeist ist das stürmische Wachstum der Mikroorganismen bei biologisch leicht abbaubaren Inhaltsstoffen nach ca. 5-7 Tagen abgeschlossen und bereits ein erheblicher Teil der eigenen Reservestoffe verbraucht. In der Regel sind ca. 70 % der Atmungsvorgänge bei einer Bebrütungstemperatur von 20°C zu diesem Zeitpunkt bereits abgelaufen. Nur Sauerstoff und andere anorganische Nährstoffe wären noch in hinreichender Menge für ein weiteres Wachstum vorhanden. Nach ca. 20 Tagen finden bei der Verwendung von häuslichem Abwasser als Substrat in der Regel keine weiteren Atmungsvorgänge mehr statt. Nach ca. 70 Tagen sind zumeist alle vorhandenen Schmutzstoffe vollständig abgebaut.

6.5 Vergleich BSB_n - BDOC_n bzw. BTOC_n

Während man bei den BSB-Bestimmungsmethoden den zufolge der soeben beschriebenen Stoffwechselvorgänge entstehenden Sauerstoffverbrauch quantifiziert und damit indirekt auf die in den Proben enthaltenen biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe schließt, detektiert man bei der Bestimmung des biologisch abbaubaren Kohlenstoffs direkt die Menge des biologisch abbaubaren Substrats.

Dazu kommt, dass der bei den BSB-Methoden gemessene Sauerstoffverbrauch nicht unbedingt nur durch biologische Abbauprozesse verursacht werden muss. Die bei der BSB-Bestimmung ermittelte Sauerstoffmenge kann nämlich grundsätzlich auf viele verschiedene Arten umgesetzt worden sein und erlaubt dadurch eigentlich keine genaue Aussage über die Abnahme der Substratkonzentration, da man die Reaktionspartner und die Reaktionsprodukte der biochemischen Umsetzung eigentlich nicht kennt. So könnte zum Beispiel ein Teil des Substrats durch den in Lösung befindlichen freien Sauerstoff in der Probe zu hoch oxidierten Abbauprodukten umgewandelt worden sein. In der Sauerstoffbilanz würde er als "verbrauchter" Anteil eingehen, Substratrelevanz hätte er jedoch nach wie vor.

Daher kann der BSB im obigen Sinne auch nur als ein Maß für die biologisch abbaubare "Schmutzstoffkonzentration" in einem wässrigen Medium herangezogen werden.

BDOC_n bzw. BTOC_n vermeiden demgegenüber viele der soeben beschriebenen Probleme und quantifizieren die sauerstoffzehrenden Substrate und deren Abnahme direkt.

Der BDOC_n bzw. BTOC_n wäre daher nach meiner Auffassung der eindeutig bessere Parameter zur Charakterisierung und Quantifizierung der organischen Verschmutzung und der biologischen Abbaubarkeit in kommunalen Abwässern.

Bezüglich der Quantifizierung der biologischen Abbaubarkeit möchte ich noch auf einen wesentlichen Vorteil der BDOC_n- bzw. BTOC_n-Bestimmung hinweisen. Da man im Unterschied zur BSB-Bestimmung die Bezugsbasis zur Bestimmung des Abbaugrades innerhalb der Inkubationsperiode kennt (TOC₀- bzw. DOC₀-Werte!), lässt sich über den BDOC_n bzw. BTOC_n der während der Inkubation zu erzielende Abbaugrad auch zahlenmäßig ermitteln, wohingegen der Abbaugrad von kommunalen Abwässern über reine BSB_n-Bestimmungen immer unbekannt bleibt.

Der BSB_n spielt als biokinetischer oder biochemischer Summenparameter auch insofern eine wichtige Rolle, als er durch Hemmstoffe beeinflusst werden kann. Ob es sich bei den gemessenen Werten jedoch um "echte" oder "wahre" Werte handelt, kann in der Regel nur über zusätzliche Toxizitätstests ermittelt werden.

Gewisse Aussagen darüber sind jedoch auch über die BSB-Verdünnungsmethode möglich. Eine Verdünnung der Probe bewirkt nämlich auch eine Verdünnung der in der Probe eventuell enthaltenen Hemmstoffe. Aus diesem Grund wird bei der Verdünnungsmethode auch immer eine ganze Verdünnungsreihe untersucht und auf Linearität zwischen den gemessenen Werten und dem Probenanteil an der jeweiligen Verdünnung überprüft. Abweichungen von der Linearität können auf diesem Wege ein Indikator für eventuell vorhandene Hemmstoffe im Testmedium sein.

Bei reinen Sauerstoffzehrungsmessungen an unverdünnten Proben nach DIN 38409 Teil 52, auf deren Prinzip letztendlich auch alle respirometrischen Methoden zur BSB-Bestimmung aufbauen, würde man das Vorhandensein von Hemmstoffen in den Proben nicht bemerken. Schlimmer noch, dieser Umstand würde, bedingt durch einen sehr niedrigen BSB_n , auch eine sehr geringe Verschmutzung mit organischen Substanzen vortäuschen, währenddessen die tatsächliche Verschmutzung mit organischen Inhaltsstoffen durchaus beträchtlich sein könnte.

Eine $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Messung würde bedingt durch die Hemmung der Abbauvorgänge ebenfalls einen sehr kleinen Messwert ergeben. Nur, durch die Kenntnis des sog. Nullwertes (DOC_0 bzw. TOC_0) und damit auch des tatsächlichen Abbaugrades während der Inkubationszeit, würde man in diesem Fall den Schluss einer geringen organischen Verschmutzung der Probe wohl nicht machen.

6.6 $BDOC_n$ oder $BTOC_n$?

Während der $BTOC_n$ die Gesamtreduktion des organischen Kohlenstoffs innerhalb der Inkubationszeit erfasst und damit auch alle Veränderungen innerhalb der Biomasse mitquantifiziert, kommt durch den $BDOC_n$ nur die Reduktion der gelösten organischen Inhaltsstoffe zum Ausdruck. Durch das vollständige Erfassen der Kohlenstoffmenge ist daher die allgemeine Aussagekraft bei der $BTOC_n$ -Bestimmung größer. Da ihre Anwendung jedoch mindestens das zweimalige Entnehmen von Teilproben aus einer Suspension und die zweimalige TOC-Bestimmung aus einer partikelhaltigen Teilprobe erforderlich machen, ist es naturbedingt sehr schwierig, reproduzierbare Messwerte zu erhalten. Da dieser Umstand bei der $BDOC_n$ -Bestimmung fast zur Gänze wegfällt, ist er hinsichtlich der um vieles besseren Reproduzierbarkeit wahrscheinlich zu bevorzugen und wäre eine echte Alternative zu BSB_n -Messungen. Hierzu wäre sicherlich ein Ringversuch mit verschiedenen TOC-Geräten von großem Interesse.

Da aber schlussendlich biologisch verwertbare Inhaltsstoffe von den Mikroorganismen nur in gelöster Form aufgenommen werden können, sind auch über den $BDOC_n$ -Wert eine Fülle von Aussagen und Interpretationen möglich, die allesamt mithelfen würden, kommunales Abwasser besser zu charakterisieren.

Bei gesicherter Kenntnis beider Werte wären sogar Aussagen über das Verhältnis von substratinduziertem Biomassezuwachs zu verwertetem Substrat während der Inkubationsperiode möglich.

7 ZUSAMMENSTELLUNG DER DURCHGEFÜHRTEN UNTERSUCHUNGEN

7.1 Untersuchungsprogramm

Das Versuchsprogramm lässt sich in 4 große Abschnitte unterteilen:

- 1. Vorversuche (Trial 1 - Trial 5)**
- 2. Messperiode I (Trial 6 - Trial 11)**
- 3. Messperiode II (Trial 12 - Trial 13)**
- 4. Detailuntersuchung "Sauerstoffeintrag" (Trial 14)**

7.2 Vorversuche

Sie dienen der Entwicklung und Erprobung der eigentlichen Messmethodik. Auf Grund der Messergebnisse und Erfahrungen während dieser Periode entstanden letztendlich die Durchführungsbestimmungen des Messverfahrens. Zu diesem Zweck wurden insgesamt 5 verschiedene Versuchsdurchgänge (Trial 1 - Trial 5) durchgeführt. Auf die während dieser Zeit gemessenen Daten werde ich im Folgenden nicht mehr näher eingehen.

7.3 Messperiode I

Ziel dieser ersten großen Messperiode war es, das mittels der Vorversuche entwickelte Verfahren möglichst umfassend in mehreren Versuchsdurchgängen an kommunalem Abwasser zu evaluieren. Dazu wurden insgesamt 6 verschiedene Versuchsdurchgänge (Trial 6 - Trial 11) durchgeführt. Um die Anwendbarkeit des Verfahrens sowohl für hohe als auch für niedrige Verschmutzungsgrade zu überprüfen, wurden jeweils Zu- und Abläufe einer Kläranlage untersucht. Die untersuchten Proben stammten während dieser Periode aus der Versuchsanlage der Stadt Graz (VA-Graz). Diese halbtechnische Versuchsanlage der Stadt Graz dient zur Zeit der Ermittlung einer möglichst optimalen Auslegung der Erweiterung der Großanlage, die in den nächsten Jahren erfolgen muss. Sie besteht aus zwei voneinander unabhängigen Versuchsstraßen, die ich in weiterer Folge als VA1 (Versuchsanlage 1) und VA2 (Versuchsanlage 2) bezeichnen werde. Von den beiden Versuchsstraßen standen täglich mengenproportionale 24h-Mischproben des Zulaufs und Ablaufs zur Verfügung. Der Zulauf zu den beiden Anlagen entspricht dabei dem derzeit den Belebungsbecken der Großanlage zufließenden Ablauf aus den Vorklärbecken, also mechanisch gereinigtem Abwasser.

Insgesamt gelangten während dieser Messperiode an 6 verschiedenen Messtagen jeweils eine Zulaufprobe und 2 Ablaufproben (VA1 und VA2) zur Inkubation und BTOC_n - bzw. BDOC_n -Bestimmung. Außerdem wurden von den mengenproportionalen 24h-Mischproben auch alle gängigen Abwasserkennwerte analysiert, wodurch die untersuchten Proben hinsichtlich ihrer allgemeinen chemischen Beschaffenheit sehr gut charakterisiert werden konnten.

Die Proben wurden unmittelbar nach dem Entleeren der Probenahmegeräte in das institutseigene Labor transportiert und dort sofort einer chemischen Analyse zugeführt ("Nullmessungen"). Dadurch war zu keiner Zeit eine spezielle Konservierung der Proben erforderlich. Die Versuchsansätze zur BTOC - bzw. BDOC -Bestimmung wurden unmittelbar nach der Homogenisierung und dem Einstellen des pH-Wertes auf einen Wert von 7,0 zur Inkubation in den BSB-Schrank gestellt.

Die Inkubationsdauer bei dieser ersten großen Messserie betrug bei allen Proben 42 Tage. DOC bzw. TOC-Bestimmungen erfolgten während dieser Zeitspanne jeweils am 5., 7., 14., 21., 28., 35. und 42. Tag. Zusätzlich wurden an diesen Tagen auch der pH-Wert und der Sauerstoffgehalt in allen Inkubationsgefäßen ermittelt. Am 42. Tag, dem Ende der Inkubationsdauer, wurden in den Probenansätzen auch noch die wesentlichsten Nährstoffgehalte (Stickstoff- und Phosphorgehalte) bestimmt.

Alle DOC- bzw. TOC-Messungen wurden nach der EN 1484 [3] und dem LAWA AQS-Merkblatt P14 [42] zur TOC-Messung durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden 2 unterschiedliche Messbereiche eingerichtet: einer für niedrige TOC-Konzentrationen (0 - 20 mg/l TOC) und einer für hohe Konzentrationen (0 - 150 mg/l TOC). Die Kalibration der beiden Messbereiche erfolgte für den kleinen Messbereich mittels einer 6-Punkt- für den hohen Messbereich mittels einer 7-Punkt-Kalibration mit Kaliumhydrogenphthalat-Standardlösungen. Die EN 1484 sieht dafür zumindestens eine 5-Punkt-Kalibration vor. Abbildung 7.1 und 7.2 zeigen die beiden Kalibrationsgeraden.

Das in den Reaktorraum des TOC-Gerätes tatsächlich injizierte Probenvolumen betrug im Falle des hohen Messbereiches 100 μl , beim kleinen Messbereich 200 μl .

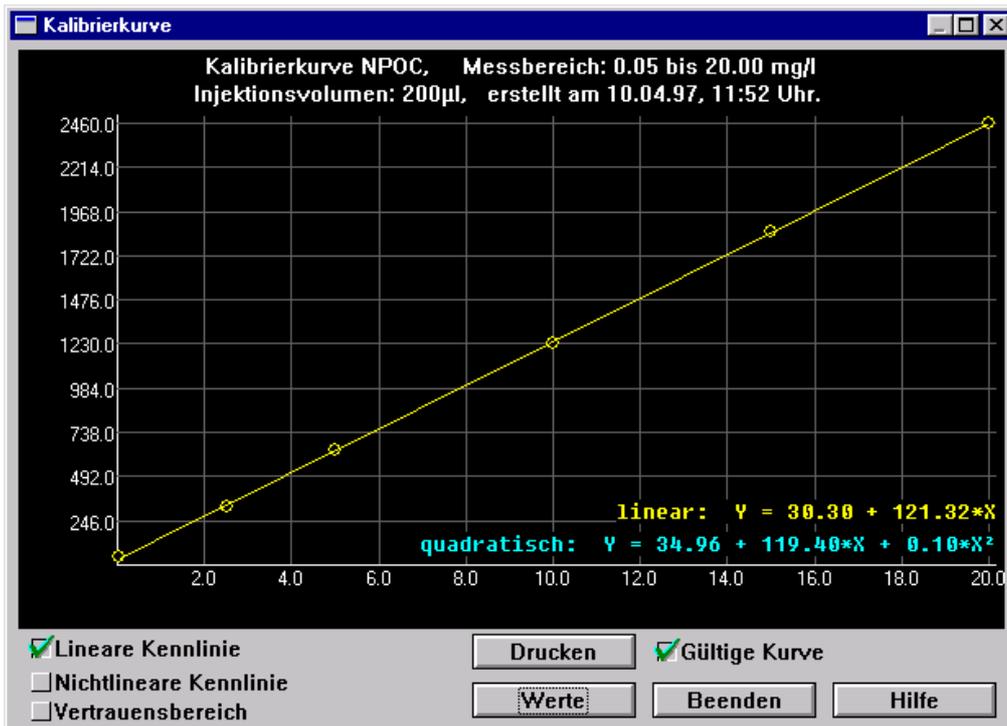


Abb. 7.1 Kalibrationsgerade für niedrige TOC-Konzentrationen

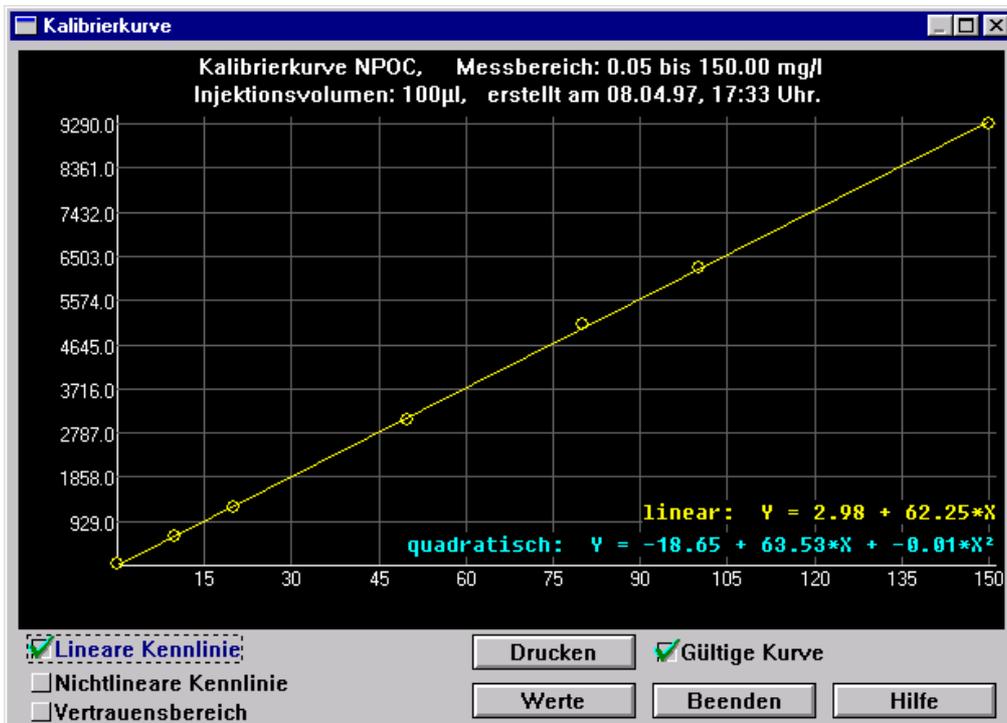


Abb. 7.2 Kalibrationsgerade für hohe TOC-Konzentrationen

Über sog. "Mittelwertkontrollkarten" nach dem LAWA AQS-Merkblatt A2 wurde ständig mittels Kaliumhydrogenphthalat-Standards die Güte der verwendeten Kalibrationsgeraden überprüft (Abb. 7.3).

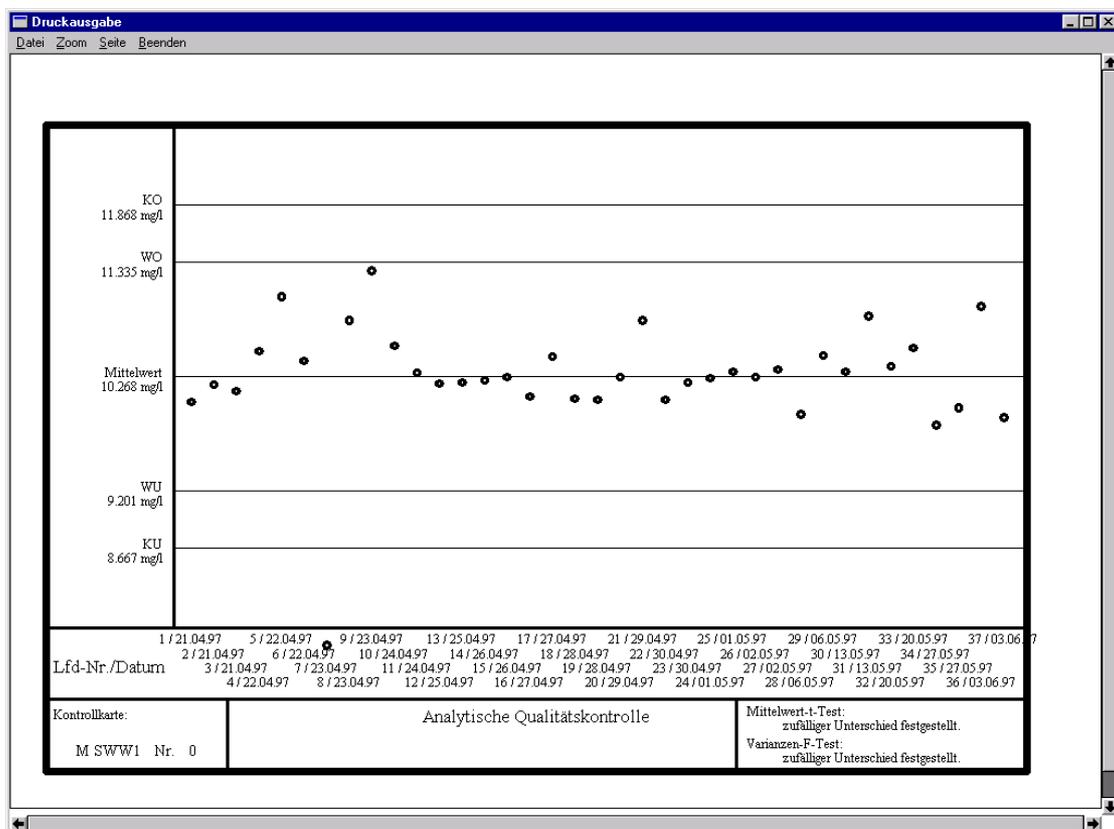


Abb. 7.3 Mittelwertkontrollkarte nach AQS-Merkblatt A2 (LAWA) für eine 10 mg/l DOC-Standardlösung

Für eine möglichst umfassende statistische Absicherung der einzelnen Messwerte wurde jeder Messwert zumindestens dreimal bestimmt, d.h. es erfolgten für jeden Messwert zumindestens 3 Injektionen aus dem TOC-Probenfläschchen in den Reaktorraum. Lagen diese 3 Messwerte innerhalb eines vorgegebenen Variationskoeffizienten von 3 %, wurde aus den 3 Einzelwerten ein Mittelwert gebildet und dieser als TOC- bzw. DOC-Endergebnis der jeweiligen Probe ausgegeben. Betrug der Variationskoeffizient nach den 3 Einzelmessungen mehr als 3 %, erfolgten automatisch noch ein bis zwei weitere Messungen. In diesem Falle wurde der Mittelwert aus den 3 "besten" Einzelwerten bestimmt, wobei die schlechtesten Einzelmesswerte für die Mittelwertbildung nicht berücksichtigt wurden. Dabei zeigte sich, dass bei den DOC-Bestimmungen zur Erreichung des Qualitätskriteriums zumeist 3 Einzelmessungen ausreichten, während bei den inhomogenen TOC-Proben fast immer 4 oder 5 Messungen notwendig waren. Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 zeigen die "Nullmessungen" der Zulaufprobe von Trial 6, wofür 3 DOC- und 4 TOC-Einzelbestimmungen notwendig waren.

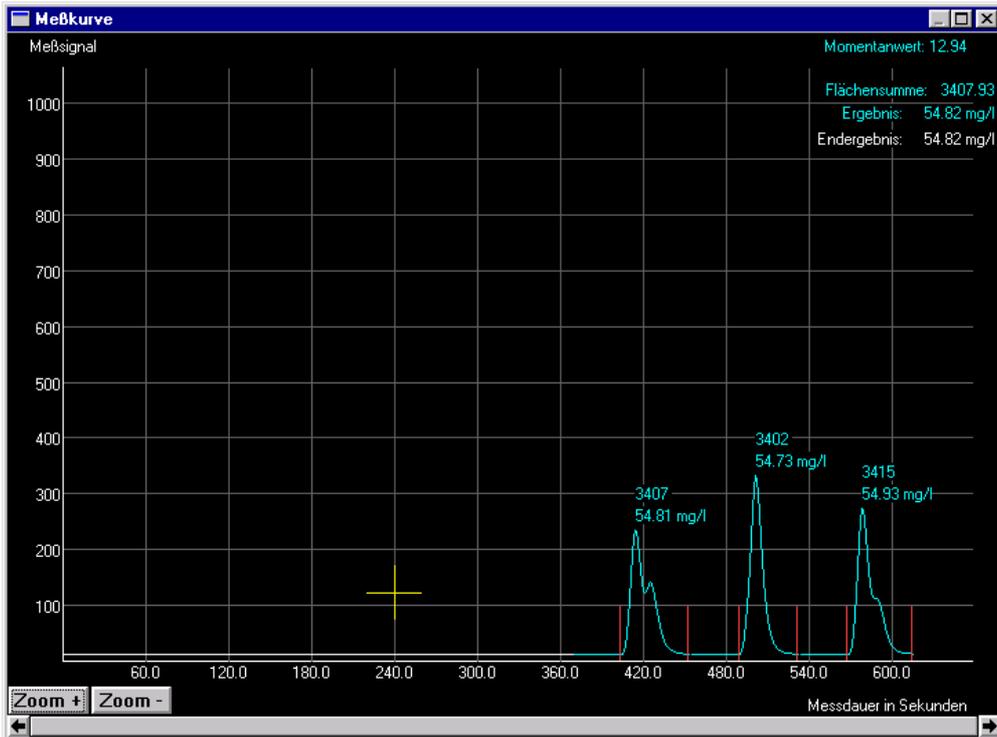


Abb. 7.4 Die 3 DOC-Einzelmessungen der Zulaufprobe von Trial 6 ("Nullmessung"). Rechts oben der Mittelwert der 3 Messungen als Endergebnis

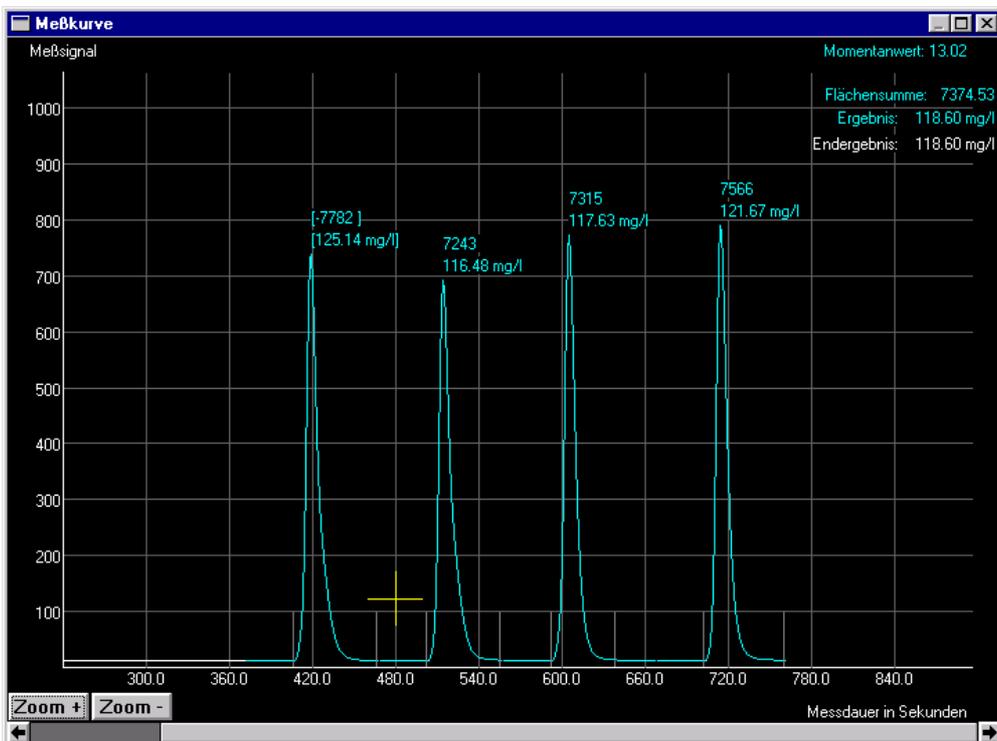


Abb. 7.5 Die 4 TOC-Einzelmessungen der Zulaufprobe von Trial 6 ("Nullmessung"). Die Mittelwertberechnung erfolgte bei dieser Bestimmung mit den 3 letzten Messwerten

Auf Grund der teilweise sehr kleinen gemessenen DOC- bzw. TOC-Werte und auf Grund des relativ hohen anorganischen Kohlenstoffanteils bei den Grazer Abwasserproben wurden alle DOC- bzw. TOC-Gehalte nach der Direktbestimmungsmethode ermittelt. Alle 5 ml Teilproben wurden dafür zunächst in den TOC-Probenfläschchen mit 30 µl 16%iger Salzsäure angesäuert und 5 Minuten lang mit Reinstsauerstoff gestrippt. Erst danach erfolgte die Injektion in den Reaktorofen mit der anschließenden Detektion des organischen Kohlenstoffanteils.

Alle diese begleitenden Maßnahmen sollten letztendlich ein Höchstmaß an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleisten und ließen sich mittels der Software des TOCOR 101 auch weitestgehend automatisieren.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Messperiode I

Abbildung 7.6 und Abbildung 7.7 zeigen repräsentativ für die ganze Messperiode I die DOC- bzw. TOC- Verläufe einer Zulauf- und einer Ablaufprobe von Trial 7. Auffallend dabei ist die sehr rasche Abnahme der Kohlenstoffgehalte innerhalb der ersten 5 Tage bei der Zulaufprobe und die vergleichsweise dazu eher geringe Abnahme der Kohlenstoffgehalte bei der Ablaufprobe während der gesamten Messperiode. Dieser Umstand resultiert daraus, dass beide Versuchsstraßen während dieser Messperiode auf Grund der zu erzielenden Reinigungsleistung mit einer schwachen Belastung betrieben wurden. Das speziell für die Nitrifikation gewählte relativ hohe Schlammalter in den Belebungsbecken hatte natürlich zwangsweise einen ausgezeichneten Abbau der im Abwasser enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zur Folge, so dass im Ablauf letztendlich nur noch biologisch schwer oder biologisch nicht mehr abbaubare Kohlenstoffverbindungen enthalten waren. Dieser Umstand kommt auch sehr deutlich durch die sehr langsame Abnahme der Kohlenstoffverbindungen und die geringen Gehalte an biologisch abbaubarem Kohlenstoff bei den Ablaufproben zum Ausdruck.

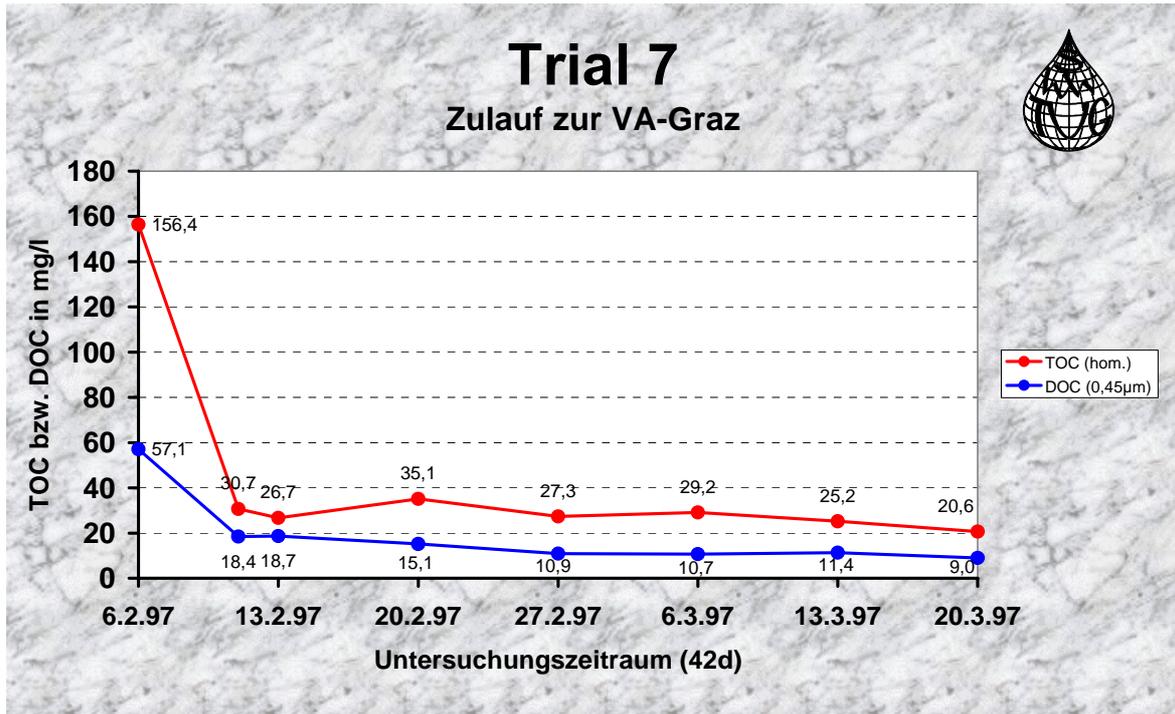


Abb. 7.6 TOC- bzw. DOC-Verlauf einer kommunalen Zulaufprobe während einer 42-tägigen Inkubation bei 20 °C

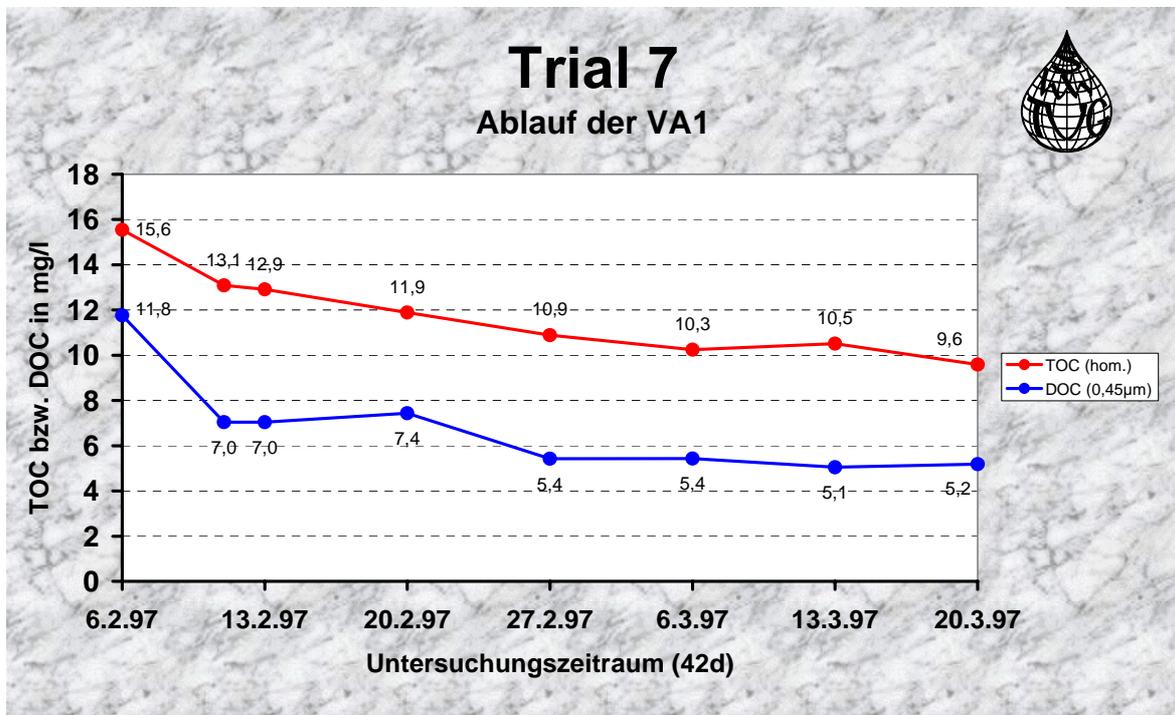


Abb. 7.7 TOC- bzw. DOC-Verlauf einer Ablaufprobe einer nach dem Stand der Technik betriebenen Kläranlage für kommunales Abwasser

Abbildung 7.8 und 7.9 stellen die beiden vorangegangenen Abbildungen als prozentuelle Abbaukurven dar. Bezugsbasis für die Ermittlung der einzelnen Abbaugrade sind die jeweiligen Nullmessungen von Trial 7.

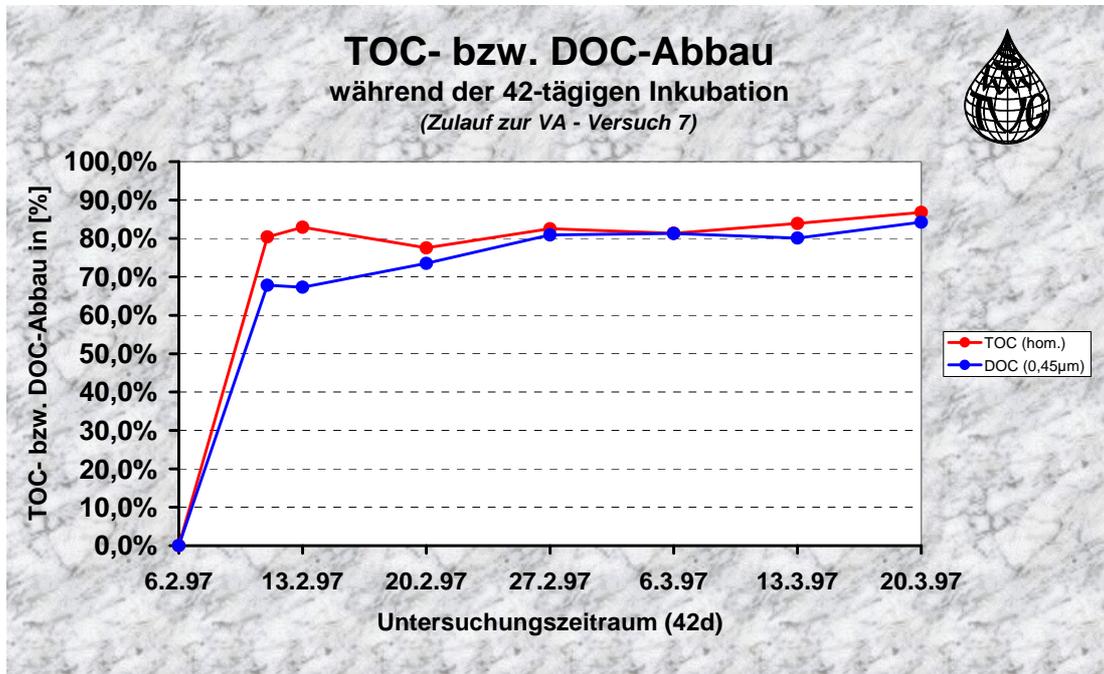


Abb. 7.8 Die TOC- bzw. DOC-Abbaukurve der Zulaufprobe von Trial 7

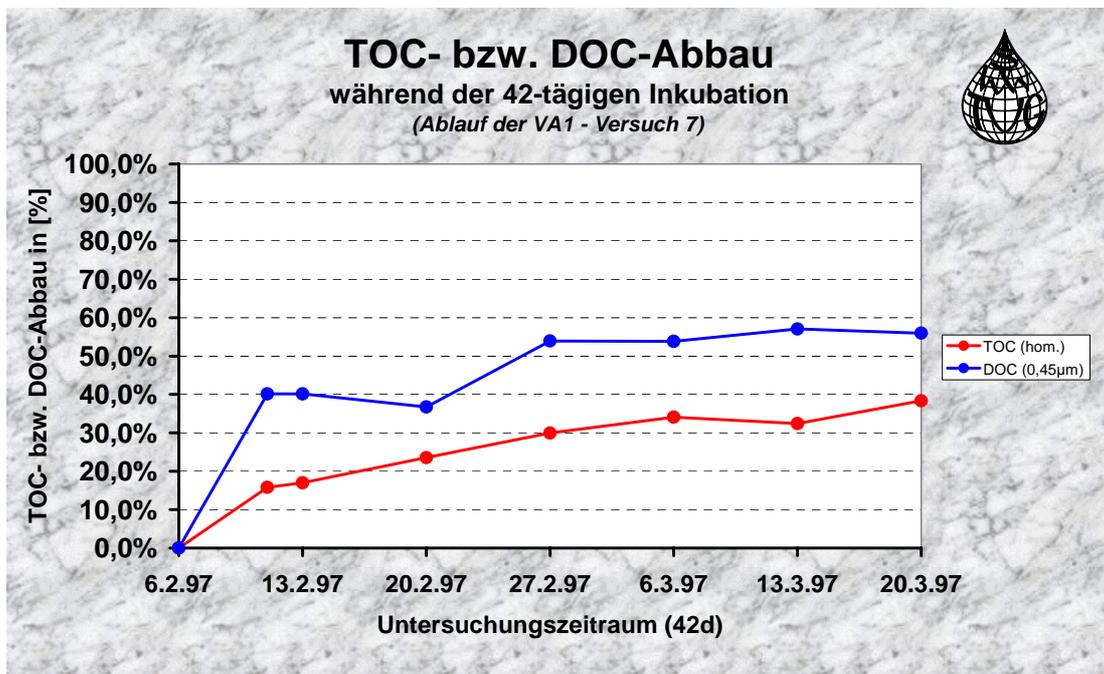


Abb. 7.9 Die TOC- bzw. DOC-Abbaukurve der Ablaufprobe von VA1 (Trial 7)

Wie man dem Verlauf der beiden Abbaukurven der Abbildung 7.8 entnehmen kann, fand bei den Zulaufproben der Großteil des Kohlenstoffabbaues schon innerhalb der ersten 5 Tage statt, während die beiden Abbaukurven der Ablaufprobe der Versuchsanlage 1 (VA1) erwartungsgemäß deutlich niedrigere Abbauraten erreichten (Abbildung 7.9). Der Großteil des Abbaues der verbleibenden, biologisch schwer abbaubaren Inhaltsstoffe des Ablaufes fand jedoch ebenfalls schon innerhalb der ersten paar Tage statt.

Abbildung 7.10 zeigt repräsentativ für die gesamte Messperiode I typische Verläufe des pH-Wertes in den Probenansätzen, exemplarisch dargestellt für den Trial 8.

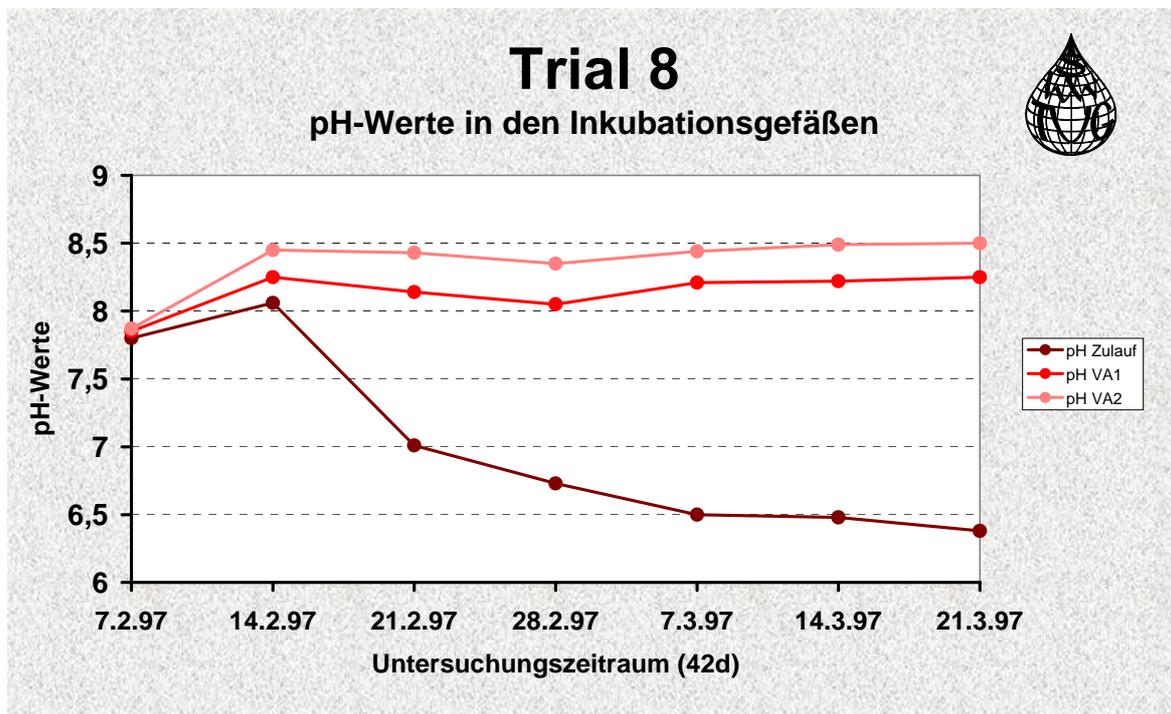


Abb. 7.10 Der Verlauf der verschiedenen pH-Werte in den Probenflaschen während der Inkubation (Trial 8)

Während die pH-Werte der Ablaufproben im Verlaufe der Inkubation generell leicht anstiegen, kam es bei den Zulaufproben bedingt durch die in den Inkubationsgefäßen einsetzenden Nitrifikationsvorgänge zu einem deutlichen Abfall des pH-Wertes.

Abbildung 7.11 und 7.12 zeigen die Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen in den Zulaufproben vor und nach der Inkubation. Dabei kommt die fast vollständige Nitrifikation der Stickstoffverbindungen in den Zulaufproben während der 42-tägigen Inkubation sehr deutlich zum Ausdruck. Sie ist für das deutliche Absinken des pH-Wertes in den Zulaufproben verantwortlich.

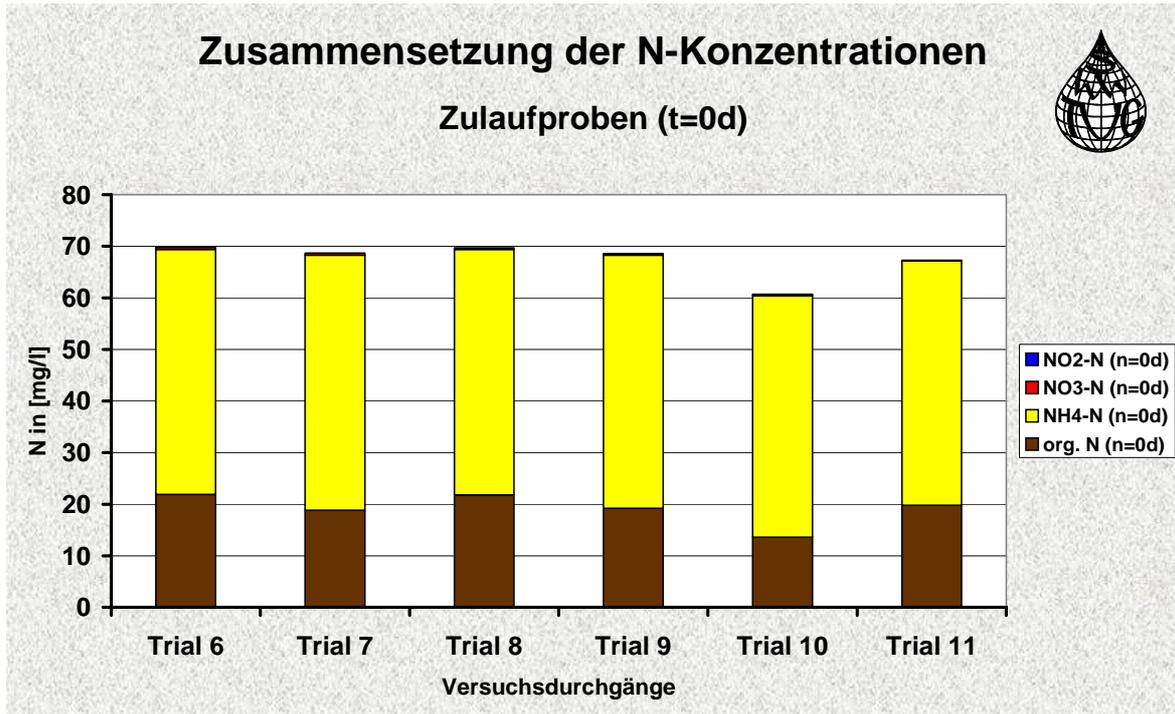


Abb. 7.11 Die Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen der einzelnen Zulaufproben zu Beginn der Inkubation

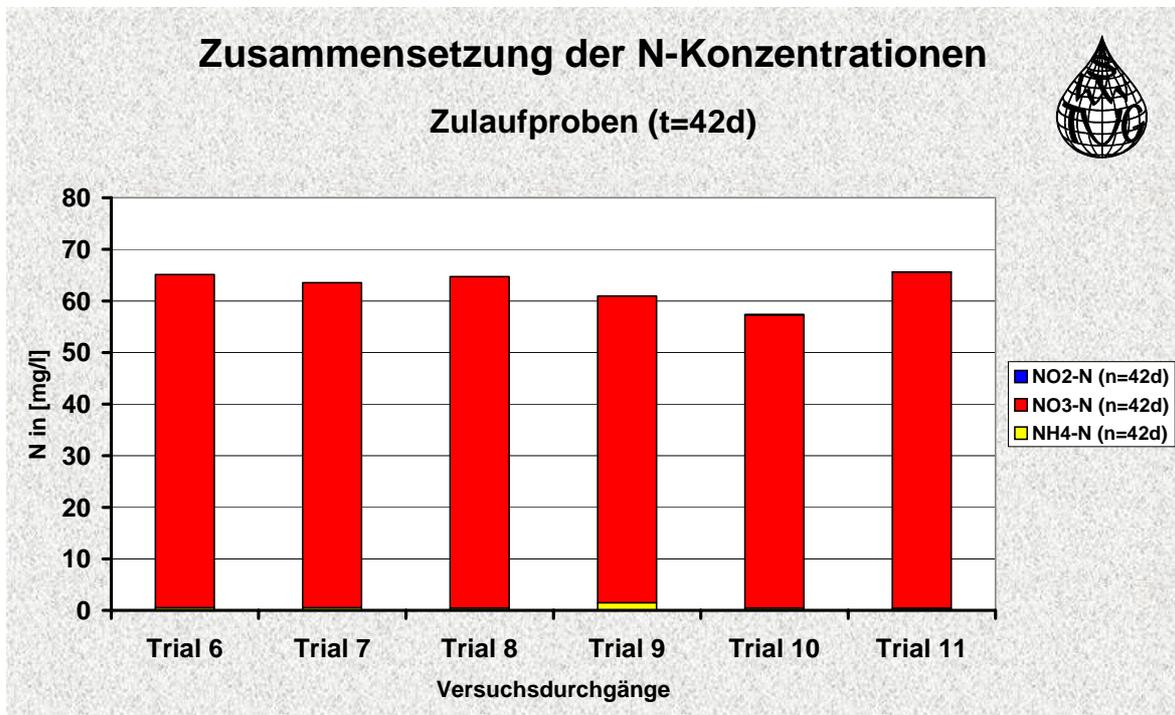


Abb. 7.12 Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen nach der 42-tägigen Inkubation. Der gesamte in den Proben vorhandene Stickstoff wurde zu $\text{NO}_3\text{-N}$ umgewandelt

Abb. 7.13 stellt den Sauerstoffverlauf in den Probenflaschen für den Trial 11 dar:

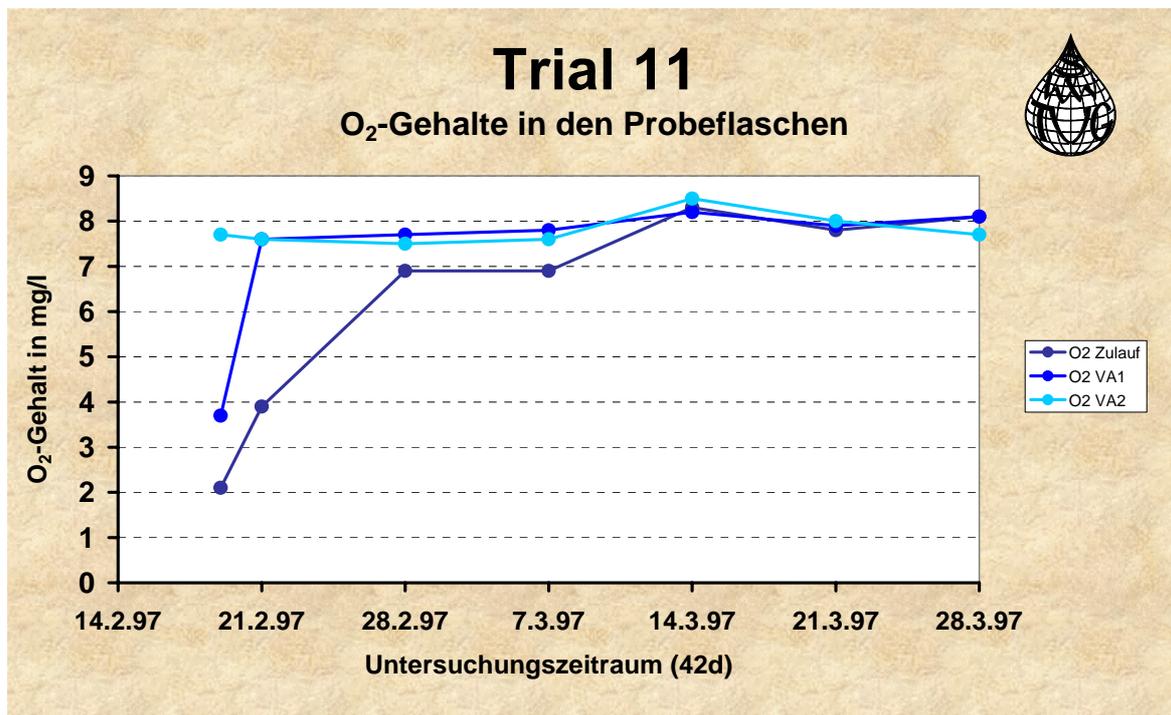


Abb. 7.13 Die Sauerstoffkonzentrationen in den einzelnen Inkubationsgefäßen während der Inkubation beispielhaft dargestellt für den Trial 8

Hinsichtlich der Sauerstoffversorgung gab es bei einigen Trials, wie auch bei dem in Abbildung 7.13 beispielhaft dargestellten Trial 11, Indizien dafür, dass es vor allem bei den Zulaufproben anfänglich zu Engpässen gekommen ist.

Ermittlung der BDOC_n- bzw. BTOC_n-Werte

Im Nachfolgenden sind nach den im Kapitel 6.0 angegebenen beiden Formeln die BDOC_n- bzw. BTOC_n-Werte der einzelnen Trials der Messperiode I grafisch dargestellt. Die Darstellung zeigt für jeden Trial jeweils 4 Balken, wobei der erste die Gesamtkohlenstoffkonzentration zum Zeitpunkt Null und die darauffolgenden 3 Balken die BDOC- bzw. BTOC-Werte nach 5, 7 und 42 Tagen darstellen.

In Ergänzung zu jedem dieser Balkendiagramme finden sich unmittelbar daran anschließend auch noch eine prozentuelle BDOC/DOC- bzw. BTOC/TOC- Darstellungsform für den 5., 7. und 42. Tag der Inkubation. Sie gibt den jeweiligen Anteil an biologisch abbaubarem Kohlenstoffgehalt am Gesamtkohlenstoffgehalt der einzelnen Proben zum Zeitpunkt Null an. Diese Darstellungsform habe ich den bekannten, im Kapitel 5 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des biologisch abbaubaren Kohlenstoffgehaltes entnommen, da durch sie der eigentliche Abbaugrad der einzelnen

Proben zum Zeitpunkt n sehr gut zum Ausdruck kommt. Der 5. und 7. Tag wurde in Anlehnung an die derzeitige BSB_n-Normung gewählt und die maximale Inkubationsdauer von 42 Tagen zur Sicherstellung eines möglichst aussagekräftigen Gesamt-abbaugrades.

Zulaufproben zur VA Graz (Trial 6 - Trial 11)

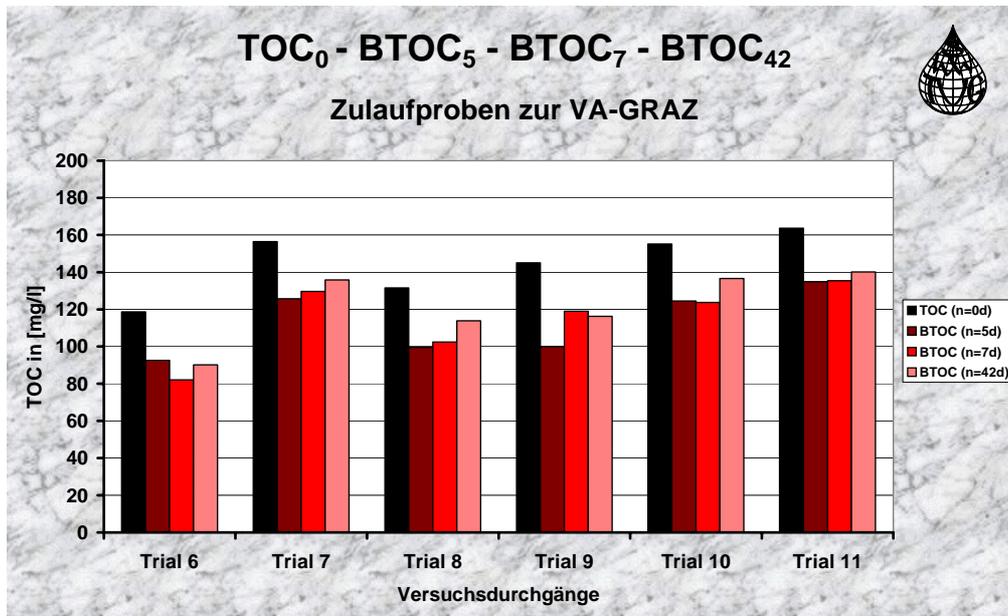


Abb. 7.14 Der "TOC-Nullwert" und die BTOC_n-Werte für die Inkubationstage 5, 7 und 42 für 6 verschiedene Zulaufproben zur VA-Graz

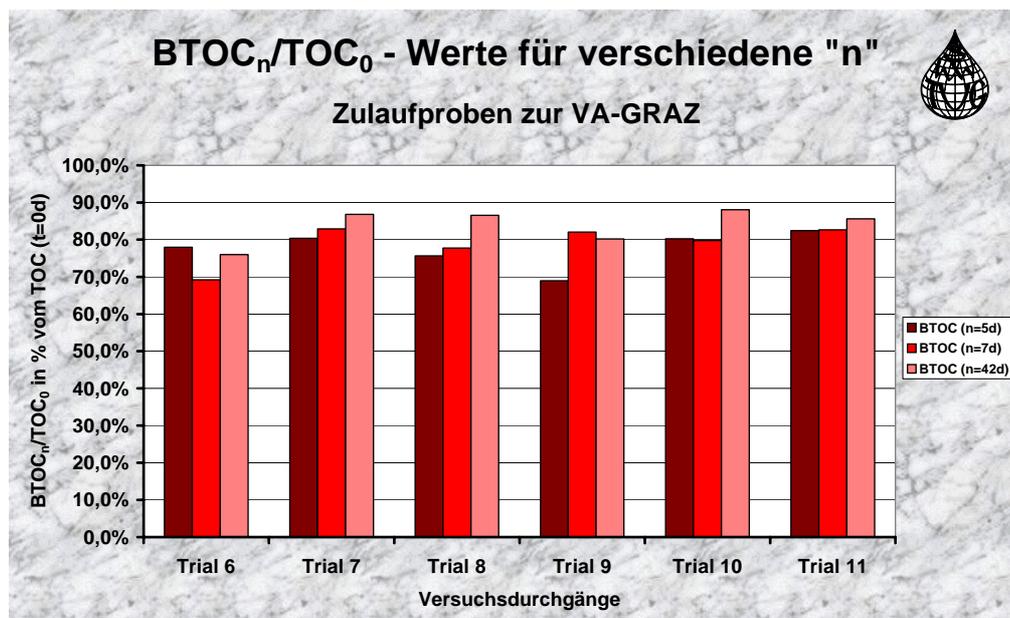


Abb. 7.15 BTOC_n-Anteile der Abbildung 7.14 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

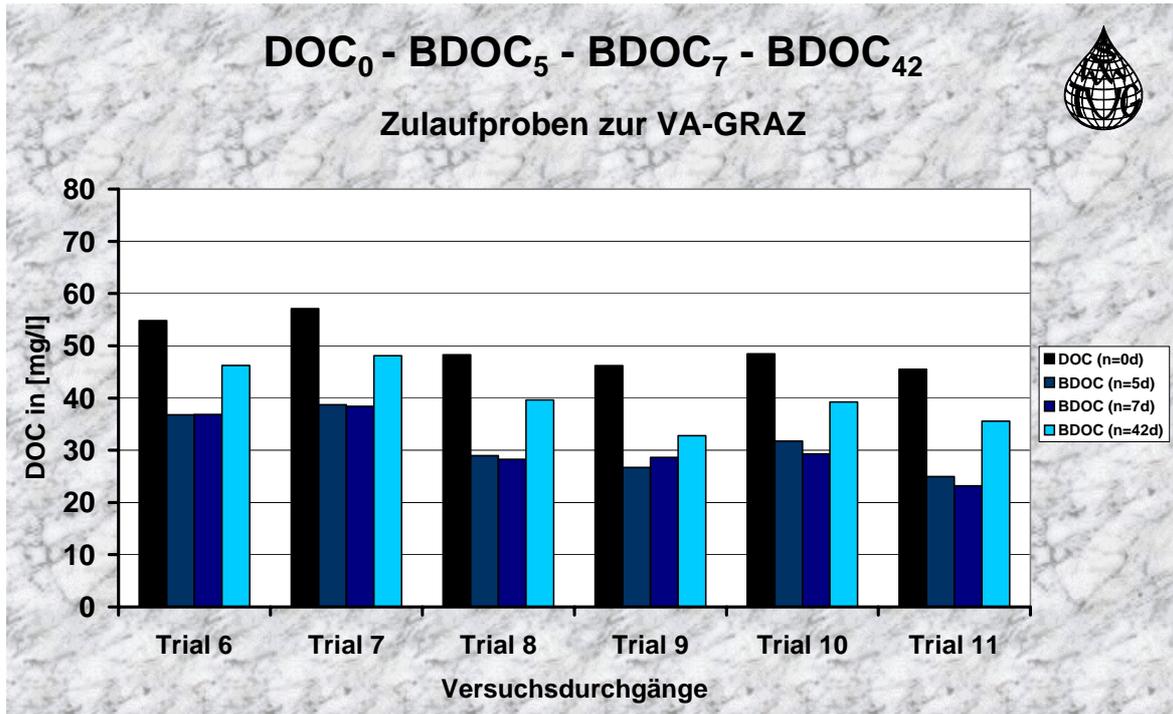


Abb. 7.16 Der "DOC-Nullwert" und die BDOC_n-Werte für die Inkubationstage 5, 7 und 42 für 6 verschiedene Zulaufproben zur VA-Graz

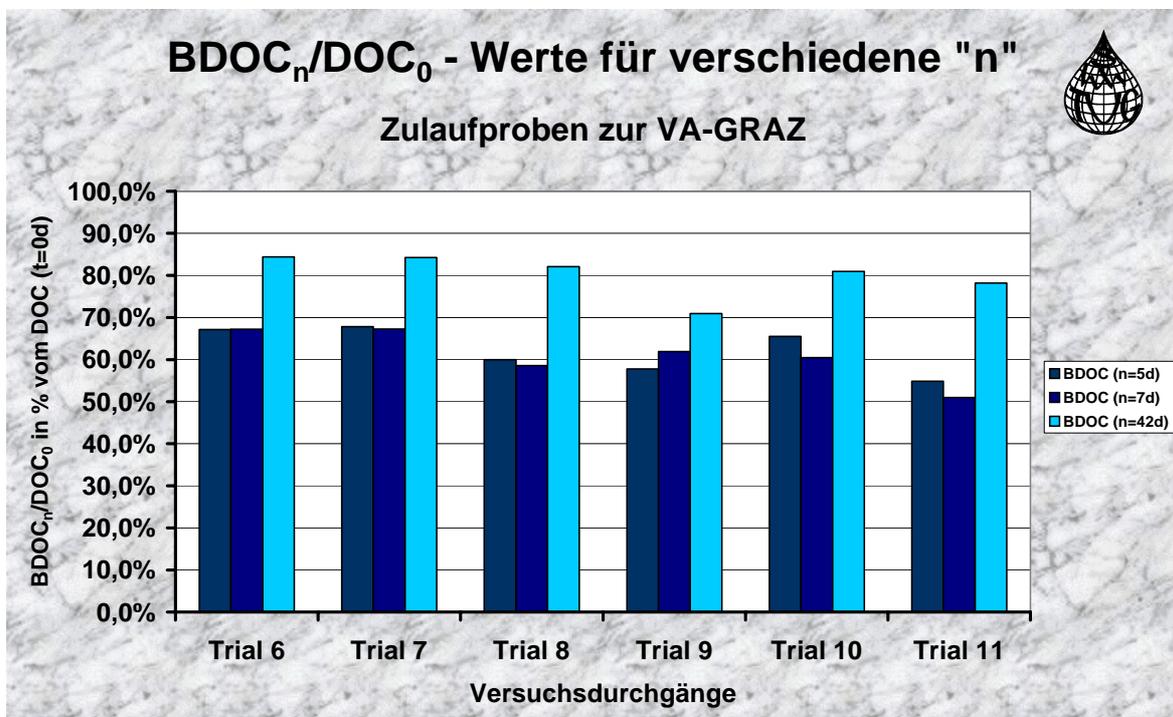


Abb. 7.17 BDOC_n-Anteile der Abbildung 7.16 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

Ablaufproben der VA1 Graz (Trial 6 - Trial 11)

Da sich während der gesamten Messperiode I die beiden Ablaufproben der VA1 und VA2 nicht wesentlich unterschieden, beschränke ich mich im Folgenden auf die Ergebnisse der Versuchsanlage 1.

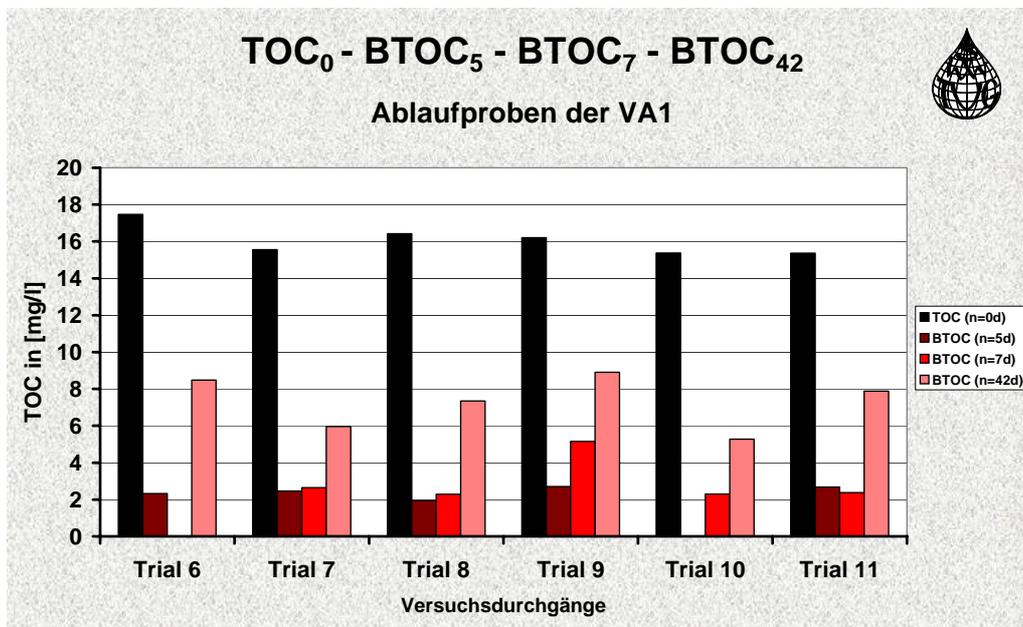


Abb. 7.18 Der "TOC-Nullwert" und die BTOC_n-Werte für die Inkubationstage 5, 7 und 42 für 6 verschiedene Ablaufproben der VA1

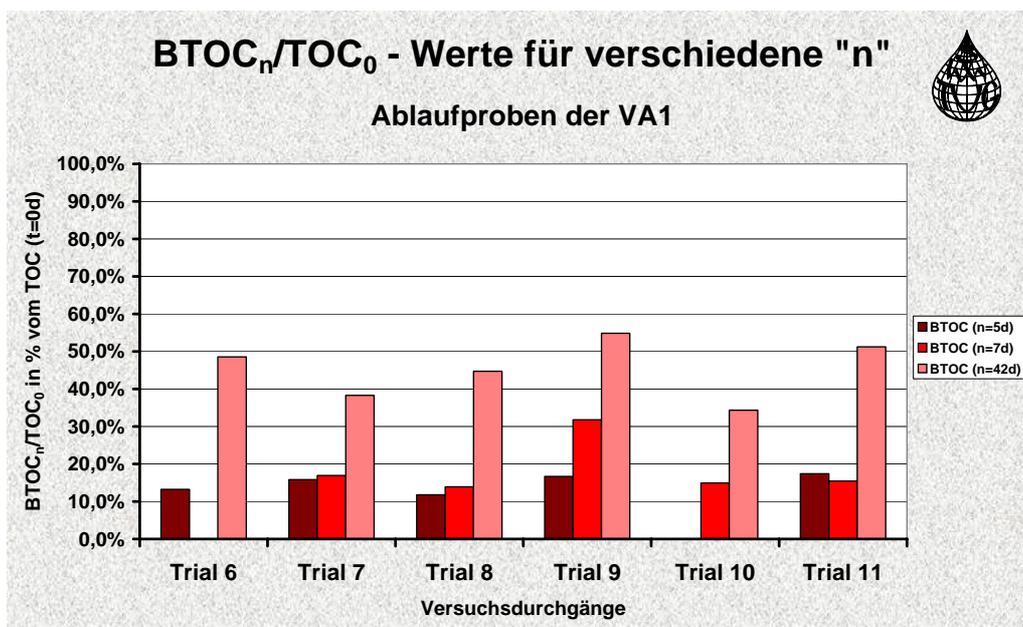


Abb. 7.19 BTOC_n-Anteile der Abbildung 7.18 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

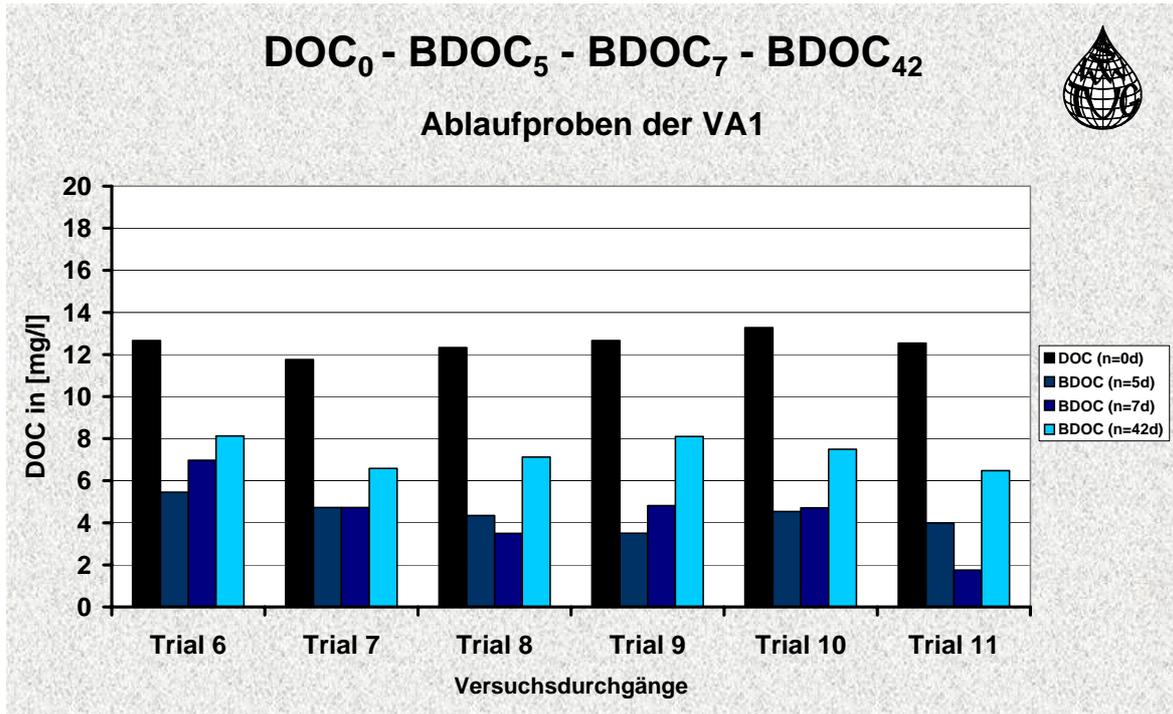


Abb. 7.20 Der "DOC-Nullwert" und die BDOC_n-Werte für die Inkubationstage 5, 7 und 42 an Hand 6 verschiedener Ablaufproben der VA1

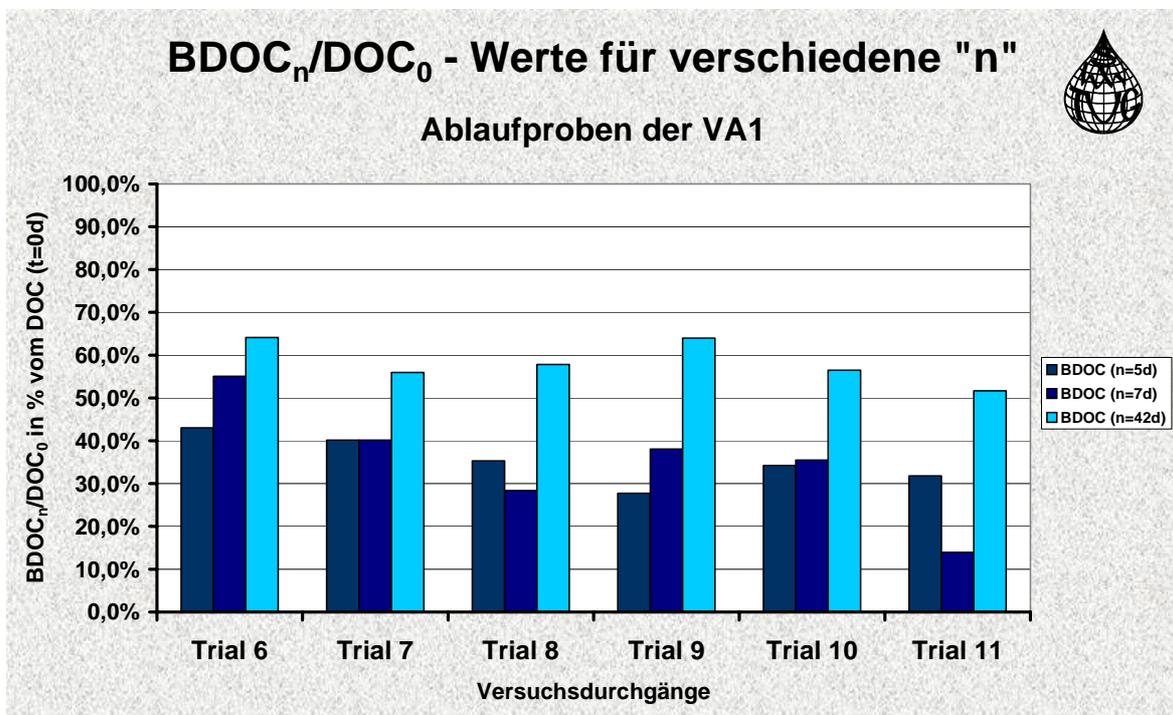


Abb. 7.21 BDOC_n-Anteile der Abbildung 7.20 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

Resümee der Messperiode I

Als Resümee dieser 2 Monate andauernden Untersuchungen der ersten Messperiode konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- Das Messverfahren hat sich hinsichtlich der Anwendbarkeit als sehr praktikabel und einfach erwiesen.
- Erwartungsgemäß kam es schon innerhalb der ersten 5 Tage der Inkubation zu einem weitestgehenden Abbau der Kohlenstoffverbindungen in den wässrigen Proben. Vor allem bei den Zulaufproben verlief dieser Abbau relativ rasch, während die durch die Versuchsanlage bereits weitestgehend biologisch gereinigten Ablaufproben einen nur noch sehr geringen weiteren Kohlenstoffabbau zeigten.
- Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass ein $BDOC_n$ bzw. $BTOC_n$ nach 5 bzw. nach 7 Tagen einen ausgezeichneten Richtwert über den Gehalt an biologisch abbaubaren Inhaltsstoffen in den Proben liefert und dass über die Verhältniswerte $BDOC_n/DOC_0$ bzw. $BTOC_n/TOC_0$ auch die tatsächlichen biologischen Abbauraten bis zu diesem Zeitpunkt bekannt sind.
- Da die über den TOC erfassten Kohlenstoffeliminationsraten innerhalb der ersten paar Tage ebenfalls sehr rasch anstiegen, kann der Schluss gezogen werden, dass ein Großteil der in den Nullproben enthaltenen Kohlenstoffverbindungen innerhalb der ersten 5 Tage von den Mikroorganismen als CO_2 veratmet und nur ein sehr kleiner Teil zum Aufbau neuer Biomasse verwendet wurde.
- Infolge der parallel zum Kohlenstoffabbau ablaufenden Nitrifikationsvorgänge kam es während der Inkubation vor allem in den Zulaufproben zu einem erwartungsgemäßen Absinken der pH-Werte, wodurch sich auch die Wachstumsbedingungen der heterotrophen Mikroorganismen etwas verschlechtert haben dürften.
- Der bei den Zulaufproben in den ersten Tagen sehr rasch einsetzende Kohlenstoffabbau hat naturgemäß vor allem während dieser Phase einen sehr hohen Sauerstoffverbrauch zur Folge. Daher muss bei diesen Proben darauf geachtet werden, dass der Sauerstoff während dieser Phasen nicht zum limitierenden Faktor wird. Ein möglichst kräftiges Rühren oder Schütteln sollte dies in der Regel jedoch verhindern.

7.4 Messperiode II

Die Ergebnisse der Messperiode I zeigten sehr deutlich, dass ein Großteil der biologischen Abbauvorgänge in den Inkubationsgefäßen bereits innerhalb der ersten 5 Tage stattfinden. Aus diesem Grund sollten in einer 2. Messperiode gerade die ersten Tage der Inkubation einer genaueren Untersuchung unterzogen werden.

Dafür wurden nochmals je 3 Zu- und Ablaufproben der Versuchsanlage der Stadt Graz angesetzt und über einen Zeitraum von 10 Tagen inkubiert (Trial 12). Jeweils 2 der 3 Untersuchungsansätze wurden während dieses Zeitraumes täglich untersucht. Nur die dritten Probenansätze wurden als Referenz zur ersten Messperiode wieder 42 Tage lang inkubiert und wieder nur am 5., 7., 10., 14., 21., 28., 35. und 42. hinsichtlich ihrer Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte und der pH-Werte untersucht.

Parallel zum Trial 12 wurde die Verfahrensmethodik der BDOC_n- bzw. BTOC_n-Bestimmung mit dem gleichen Messumfang auch noch an einem anderen kommunalen Abwasser aus einer kleinen steirischen Landgemeinde überprüft (Trial 13). Dafür wurde die nicht mehr dem heutigen Stand der Technik entsprechende Kläranlage der Gemeinde St. Radegund (2286 EW lt. Bescheid) ausgewählt. Analog zu Trial 12 wurden auch hier je 3 Zu- und Ablaufproben angesetzt und demselben Messumfang unterzogen.

Die tägliche Beprobung der Probenansätze 1 und 2 der 3 Parallelansätze hatte einen höheren manipulativen Aufwand der Inkubationsgefäße während der Inkubation zur Folge. Dazu kommt, dass sich das Gesamtvolumen dieser Probenansätze durch die tägliche Entnahme von 10 ml Probe für die DOC- bzw. TOC-Bestimmung während dieser Dauer täglich verringerte. Daher können die 3 Parallelansätze nur bedingt miteinander verglichen werden.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Messperiode II

Zulauf- und Ablaufproben der Versuchsanlage Graz (VA-Graz)

Abbildung 7.22 und 7.23 zeigen die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der Zulaufproben zur VA Graz während der 10-tägigen Inkubation in den 3 Parallelansätzen.

Auffallend dabei ist, dass der Großteil des Abbaues der Kohlenstoffverbindungen schon am ersten Tag der Inkubation erfolgt und dass davon wiederum nur ein sehr kleiner Teil zum Aufbau neuer Biomasse verwendet wird. Diese Aussage lässt sich allerdings nur unter der Voraussetzung machen, dass bei den durchgeführten TOC-Messungen der Biomasseanteil in den Proben auch wirklich vollständig miterfasst wurde.

Aus diesem Grund erscheint eine Inkubationsdauer von 5 oder 7 Tagen eine hinreichende Sicherheit zu bieten, um einen Großteil der biologisch abbaubaren Verbindungen mitzuerfassen.

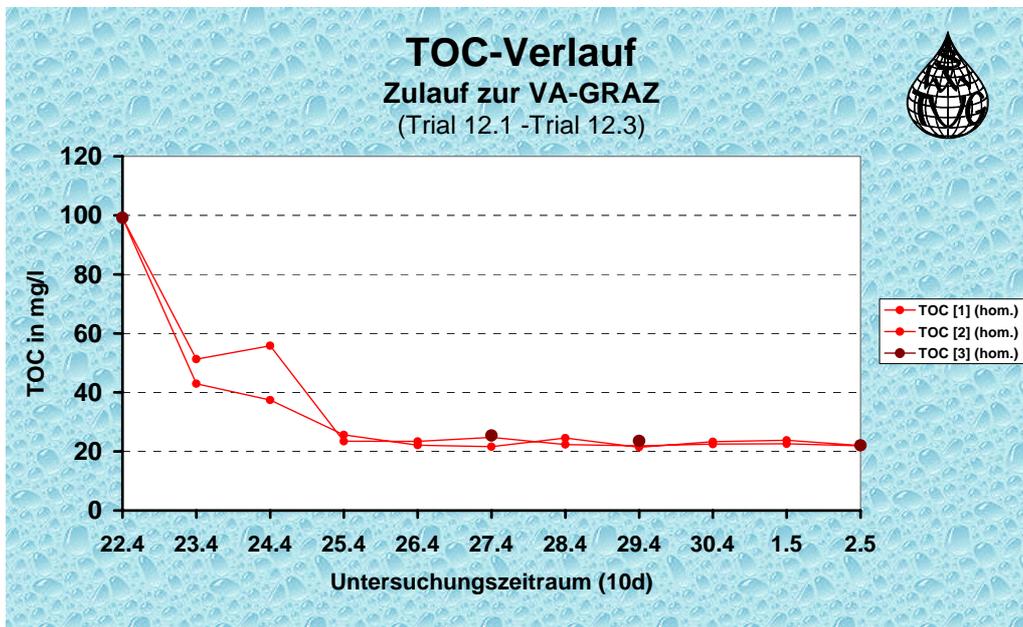


Abb. 7.22 Der TOC-Verlauf der 3 Parallelansätze des Zulaufes zur VA Graz während der 10-tägigen Inkubation

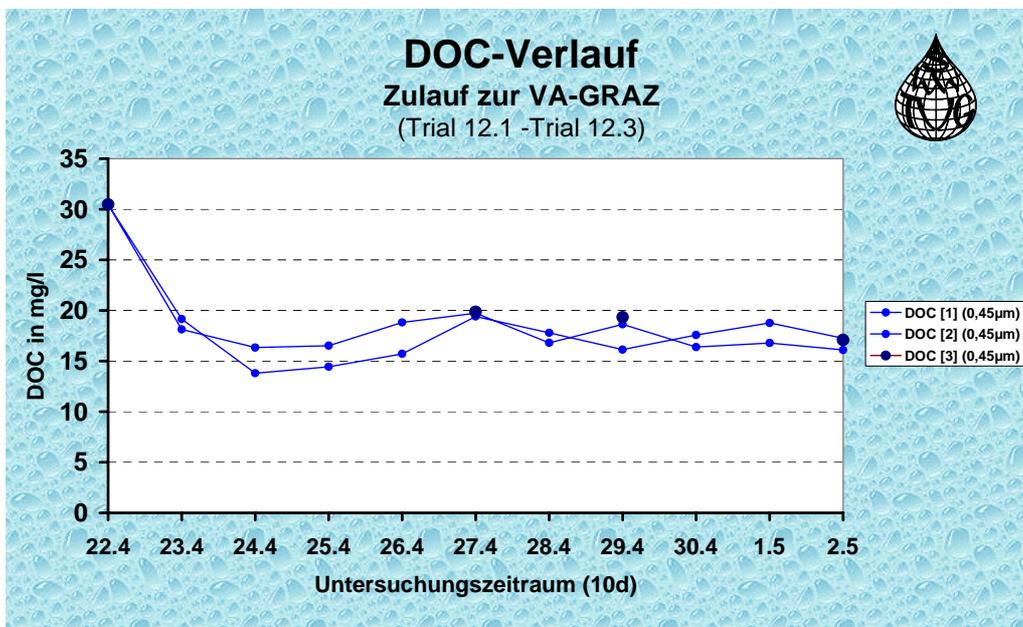


Abb. 7.23 Der DOC-Verlauf der 3 Parallelansätze des Zulaufes zur VA Graz während der 10-tägigen Inkubation

Abbildung 7.24 und 7.25 zeigen den Verlauf der Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der Ablaufproben der VA1 während der 10-tägigen Inkubation in den 3 Parallelansätzen.

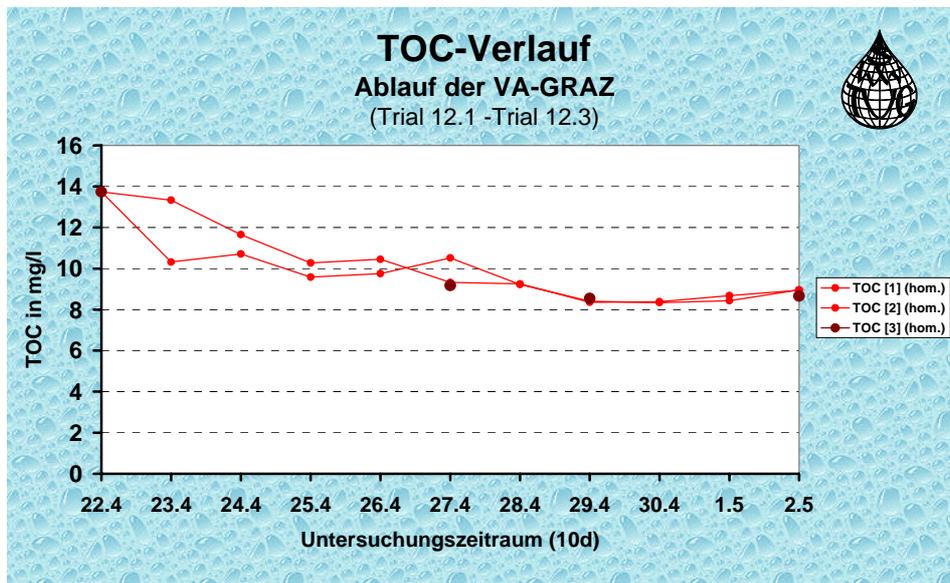


Abb. 7.24 Der TOC-Verlauf der 3 Parallelansätze des Ablaufes der VA Graz während der 10-tägigen Inkubation

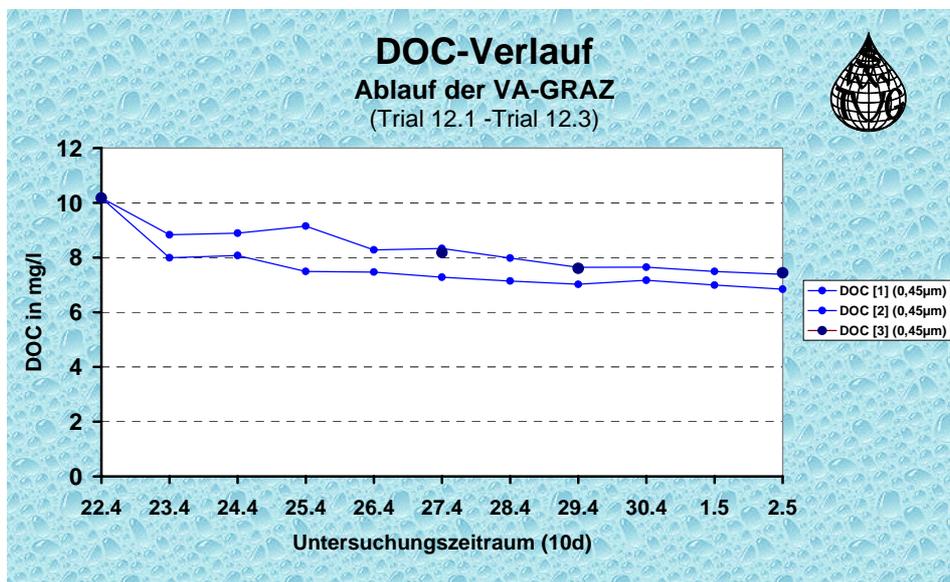


Abb. 7.25 Der DOC-Verlauf der 3 Parallelansätze des Zulaufes zur VA Graz während der 10-tägigen Inkubation

Die sehr langsame Abnahme der Kohlenstoffverbindungen in den Ablaufproben der Versuchsanlage der Stadt Graz weist wiederum auf den schwer abbaubaren Charakter der Restkohlenstoffverschmutzung in diesen Proben hin.

Abbildung 7.26 und 7.27 zeigen den Verlauf der pH-Wert-Änderungen in den einzelnen Probenansätzen während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation.

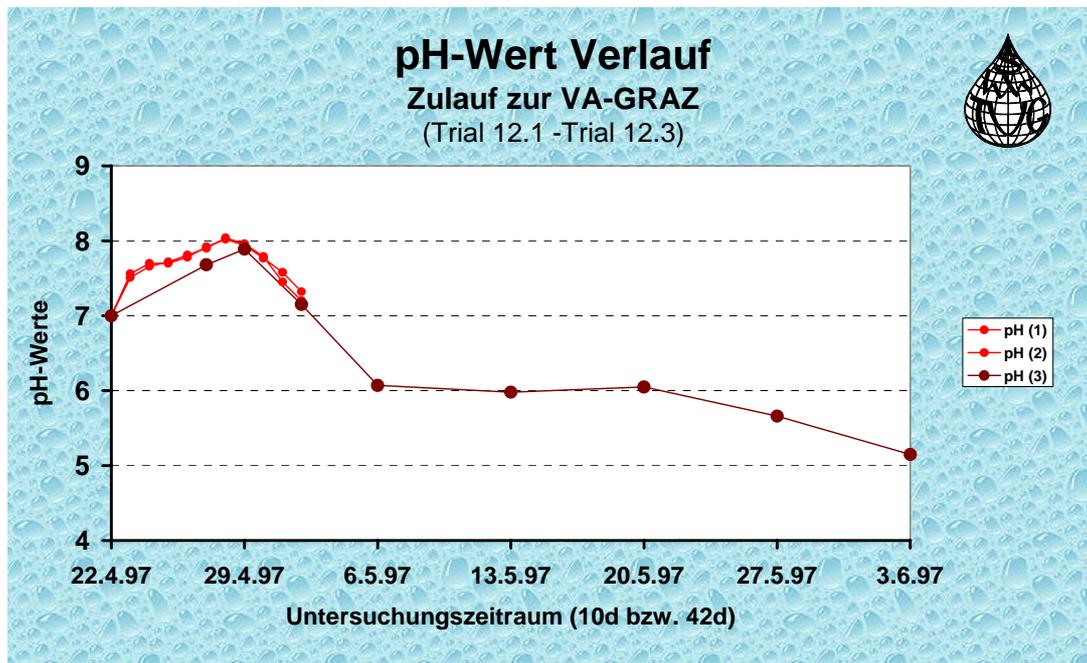


Abb. 7.26 Der pH-Wert Verlauf in den 3 Parallelansätzen der Zulaufprobe zur VA

Während der pH-Wert bei den Ablaufproben generell auf Werte um 8,5 anstieg, fiel er bei den Zulaufproben nach einem kurzen anfänglichen Anstieg deutlich unter 7,0 ab. Dieser Umstand ist auf die einsetzenden Nitrifikationsvorgänge zurückzuführen.

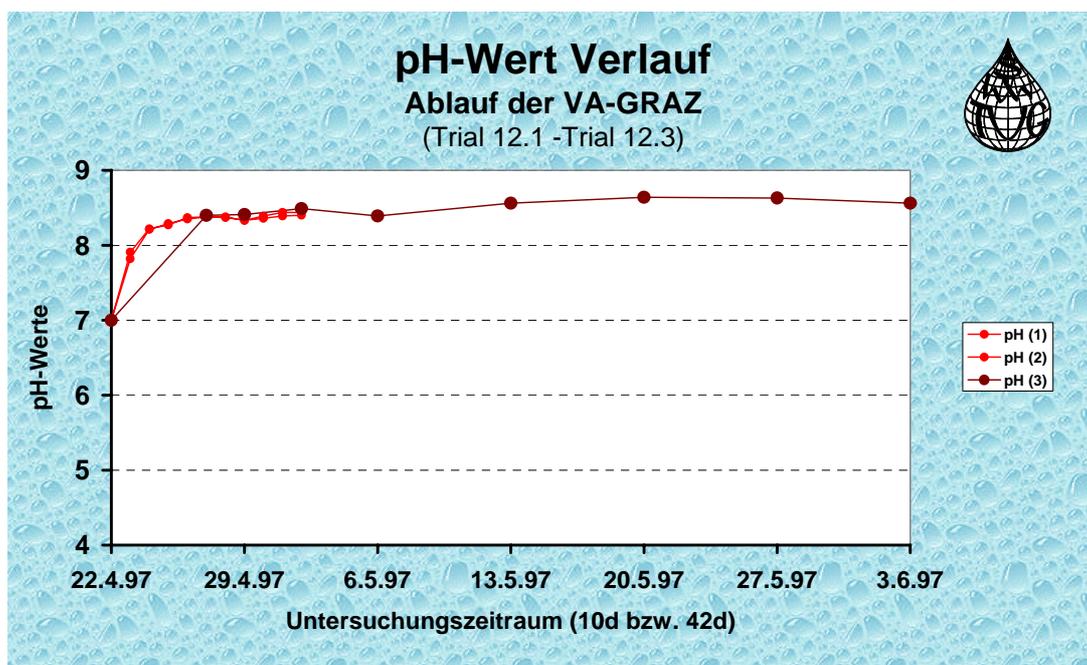


Abb. 7.27 Der pH-Wert Verlauf in den 3 Parallelansätzen der Ablaufprobe der VA

Der Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in den Zulaufproben zur Versuchsanlage Graz (Abbildung 7.28) lässt deutlich zwei Phasen eines erhöhten Sauerstoffbedarfs erkennen. Nach einem zu erwartenden anfänglichen Defizit und einem anschließenden Anstieg, brach der Sauerstoffgehalt am 10. Inkubationstag neuerlich ein, was wahrscheinlich auf eine verstärkte Aktivität der Nitrifikanten zurückzuführen war.

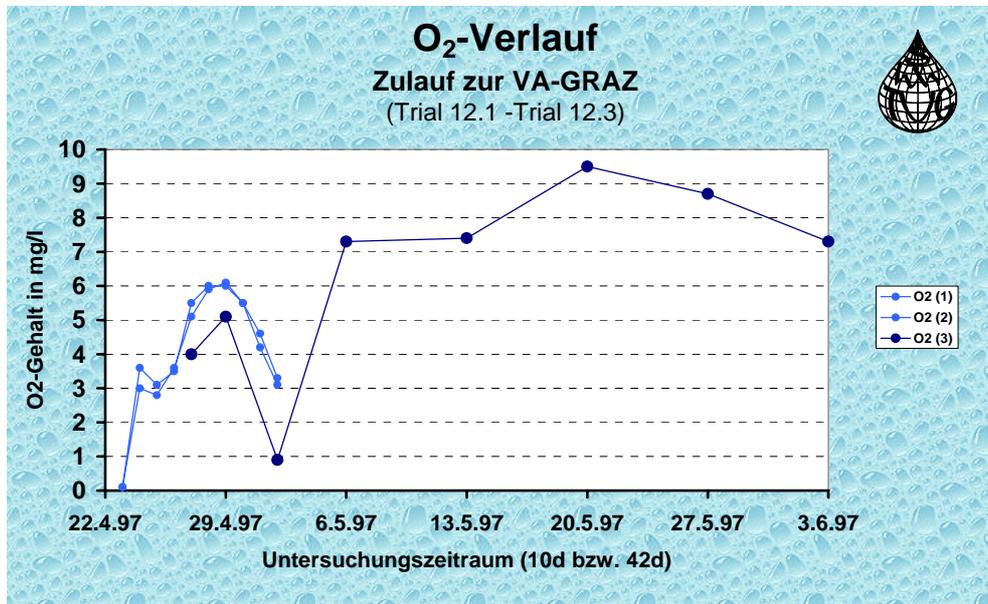


Abb. 7.28 Der Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in den 3 Parallelansätzen der Zulaufproben zur Versuchsanlage der Stadt Graz

Im Gegensatz dazu, kam es bei den Ablaufproben der VA-Graz von Anfang an zu keinen Sauerstoffversorgungsengpässen (siehe Abbildung 7.29).

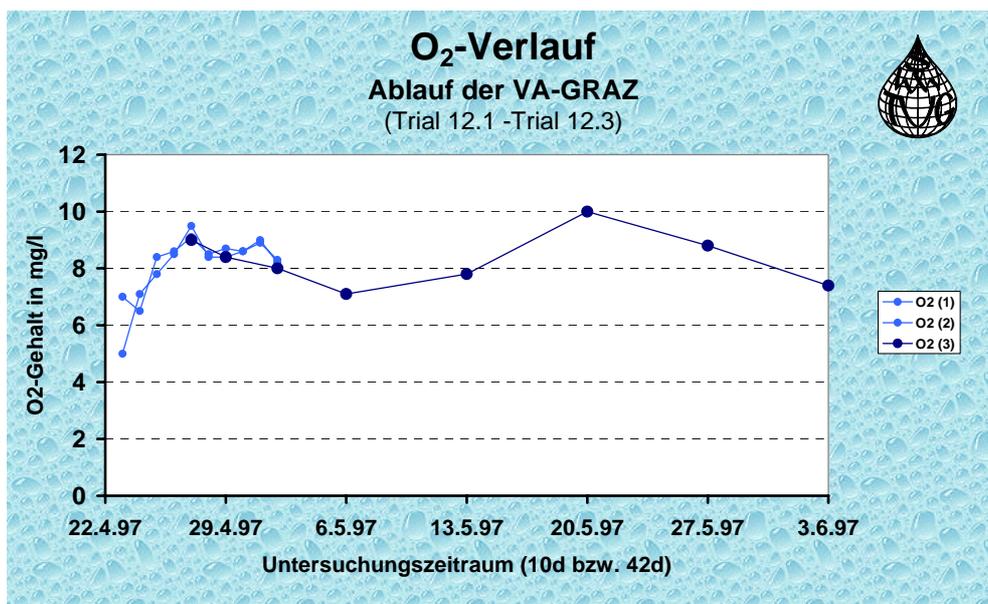


Abb. 7.29 Der Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in den 3 Parallelansätzen der Ablaufproben zur VA-Graz

Zulaufprobe der Kläranlage St. Radegund

Abbildung 7.30 und 7.31 zeigen die Abnahme der Kohlenstoffkonzentrationen des Zulaufes der Kläranlage St. Radegund während der 10-tägigen Inkubation in den 3 Parallelansätzen.

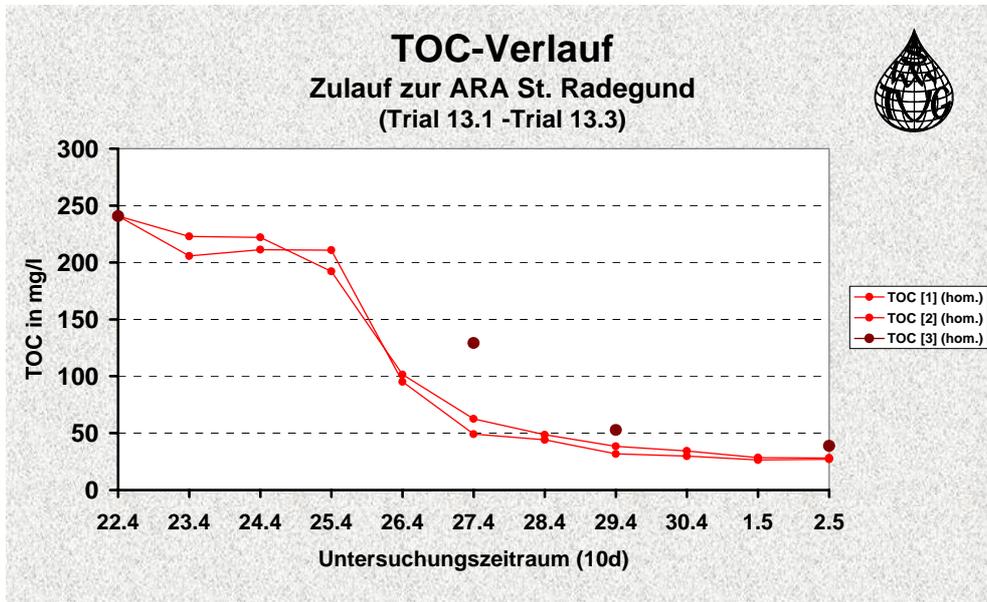


Abb. 7.30 Verlauf der TOC-Konzentrationen der 3 Parallelansätze des Zulaufes zur Kläranlage St. Radegund

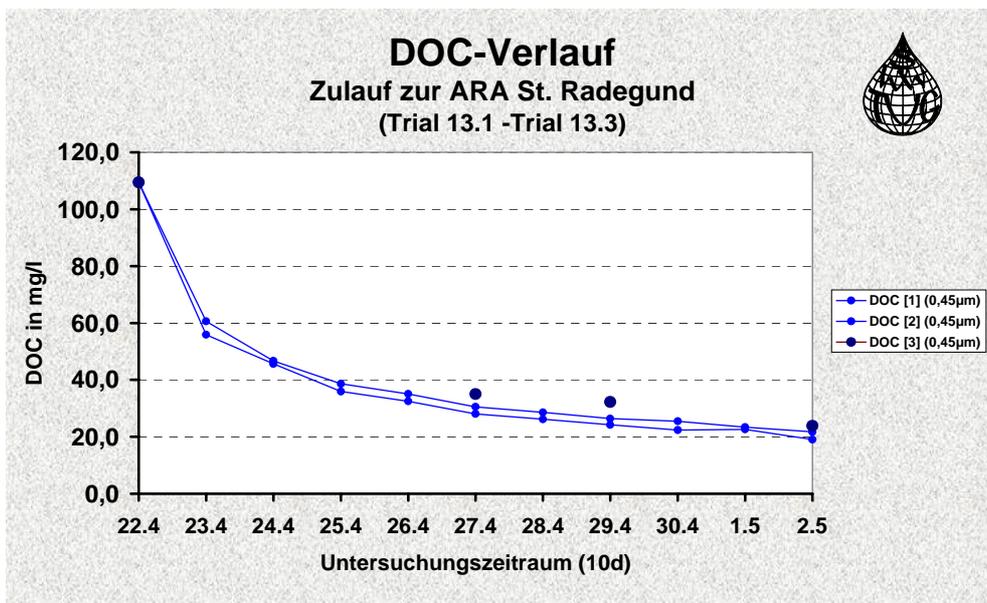


Abb. 7.31 Verlauf der TOC-Konzentrationen der 3 Parallelansätze des Zulaufes zur Kläranlage St. Radegund

Die anfängliche "Hemmung" des TOC-Abbaues während der ersten 3 Tage dürfte auf

ein sehr starkes Wachstum der Biomasse und eventuell auch auf eine Sauerstoffunterversorgung der Bakterien zurückzuführen sein (siehe Abbildung 7.32).

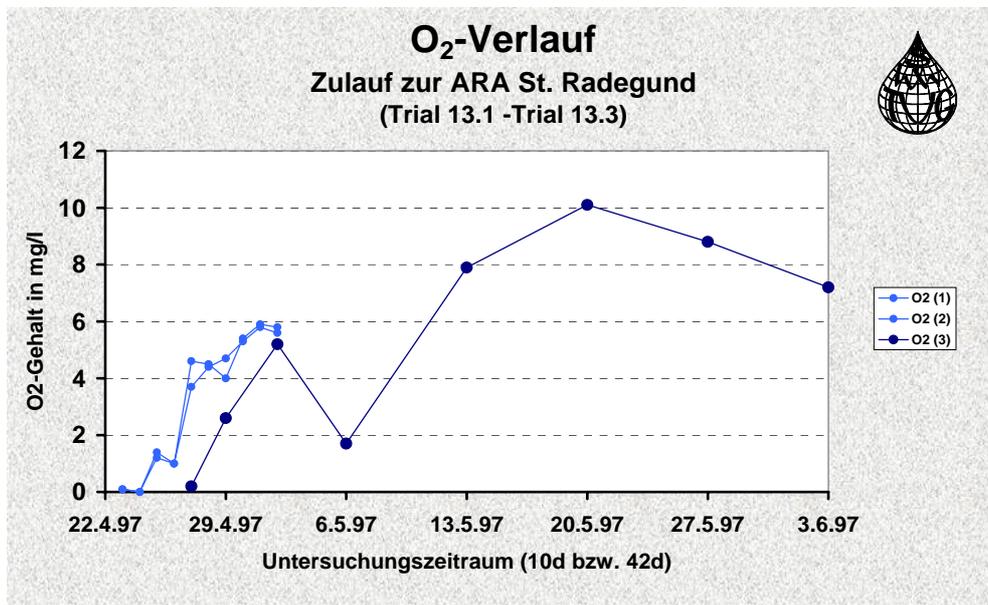


Abb. 7.32 Der Verlauf der einzelnen Sauerstoffkonzentrationen in den 3 Parallelansätzen der Zulaufprobe von St. Radegund

Abbildung 7.33 zeigt den Verlauf des pH-Wertes der 3 Parallelansätze der Zulaufprobe zur Kläranlage St. Radegund.

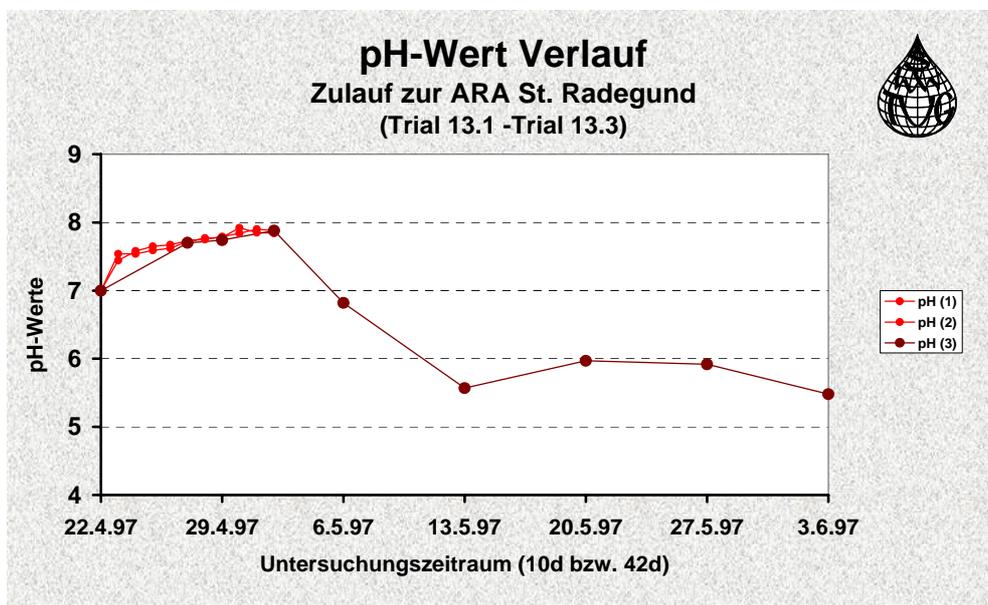


Abb. 7.33 Der pH-Wert Verlauf der Zulaufprobe der Abwasserreinigungsanlage St. Radegund

Nach einem leichten Ansteigen des pH-Wertes kam es auch bei diesen Zulaufproben zufolge der einsetzenden Nitrifikationsvorgänge zu einem Absinken des pH-Wertes. Diesbezüglich zeigten sie also dieselbe Charakteristik wie die Grazer Zulaufproben.

Ablaufprobe der Kläranlage St. Radegund

Abbildung 7.34 und 7.35 zeigen die Abnahme der Kohlenstoffkonzentrationen des Ablaufes der Kläranlage St. Radegund während der 10-tägigen Inkubation in den 3 Parallelansätzen.

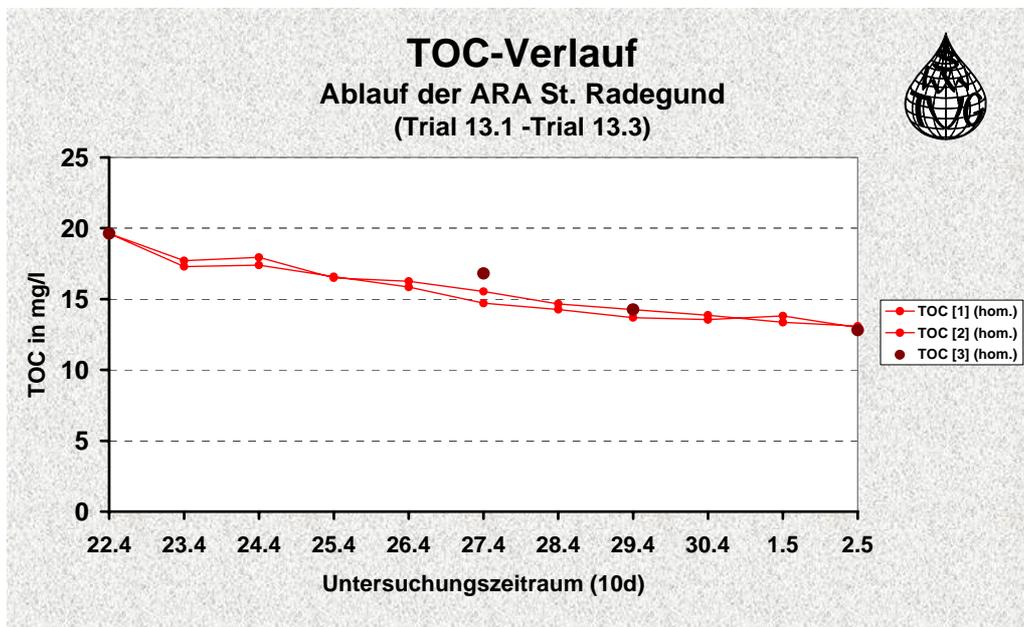


Abb. 7.34 Der TOC-Verlauf der Ablaufprobe der ARA St. Radegund in den 3 Parallelansätzen während der 10-tägigen Inkubation

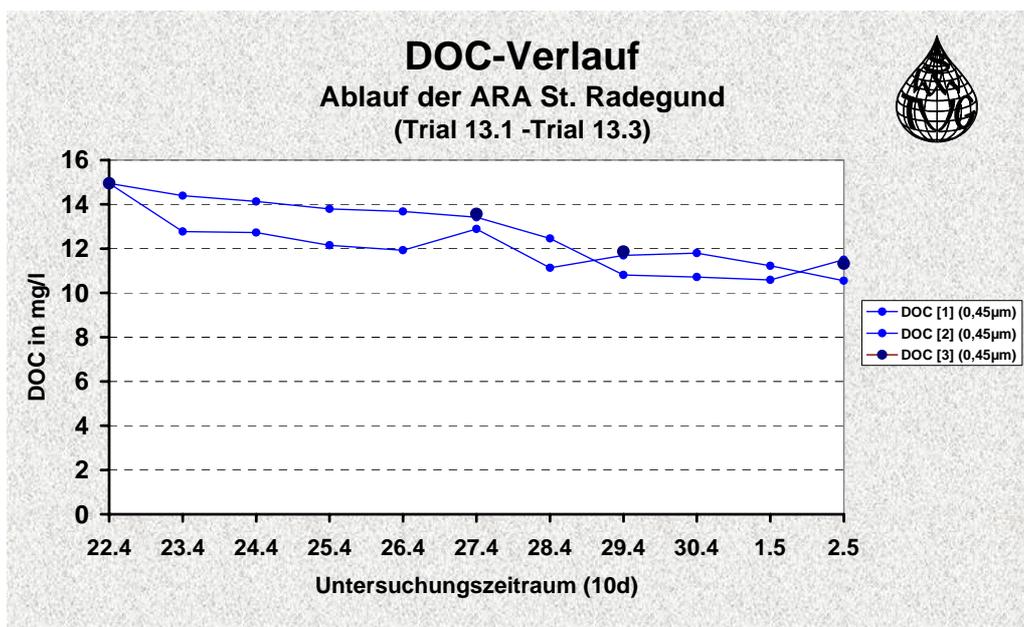


Abb. 7.35 Der DOC-Verlauf der Ablaufprobe der ARA St. Radegund in den 3 Parallelansätzen während der 10-tägigen Inkubation

Obwohl die Kläranlage St. Radegund für keine weitergehende Reinigung nach dem heutigen Stand der Technik ausgelegt ist, wiesen die Ablaufproben im Allgemeinen eine sehr geringe Restverschmutzung auf. Die weitestgehende Elimination der biologisch abbaubaren Verbindungen kommt auch hier wieder in der sehr langsamen Abnahme der Kohlenstoffverbindungen in den Ablaufproben zum Ausdruck.

Wie Abbildung 7.36 zeigt, war die Sauerstoffversorgung in den Probenansätzen der St. Radegunder Ablaufprobe während der gesamten Inkubationsdauer hinreichend gegeben.

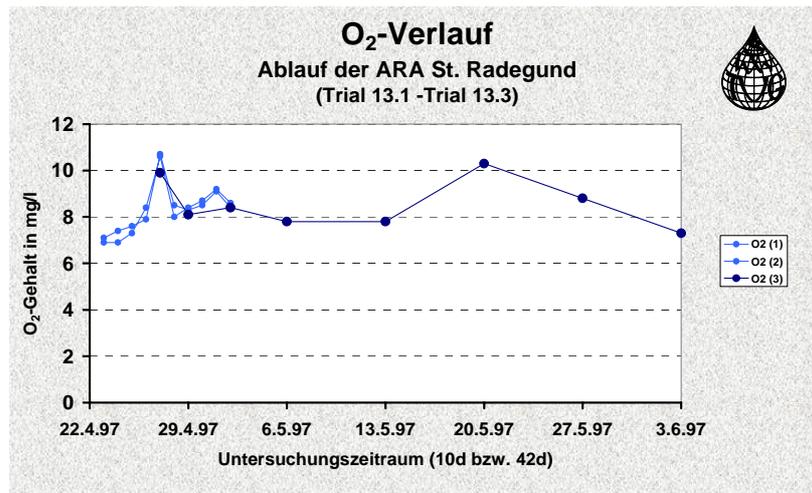


Abb. 7.36 Der O₂-Verlauf in den 3 Parallelansätzen der Ablaufprobe von St. Radegund

Auch der pH-Wert in den Ablaufproben zeigte ein ähnliches Verhalten wie schon bei den Grazer Ablaufproben, indem er auch hier während der Inkubation auf Werte über 8,0 anstieg (siehe Abbildung 7.37).

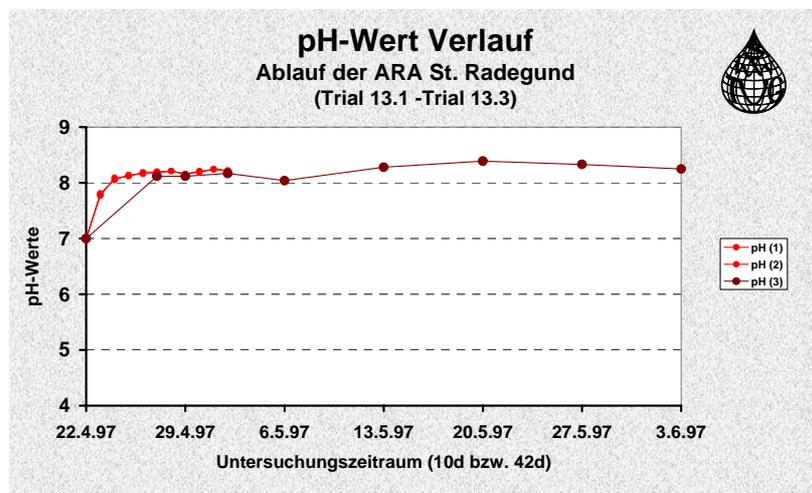


Abb. 7.37 Der pH-Wert Verlauf der St. Radegunder Ablaufproben während der 10-tägigen Inkubation

Darstellung der Kohlenstoffabbauraten von Trial 12 und Trial 13

Abbildung 7.38 und 7.39 zeigen den Verlauf der Kohlenstoffabbauraten der Zulaufprobe der Versuchsanlage Graz während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial 12).

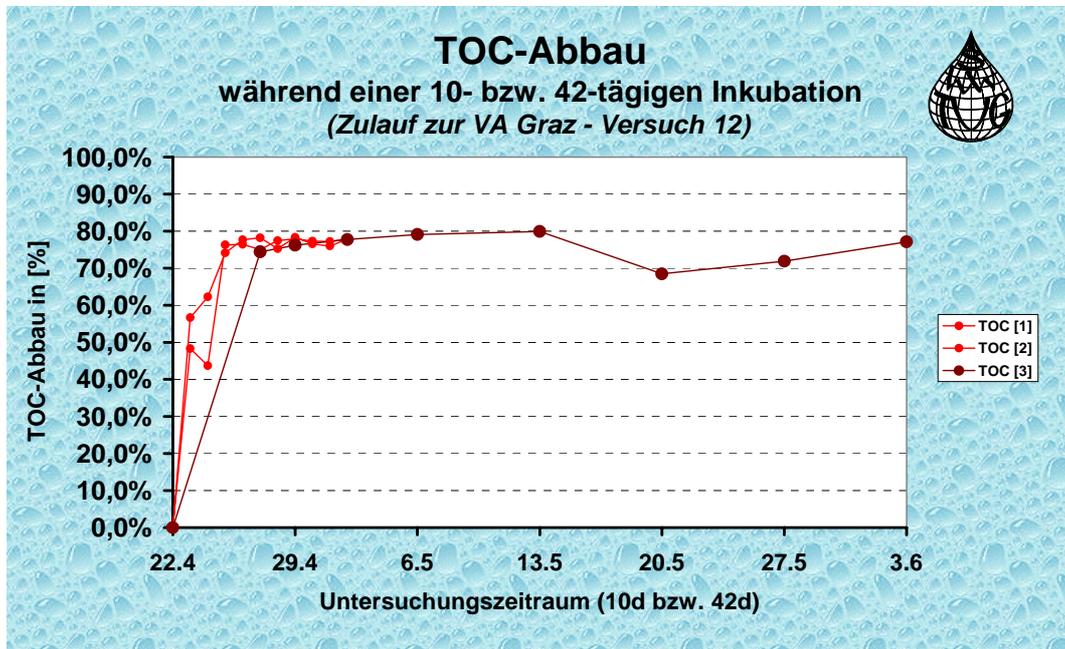


Abb. 7.38 Die TOC-Abbauraten der Zulaufproben zur Versuchsanlage Graz während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial12)

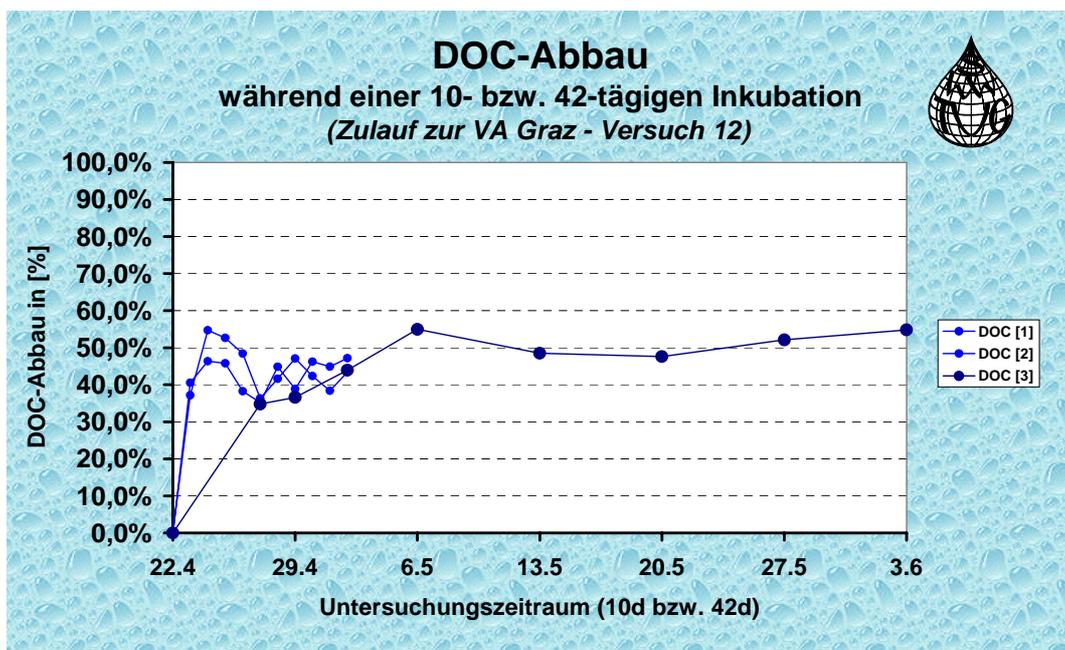


Abb. 7.39 Die DOC-Abbauraten der Zulaufproben zur Versuchsanlage Graz während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial12)

Abbildung 7.40 und 7.41 zeigen den Verlauf der Kohlenstoffabbauraten der Ablaufprobe der Versuchsanlage Graz während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial 12).

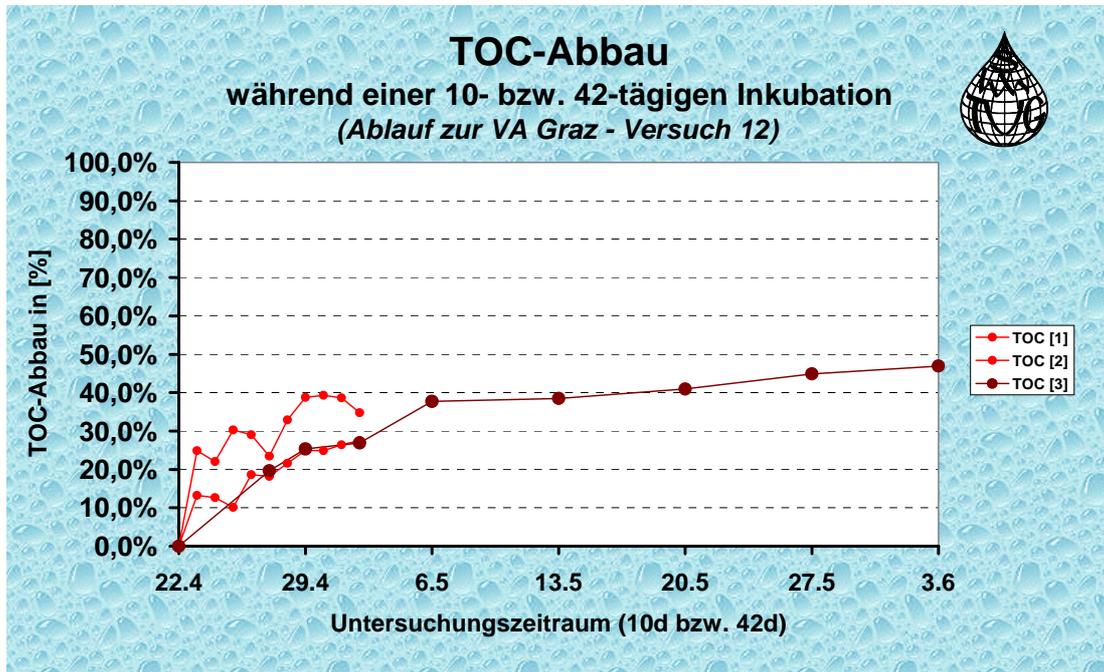


Abb. 7.40 Die TOC-Abbauraten der Ablaufproben der Versuchsanlage Graz während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial12)

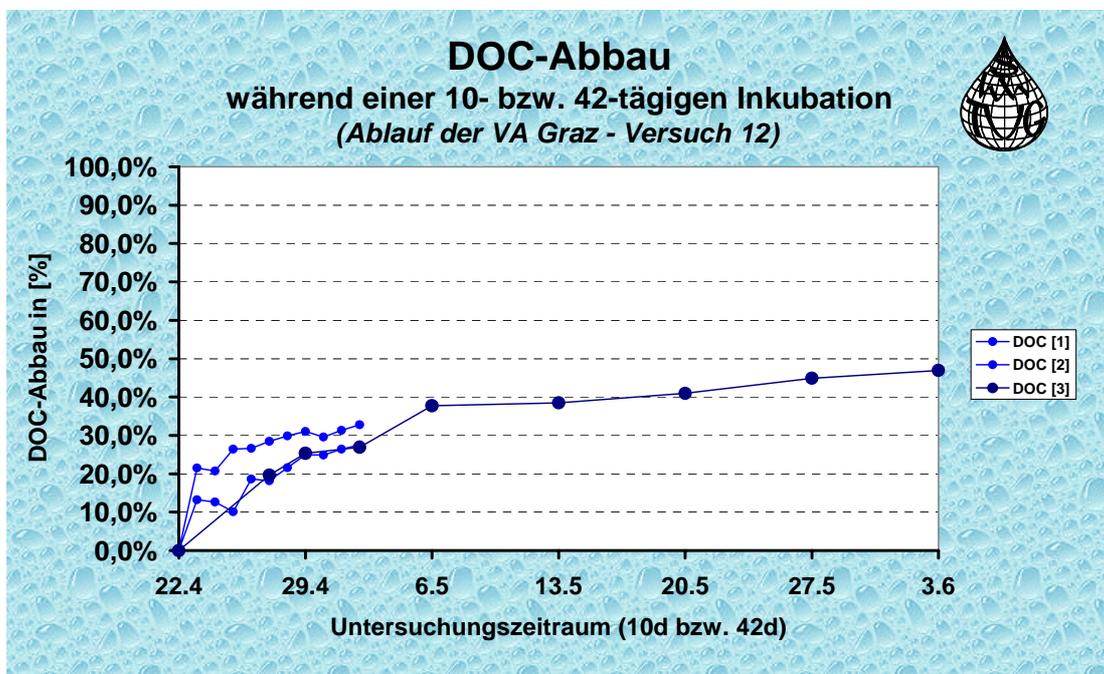


Abb. 7.41 Die TOC-Abbauraten der Ablaufproben der Versuchsanlage Graz während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial12)

Abbildung 7.42 und 7.43 zeigen den Verlauf der Kohlenstoffabbauraten der Zulaufprobe der Abwasserreinigungsanlage St. Radegund während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial 13).

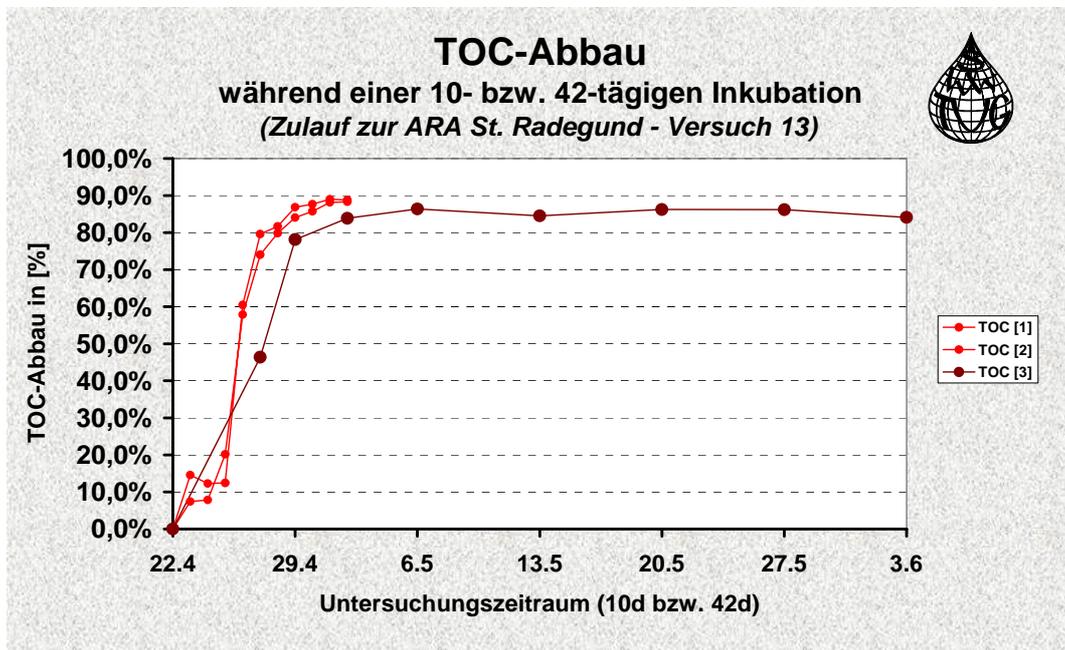


Abb. 7.42 Die TOC-Abbauraten der Zulaufproben der Kläranlage St. Radegund während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial13)

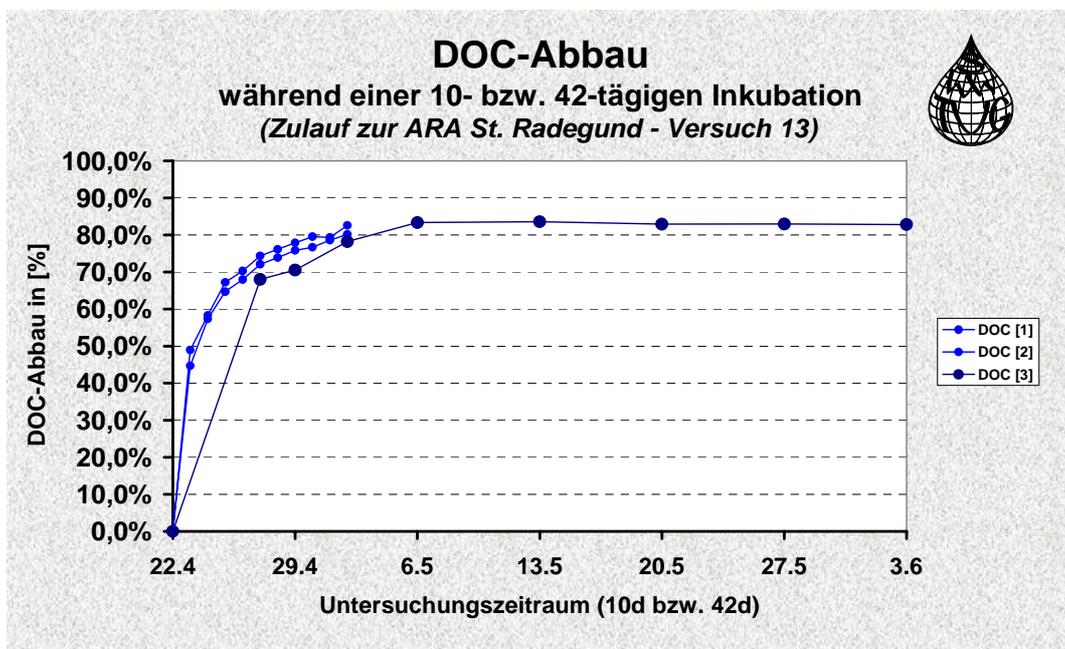


Abb. 7.43 Die DOC-Abbauraten der Zulaufproben der Kläranlage St. Radegund während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial13)

Abbildung 7.44 und 7.45 zeigen den Verlauf der Kohlenstoffabbauraten der Ablaufprobe der Abwasserreinigungsanlage St. Radegund während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial 13).

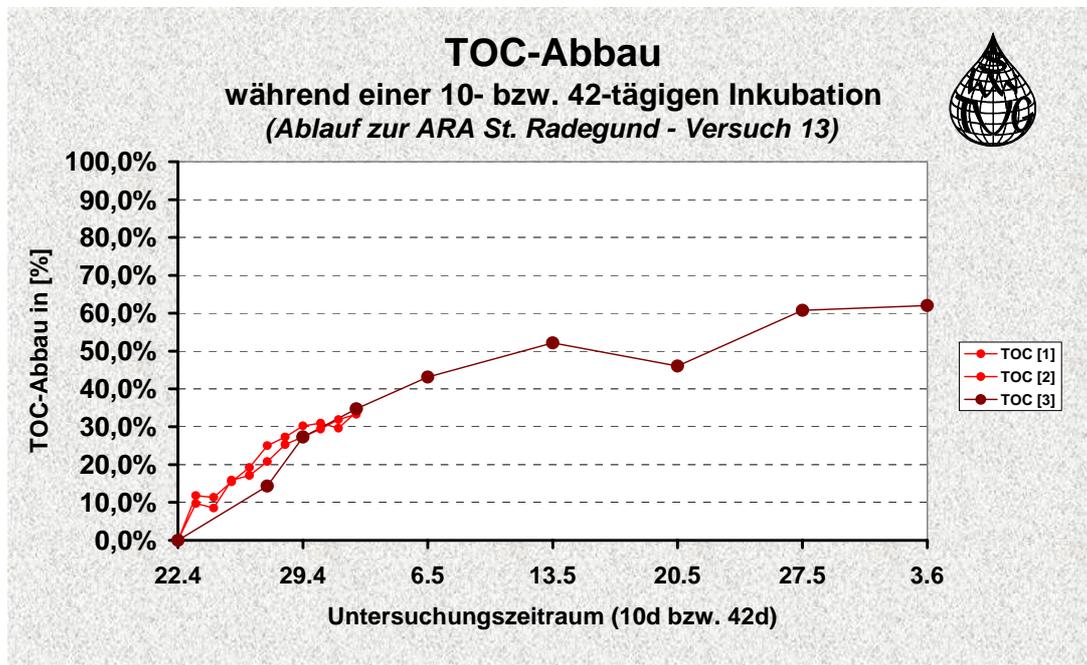


Abb. 7.44 Die TOC-Abbauraten der Ablaufproben der Kläranlage St. Radegund während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial13)

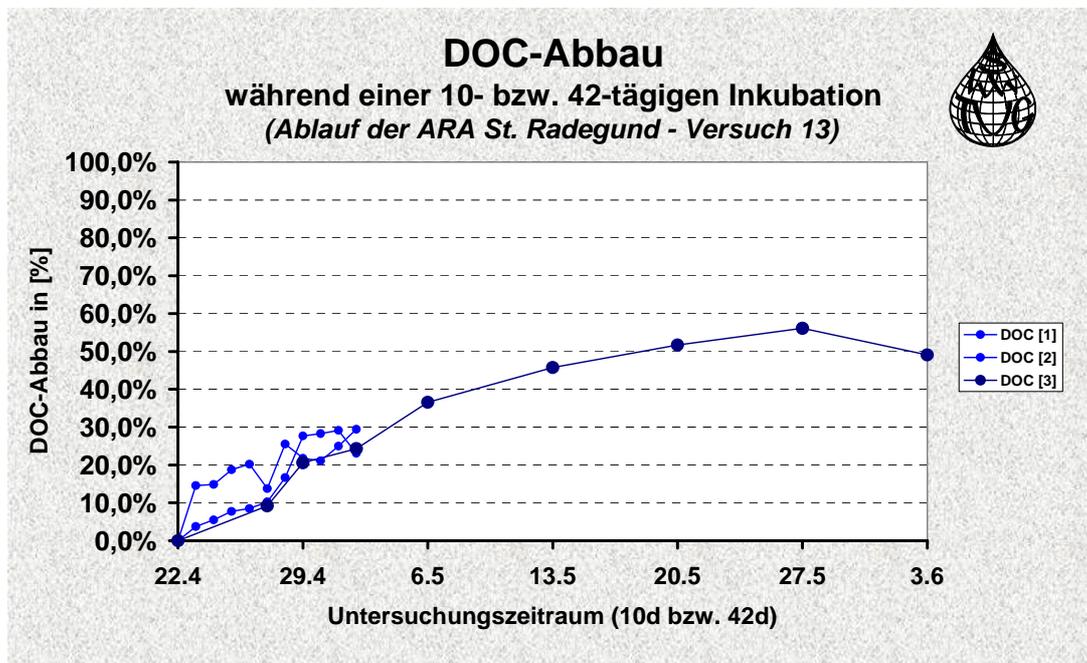


Abb. 7.45 Die DOC-Abbauraten der Ablaufproben der Kläranlage St. Radegund während der 10- bzw. 42-tägigen Inkubation (Trial13)

Ermittlung der BDOC- bzw. BTOC-Werte von Trial 12 und Trial 13

Wie schon am Ende der Auswertung der Messperiode I werden auch hier abschließend die ermittelten BDOC- bzw. BTOC-Werte samt der dazugehörigen Kohlenstoffabbauraten (BDOC/DOC₀ bzw. BTOC/TOC₀) der Messperiode II in grafischer Form zusammengefasst.

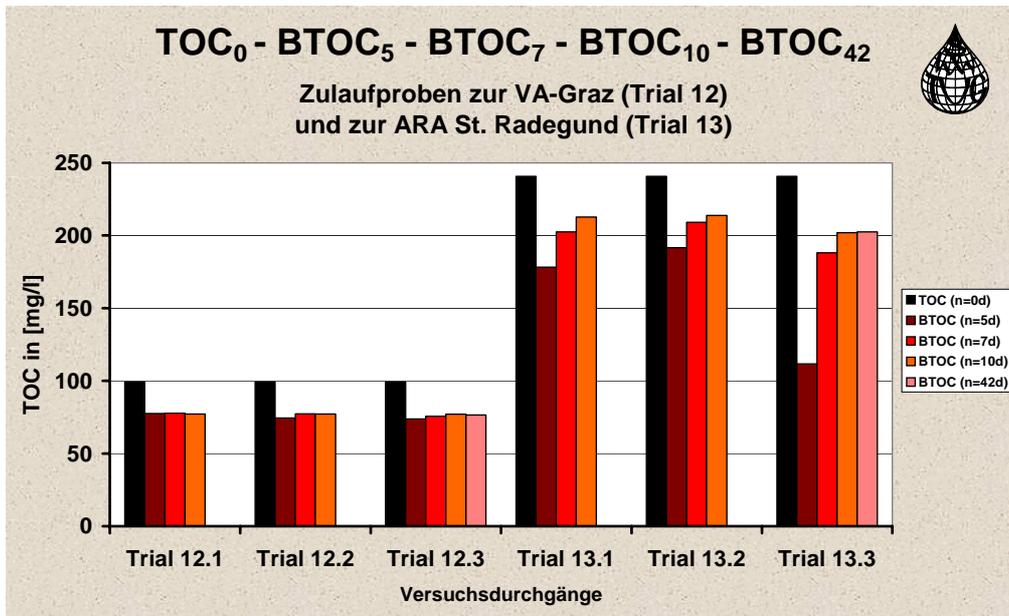


Abb. 7.46 Die "TOC-Nullproben" und die dazugehörigen BTOC_n-Werte für die Tage 5, 7, 10 und 42 der Inkubation an Hand der Zulaufproben zur VA-Graz und zur Kläranlage St. Radegund

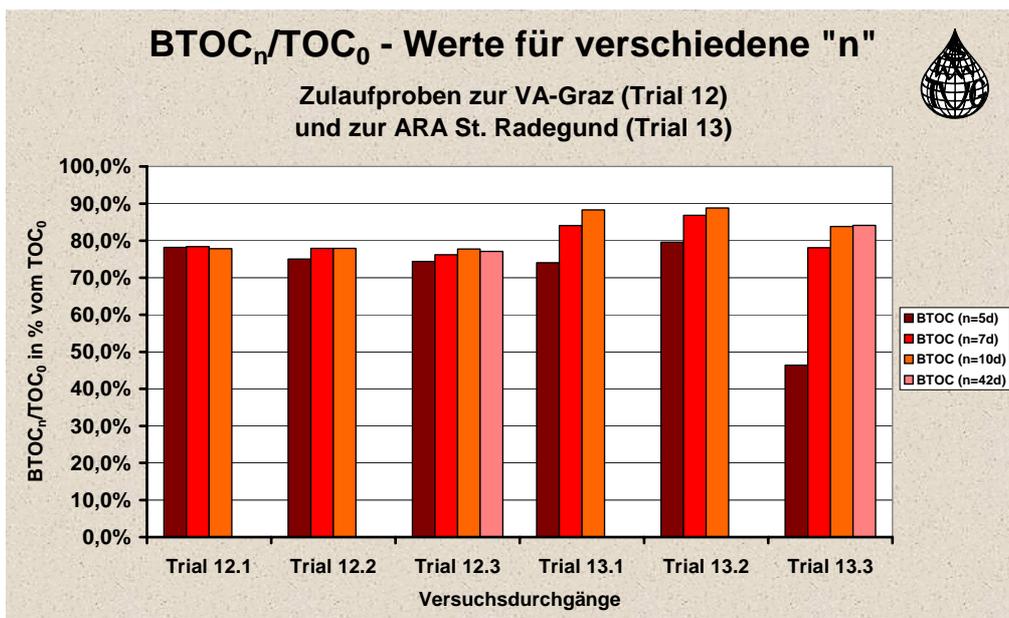


Abb. 7.47 BTOC_n-Anteile der Abbildung 7.46 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

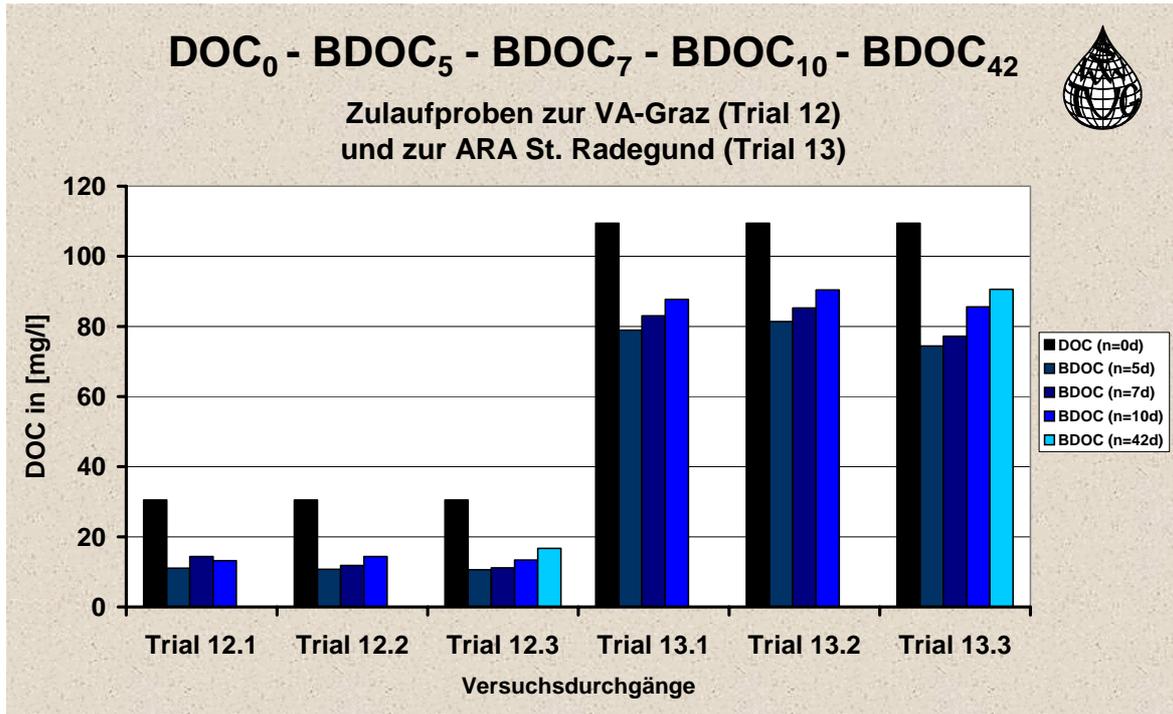


Abb. 7.48 Die "DOC-Nullproben" und die dazugehörigen BDOC_n-Werte für die Tage 5, 7, 10 und 42 der Inkubation an Hand der Zulaufproben zur VA-Graz und zur Kläranlage St. Radegund

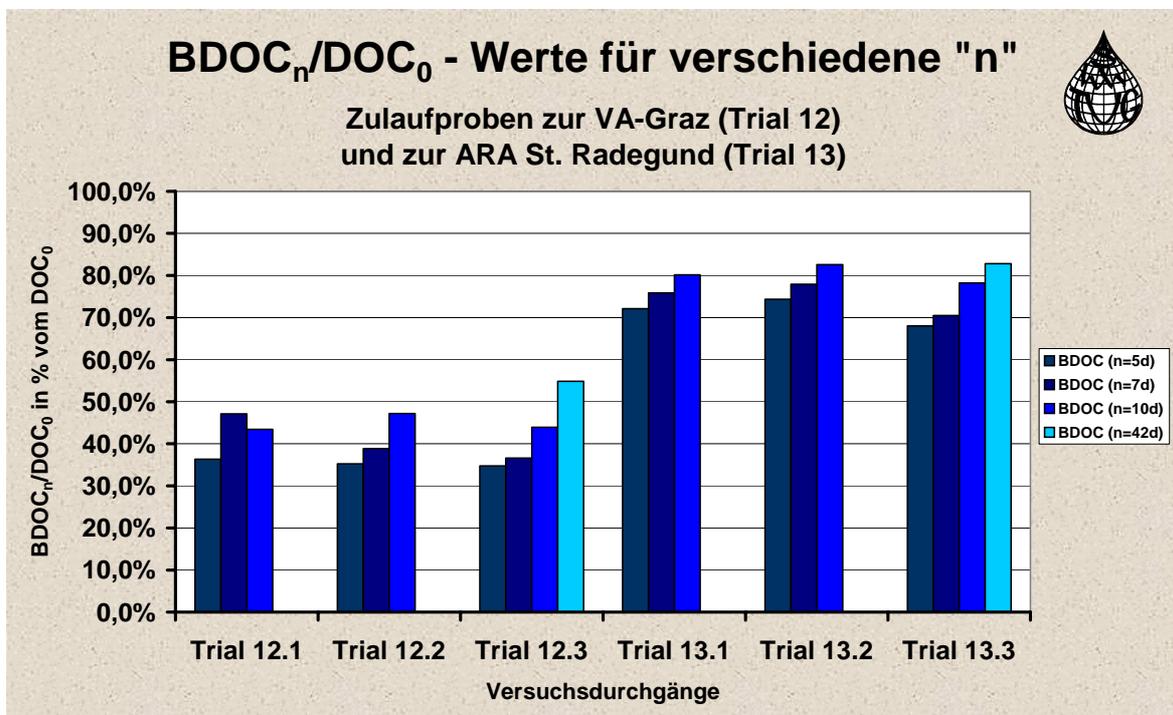


Abb. 7.49 BDOC_n-Anteile der Abbildung 7.48 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

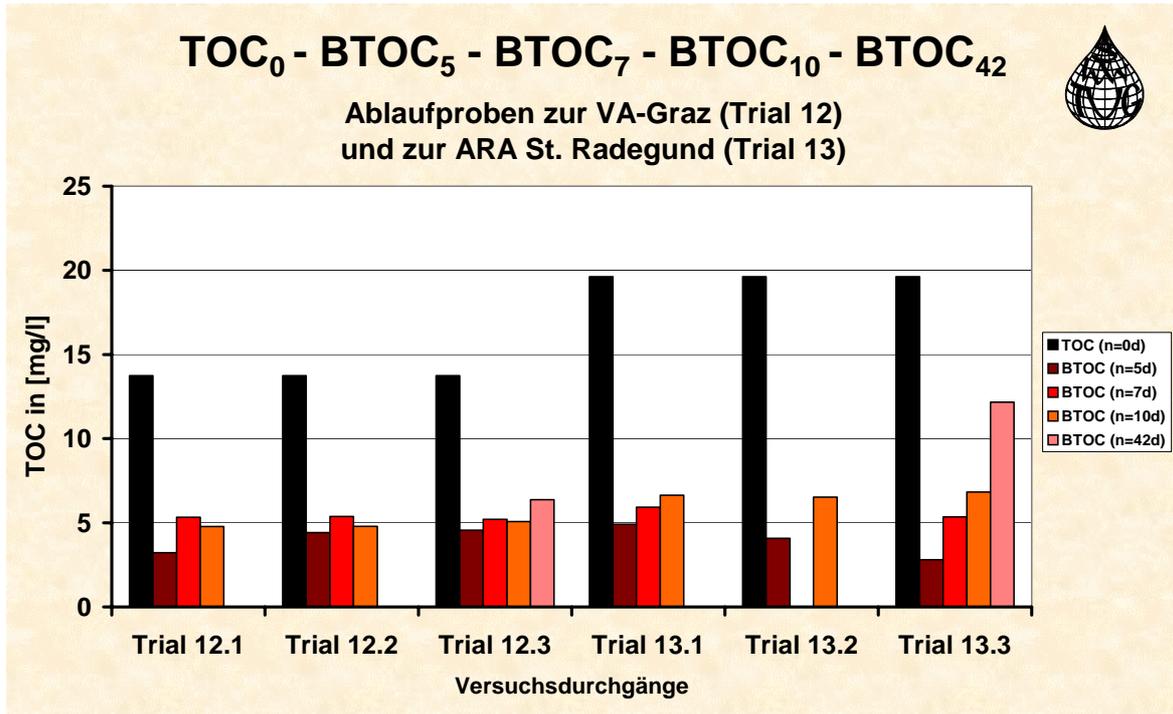


Abb. 7.50 Die "TOC-Nullproben" und die dazugehörigen BTOC_n-Werte für die Tage 5, 7, 10 und 42 der Inkubation an Hand der Ablaufproben der VA-Graz und der Kläranlage St. Radegund

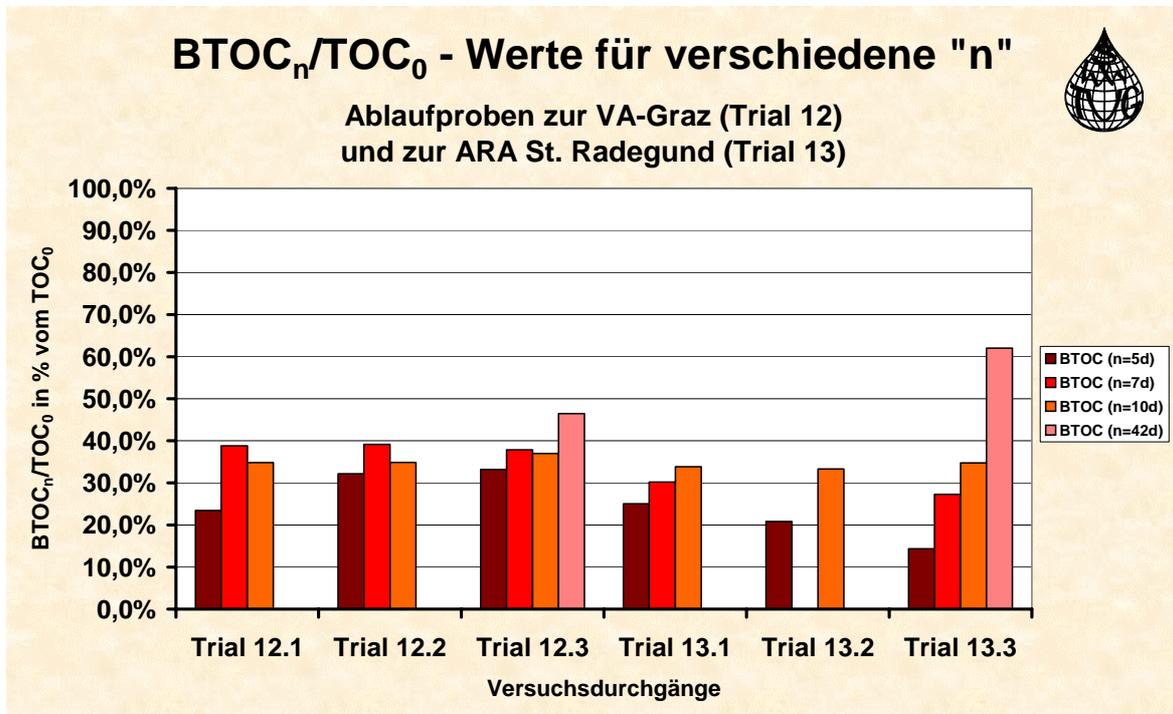


Abb. 7.51 BTOC_n-Anteile der Abbildung 7.50 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

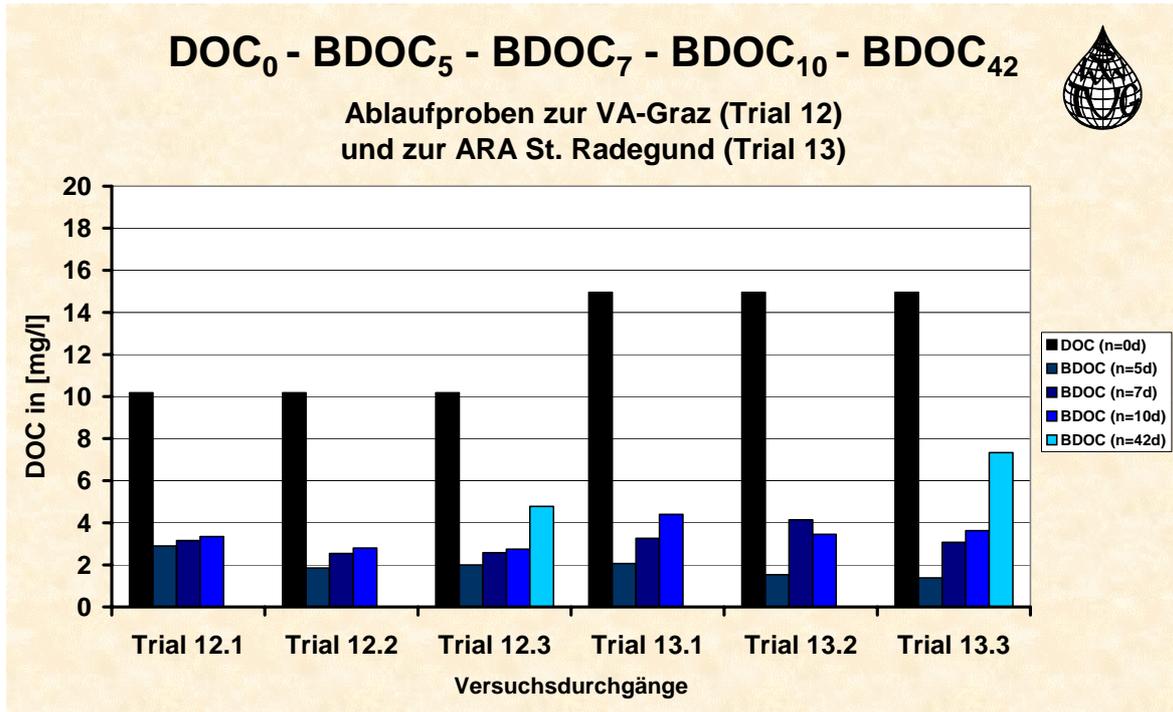


Abb. 7.52 Die "DOC-Nullproben" und die dazugehörigen BDOC_n-Werte für die Tage 5, 7, 10 und 42 der Inkubation an Hand der Ablaufproben der VA-Graz und der Kläranlage St. Radegund

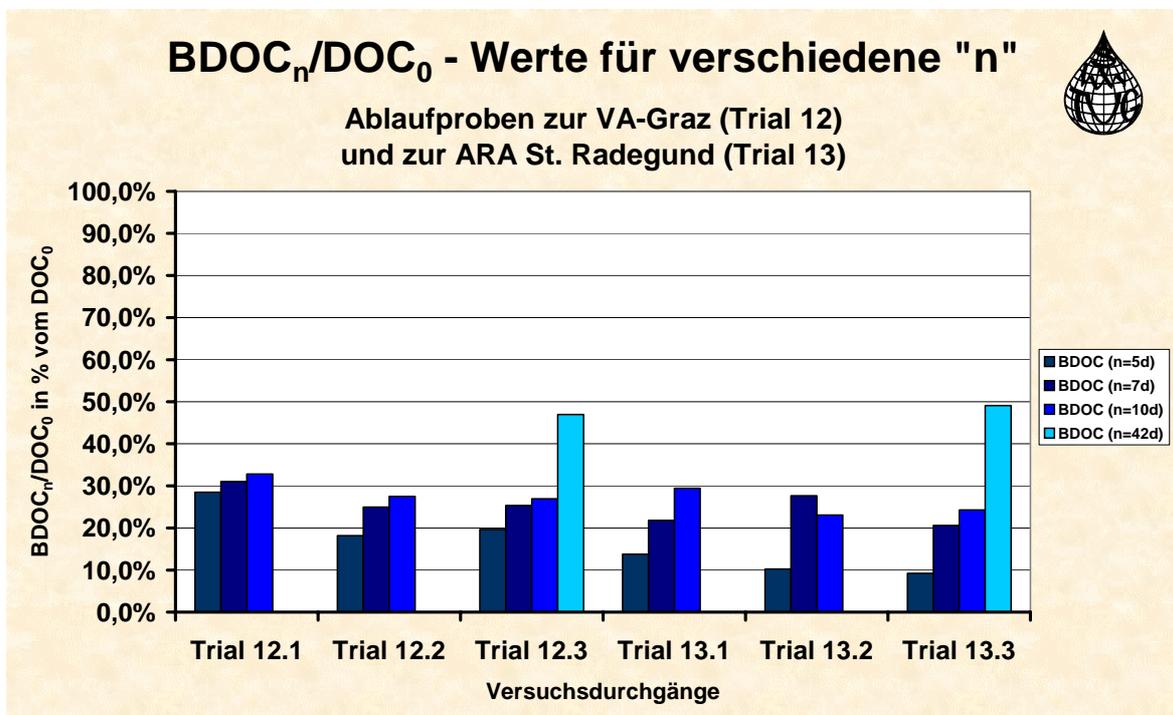


Abb. 7.53 BDOC_n-Anteile der Abbildung 7.52 am Gesamtkohlenstoffgehalt zum Zeitpunkt Null ("Abbaugrade nach n Tagen")

Resümee der Messperiode II

Folgende Schlussfolgerungen konnten aus den Ergebnissen der zweiten Messperiode abgeleitet werden:

- Bei Zulaufproben von kommunalen Kläranlagen setzt der Abbau der Kohlenstoffverbindungen offensichtlich unmittelbar nach der Probenentnahme sofort und relativ stark ein, sofern genügend Sauerstoff aus der Atmosphäre in die wässrigen Proben diffundieren kann. Beweise dafür sind die sehr starken Sauerstoffzehrungen bei diesen Proben zu Beginn der Inkubation und der Umstand, dass ein Großteil des Kohlenstoffabbaues schon während des 1. Tages der Inkubation stattfand.
- Obwohl während der Anfangsphase der Inkubation bei den sehr stark verschmutzten Zulaufproben der Kläranlage St. Radegund praktisch überhaupt kein Sauerstoffgehalt in den Inkubationsgefäßen gemessen werden konnte, kam es bei den gelösten Kohlenstoffverbindungen zu einem relativ starken und raschen Abbau, wohingegen die TOC-Abbauraten erst am dritten Tag deutlich anstiegen. Dies scheint ein Indiz dafür zu sein, dass während der ersten Tage der Inkubation zunächst der Großteil der in den Proben enthaltenen abbaubaren Kohlenstoffverbindungen in Biomasse umgewandelt worden ist und nur ein sehr geringer Anteil zu CO₂ veratmet wurde.
- Auf jeden Fall muss aus den erzielten Messergebnissen dieser Periode noch einmal die Wichtigkeit einer ausreichenden Sauerstoffversorgung während der Anfangsphase der Inkubation hervorgehoben werden, um wirklich sicherzustellen, dass die Abbauvorgänge unter möglichst optimalen Bedingungen ablaufen können.
- Eine Inkubationsdauer von 5 oder 7 Tagen scheint für die BDOC_n- bzw. BTOC_n-Messung einen relativ guten Kompromiss zwischen dem Kriterium der Verfügbarkeit der Messergebnisse und dem Kriterium einer möglichst vollständigen Erfassung des Abbaugrades der in den Proben enthaltenen organischen Inhaltsstoffe darzustellen. Dabei erscheint, genauso wie bei den BSB_n-Messungen, eine Inkubationsdauer von 7 Tagen praktikabler zu sein, da man dadurch in der Regel die Wochenendarbeiten in den Labors vermeiden kann.
- Außerdem liegt es bei der in dieser Arbeit beschriebenen Methodik der BDOC_n- bzw. BTOC_n-Bestimmung jederzeit im Ermessen des Laboranten, wann er die einzelne Untersuchung tatsächlich als beendet erklärt, da eine Verlängerung über die 5 bzw. 7 Tage hinaus im Unterschied zur BSB₅-Verdünnungsmethode hier jederzeit möglich ist, wenn es der Zweck erfordern sollte.
- Die durchgeführten Paralleluntersuchungen ergaben bei den während der ersten 10 Tage der Inkubation täglich gemessenen Probenansätzen eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Messergebnisse und damit einen sehr eindrucksvollen Beweis

für die Reproduzierbarkeit der Bestimmungsmethode. Bei den nur am 5., 7. und 10. Tag der Inkubation untersuchten Parallelansätzen kam es auf Grund der weitaus geringeren Probenmanipulation und Probenentnahme dieser Ansätze fallweise zu geringen Abweichungen von jenen Proben, die täglich untersucht wurden.

- Neuerlich bestätigte sich durch die sehr langsame Abnahme der Kohlenstoffverbindungen während der Inkubation die schwer abbaubare Charakteristik der Restkohlenstoffverschmutzungen in den Abläufen der beiden kommunalen Kläranlagen. Auffällig dabei war, dass die Kohlenstoffabbauraten der Ablaufproben der Kläranlage St. Radegund nach der einwöchigen Bebrütung bis zum Ende der Inkubation einen nochmaligen deutlichen Anstieg erkennen ließen. Dieser Umstand dürfte einerseits auf das im Vergleich zur VA-Graz deutlich geringere Schlammalter dieser nicht mehr dem heutigen Stand der Technik entsprechenden Kläranlage zurückzuführen sein und ist andererseits wahrscheinlich der anderen Abwassercharakteristik dieser Anlage zuzuschreiben. Das Abwasser von St. Radegund ist bedingt durch die zahlreichen Kureinrichtungen (Moorbäder!) der Gemeinde durch einen relativ hohen Anteil an schwer abbaubaren Huminstoffen charakterisiert.
- Wie schon während der Messperiode I war auch in dieser Messperiode bei allen Ablaufproben ein leichter Anstieg und bei allen Zulaufproben eine durch die einsetzenden Nitrifikationsvorgänge bedingte Abnahme der pH-Werte in den Inkubationsgefäßen zu bemerken.
- Generell kann auf Grund der Ergebnisse der 2. Messperiode festgehalten werden, dass sich die Untersuchungsmethodik auch bei der Anwendung an einem anderen Abwassertyp eindrucksvoll bewährt hat.

7.5 Detailuntersuchung "Sauerstoffeintrag" (Trial 14)

Wie schon mehrfach in diesem Kapitel hingewiesen wurde, hat ein ausreichender Sauerstoffeintrag vor allem zu Beginn der Inkubation eine große Bedeutung für einen möglichst raschen Ablauf der biologischen Abbauvorgänge in den Inkubationsgefäßen. Aus diesem Grund ist ständig dafür zu sorgen, dass es zu keiner Sauerstoffunterversorgung in den inkubierten Proben kommt. In der Regel geschieht dies durch ein Nichtverschließen der Inkubationsbehälter und durch ein ausreichendes Rühren oder Schütteln der Proben während der Inkubation.

Um etwaige Kontaminationen aus der Umgebung und Verdunstungsverluste aus den Gefäßen klein zu halten, werden die Inkubationsbehälter während der Inkubation mit Aluminiumfolie leicht abgedeckt.

Aus diesem Grund sollte in einer Detailuntersuchung noch die Frage geklärt werden, ob dieses leichte Abdecken der Behälter mit Aluminiumfolie Auswirkungen auf die Sauerstoffversorgung der Proben hat. Gleichzeitig sollte in einer zweiten Paralleluntersuchung dazu auch noch der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Sauerstoffversorgung in den Probenflaschen überprüft werden.

Zu diesem Zweck habe ich 6 Inkubationsgefäße mit einer sehr stark verschmutzten Zulaufprobe der Kläranlage St. Radegund (CSB = 780 mg/l) angesetzt und sie einer 10-tägigen Inkubation bei 20°C unterzogen. Je zwei der sechs Probenflaschenöffnungen waren während dieses Zeitraumes nicht mit Aluminiumfolie abgedeckt, zwei so wie bisher nur leicht und schließlich 2 sehr stark mit Aluminiumfolie umhüllt.

Um auch den Einfluss unterschiedlicher Rührgeschwindigkeiten auf die Sauerstoffversorgung in den Probenflaschen zu überprüfen, stellte ich 3 der 6 Flaschen auf die gewohnten Magnetrühreruntersätze, die anderen 3 auf einen Untersatz, der mit einer ungefähr doppelt so hohen Umdrehungsgeschwindigkeit betrieben werden konnte, wie es der bisherigen entsprach.

In den einzelnen Flaschen selbst wurde während der Inkubationsdauer täglich die Sauerstoffkonzentration gemessen. Vergleichende BDOC- bzw. BTOC-Bestimmungen konnten auf Grund eines Defektes am TOC-Analyser während dieser Zeit leider nicht durchgeführt werden.

Wie man an Hand der in Abbildung 7.54 gezeigten Zusammenstellung der Messergebnisse sieht, hat die Umdrehungsgeschwindigkeit des Magnetrührers vor allem zu Beginn der Inkubation stark verschmutzter Abwasserproben einen relativ großen Einfluss auf die Sauerstoffversorgung in den Probenansätzen. Während es bei den langsam gerührten Proben beinahe 4 Tage gedauert hat, bis die Sauerstoffkonzentrationen in den wässrigen Proben zu steigen begonnen haben, setzte dieser Anstieg bei den schneller gerührten Proben schon am 2. Tag der Inkubation ein.

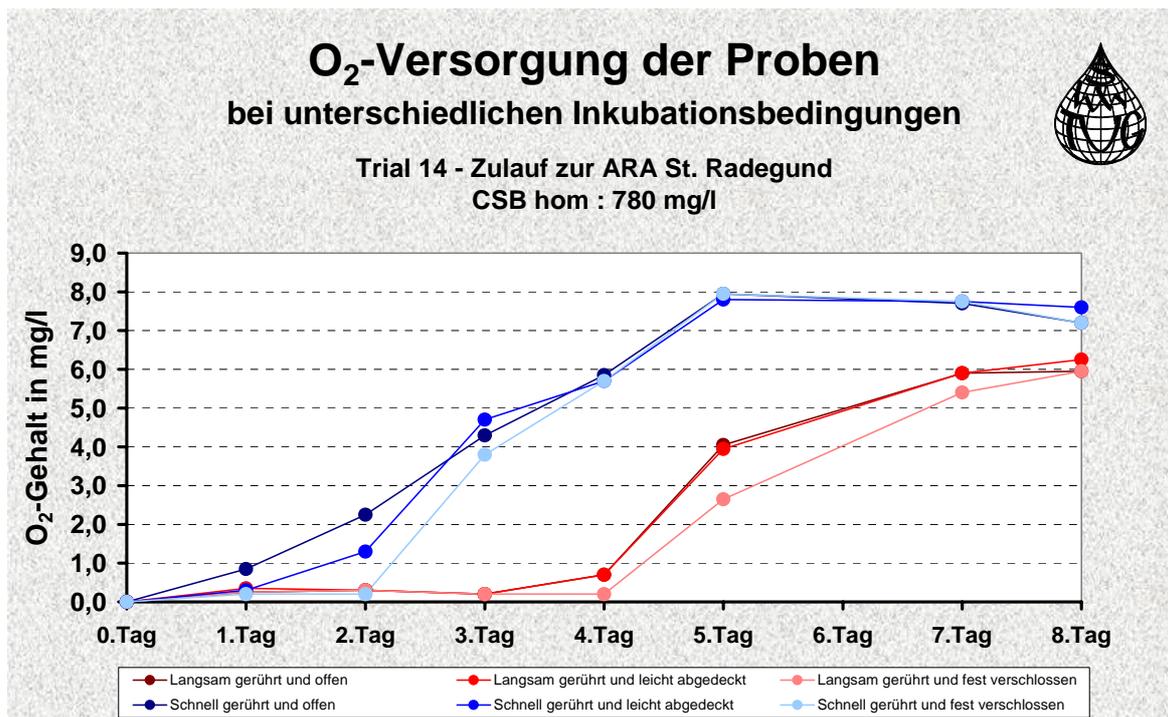


Abb. 7.54 Der Sauerstoffgehalt in 6 verschiedenen Inkubationsgefäßen bei 6 unterschiedlichen Inkubationsbedingungen

Leider konnten die Auswirkungen der unterschiedlichen Sauerstoffanstiege auf die BDOC- bzw. BTOC-Werte während dieser Untersuchungen nicht miterfasst werden.

Demgegenüber ist der Einfluss auf die Sauerstoffversorgung auf Grund der unterschiedlichen Abdeckungen der Probenflaschenöffnungen mit Aluminiumfolie sehr gering.

Danach hat das in Kapitel 6 empfohlene leichte Abdecken der Öffnungen mit Aluminiumfolie keinen nennenswerten Einfluss auf die Sauerstoffversorgung der Proben und sollte daher beibehalten werden. Leichte Defizite in der Sauerstoffversorgung konnten in Ansätzen höchstens bei den fest mit Aluminiumfolie umhüllten Flaschen festgestellt werden.

Zur Umdrehungsgeschwindigkeit und zur Beschaffenheit des Magnetrührers sollten jedoch wegen der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse weitergehende Überlegungen und Versuche angestrengt werden.

8 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

Der chemische Sauerstoffbedarf CSB ist aus vielerlei Gründen in den letzten Jahren als Standardsummenparameter zur Erfassung der organischen Verschmutzung von Abwasser in Verruf geraten. Aus diesem Grund besteht heute vielerorts die Absicht, ihn durch den TOC zu ersetzen.

Mit Anfang August 1997 trat nach einer jahrelangen Entstehungsgeschichte mit der EN 1484 eine neue "Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)" in Kraft.

Nach dem Willen der CEN-Mitgliedsländer sollte diese neue TOC-Euronorm dazu beitragen, den TOC als den zukünftigen Standardsummenparameter zur Abschätzung der organischen Belastung von Abwässern zu etablieren.

Die vorliegende Arbeit unterzieht diese neue TOC-Euronorm und deren Entstehungsgeschichte einer kritischen Betrachtung, versucht einen Überblick über den Stand der TOC-Messung zu geben und gibt die Erfahrungen des Autors im Umgang mit TOC-Geräten wieder.

Daraus ist zu erkennen, dass eine vollständige, reproduzierbare TOC-Bestimmung aus einer partikelhaltigen, wässrigen Probe, wie es z.B. jede Zulaufprobe zu einer kommunalen Kläranlage darstellt, mit den heutigen auf dem Markt befindlichen TOC-Geräten nach wie vor sehr schwierig ist. Der "informative" Anhang C "Bestimmung von partikelhaltigen Proben" der neuen TOC-Euronorm legt dafür erstmalig normative Kriterien fest, die eine möglichst vollständige Erfassung des TOC aus partikelhaltigen Proben gewährleisten sollten. Leider verschwand dieser erste Ansatz einer gewissen Standardisierung für diese "Problempollen" aus dem ursprünglichen Normungstext in der Endfassung der Norm in einen "nur" noch informativen Anhang zur Norm. Weiters wurde in diesem Anhang unter Punkt C.1 der TOC aus partikelhaltigen Proben per "Konvention" dermaßen festgelegt, dass damit auch Partikeln bis zu 100 µm miterfasst werden sollten.

All diese Kompromisse und Konventionen scheinen, ohne über ein genaues Detailwissen zur Entstehungsgeschichte dieser Norm zu verfügen, mühevoll abgerungene Zugeständnisse an die verschiedenen auf dem Markt befindlichen TOC-Gerätehersteller zu sein. Denn die immer noch sehr unterschiedliche Verfahrenstechnik der Hochtemperaturverbrennungsgeräte, und nur diese kommen für kommunale Abwasserzulaufproben in Frage, ist aus meiner Sicht immer noch das eigentliche Hemmnis für eine breitere Anwendung des TOC in der Abwassertechnik.

Probleme dabei sind

- das verfahrensbedingt sehr kleine Probenvolumen, das zur Detektion in den

Reaktorofen gelangt,

- die unterschiedliche Art und Weise wie die einzelnen Proben aus den Probengefäßen in den Reaktorofen transportiert werden und,
- bei Verwendung von Autosamplern, die unterschiedliche Art und Weise wie die einzelnen Proben bis zur eigentlichen Detektion homogen in Suspension gehalten werden.

All das bedarf sicherlich noch einer intensiveren und sorgfältigeren Betrachtung. Hierin liegen nach wie vor die großen Unterschiede der einzelnen Geräte, die nach meinen Erfahrungen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen bei partikelhaltigen Proben führen können. Eine Standardisierung im Sinne einer besseren Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der einzelnen Messergebnisse von verschiedenen Geräteherstellern untereinander, wäre in diesem Bereich dringend erforderlich.

Der im informativen Anhang C der neuen TOC-Euronorm EN 1484 empfohlene Test zur Überprüfung der Partikelgängigkeit eines TOC-Gerätes ist aus dieser Sicht heraus sicher ein erster Schritt in diese Richtung. Er hätte nur insgesamt im Sinne einer möglichst breiten, zukünftigen Anwendung des TOC in der Abwassertechnik mutiger ausfallen können.

Das zweite Ziel dieser Arbeit besteht darin, den TOC bzw. DOC in seiner Aussagekraft um eine zusätzliche, biokinetische Dimension zu erweitern. Auf den Grundlagen der bekannten Verfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Inhaltsstoffen in wässrigen Medien und in Anlehnung an die gängigen Verfahren zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes BSB wurde versucht, eine einfache Verfahrensmethodik zu entwickeln, mit der es möglich ist, den Anteil des biologisch abbaubaren Kohlenstoffs in einer Abwasserprobe zu bestimmen. Bei Kenntnis dieses Kohlenstoffanteils wäre es sogar möglich, zum biochemischen Sauerstoffbedarf BSB eine nicht nur adäquate, sondern sogar bessere Alternative zur Verfügung zu haben.

Dieser "Biodegradable Total Organic Carbon (BTOC)" bzw. "Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC)" ist keine vollkommen neue summarische Messgröße, sondern als solche schon seit den 80er Jahren im angelsächsischen Sprachraum im Trinkwasserbereich bekannt. Er dient dabei als ein Maß für das Potential zur Wiederkeimung von aufbereitetem Trinkwasser in den Verteilungsnetzen.

Die in vorliegender Arbeit beschriebene Versuchsmethodik basiert zum Großteil auf der in der DIN 38 409, Teil 52, genormten Methode zur "Bestimmung der Sauerstoffzehrung nach n Tagen", da sie dieselben biochemischen Vorgänge in den Inkubationsgefäßen als Grundlage hat. Der messtechnische Unterschied zwischen den beiden Methoden besteht nur darin, dass bei der BTOC- bzw. BDOC-Bestimmung nicht die

durch die biochemischen Abbauvorgänge in den Proben induzierte Sauerstoffzehrung, sondern die Abnahme der Kohlenstoffkonzentrationen in den Inkubationsgefäßen gemessen wird.

Die speziell für die Anwendung an kommunalen Abwasserproben adaptierte Methode wurde in zahlreichen Messdurchgängen an Hand kommunaler Zu- und Ablaufproben evaluiert. Dabei zeigte sich, dass ein Großteil der Abbauvorgänge bei den Zulaufproben bereits innerhalb des ersten Inkubationstages stattfindet. Bei den biologisch weitestgehend gereinigten Ablaufproben verläuft demgegenüber der weitere Kohlenstoffabbau in den Inkubationsgefäßen naturgemäß viel langsamer ab. Er beinhaltet ja zumeist nur noch biologisch schwer und biologisch nicht abbaubare Kohlenstoffverbindungen.

Generell erachte ich auch für die $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Bestimmung eine Inkubationszeit von 5 bzw. 7 Tagen als sehr guten Kompromiss zwischen einer möglichst raschen Verfügbarkeit der Messwerte und dem Wunsch, die biologisch abbaubaren Inhaltsstoffe möglichst vollständig zu erfassen. Zur Vermeidung von Wochenendarbeiten in den Labors erscheinen jedoch die 7 Tage praktikabler zu sein.

Der wesentliche Vorteil einer $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Bestimmung gegenüber einer herkömmlichen BSB_n -Bestimmung besteht darin, dass man über den Verhältniswert $BDOC_n/DOC_0$ bzw. $BTOC_n/TOC_0$ auch den tatsächlichen biologischen Abbaugrad nach n Inkubationstagen zahlenmäßig kennt, während er bei einer BSB_5 -Bestimmung immer unbekannt bleibt. Diese Kenntnis gibt generell auch die Möglichkeit, die Inkubation beliebig lange fortzuführen. Auch ist es hier im Unterschied zur Verdünnungsmethode auch jederzeit möglich, Zwischenwerte der Abbaukurve zu bestimmen. Außerdem lässt sich an Hand der Abbaugrade auch eine eventuell auftretende Hemmung durch toxische Inhaltsstoffe sehr gut erkennen, während man bei einer reinen Sauerstoffzehrungsmessung nur einen geringen BSB -Wert messen würde, der jedoch auch als geringe Verschmutzung der untersuchten Probe fehlinterpretiert werden könnte.

Insgesamt glaube ich, dass der gesamte manipulative Aufwand und die menschlich bedingte Fehleranfälligkeit bei der $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Bestimmung wesentlich geringer sind als bei den gängigen BSB_n -Bestimmungsmethoden.

Geht es nach dem Willen des Deutschen Umweltbundesamtes und einiger CEN-Mitgliedsländer, sollte der CSB als der Standardsummenparameter zur Erfassung der organischen Verschmutzung von Abwässern sehr bald durch den TOC abgelöst werden, d.h. dass spätestens dann auch routinemäßige "TOC-Nullmessungen" auf vielen Kläranlagen durchgeführt werden würden. Würde man dann einen Teil der täglich zur Eigenüberwachung zu ziehenden Proben nach der in dieser Arbeit beschriebenen Methode für 5 bzw. 7 Tage in den zumeist auf jeder Kläranlage vorhandenen Inkubationsschrank stellen und danach eine nochmalige TOC-Analyse der inku-

bierten Proben durchführen, hätte man auch für den BSB_5 , dem derzeitigen Maß für den Gehalt an biologisch abbaubaren Inhaltsstoffen, eine bessere Alternative.

Zu diesem Zweck sollten vor allem noch etwaige Korrelationen zwischen $B(T)DOC_n$ - und BSB_n -Werten genauer untersucht werden. Erste Indizien dafür lassen sich aus der Abbildung 8.1 folgern.

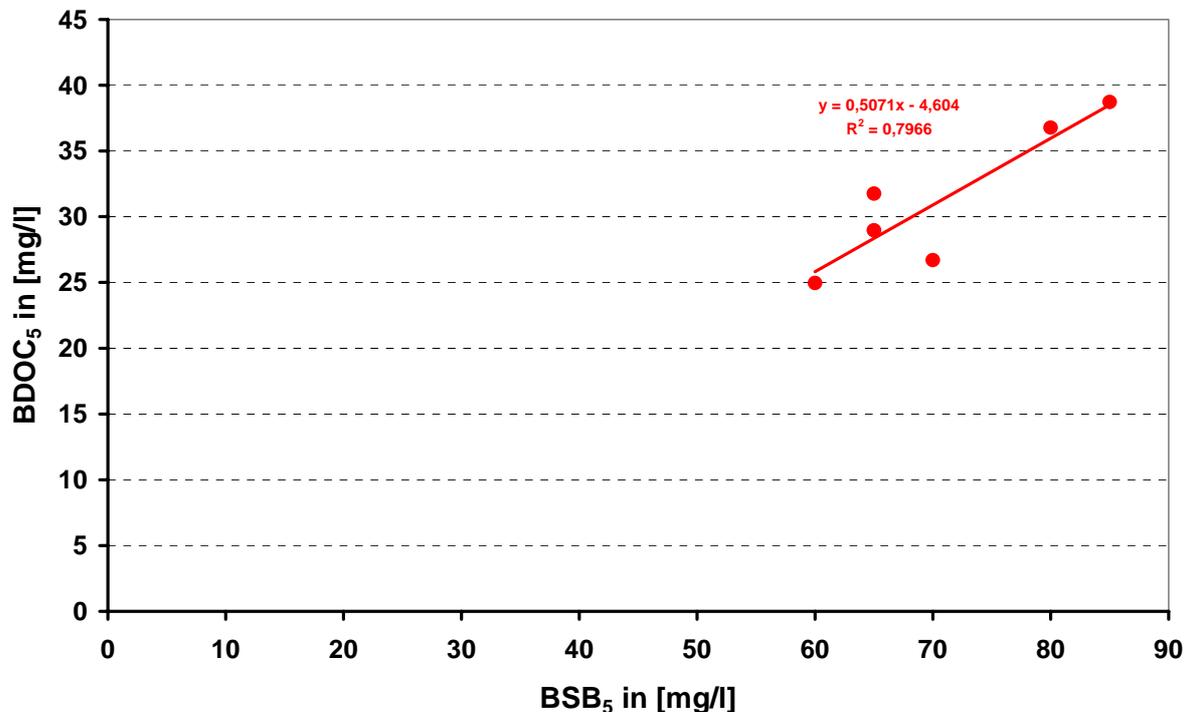


Abb. 8.1 Korrelationen zwischen $BDOC_5$ und BSB_5 an Hand 5 verschiedener Zulaufproben (24h-Mischproben) zur VA-GRAZ

Hindernisse für eine möglichst breite Anwendung der $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Bestimmung sehe ich aus heutiger Sicht immer noch im Wesen der TOC -Bestimmung selbst begründet. Die Geräte sind aus heutiger Sicht immer noch relativ teuer und erfordern zu ihrer Bedienung zumeist die Sachkenntnis gut qualifizierten Personals. Dazu kommt, dass das Problem der TOC -Bestimmung aus partikelhaltigen, wässrigen Lösungen nach wie vor nicht vollkommen gelöst erscheint. Aus diesem Grund scheidet wahrscheinlich eine $BTOC_n$ -Bestimmung, die eine möglichst vollständige Kohlenstoff-erfassung aus den wässrigen Bakteriensuspensionen der Inkubationsgefäße als Voraussetzung hat, aus, obwohl gerade durch das vollständige Miterfassen der Biomasse selbst einige zusätzliche Aussagen möglich wären. Da aber biologisch verwertbares Substrat von den Mikroorganismen nur in gelöster Form aufgenommen werden kann, ist auch über den $BDOC_n$ eine Vielzahl von unterschiedlichen Interpretationen möglich. Seine Bestimmung hat den großen Vorteil, dass sie allen Problemen bezüglich einer vollständigen Erfassung der partikulären Inhaltsstoffe durch die vorherige Membranfiltration der Proben aus dem Wege geht, wodurch auch ein relativ

hohes Maß an Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleistet ist. Zu dem kommt, dass der $BDOC_n$ gerade jenen Anteil an biologisch abbaubaren, gelösten Inhaltsstoffen direkt quantifiziert, den man bei der BSB_n -Bestimmung über den Umweg der Sauerstoffzehrung zu bestimmen trachtet.

In diesem Zusammenhang sei noch auf den von der Fa. Dr. Lange entwickelten TOC- bzw. DOC-Küvettest verwiesen, der sich durch seine einfache Handhabung und den geringen apparativen Aufwand auszeichnet und daher gerade für den Einsatz auf kleineren Kläranlagen hervorragend geeignet erscheint. Dieser auf dem nasschemischen Aufschluss basierende Küvettest hätte zudem den großen Vorteil, dass er die gerätespezifischen Probleme im Zusammenhang mit einer möglichst vollständigen Partikelerfassung nicht kennt. Wie weit dieser chemische Nassaufschluss jedoch imstande ist, partikuläre Inhaltsstoffe auch tatsächlich aufzuschließen, entzieht sich jedoch meiner Kenntnis. Auf jeden Fall wären $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Paralleluntersuchungen mittels verschiedener am Markt angebotener TOC-Bestimmungsmethoden ein interessanter Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen.

Weiters sollte vielleicht auch noch der Einfluss der in den Zulaufproben stattfindenden Nitrifikationsvorgänge und dem damit einhergehenden Absinken des pH-Wertes in den Inkubationsgefäßen genauer untersucht werden, da sich dadurch bedingt auch die allgemeinen Wachstumsbedingungen für die heterotrophen Bakterien verschlechtern dürften.

Nicht ganz geklärt ist auch der Einfluss, den verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten des Magnetrührers während der Inkubation auf den Kohlenstoffabbau in den Probenansätzen ausüben. Die letzte dazu durchgeführte Detailuntersuchung ließ hinsichtlich des Sauerstoffeintrages in die Proben doch einen beträchtlichen Einfluss erkennen.

Schließlich müssen jedoch fast alle Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Inhaltsstoffen in der Schaffung von möglichst optimalen Wachstums- und damit Abbaubedingungen irgendwelche Kompromisse hinsichtlich der Umgebungsbedingungen eingehen. Die in dieser Arbeit beschriebene Untersuchungsmethodik zur Quantifizierung des biologisch abbaubaren Kohlenstoffgehaltes ist ebenfalls als ein solcher zu werten. Die damit erzielten Messergebnisse belegen jedoch sehr eindrucksvoll, dass ein verstärkter Einsatz einer $BDOC_n$ - bzw. $BTOC_n$ -Analytik nach der in dieser Arbeit beschriebenen Methodik insbesondere in der Abwassertechnik einen wesentlichen Beitrag dazu leisten könnte, die unbekannt Matrix Abwasser besser zu charakterisieren.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Brief des Bundesgesundheitsamtes der BRD an die Hersteller von TOC-Messgeräten, 15.8.1991, Berlin.
- [2] Papke, G.: Neues vom TOC, UTA 4/96, S. 304 ff.
- [3] ÖNORM EN 1484, Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), August 1997.
- [4] Moser D., Kreuzinger N.: Summenparameter in der Abwassertechnik - Eine Kritische Betrachtung. Wiener Mitteilungen Bd. 127 (1995), B-25 ff.
- [5] Hefler, F.: Anwendung von Summenparametern in der Abwasser-Gesetzgebung und Überwachung. Wiener Mitteilungen Bd. 127 (1995), A-1 - A-12.
- [6] Leonhard A. Hütter: "Wasser und Wasseruntersuchung" aus der Reihe Laborbücher Chemie, Salle und Sauerländer Verlag, 5. Auflage, Frankfurt am Main 1992.
- [7] Leithe, W.: Die Analyse der organischen Verunreinigung in Trink-, Brauch- und Abwässern. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1975.
- [8] Koppe P., Stozek A.: Kommunales Abwasser. Vulkan-Verlag, Essen 1990.
- [9] Nowack G., Ueberbach O.: Die kontinuierliche SAK-Messung - Aussagekraft, statistische Sicherheit und Anwendungen. Wiener Mitteilungen Bd. 127 (1995), F-1 ff.
- [10] Moser D., Thonhauser Ch.: Probleme bei den Summenparametern BSB₅, CSB, TOC. Wiener Mitteilungen Bd. 108 (1992), F-1 - F-46.
- [11] Bleier, H.: Die Bedeutung der Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) für die Wasseranalytik. Vom Wasser 40, S. 165-179 (1973).
- [12] Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992.
- [13] ÖNORM EN ISO 7827, Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium; Verfahren mittels Analyse des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Februar 1996.
- [14] EN 29408, Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium über die Bestimmung des Sauerstoffbedarfs in einem geschlossenen Respirometer, Januar 1993.
- [15] ISO 9408, Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wässrigen Medium über die Bestimmung des Sauerstoffbedarfs in einem geschlossenen Respirometer, Januar 1991.
- [16] EN 29439, Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Verfahren mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids (L23), April 1993.
- [17] ISO 9439, Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Verfahren mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids, Okt. 1991.

- [18] EN 29888, Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Statischer Test (Zahn-Wellens-Verfahren), April 1993.
- [19] ISO 9888, Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Statischer Test (Zahn-Wellens-Verfahren), 1991.
- [20] DIN 38412, Teil 24, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit unter Anwendung spezieller Analysenverfahren (L24), April 1981.
- [21] DIN 38412, Teil 26, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Abbau- und Eliminationstest für Tenside zur Simulation kommunaler Kläranlagen (L26), Mai 1994.
- [22] EN ISO 9887, Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest (SCAS), Dezember 1994.
- [23] Jung, H.: Die Bestimmung des verfügbaren organischen Kohlenstoffs zur Beurteilung von Reinwasser. Österreichische Wasserwirtschaft, Heft 9/10, Jahrgang 45, 1993.
- [24] Huck, P.M.: Measurement of Biodegradable Organic Matter and Bacterial Growth Potential in Drinking Water. Journal AWWA, 82:7:78 (July 1990).
- [25] Van der Kooij, D.; Visser, A.; & Hijnen, W.A.M.: Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water. Journal AWWA, 74:10:540 (Oct. 1982).
- [26] Kemmy, F.A.; Fry, J.C.; & Breach, R.A.: Development and operational Implementation of a Modified and Simplified Method for Determination of Assimilable Organic Carbon. Water Sci. Technol., 21:3:155 (1989).
- [27] Rice, E.W. et al.: Bioassay Procedure for Predicting Coliform Bacterial Growth in Drinking Water. Environ. Technol. (in Press).
- [28] Werner, P.: Eine Methode zur Bestimmung der Verkeimungsneigung von Trinkwasser. Vom Wasser, 65:257 (1985).
- [29] Stanfield, G. & Jago, P.H.: The Development and Use of a Method for Measuring the Concentration of Assimilable Organic Carbon in Water. Rept. PRU 1628-M, Water Research Centre, Medmenham, UK (1987).
- [30] Servais, P.; Billen, G.; & Hascoet, M.-C.: Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Waters. Water Res., 21:445 (1987).
- [31] Joret, J.C.; & Lévi, Y.: Méthod Rapide d'Évaluation du Carbone Eliminable des Eaux par Voie Biologique. Trib. Cebedeau, 510:39:3 (1986).
- [32] Ribas, F.; Frias, J.; & Lucena, F.: A New Dynamic Method for the Rapid Determination of the Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Drinking Water. Journal of Applied Bacteriology, 71:371 (1991).
- [33] Frias, J.; Ribas, F.; & Lucena, F.: A method for the Measurement of Biodegradable Organic Carbon in Water. Water Res., 26:2:255 (1992).
- [34] Wagner, R.: Die Praxis der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs. Ergebnisse einer Umfrage. Vom Wasser 52, 253-287 (1979).

- [35] Weichlinger, G.: Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit in wässrigen Medien, Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der Technischen Universität Graz, 1997.
- [36] Bach, H.: Zeitschrift für Analytische Chemie.85 (1931).
- [37] Firmenprospekt der Fa. Shimadzu zum Modell TOC-5000A.
- [38] DIN 38 409 Teil 3, Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (1983).
- [39] ÖNORM M 6284, Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC), Jänner 1988.
- [40] Schlusssentwurf der EN 1484, Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Stand Oktober 1996.
- [41] Entwurf der EN 1484, Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Stand August 1994.
- [42] AQS-Merkblatt P-14: Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) in Wasser, AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); ergänzbare Sammlung, Erich Schmidt Verlag.
- [43] Ehrenberger, F.: Thermokonduktometrische Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Reinstwässern nach der Nassoxydation mit Peroxidsulfat/ Silbernitrat. Wasser- und Abwasserforschung 8/1975.
- [44] Bortlitz, J.: Instrumentelle TOC-Analytik, Vom Wasser, 46. Band, 1976.
- [45] Schaffer, R. B., van Hall, C. E.: Application of a Carbon Analyser in Waste Water. Journal WPCF 37, 11 (1965).
- [46] Clifford, D. A.: Automatic Measurement of Total Oxygen Demand. 23rd. Proc. Of the Ind. Waste Conf., Purdue University 1968 132 (1996).
- [47] Firmenprospekt der Fa. Elementar zum Modell high TOC.
- [48] Zoll, S.: BSB₅-Messtechnik - Methoden und Geräte im Überblick. Korrespondenz Abwasser, 42. Jahrgang, Nr. 8/95, S. 1359-1372.
- [49] DIN 38 409 Teil 51, Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in n Tagen nach dem Verdünnungsprinzip (Verdünnungs-BSB_n), Mai 1987.
- [50] DIN 38 409 Teil 52, Bestimmung der Sauerstoffzehrung in n Tagen, Nov. 1987.
- [51] EN 1899-1, Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n), Teil 1: Verdünnungs- und Impfverfahren mit Zugabe von Allylthioharnstoff, Entwurf: Stand Juli 1995.
- [52] EN 1899-2, Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n), Entwurf Stand Juli 1995. Bestimmung der Sauerstoffzehrung in n Tagen, Teil 2: Verfahren für unverdünnte Proben, Entwurf: Stand Sept. 1995.
- [53] ISO 5815, Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach 5 Tagen (BSB₅), Verdünnungsmethode, 1989.
- [54] ÖNORM M 6277, Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach 5 Tagen (BSB₅), Verdünnungsmethode, Februar 1992.

- [55] Spitta, O.: Untersuchung über die Verunreinigung und Selbstreinigung von Flüssen. Archiv für Hygiene 38 (1900), S. 160-293.
- [56] Viehl, K.: Bestimmung der Sauerstoffzehrung und des BSB unter Anwendung von gelöstem Sauerstoff. Gesundheits-Ingenieur 74 (1953), S. 123-125.
- [57] Leithe, W.: Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-, Brauch- und Abwässern. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1975.
- [58] Strohmeier, M.: BSB-Bestimmung mit Hilfe der Methode nach Viehl. Abwasseruntersuchung, Abwasserbewertung und Abwasserabgabengesetz (Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie) Band 27 (1977), S. 171-177.
- [59] Wagner, R.: Glossarium: Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB), Wasser-Kalender 1990, S. 187 - 197.
- [60] Wagner, R.: Neue Gesichtspunkte der Methodik und zur Beurteilung des Verdünnungs-BSB, gwf Wasser/Abwasser 117, S. 443-450 (1976).
- [61] DIN 38402 (Teil 30), Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben für die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), Juli 1986.
- [62] EN ISO 8467, Bestimmung des Permanganat-Index, Mai 1995.
- [63] DIN 38409 (Teil 41), Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l, Dezember 1980.

Mitteilungen des Institutes für Wasserwirtschaft und Konstruktiven Wasserbau der Technischen Universität Graz

Bisher erschienene Hefte:

- Heft 1 (1959) VEDER, Ch.: Neue Verfahren zur Herstellung von untertägigen Wänden und Injektionsschirmen in Lockergesteinen und durchlässigem Fels (vergriffen)
- Heft 2 (1959) BEER, O.: Hochwasserentlastungsanlagen österreichischer Talsperren
- Heft 3 (1960) WEHRSCHÜTZ, F.: Wasserentnahme aus alpinen Abflüssen
- Heft 4 (1961) TSCHADA, H.: Die Spiralauslässe des Kraftwerkes St.Pantaleon
- Heft 5 (1962) GRENGG, H.: Funktion, Ordnung und Gestalt im konstruktiven Wasserbau
- Heft 6 (1962) PIRCHER, W.: Wehreichungen an der Enns
- Heft 7 (1962) WEHRSCHÜTZ, F.: Füll- und Entleerungssysteme von Schiffsschleusen mit großen Fallhöhen
- Heft 8 (1962) REITZ, A.: Das Stauwerk im Bogen
- Heft 9 (1963) PIRCHER, W.: Die Bautypen der Wasserkraft
- Heft 10 (1964) WEHRSCHÜTZ, F.: Kritische Betrachtung der Modellgesetze
- Heft 11 (1965) SIMMLER, H.: Das neue Institut für Wasserbau
- Heft 12 (1964) RADLER, S.: Die Berechnung der Abflüsse im natürlichen Gerinne
- Heft 13 (1965) ALTENBURGER, H.: Der Spiralauslaß als Hochwasserentlastung bei Donaukraftwerken
- Heft 14 (1965) KRESNIK, E.: Kunststoffe im wasserbaulichen Versuchswesen und deren rauigkeitsmäßige Erfassung
- Heft 15 (1970) SVEE, R.: Untersuchungen über die Stabilität bei Wasserkraftanlagen mit idealer Regelung
- Heft 16 (1971) DROBIR, H.: Die Registrierung eines zeitlich rasch veränderlichen Wasserspiegels mit kapazitiven Meßsonden
ROTH, G.: Meßanlage zum Studium instationärer Vorgänge mit Hilfe eines Digitalcomputers
- Heft 17 (1971) DROBIR, H.: Der Ausfluß aus einem Speicher beim Bruch einer Talsperre
- Heft 18 (1972) GRENGG, H.: Wörterbuch der Wasserkraftnutzung; Französisch – Deutsch, Deutsch – Französisch
- Heft 19 (1973) DRAXLER, A.: Mathematisches Modell für die Zuflußprognose als Hilfsmittel zur Optimierung des KW-Betriebes
- Heft 20 (1974) GRENGG, H.: Die Technisierung großer Ströme in Verbindung mit der Wasserkraft
- Heft 21 (1975) GRENGG, H.: Die großen Wasserkraftanlagen des Weltbestandes
- Heft 22 (1977) GRENGG, H.: Die großen Wasserkraftanlagen des Weltbestandes, 2. Teil
KRAUSS, H.: Lufteinzug durch den Wasserabfluß in Vertikalrohren
- Heft 23 (1979) LIEBL, A.: Die Lehre aus der Katastrophe beim Aufstau des Tarbela-Dammes in Pakistan aus der Sicht der Stahlwasserbauer

- (1980) KRÖLL, A.: Die Stabilität von Steinschüttungen bei Sohlen- und Uferbefestigungen in Wasserströmungen
- Heft 24 (1981) TSCHERNUTTER, P.: Grundsatzüberlegungen zur Rentabilität und zum Ausbau von Kleinwasserkraftwerken
- Heft 25 (1984) Helmut Simmler – Zur Vollendung seines 65. Lebensjahres gewidmet von seinen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern an der TU Graz

Publikation des Institutes für Hydromechanik, Hydraulik und Hydrologie der Technischen Universität Graz

Bisher erschienene Bände:

- SACKL, B., 1987: Ermittlung von Hochwasser-Bemessungsganglinien in beobachteten und unbeobachteten Einzugsgebieten

Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungs- und Industrieresourcemanagement, Grundwasserhydraulik, Schutz- und Landwirtschaftlichen Wasserbau der Technischen Universität Graz

Bisher erschienene Bände:

- Band 1 (1977) RENNER, H.: Die Berücksichtigung nichtbindiger überdeckender Schichten bei der Bemessung von Wasserschutzgebieten
- Band 2 (1977) KAUCH, E.P.: Untersuchung des Bewegungsgesetzes für die Filterströmung, im besonderen bei höheren Geschwindigkeiten einschließlich der teilturbulenten Strömung
- Band 3 (1977) PONN, J.: Geschwindigkeitsverteilungen in radial durchströmten Nachklärbecken – Verwendung einer neu entwickelten Thermosonde
- Band 4 (1978) Festschrift zum 60. Geburtstag von E.P. Nemeček
- Band 5 (1979) RENNER, H.: Die Entwicklung einer biologischen Kläranlage für kleinste Verhältnisse
- Band 6 (1980) Forschungsberichte 1979/80
- Band 7 (1980) KAUCH, E.P.: Der Pumpversuch im ungespannten Grundwasserleiter
- Band 8 (1982) DITSIOS, M.: Untersuchungen über die erforderliche Tiefe von horizontal durchströmten rechteckigen Nachklärbecken von Belebungsanlagen
- Band 9 (1982) GEIGER, D.: Einfluß der Schlammräumung im Nachklärbecken auf die erreichbare Feststoffkonzentration im Belebungsbecken
- Band 10 (1984) Forschungsbericht 1983/84 (vergriffen)
- Band 11 (1984) Beeinträchtigung der Grundwasservorkommen in qualitativer und quantitativer Hinsicht
- Band 12 (1986) KOTOULAS, K.: Natürliche Entwicklung der Längen- und Querprofilform der Flüsse - ein Beitrag zum naturnahen Flußbau
- Band 13 (1987) KAUCH, E.P., M. DITSIOS: Schlamm Bilanz in Belebungsanlagen - Einfluß der hydraulischen Betriebsparameter für Trockenwetter- und Regenwetterfall

- Band 14 (1988) Festschrift zum 70. Geburtstag von Ernst P. Nemeček
Band 15 (1988) Vorträge über Siedlungs- und Industrierwasserbau
Band 16 (1991) KAINZ, H.: Auswirkungen von Stoßbelastungen auf den Feststoffhaushalt einer Belebungsanlage
Band 17 (1991) KLAMBAUER, B.: Grundwasserschutz und Landwirtschaft – Situation in Mitteleuropa

Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft Technische Universität Graz

Bisher erschienene Bände:

- Band 1 (1992) Hermann Grengg – zum 100. Geburtstag ¹⁾
Band 2 (1992) ZITZ, W.: Die Mitbehandlung angefaulter Sammelgrubenabwässer in einer kommunalen, schwach belasteten Belebungsanlage ²⁾, vergriffen
Band 3 (1992) ÜBERWIMMER, F.: Untersuchung der Ressourcen gespannter Grundwassersysteme mit hydraulischen und hydrologischen Modellen ³⁾
Band 4 (1992) Hochwasserrückhaltebecken – Planung, Bau und Betrieb ³⁾
Band 5 (1992) MOLNAR, T.: Rechnerunterstütztes Projektieren von Bewässerungssystemen ³⁾
Band 6 (1993) Klärschlamm Entsorgung in der Steiermark ²⁾
Band 7 (1993) FRIEDRICH, Ch., WINDER, O.: Lebensraum Grazer Murböschungen – Zoologisch-botanische Untersuchungen einschließlich Planungsvorschläge ²⁾
Band 8 (1993) REICHL, W.: Mehrdimensionale Optimierung quantitativ und qualitativ bewertbarer Zielfunktionen in der Wasserwirtschaft ¹⁾
Band 9 (1993) WELLACHER, J.: Instationäre Strömungsvorgänge in Hochwasserrückhaltebecken ¹⁾
Band 10 (1993) STUBENVOLL, H.: Analyse der zeitlichen Struktur von Niederschlagsereignissen auf der Grundlage zeitvariabler Datenaufzeichnung;
ZEYRINGER, T.: Untersuchung des räumlichen Verhaltens von Niederschlagsereignissen auf zeitvariabler Datengrundlage ³⁾
Band 11 (1993) Ingenieurbiologie im Schutzwasserbau ²⁾
Band 12 (1994) Ländlicher Raum: Abwasserentsorgung in der Sackgasse? ²⁾, (vergriffen)
Band 13 (1994) SACKL B.: Ermittlung von Hochwasser-Bemessungsganglinien in beobachteten und unbeobachteten Einzugsgebieten ³⁾
Band 14 (1995) Leben mit dem Hochwasser – Gefahr und Anpassung ²⁾
Band 15 (1995) Betrieb, Erhaltung und Erneuerung von Talsperren und Hochdruckanlagen – Symposium ¹⁾
Band 16 (1995) RICHTIG, G.: Untersuchungen zur Abfluentstehung bei Hochwasserereignissen in kleinen Einzugsgebieten ³⁾
Band 17 (1995) KNOBLAUCH, H.: Dissipationsvorgänge in Rohrleitungssystemen ¹⁾
Band 18 (1995) Fremdwasser in Abwasseranlagen ²⁾
Band 19/1 und 2 (1996) XVIII. Konferenz der Donauländer über hydrologische Vorhersagen und hydrologisch-wasserwirtschaftliche Grundlagen ³⁾

- Band 20 (1996) STRANNER, H.: Schwallwellen im Unterwasser von Spitzenkraftwerken und deren Reduktion durch flußbauliche Maßnahmen ¹⁾
- Band 21 (1996) DUM, T.: Verifikation eines numerischen Strömungsmodells anhand physikalischer Modelle ¹⁾
- Band 22 (1996) VASVARI, V.: Ein numerisches Modell zur Bewirtschaftung gespannter Grundwasservorkommen am Beispiel des Mittleren Safentales ³⁾
- Band 23 (1996) HYDROLOGISCHE MONOGRAPHIE des Einzugsgebietes der Oberen Raab ³⁾
- Band 24 (1997) Niederwasser ³⁾
- Band 25 (1997) KRALL E.: Untersuchung der Gesamtwahrscheinlichkeit von Hochwasserereignissen in kleinen, unbeobachteten Einzugsgebieten Österreichs auf der Grundlage von Gebietskennwerten ³⁾
- Band 26 (1997) Abwasserentsorgung bei fehlenden Vorflutern ²⁾
- Band 27 (1997) Festschrift anlässlich des 60. Geburtstages von Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günther Heigerth ¹⁾
- Band 28 (1997) MEDVED, N.: Simulation und systematische Erfassung von Spülvorgängen in verlandeten Flusstauräumen ¹⁾
- Band 29 (1998) Festschrift anlässlich des 65. Geburtstages von Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Heinz Bergmann ³⁾
- Band 30 (1998) Festschrift anlässlich des 80. Geburtstages von Herrn em.O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.h.c. Dr.techn. Ernst P. Nemecek ²⁾
- Band 31 (1999) BEUTLE, K.: Untersuchungen zur Schlammstabilisierung bei diskontinuierlich belüfteten Belebungsanlagen ²⁾
- Band 32 (1999) REINHOFER, M.: Klärschlammvererdung mit Schilf ²⁾
- Band 33 (1999) GRUBER, G.: Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt in der Abwassertechnik, BTOC und BDOC als Alternative zum BSB ²⁾

Die Bände sind zu beziehen von:

- ¹⁾ Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft
Technische Universität Graz, Stremayrgasse 10, A-8010 Graz
Tel. (0316) 873-8361, Fax (0316) 873-8357
- ²⁾ Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau
Technische Universität Graz, Stremayrgasse 10/I, A-8010 Graz
Tel. (0316) 873-8371, Fax (0316) 873-8376
email: sekretariat@sww.tu-graz.ac.at
- ³⁾ Institut für Hydraulik und Hydrologie
Technische Universität Graz, Mandellstraße 9, A-8010 Graz
Tel. (0316) 873-6261, Fax (0316) 873-6264