

Charakterisierung und Anwendungsbereiche von Summenparametern in der Abwasseruntersuchung

Dissertation

Zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät Nachhaltigkeit

der Leuphana Universität Lüneburg

vorgelegt von

Ronny Wischer

Rathenow

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck

Zweitgutachter: Dir. und Prof. Dr. Hans-Jürgen Pluta

Drittgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2014 bis Oktober 2016 im Fachgebiet III 2.5 des Umweltbundesamtes – Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung – und an der Fakultät für Nachhaltigkeit der Leuphana Universität Lüneburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck, dass er mir die Gelegenheit gab diese Doktorarbeit mit ihm als Doktorvater absolvieren zu können. Neben den vielen fachlichen Anregungen waren auch seine aufmunternden Worte, wenn es einmal Zweifel gab, von besonderem Wert für mich.

Ebenso herzlich bedanken möchte mich bei Herrn Dr. Hans-Jürgen Pluta, dass er mir ermöglichte im Rahmen meiner Tätigkeit im UBA diese Dissertation anzufertigen. Vor allem aber danke ich ihm für die vielen fachlichen Ratschläge und die intensiven Diskussionen, in der entscheidenden Phase der Bearbeitung des Themas.

Auch meinen Kolleginnen und Kollegen im Umweltbundesamt danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen. Dabei möchte ich besonders Frau Martina Gutsche für ihre außerordentlich große fachliche Unterstützung und Frau Sabine Rabau für die Korrektur des Textes hervorheben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano danke ich für die Begutachtung der Arbeit.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	2
Tabellenverzeichnis.....	4
1. Zusammenfassung.....	6
2. Einführung – Summenparameter	7
3. Summenparameter in der Abwasseruntersuchung	9
3.1. Beschreibung der Wirkungs- und Stoffkenngrößen DEV Band H.....	9
3.2. Übersicht der Wirkungs- und Stoffkenngrößen entsprechend ihrer Verfahrensgrundlagen	51
3.3. Biologische Wirkparameter.....	56
4. Exemplarische Untersuchungen zu den Summenparametern	65
4.1. Untersuchungen zum Parameter AOX	65
4.1.1. Hintergrund und Vorgehensweise.....	65
4.1.2. Voruntersuchungen – Durchführung und Ergebnisse	68
4.1.3. Biologischer Abbau, Persistenz	83
4.1.4. Ökotoxizität	93
4.1.5. Bioakkumulierbarkeit.....	96
4.1.6. Vergleich Laborkläranlage und Zahn-Wellens-Test	98
4.1.7. Bewertung der Untersuchungsergebnisse mit der Laborkläranlage.....	100
4.2. DEV H 3 TOC – Methodenbetrachtung „Direktverfahren und Differenzverfahren“	107
4.3. DEV H 46 POC – Exemplarische Wiederfindungsraten	109
5. Diskussion und Ausblick.....	110
6. Literatur	113
Zeitschriften und Monographien.....	113
Zitierte Normen	122
7. Anhang.....	126
Abkürzungsverzeichnis	126
Zusammenstellung der Chemikalien und Geräte	129
Tabellen	132

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1: Einteilung der Wasserhärte	13
Abb. 3-2: Komplexbildung von Ca ²⁺ und EDTA-Na ₂	14
Abb. 3-3: Halogenorganische Verbindungen und ihre die Adsorption bestimmende Eigenschaften (verändert nach Börnick 2011)	20
Abb. 3-4: Farbreaktion von Phenol mit 4-Aminoantipyrin (verändert nach Svoboda 1968)	22
Abb. 3-6: amphoterer Tensid.....	26
Abb. 3-5: k-Tensid (quartäres Ammoniumsalz).....	26
Abb. 3-7: Ausblasapparatur für Tenside nach Wickbold (verändert nach Pohling 2015)	26
Abb. 3-8: Umsetzung von Mercaptanen mit DTNB (verändert nach Riddles 1979)	34
Abb. 3-9: Reaktion zur Bestimmung des Nitrits (Wagner o.J.).....	37
Abb. 3-10: Darstellung der manometrischen und der manostatischen BSB-Bestimmung mittels Respirometer (verändert nach Guckelsberger 2010, Ruck in Härdtle 2002).....	47
Abb. 3-11: Funktions- und Auswahlkriterien für biologische Testverfahren (verändert nach Pluta 2009)	57
Abb. 3-12: Reduzierung des TTC zu TPF (verändert nach Edelenyi 1970).....	58
Abb. 3-13: Umsetzung von reduziertem Flavinmononukleotid zu Flavinmononukleotid durch bakterielle Luciferase (verändert nach Lin 2009)	62
Abb. 3-14: Testprinzip des <i>umu</i> -Tests (Kramer 2004)	63
Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Laborkläranlage	69
Abb. 4-2: Fotografische Darstellung der Laborkläranlage.....	70
Abb. 4-3: Porous pot – Testaufbau für Untersuchung der Bioabbaubarkeit nach OECD 303 A, 2001	72
Abb. 4-4: Husmann unit – Testaufbau für Untersuchung der Bioabbaubarkeit nach OECD 303 A 2001	72
Abb. 4-6: Abbauleistung in Abhängigkeit von der Schlammbelastung (verändert nach Hartmann 1992).....	76
Abb. 4-7: Verteilung von Uranin im Reaktor, unmittelbar nach Zugabe	77
Abb. 4-8: Schematische Darstellung des Belebtschlammverfahrens (Mudrack 1994)	85

Abb. 4-9: Vergleich Eliminationsleistungen Zahn-Wellens-Test und Laborkläranlage für 2-Chlorbenzoesäure	99
Abb. 4-10: Vergleich der Eliminationsleistungen Zahn-Wellens-Test und Laborkläranlage für Sucralose	100
Abb. 4-11: Ermittelte Wirkschwellen für die Testsubstanzen angegeben als AOX im Verhältnis zum AOX-Überwachungswert.....	103

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Zersetzungstemperaturen von Nitraten und Carbonaten	10
Tab. 3-2: Hauptquellen von Komplexbildnern im Abwasser	32
Tab. 3-3: Substanzbeispiele für kurzkettige Chloralkane	43
Tab. 3-4: biologische Abbaubarkeit bei entsprechendem Verhältnis BSB5 : CSB	45
Tab. 3-5: Summenparameter – Abtrennung und unmittelbare Bestimmung	51
Tab. 3-6: Summenparameter – Überführung eines Elements in einheitliche chemische Form und deren Bestimmung	52
Tab. 3-7: Summenparameter – Überführung eines Elements in einheitliche chemische Form nach vorheriger Abtrennung und deren Bestimmung	53
Tab. 3-8: Summenparameter – Reaktion mit einem bestimmten Reagenz und deren Bestimmung	54
Tab. 3-9: Summenparameter – Reaktion mit einem bestimmten Reagenz und deren Bestimmung	55
Tab. 3-10: Modifikationen im Zahn-Wellens-Test.....	60
Tab. 4-1: Testsubstanzen AOX.....	78
Tab. 4-2: AOX-Wiederfindungsversuche mit HOV	79
Tab. 4-3: Ergebnisse Ausgasuntersuchungen mit Testsubstanzen	80
Tab. 4-4: Ergebnisse Adsorptionsprüfung der Testsubstanzen.....	80
Tab. 4-5: Auswahlkriterien für die Testkonzentrationen	81
Tab. 4-6: Zulaufkonzentrationen zum Belebtschlammreaktor	81
Tab. 4-7: Adaptationszeiträume für die einzelnen Versuchsreihen	82
Tab. 4-9: AOX-Bilanz Dichloressigsäure, 2. Abbauversuch	89
Tab. 4-10: AOX-Bilanz 2-Chlorbenzoesäure, 1. Abbauversuch	90
Tab. 4-11: AOX-Bilanz 2-Chlorbenzoesäure, 2. Abbauversuch	90
Tab. 4-12: AOX-Bilanz 3-Chlorpropionsäure, 1. Abbauversuch	91
Tab. 4-13: AOX-Bilanz 3-Chlorpropionsäure, 2. Abbauversuch	91
Tab. 4-14: AOX-Bilanz 4-Chlorphenol, 1. Abbauversuch	92
Tab. 4-15: AOX-Bilanz 4-Chlorphenol, 2. Abbauversuch	92
Tab. 4-16: AOX-Bilanz Sucralose, Abbauversuch.....	93
Tab. 4-17: Eingesetzte Substanz- und korrespondierende AOX-Konzentration.....	94
Tab. 4-18: Ergebnisse der Screeningtests mit den Prüfsubstanzen.....	95
Tab. 4-19: Ablaufkonzentration der Laborkläranlage	95

Tab. 4-20: log KOW-Koeffizienten der Substanzen der Abbauuntersuchungen nach GESTIS Stoffdatenbank.....	97
Tab. 4-21: Beispiel für die Ermittlung eines AOX-Überwachungswertes nach AbwV	101
Tab. 4-22: Ergebnisse Wiederfindungsvergleich Differenz- und Direktverfahren	107
Tab. 4-23: Ausblasbarkeit von HOV mit dem POC-Verfahren.....	109
Tab. A-1: Ergebnisse TTC-Test Dichloressigsäure.....	132
Tab. A-2: Ergebnisse TTC-Test 2-Chlorbenzoesäure.....	133
Tab. A-3: Ergebnisse TTC-Test 3-Chlorpropionsäure.....	133
Tab. A-4: Ergebnisse TTC-Test 4-Chlorphenol.....	133
Tab. A-5: Ergebnisse TTC-Test Sucralose	133

1. Zusammenfassung

In der Wasser- und vor allem auch der Abwasseruntersuchung hat der Summenparameter eine herausragende Bedeutung. Der Vorteil des Einsatzes von Summenparametern liegt darin, dass sich mit ihnen eine Vielzahl von Einzelsubstanzen zusammenfassend und über eine bestimmte Zielgröße abbilden lässt. Die Vielzahl von Einzelsubstanzen in einer Abwasserprobe, die mit einem Summenparameter erfasst werden können, lässt sich mit der Einzelstoffanalytik in der Praxis unmöglich abbilden. Dies gilt insbesondere auch für die summarische Erfassung von biologischen Wirkungen. Aufgrund der – im Vergleich zur Einzelstoffanalytik – einfacheren Handhabung und auch kostengünstigeren Verfahren werden Summenparameter neben der behördlichen Überwachung auch als Betriebsparameter auf Kläranlagen oder für die Auslegung von Abwasserbehandlungsanlagen eingesetzt. In dieser Arbeit sollte eine kritische Auseinandersetzung mit den im Rahmen der Wasser- und Abwasseruntersuchung eingesetzten Summenparameter erfolgen. Dabei wurden im ersten Teil der Arbeit die Verfahrensgrundlagen der Summenparameter beschrieben und ihre Verwendungszwecke erläutert.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden exemplarisch am Parameter AOX die Zusammenhänge zwischen Stoffparametern und den Eigenschaften und ökotoxikologischen Wirkungen der parameterausmachenden Substanzen untersucht. Dazu wurden die biologische Abbaubarkeit (Persistenzbetrachtung) von halogenorganischen Beispielsubstanzen und das Potenzial zur Bioakkumulation als besorgniserregende Eigenschaften untersucht. Zudem wurden die ökotoxischen Wirkungen der Substanzen mit biologischen Wirktests untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass bezüglich der besorgniserregenden Eigenschaften und Wirkungen der Stoffgruppe der adsorbierbaren halogenorganischen Verbindungen keine pauschalisierten Aussagen gemacht werden können. Vor dem Hintergrund der für den AOX experimentell ermittelten Ergebnisse und Erkenntnisse muss die aktuelle Praxis der Anforderungsermittlung und der Überwachung ordnungs- und abgaberechtlicher Anforderungen für den AOX in Frage gestellt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren zur Anforderungsermittlung stärker an die realen Bedingungen angepasst werden muss und dafür entsprechende lenkende Maßnahmen einzusetzen sind. Das bedeutet, dass zum Beispiel die ökotoxikologischen Eigenschaften der jeweils branchenspezifischen Teilströme bei dem zurzeit verwendeten Frachtmodell deutlich stärker einbezogen werden müssen. Hierbei sollten zunächst die bereits zur Verfügung stehenden konventionellen Wirktests eingesetzt werden, die bereits bei der Basischarakterisierung des branchenspezifischen Abwassers Anwendung finden. Neben den Wirktests zur Erfassung ökotoxischer Wirkungen ist auch die Abbildung von unerwünschten Eigenschaften wie Persistenz und Bioakkumulierbarkeit von großer Bedeutung für die Einhaltung von Umweltqualitätszielen. Dies ist bei der emissions- und der immissionsseitigen Betrachtung von Abwassereinleitungen stärker zu berücksichtigen.

2. Einführung – Summenparameter

Summenparameter sind Parameter die Einzeleffekte oder Einzelkonzentrationen einer Reihe verschiedener (Ab)Wasserinhaltsstoffe ausdrücken, die summarisch über eine Messgröße erfasst werden.

Beim Begriff Summenparameter in der Wasseranalytik ist allgemein zu unterscheiden zwischen Parametern, die Effekte von Wasserinhaltsstoffen beschreiben, und Parametern die die Summe von Einzelkonzentrationen bestimmter Wasserinhaltsstoffe über eine Messgröße ausdrücken. Man spricht von summarischen Wirkungs- und Stoffkenngrößen. Die erst genannten Parameter werden auch Wirkparameter genannt. Durch den Wirkparameter werden alle Stoffe summarisch erfasst, die das gleiche Wirkprinzip haben. Eine Identifizierung der Einzelstoffe, die die summarische Messgröße bilden ist nicht erforderlich und vielfach auch nicht möglich. Dies gilt für alle Arten von Summenparametern. Nicht immer ist es möglich, alle dem entsprechenden Parameter zugehörigen Wasserinhaltsstoffe zu erfassen, sodass diese über eine Leitsubstanz abgebildet werden. Als Beispiel kann hier der Phenol-Index angeführt werden. Auf der Grundlage des Verfahrens werden neben dem Phenol auch andere Substanzen erfasst. Da aber das Phenol i. d. R. den weitaus größten Anteil stellt, dient es als Leitsubstanz und das Ergebnis wird in mg/l Phenol angegeben. Das bedeutet, dass die neben dem Phenol erfassten Substanzen dem Phenol gleich gesetzt werden.

Entsprechend ihrer Verfahrensgrundlage können Summenparameter wie folgt in Gruppen eingeteilt werden:

1. Summe von Stoffen, die durch entsprechende Verfahren, vom (Ab)Wasser abtrennbar sind. Dies kann z. B. die Sedimentation bei der Bestimmung absetzbarer Stoffe sein.
2. Summarische Erfassung von Stoffen, die ein bestimmtes chemisches Element enthalten. Die Erfassung erfolgt über das entsprechende Element, dass vorher in eine einheitliche, messbare chemische Bindungsform gebracht wird. Als Beispiel ist hier die Überführung organischer Verbindungen in CO_2 und dessen Umrechnung in Kohlenstoff beim Parameter TOC zu nennen.
3. Summarische Erfassung von Wasserinhaltsstoffen, die mit einem bestimmten Reagenz gleichartig reagieren (z. B. Reaktion mit Cr(VI) im stark Sauren beim CSB, zur Angabe des Ergebnisses werden die Äquivalente des verbrauchten Oxidationsmittels in Sauerstoff umgerechnet).
4. Summarische Erfassung von Wasserinhaltsstoffen, von denen eine gleichartige Wirkung ausgeht, die sich mit einer physikalischen Messanordnung bestimmen lässt. Dies wären zum Beispiel alle Stoffe, die eine elektrische Leitfähigkeit hervorrufen.
5. Summarische Erfassung von Wasserinhaltsstoffen, die in gleicher Weise auf Wasserorganismen wirken und deren Vitalfunktionen beeinflussen, beispielsweise

Giftigkeit gegenüber Fischeiern oder die Hemmung der Lichtemission von Leuchtbakterien.

Neben den genannten, in Gruppen einteilbaren Parametern, gibt es aber auch Summenparameter, die nicht exakt in eine der o. g. Kategorien fallen, sondern mehrere der Verfahrens- oder Wirkprinzipien beinhalten. So werden z. B. mit dem AOX organische Substanzen erfasst, die die Elemente Chlor, Brom oder Iod enthalten und die durch das Verfahren der Adsorption vom (Ab)Wasser abtrennbar sind. Damit fällt der Parameter sowohl in die Gruppe 1 als auch in Gruppe 2. Die summarische Ausgabe von einzeln untersuchten Stoffen der gleichen Stoffgruppe wird nicht als Summenparameter bezeichnet. So werden zum Beispiel als LHKW, die Summe der einzeln bestimmten Substanzen Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1.1.1-Trichlorethan und Dichlormethan, bezeichnet (Matsché, N. 1995).

Man unterscheidet zwischen Stoffkenngrößen, bei denen der Gehalt direkt über eine Element- oder Stoffbestimmung erfolgt (Beispiel: TOC – Bestimmung des Elements Kohlenstoff bzw. CO₂ nach Abtrennung bzw. nach Abzug des anorganischen Anteils) und Stoffkenngrößen, bei denen indirekt die Gehalte von Stoffen bestimmt werden, die einen dem Bestimmungsverfahren entsprechenden Effekt auf das Gewässer haben (Beispiel CSB: über den Verbrauch des Oxidationsmittels wird die Summe an Wasserinhaltsstoffen bestimmt, die dem Gewässer potenziell Sauerstoff entziehen).

Bei Wirkkenngrößen wird die Wirkung von Wasserinhaltsstoffen auf eine Testgröße, i. d. R. einen Testorganismus, erfasst.

Summenparameter können zusammenfassend wie folgt charakterisiert werden:

Stoffparameter: Summarische Erfassung aller Stoffe, mit gleichem Aufbau bzw. gleicher Struktur oder gleichen chemisch-physikalischen Eigenschaften. Über Effekte und Wirkungen, die durch den Stoff hervorgerufen werden, kann keine Aussage getroffen werden.

Biologische Wirkparameter: Summarische Erfassung aller Stoffe, die einen Effekt auf einen Organismus hervorrufen. Mit diesem Effekt kann keine Vorhersage auf die Umweltrelevanz für das aufnehmende Gewässer getroffen werden. Erfasst wird hierbei die Wirkung, die auf den jeweiligen Testorganismus ausgeübt wird.

3. Summenparameter in der Abwasseruntersuchung

3.1. Beschreibung der Wirkungs- und Stoffkenngrößen DEV Band H

Der Band H der Deutschen Einheitsverfahren (DEV) zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung umfasst zum einen Parameter, die die Summe von Stoffen erfasst, die potenzielle Effekte im Gewässer bzw. auf das Ökosystem „Gewässer“ ausüben und entsprechende Wirkungen nach sich ziehen. Dies sind die sogenannten Effektparameter. Die zweite Gruppe von Parametern umfasst die Stoffparameter, Parameter, die nur die Summe von Stoffen wiedergeben, über deren (möglicherweise) folgende Effekte aber keine Aussage getroffen wird. Im Folgenden werden die im Band H zusammengefassten Parameter beschrieben.

H 1 (DIN 38409-1): Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrat-trockenrückstandes und des Glührückstandes

Verfahrensbeschreibung

Der Gesamttrockenrückstand ist ein Maß für die Summe aller im Wasser gelösten und ungelösten Stoffe, die unter den Bedingungen des Trocknungsvorgangs ($T = 105 \pm 2 \text{ °C}$) nicht flüchtig sind. Zur Differenzierung zwischen gelösten und ungelösten Stoffen dient die Bestimmung des Filtrat-trockenrückstandes (Bestimmung der ungelösten Stoffe mittels Filtration und Trocknung). Mittels Differenzbildung aus dem Gesamttrockenrückstand und dem Filtrat-trockenrückstand kann die Summe der ungelösten Stoffe ermittelt werden. Als gelöste Stoffe gelten dabei auch ungelöste Stoffe mit einer Korngröße von $< 0,45 \text{ }\mu\text{m}$, der Porenweite des Filtermediums. Der Glührückstand gibt die Summe aller ungelösten Stoffe wieder, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens bei 550 °C nicht flüchtig sind. Der Glührückstand bzw. der damit bestimmbare Glühverlust gilt auch als Maß für den organischen Anteil der Probeninhaltsstoffe. Daher sind verschiedene unerwünschte Reaktionen als Störung des Verfahrens zu betrachten. Vor allem ist die schrittweise Entwässerung von Hydraten mit steigender Temperatur zu nennen. Aber auch die unter den Verfahrensbedingungen einsetzende Zersetzung von Nitraten ist unerwünscht. Ausgenommen davon ist Ammoniumnitrat, das bei einer nur zögerlichen Verbrennung der organischen Inhaltsstoffe aufgrund seiner brandfördernden Eigenschaften zur Förderung des Glühvorganges eingesetzt wird. In Tabelle 3-1 sind einige Nitrate aufgeführt, die unter den Verfahrensbedingungen zersetzt werden (DEV H 1 1987, Huheey 2012).

Tab. 3-1: Zersetzungstemperaturen von Nitraten und Carbonaten

Verbindung	T (Beginn)
Ca(NO ₃) ₂	560 °C
KNO ₃	400 °C
NaNO ₃	380 °C
Mg(NO ₃) ₂	400 °C

Verfahrensgrundlagen bei der Bestimmung des Gesamttrockenrückstands und des Glührückstands sind die Verdampfung der wässrigen Phase und die Trocknung bzw. das Glühen der gelösten und ungelösten Stoffe (Festphase). Zusätzlich kommt bei der Bestimmung des Filtrattrockenrückstands das Verfahren der Filtration zum Einsatz.

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Gesamttrockenrückstand / Filtrattrockenrückstand: Dient der Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes von Schlämmen (z. B. Belebtschlamm) bei der Abwasserreinigung. Anhand der Trockensubstanz können die Schlammeigenschaften beurteilt werden, z. B. Verwendung bei der Bestimmung des Schlammvolumenindex. Dies ist eine wichtige Größe für die Bemessung von Belebtschlammanlagen.

Glührückstand: Dient der Bestimmung des Anteils organischer Bestandteile in einer Probe. Damit kann z. B. eine Charakterisierung verschiedener Abwasserreinigungsprozesse, wie des Sandfangs oder der Schlammstabilisierung erfolgen (Stier 1999).

H 2 (DIN 38409-2): Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes

Verfahrensbeschreibung

Der Parameter „abfiltrierbare Stoffe“ gibt die Summe aller ungelösten Stoffe mit einer Korngröße von > 0,45 µm – alle Sink-, Schweb- und Schwimmstoffe – wieder, die mittels Filtration von der Wasserprobe abgetrennt werden können und die unter den Bedingungen des anschließenden Trocknungsverfahrens nicht flüchtig sind. Mit dem weitergehenden Glühvorgang können nochmals die Stoffe, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens nicht flüchtig sind, eingegrenzt werden. Diese Stoffe machen den Glührückstand aus. Zu den Störungen bei der Bestimmung der Trockensubstanz, der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes vgl. Verfahren H 1. Bei den Parametern handelt es sich um Stoffkenngrößen. Eine Elementbestimmung erfolgt jedoch nicht (DEV H 2 1987).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Abfiltrierbare Stoffe ist ein Parameter zur Charakterisierung von Trennprozessen wie der Vorklärung und der Nachklärung bei der Abwasserreinigung. Mithilfe der Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen kann auf die Funktionsweise der Absetzbecken bzw. auf die Absetzeigenschaften des Primär- und des Sekundärschlammes rückgeschlossen werden (ATV 1985). Im Sinne dieses Anwendungsbereichs handelt es sich um suspendierte Stoffe (Bestandteile von Primär- oder Belebtschlamm), die sich der Sedimentation

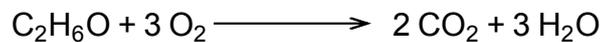
entziehen und mit der Wasserphase aus der jeweiligen Reinigungsstufe ausgetragen werden.

Glührückstand: Siehe H 1

H 3 (DIN EN 1484): Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Verfahrensbeschreibung

Der Parameter TOC ist als summarische Stoffkenngroße zu betrachten, da hier eine Elementbestimmung, die des Kohlenstoffs, durchgeführt wird. Bestimmt werden alle organischen Verbindungen, die sich zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) oxidieren lassen. Die Oxidation kann sowohl thermisch als auch nasschemisch oder mittels UV-Bestrahlung erfolgen. Aus der CO₂-Konzentration kann dann das entsprechende Maß an Kohlenstoff berechnet werden. Die thermisch-katalytische Oxidation organischer Verbindungen läuft wie folgt ab (Beispiel Ethanol):



Elementarer Kohlenstoff wird ebenfalls bestimmt. Dasselbe Verfahren wird bei der Bestimmung des gelösten Anteils am TOC, dem DOC, angewendet. Dazu wird vor der Bestimmung der partikuläre Kohlenstoffanteil durch Filtration abgetrennt. Die Bestimmung des TOC kann in zwei Verfahren eingeteilt werden:

- 1. Direktverfahren:** Hier werden zuerst mittels Ansäuern der Probe alle Hydrogencarbonate und Carbonate in CO₂ überführt (Verschiebung des Kohlensäuregleichgewichts) und mit einem Trägergasstrom ausgetrieben. Anschließend folgt die oben beschriebene Bestimmung der in der Probe verbliebenen organischen Verbindungen – Bestimmung des nicht ausblasbaren organischen Kohlenstoffs, NPOC. Flüchtige Verbindungen werden mit dem Verfahren nicht erfasst.
- 2. Differenzverfahren:** Die Bestimmung nach dem Differenzverfahren erfolgt aus zwei Teilproben. Aus der ersten Probe werden analog zum Direktverfahren durch das Ansäuern alle Hydrogencarbonate und Carbonate in CO₂ überführt und mit einem Trägergasstrom ausgetrieben. Das ausgetriebene CO₂ wird anschließend direkt bestimmt, in der Regel mit Infrarotspektrometrie. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs TIC. Die zweite Teilprobe wird ohne Ansäuern thermisch-katalytisch oxidiert und das entstandene CO₂ detektiert. Dieses CO₂ markiert den gesamten in der Probe enthaltenen Kohlenstoff TC. Die TOC-Ermittlung erfolgt dann rechnerisch nach $\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$. Das Differenzverfahren findet i. d. R. dann Anwendung, wenn die Analysenprobe austreibbare Substanzen enthält. Bei der Anwendung des Differenzverfahrens sollte der $\text{TOC} \geq \text{TIC}$ sein (DEV H 3 1997). Entsprechende Untersuchungen zum Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden zeigten, dass auch bei gegenüber dem TOC größerem TIC-Anteil durchaus noch sehr gute Ergebnisse erzielt werden. So fiel die TOC-

Wiederfindung erst bei einem TOC/TIC-Konzentrationsverhältnis von 35/65 mg/l unter die Wiederfindungsvorgabe der DIN EN 1484 von 95 %. Die entsprechenden Untersuchungen und deren Ergebnisse sind im Kapitel 4.2 beschrieben.

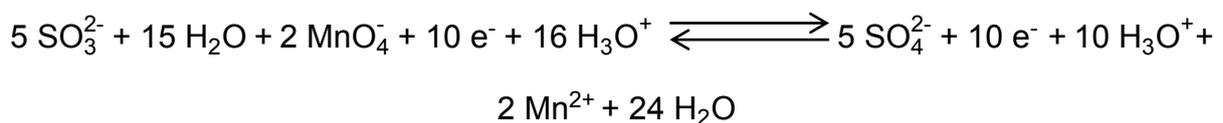
Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der TOC ist ein Maß für die organische Belastung einer Probe. Mit ihm lässt sich auch der Kohlenstoffgehalt schwer oxidierbarer organischer Substanzen bestimmen, wobei jedoch keine Rückschlüsse auf die Art der organischen Substanzen gezogen werden können. Er wird aufgrund seines großen Anwendungsbereichs für nahezu alle Arten von Wässern eingesetzt. So dient er sowohl zur Charakterisierung der Reinigungsleistung von Kläranlagen bzgl. des Kohlenstoffabbaus als auch zur Beurteilung der Verschmutzung von Trinkwasser. In einigen Anhängen der Abwasserverordnung werden auch Anforderungen an den TOC gestellt. Dies jedoch immer in Zusammenhang mit dem Parameter CSB. Jedoch gibt es Bestrebungen, den TOC künftig mit eigenen Anforderungswerten zu versehen (AbwV 2014, Bundesrat 1998).

H 5 (DIN EN ISO 8467): Bestimmung des Permanganat-Index

Verfahrensbeschreibung

Der Permanganat-Index ist als Effektparameter zu betrachten. Er beschreibt die summarische Erfassung organischer und anorganischer Wasserinhaltsstoffe, die einem Gewässer durch Oxidation Sauerstoff entziehen. Im Verfahren wird dem Oxidationsmittel Kaliumpermanganat (KMnO_4) der Sauerstoff entzogen. Es läuft folgender Redox-Prozess ab (Bsp. Sulfit):



Eine Elementbestimmung der oxidierten Stoffe erfolgt mit dem Verfahren nicht. Das Permanganat ist im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln, wie z. B. Dichromat ein schwächeres Oxidationsmittel, dessen Redoxpotenzial nicht ausreicht um bei gewissen organischen Stoffen eine vollständige Oxidation aller entsprechenden Wasserinhaltsstoffe zu erreichen. Daher ist es für Abwasser in der Regel nicht geeignet (DEV H 5 1995).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der Permanganat-Index ist ein Parameter zur Bestimmung der organischen Belastung schwach bis gering belasteter Wässer, vor allem Oberflächengewässer, Trink- und Badewässer. Er gilt als ältester Routineparameter für die Bestimmung der Oxidierbarkeit von Wasserinhaltsstoffen. Aufgrund des geringen apparativen Aufwands ist das Verfahren leicht durchzuführen und besitzt daher den Vorteil, dass es auch unter vergleichsweise einfachen Laborbedingungen durchführbar ist. Der Permanganat-Index wurde früher auch als Chemischer Sauerstoffverbrauch durch Kaliumpermanganat (CSV-Mn) bezeichnet. Analog zum CSB gibt er die sauerstoffäquivalente Masse an Permanganat

an, die bei der Oxidation der Wasserinhaltsstoffe verbraucht wird. Nahezu vollständig oxidiert werden Huminstoffe und eine Reihe von aromatischen Verbindungen – mit Methoxy-, Amino-, Hydroxy- oder Acetylgruppe als funktionelle Gruppen. Diese funktionellen Gruppen geben leicht Elektronen ab (sie besitzen Elektronen-Donator-Charakter). Neben organischen Verbindungen werden auch anorganische Wasserinhaltsstoffe, wie Fe^{2+} oder SO_3^{2-} mit dem Verfahren erfasst. Auch zur Berechnung des erwarteten BSB_n -Wertes im Rahmen der BSB_n -Bestimmung kann der Permanganat-Index herangezogen werden. (Hütter 1994, Tiersch 1997, Höll 2010)

H 6 (DIN 38409-6): Härte eines Wassers

Verfahrensbeschreibung

Der Parameter Wasserhärte, auch Gesamthärte des Wassers, stellt eine Stoffkenngröße dar. Er gibt die Summe (Gesamthärte) der in ionischer Form vorliegenden Erdalkaliumelemente Calcium (Ca^{2+}), Magnesium (Mg^{2+}), Strontium (Sr^{2+}) und Barium (Ba^{2+}) wieder. Wobei Sr^{2+} und Ba^{2+} i. d. R. vernachlässigt werden, da diese Ionen meist nur in Spuren vorkommen. Die Härte-Kationen können an Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Chlorid-, Sulfat-, Phosphat-, Nitrat- oder auch Silicat-Ionen gebunden sein. Abhängig von den die Wasserhärte ausmachenden Ionen wird die Gesamthärte in verschiedene Kategorien eingeteilt. Die Gesamthärte setzt sich wie folgt zusammen (Pohling 2015):

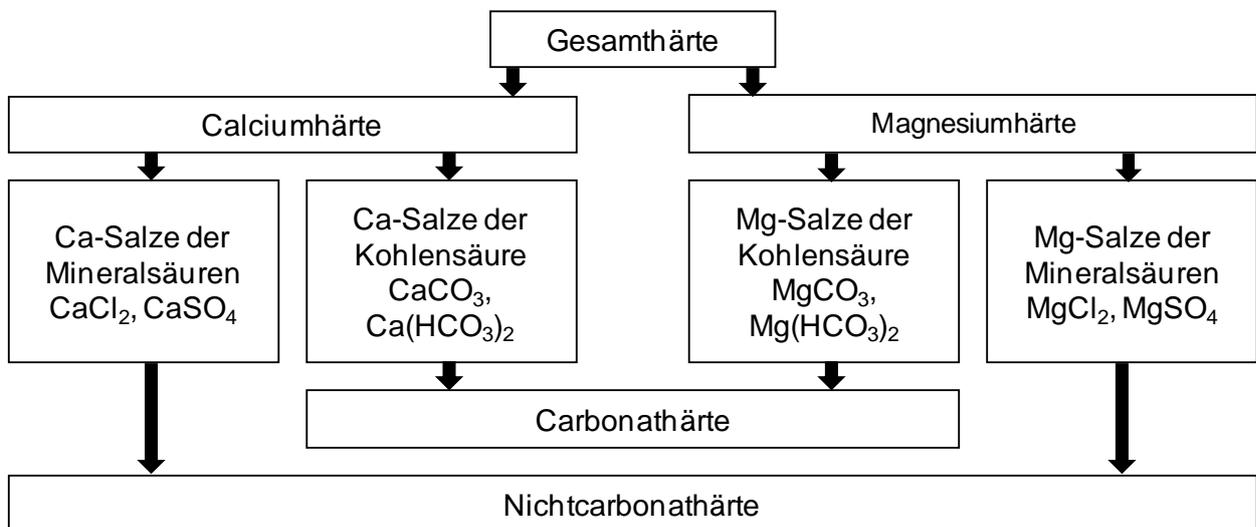
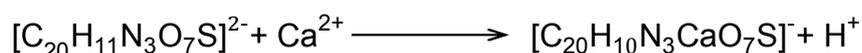


Abb. 3-1: Einteilung der Wasserhärte

Der im Allgemeinen verwendete Begriff Carbonathärte wird mitunter (z. B. in der Norm 38409 Teil 6) als Härtehydrogencarbonat bezeichnet.

Die Bestimmung der Gesamthärte erfolgt durch die komplexometrische Titration der die Gesamthärte ausmachenden Kationen. Dabei wird zuerst mit dem Indikatorfarbstoff Eriochrom T (bei pH 10) und dem entsprechenden Erdalkalimetall ein roter Metall-Indikator-Komplex gebildet:



Allerdings ist der Farbkomplex mit Calcium nur schwach ausgebildet. Ein starker Komplex hingegen wird in Anwesenheit von Magnesium gebildet. Ist dies nicht der Fall, muss dem pH-Puffer Magnesium zugesetzt werden. Alternativ zum Eriochromschwarz T kann auch Calmagit ($C_{17}H_{14}N_2O_5S$) als Indikatorfarbstoff verwendet werden. Calmagit bildet mit Calcium einen stabilen Komplex. Die Bestimmung der Metall-Ionen erfolgt dann mit dem gegenüber dem Indikatorfarbstoff stabileren Komplexbildner EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure). Das EDTA entzieht dem roten Farbkomplex das Metall-Ion und wird zu einem Metall-EDTA-Komplex titriert. Die Bildung dieses Komplexes wird durch einen Farbumschlag von Rot nach Blau angezeigt. Abbildung 3-2 zeigt dies am Beispiel von Calcium und EDTA- Na_2 :

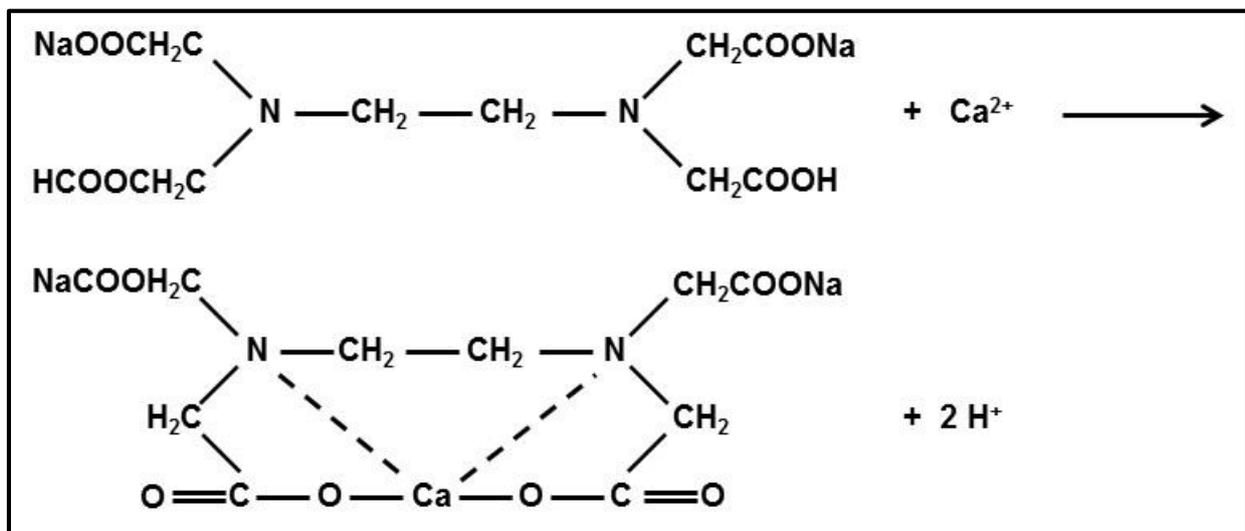
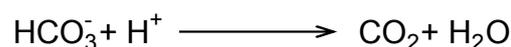


Abb. 3-2: Komplexbildung von Ca^{2+} und EDTA- Na_2

Die Bestimmung der Carbonathärte erfolgt durch eine Säure-Base-Titration nach Zusatz eines Farbindikators mit Salzsäure:



Die Nichtcarbonathärte wird rechnerisch aus der Differenz zwischen Gesamt- und Carbonathärte ermittelt (DEV H 6 1986). Dabei kann auch entsprechend den Einzelbestimmungsmethoden für die Gesamthärte (Bestimmung der Calcium- bzw. Magnesium-Ionen) und die Carbonathärte (Bestimmung der Hydrogencarbonat-Ionen) für die Gesamthärte ein negatives Ergebnis ermittelt werden. Zum Beispiel, wenn in der Probe ein hoher Anteil an Hydrogencarbonat vorliegt, das nicht an Calcium oder Magnesium gebunden ist.

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

In der Abwasseruntersuchung spielt die Wasserhärte keine Rolle. Hauptsächlich findet der Parameter in der Trinkwasseranalytik Anwendung. Das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WMRG) erlegt den Trinkwasserversorgern eine Informationspflicht bezüglich der Wasserhärte auf. Eine wesentliche Rolle spielt die Wasserhärte auch im Brauereiwesen, wo eine zu große Wasserhärte ungünstige Verhältnisse bei der Bierbereitung

nach sich zieht. Bezüglich der Angabe der Wasserhärte existieren allerdings vielfältige Ausdrucksweisen. So wird entsprechend der DIN 38409 Teil 6 die Härte eines Wassers als Stoffmengenkonzentration der Härte-Ionen ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ in mmol/l) angegeben. Im WMRG werden die Härtebereiche durch die Stoffmengenkonzentrationen an Calciumcarbonat abgegrenzt. Die historische Härteangabe in „Grad deutscher Härte (°dH)“ bzw. „deutscher Grad (°d)“ ergab sich aus der Massenkonzentration an Calciumoxid bzw. Magnesiumoxid (Hütter 1994, Wischer 2005, WMRG 2007, Pohling 2015).

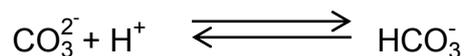
H 7 (DIN 38409-7): Bestimmung der Säure- und Basekapazität

Verfahrensbeschreibung

Die Säure- und Basekapazität sind zwei Stoffkenngrößen zur summarischen Erfassung von Puffersystemen im Wasser. So stellt die Säurekapazität die Gesamtheit der für die Pufferung gegenüber einer Säure verantwortlichen Basen dar. Dies umfasst bis zum pH-Wert von 8,2 alle Hydroxid-Ionen bildenden Wasserbestandteile und die erste Hydrolysestufe der Anionen schwacher, mehrwertiger Säuren. Bis zum pH-Wert 4,3 werden zusätzlich alle Hydrolysestufen der Anionen der Kohlensäure (z. B. Carbonathärte) und anderer mehrwertiger Säuren erfasst.

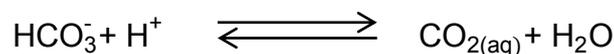
Die Basekapazität stellt hingegen die summarische Erfassung der gegenüber einer Base puffernden Säuren dar. Bis zum pH-Wert von 4,3 werden alle freien starken Säuren, z. B. HCl, H_2SO_4 erfasst. Bis zum pH-Wert von 8,2 werden auch die schwachen Säuren, wie Essigsäure oder Kohlensäure mit erfasst.

Säurekapazität $K_{S\ 8,2}$ und $K_{S\ 4,3}$: Es wird mit HCl bis zum pH Wert von 8,2 titriert. Bei pH > 8,2 stehen Carbonat-Ionen und Hydrogencarbonat-Ionen im Gleichgewicht:



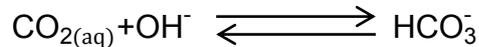
Beim pH-Wert von 10,3 liegen Carbonat-Ionen und Hydrogencarbonat-Ionen zu je 50 % vor. Nach dem Weitertitrieren mit HCl liegt die Hydrogencarbonat-Ionenkonzentration beim pH-Wert von 8,2 bei annähernd 100 %.

Bei einem pH-Wert von $4,3 < \text{pH} < 8,2$ liegt das Kohlensäuregleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat-Ionen und Kohlenstoffdioxid:



Durch die Titration mit HCl bis zum pH-Wert von 4,3 werden alle Hydrogencarbonat-Ionen erfasst. Beim pH-Wert von 6,4 liegen Hydrogencarbonat-Ionen und Kohlenstoffdioxid zu je 50 % vor. Durch das Rühren wird das Kohlenstoffdioxid ausgetrieben und durch die Gleichgewichtseinstellung werden die Hydrogencarbonat-Ionen weiter zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Bei pH 4,3 sind die Hydrogencarbonat-Ionen komplett zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Die Säurekapazität bis zum pH-Wert von 4,3 ist ein ungefähres Maß für die Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen.

Basekapazität $K_{B\ 4,3}$ und $K_{B\ 8,2}$: Bei der Titration mit NaOH werden bis zum pH-Wert von 4,3 nur die Wasserstoff-Ionen aus den Dissoziationsgleichgewichten starker Mineralsäuren titriert. Kohlensäure dissoziiert bis pH 4,3 praktisch nicht. Bei weiterer Titration mit NaOH in den pH-Wertbereich $4,3 < \text{pH} < 8,2$ stellt sich das Gleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat-Ionen und Kohlenstoffdioxid ein:



Beim Erreichen des pH-Wertes 8,2 ist alles Kohlenstoffdioxid aus der Wasserphase zu Hydrogencarbonat-Ionen umgesetzt. Dafür ist es wichtig, während der Titration den Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft zu vermeiden, um eine Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Luft zu verhindern. Die Basekapazität bis zum pH-Wert 8,2 ist ein ungefähres Maß für die Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen (Vdok DEV H 7 2005, DEV H 7 2005).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Die Säure- und Basekapazität bildet die Grundlage für die Bestimmung der Kohlensäurearten. Mit ihnen kann der Anteil an Kohlenstoffdioxid der freien Kohlensäure sowie die Formen der Kohlensäure bestimmt werden, das heißt, aus der Säure- und Basekapazität ergeben sich die Dissoziationsstufen der Kohlensäure und somit das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Eine wichtige Rolle nehmen Säure- und Basekapazität in der Trinkwasseraufbereitung als Ausdruck für die Konzentration an freiem CO_2 ($K_{B\ 8,2}$) und die Carbonathärte ($K_{S\ 4,3}$) ein. Diese beiden Parameter beeinflussen wichtige Prozesse im Leitungssystem. So beeinflusst die Basekapazität ($K_{B\ 8,2}$) das „In-Lösung-Gehen“ von Schwermetall-Ionen aus Metallsalzen, z. B. Zink bei verzinkten oder Kupfer bei Kupfer-Rohrleitungen. Zum anderen stabilisieren die Hydrogencarbonat-Ionen ($K_{B\ 8,2}$) den pH-Wert an Rohrleitungswänden und wirken somit deren Korrosion entgegen (VDok DEV H 7 2005).

Aber auch in der Abwasserreinigung spielt die Säurekapazität eine nicht unwesentliche Rolle. Sie hat einen direkten Einfluss auf die Beschaffenheit von Belebtschlammflocken und diese wiederum auf die Nitrifikation. Bei einer zu geringen Säurekapazität können sich die Belebtschlammflocken auflösen und dadurch die Nitrifikation stören (Schönherr 2007).

H 8 (DIN 38409-8): Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX)

Verfahrensbeschreibung

Die Bestimmung des EOX ist eine summarische Erfassung der Elemente Chlor, Brom und Iod aus organischen Substanzen, die vorher mit dem Verfahren der Flüssig-Flüssig-Extraktion (in zwei Schritten mit Pentan, Hexan oder Heptan) von der Wasserprobe abgetrennt wurden. Die Umsetzung zum Halogenwasserstoff erfolgt in einer Wasserstoff-

Sauerstoff-Flamme, der sogenannten Wickbold-Verbrennung. Die Reaktion entspricht der der AOX-Bestimmungen. Ebenso erfolgt die Halogenbestimmung microcoulometrisch. Fluorverbindungen werden dabei nicht erfasst. Die jeweiligen Reaktionen sind mit den nachfolgenden Systemformeln dargestellt.

Verbrennungsprozess: $R-X+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O+HX$

Microcoulometrie: $Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX; X = Cl, Br, I$

Die extrahierbaren organisch gebundenen Halogene bilden neben den adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (AOX) und den ausblasbaren organisch gebundenen Halogenen (POX) eine Teilmenge, der im Wasser vorliegenden organisch gebundenen Halogene (DEV H 8 1984).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Wie auch mit dem AOX, werden mit dem EOX vorwiegend schwach- bis mittelpolare Verbindungen erfasst, die jedoch nicht an Aktivkohle adsorbieren. Die Gruppe der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene macht nur etwa 1 bis 3 % des AOX aus und umfasst größtenteils lipophile Stoffe mit geringen Molekulargewichten. Diese Stoffe haben in der Regel hohe Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten und sind deshalb leicht bioakkumulierbar, weshalb sie auch eine hohe Umweltrelevanz besitzen. Der EOX wird häufig auch zur Bestimmung von halogenorganischen Verbindungen verwendet, die an Boden oder Sediment sorbiert sind (Berry 1992, Thompson 2003).

H 9 (DIN 38409-9): Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe im Wasser und Abwasser

Verfahrensbeschreibung

Dieser Parameter beschreibt die Volumenerfassung aller Wasserinhaltsstoffe, die in ungelöster Form in der Probe vorliegen und mittels Sedimentation in einem definiert geformten Absetzgefäß, dem sogenannten Imhofftrichter, von der Wasserphase abgetrennt werden. Dabei kann mit variablen Probevolumina gearbeitet werden (10 l oder 2 l). Die Absetzdauer beträgt jeweils 120 Minuten. Gewisse Mikroorganismen, wie z. B. Fadenbakterien oder Nocardien, verursachen den sogenannten Blähschlamm oder auch Schwimmschlamm. Diese Schlämme setzen sich nicht ab, sodass die zu bestimmenden Wasserinhaltsstoffe der Bestimmung entzogen werden (DEV H 9 1980).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Dient zur Simulation des Absetzverhaltens von Primär- und Sekundärschlamm im Sedimentationsbecken. Aus dem Schlammvolumenanteil und dem Trockensubstanzgehalt (DEV H 1) wird der Schlammvolumenindex (ISV) berechnet. Mit dem ISV werden die Absetzeigenschaften des Schlammes charakterisiert, um gegebenenfalls in die den Schlamm beeinflussenden Reinigungsprozesse eingreifen zu können. Des Weiteren ist der ISV eine wichtige Größe zur Bemessung von Nachklärbecken (Stier 1999).

H 10 (DIN 38409-10): Bestimmung der Massenkonzentration der absetzbaren Stoffe in Wasser und Abwasser

Verfahrensbeschreibung

Auch dieser Parameter beschreibt die Erfassung aller Wasserinhaltsstoffe, die in ungelöster Form in der Probe vorliegen und mittels Sedimentation in einem definiert geformten Absetzgefäß von der Wasserphase abgetrennt werden. Im Unterschied zur Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe wird im Anschluss an die Sedimentation erst eine Filtration und danach eine Trocknung des abgesetzten Volumens der absetzbaren Stoffe durchgeführt, um mittels Wägung die Masse an abgesetzten Stoffen zu ermitteln (DEV H 10 1980).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Dient als Parameter zur Charakterisierung von Trennprozessen wie der Vorklärung und der Nachklärung bei der Abwasserreinigung. Mithilfe der Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen und den absetzbaren Stoffen, kann auf die Funktionsweise der Absetzbecken bzw. auf die Absetzeigenschaften des Primär- und des Sekundärschlammes rückgeschlossen werden. Ist die Konzentration absetzbarer Stoffe gleich der an abfiltrierbaren Stoffen, deutet dies auf ein gutes Absetzverhalten hin. Ist aber der Anteil an abfiltrierbaren Stoffen (deutlich) höher als der an absetzbaren Stoffen, enthält die Probe eine größere Menge an Schwimm- und Schwebstoffen. Die Konzentration an Schwimm- und Schwebstoffen ist ein Kriterium für den Einsatz von Flockungs- oder Flockungshilfsmitteln zur Verbesserung der Absetzeigenschaften des Schlammes (Stier 1999).

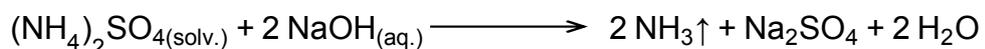
H 11 (DIN EN 25663): Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs

Verfahrensbeschreibung

Mit der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wird die Summe organisch gebundenen Stickstoffs und des Ammoniumstickstoffs erfasst (TKN = org.-N + NH₄-N). Organische Verbindungen werden mittels Zugabe von Schwefelsäure unter Verwendung eines Katalysators in Ammoniumsulfat überführt (saurer Aufschluss). Am Beispiel von Glycin wird dies verdeutlicht.



Durch die Zugabe einer Base entsteht aus dem in der Schwefelsäure gelösten Ammoniumsulfat Ammoniak:



Nach der Destillation des Ammoniaks mit Wasserdampf wird dieses in eine Vorlage mit definierter Menge an Säure geleitet. Dabei entstehen Ammonium- und Sulfat-Ionen:



Der Überschuss an Schwefelsäure wird anschließend mit Natronlauge rücktitriert. Die Erfassung des organisch gebundenen Stickstoffs erfolgt jedoch unvollständig, da mit dem Aufschlussverfahren einige Verbindungen nur teilweise erfasst werden (DEV H 11 1993, Hepp 2008, Pohling 2008).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

In der Abwassertechnik werden diejenigen Stickstoffverbindungen erfasst, die der Ammonifikation (Umsetzung organisch gebundenen Stickstoffs zu Ammoniumstickstoff durch mikrobielle Prozesse) unterliegen. Im Rohabwasser liegt der Stickstoff fast nur in der Form des Kjeldahl-Stickstoffs vor. Nitrit und Nitrat spielen dort keine Rolle. Deshalb findet der TKN vor allem bei der Untersuchung von Rohabwasser Verwendung (Koppe 1986).

H 12: Berechnung des Gesamtstickstoffs

Verfahrensbeschreibung

Bei diesem Parameter handelt es sich im eigentlichen Sinne nicht um einen Summenparameter, da der Gehalt an Stickstoff rechnerisch ermittelt wird. Die einzelnen Stickstoffanteile (N aus Nitrat-, Nitrit-, Ammonium-Ionen und organisch gebundenem Stickstoff) werden nach separaten Bestimmungsverfahren ermittelt: Nitratstickstoff – DIN EN ISO 10304-1, Nitritstickstoff – DIN EN ISO 26777, Ammoniumstickstoff – DIN EN ISO 11732, organischer Stickstoff – DIN EN 25663 nach vorherigem Austreiben des Ammoniumstickstoffs (DEV H 12 o. J.).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der Gesamtstickstoff ist ein abgabepflichtiger Überwachungsparameter im Abwasserabgabengesetz (AbwAG) sowie in der Abwasserverordnung (AbwV). Wobei im Sinne des AbwAG und der AbwV die Summe aus Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumstickstoff als Gesamtstickstoff (N_{ges}) gilt. Organisch gebundener Stickstoff wird nicht berücksichtigt, obwohl er 20 bis 30 % der gesamten Stickstofffracht ausmachen kann (AbwAG 2005, AbwV 2014, Mandel 1994).

H 14 (DIN EN ISO 9562): Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)

Verfahrensbeschreibung

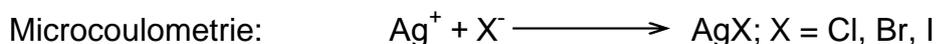
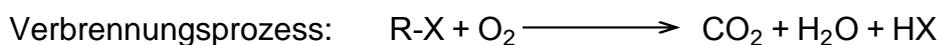
Mit dem Parameter AOX werden diejenigen organischen Verbindungen erfasst, die die Elemente Chlor, Brom oder Iod enthalten und an einer bestimmten Aktivkohle adsorbierbar sind. Der Parameter AOX entspricht der Summe dieser Elemente. Wie groß der jeweils entsprechende Anteil des einzelnen Elements ist, kann nicht ermittelt werden. Bestimmt werden die organisch gebundenen Halogene, die der adsorptiven Wirkung von Aktivkohle unterliegen und damit vom Wasser abgetrennt werden und zu Halogenwasserstoff umgesetzt werden können. Bei den adsorptiv abtrennbaren Stoffen handelt

es sich vor allem um schwach- bis mittelpolare Substanzen, die schwer oder nicht flüchtig sind. Polare Substanzen werden häufig nur unvollständig adsorbiert. In Abbildung 3-3 sind chlororganische Verbindungen und deren spezifische Eigenschaften, die für die Adsorption im Rahmen des AOX-Verfahrens maßgebend sind, dargestellt. Im Falle der Flüchtigkeit einer Substanz ist hervorzuheben, dass sie nicht die Adsorption als solche beeinträchtigt, sondern vielmehr die Verfügbarkeit durch Ausgasen aus der Probe vermindert.

		- Adsorption +		
		Flüchtigkeit		
		leicht flüchtig	↔ schwer flüchtig ↔	nicht flüchtig
+ Adsorption -	Polarität ↔	polar	Trichloressigsäure Chlorphenole	chlorierte Fulvinsäuren
	unpolar		Trihalomethane chlorierte Lösungsmittel	Chlorpestizide PCB chlorierte Humine und Lignine
		niedrig	↔	hoch
		Molekulargewicht		
		- Adsorption +		

Abb. 3-3: Halogenorganische Verbindungen und ihre die Adsorption bestimmenden Eigenschaften (verändert nach Börnick 2011)

In der Probe enthaltene ungelöste Stoffe werden, sofern die Probe nicht vorher filtriert wurde, durch die Aktivkohle filtriert und dementsprechend mit erfasst. So beinhaltet der Parameter in gewissem Sinne auch einen Anteil an durch das Verfahren abfiltrierbare Halogene. Die Bestimmung läuft nach folgenden, als Systemformeln dargestellten chemischen Reaktionen ab:



Zu Verfälschungen der Messwerte führt allerdings, dass bei der Berechnung der AOX-Konzentration ausschließlich die molare Masse des Chlors verwendet wird. Dies führt bei

AOX-haltigen Abwässern, deren AOX-Quelle Brom oder Iod sind z.T. zu deutlichen Unterbefunden (Schöler 2002). Fluororganische Verbindungen können mit dem Verfahren nicht erfasst werden. Durch die gute Wasserlöslichkeit von Silberfluorid entzieht sich dieses der Microcoulometrie. Ein weiterer Aspekt ist, dass die AOX-Verbrennungsrohre in der Regel aus Glas bestehen, mit dem der bei der Verbrennung entstandene Fluorwasserstoff reagiert und somit zu Verlusten führt (DEV H 14 2005, Lange 2012).

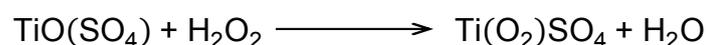
Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Aufgrund der starken Verschmutzung des Rheins wurden in den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts Anforderungswerte an verschiedene Gruppenparameter für organische gelöste Stoffe festgelegt. Aus den verschiedenen Gruppenparametern, wie „Organisch gebundenes Chlor“, „Lipophile schwerflüchtige Chlorverbindungen“ und „Organochlorpestizide“ ging seinerzeit der Parameter „Adsorbierbare organisch gebundene Halogene“ hervor. Während mit den genannten Parametern ausschließlich chlorierte Verbindungen erfasst wurden, lassen sich mit dem AOX auch bromierte und jodierte Verbindungen, allerdings mit den oben beschriebenen Einschränkungen, bestimmen. Seinerzeit wurde der Parameter AOX zur Trinkwasserüberwachung entwickelt, dabei hauptsächlich für die Überwachung der Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern, die gleichzeitig als Einleitgewässer, z. B. für industrielles Abwasser, genutzt werden. Zunehmende Bedeutung gewann der Parameter dadurch nach und nach auch in der Abwasserüberwachung. Mit dem Wissen, dass halogenorganische Verbindungen zu einem großen Teil Eigenschaften wie Persistenz, Bioakkumulierbarkeit und/oder Toxizität aufweisen, sollte mit dem Parameter AOX die Einleitung von solchen „gefährlichen Stoffen“ aus Abwasserbehandlungsanlagen in die Oberflächengewässer reduziert werden. So werden für viele Branchenabwässer Anforderungen an das Einleiten von Abwasser für den AOX gestellt (IAWR 1973, Kühn 1973, Fokuhl 1999).

H 15 (DIN 38409-15): Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Dihydrogenperoxid) und seinen Addukten

Verfahrensbeschreibung

Dieser Parameter stellt eine summarische Stoffkenngröße dar, mit der der Gehalt an Wasserstoffperoxid und seinen, durch Addition mit Wasserinhaltsstoffen gebildeten Reaktionsprodukten, erfasst wird. Grundlage des Verfahrens ist eine Farbreaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanyl-sulfat, deren Intensität photometrisch bestimmt wird:



Der Reaktion liegt ein Ligandenaustausch im Titanyl-Ion $[(\text{TiO})^{2+}]$ zu Grunde. Ausgetauscht wird der Oxid-Ionen Ligand (O^{2-}) mit dem Peroxid-Ionen-Liganden (O_2^{2-}). Das dadurch entstandene Peroxotitanyl-Ion $[(\text{TiO}_2)^{2+}]$ bildet dabei einen gelben Farbstoff. Einschränkungen wurden bei der Erfassung der gebundenen Peroxide festgestellt. Im Gegensatz zum Wasserstoffperoxid, kann das Addukt eines Wasserstoffperoxids zu

stark für eine Reaktion mit dem Titansulfat sein. Darüber ob es sich bei der Wasserstoffperoxid-Konzentration tatsächlich um H_2O_2 handelt oder um ein entsprechendes Addukt, kann mit dem Messergebnis für diesen Parameter keine Aussage getroffen werden (DEV H 15 1987, Wagner 1984, Jander 1985, Jander u. Spandau 1960, Ruck 2015).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Eines der Haupteinsatzgebiete von Wasserstoffperoxid ist die Trinkwasseraufbereitung. Dort wird es als Oxidationsmittel für den Abbau von Geruchs- und Geschmacksstoffen eingesetzt. Als Desinfektionsmittel darf es nur bei der Reinigung und Desinfektion von Wasserverteilungsanlagen, nicht jedoch für das Trinkwasser selbst eingesetzt werden. Mit der Zulassung als Oxidationsmittel wurde auch eine höchstzulässige H_2O_2 -Konzentration im Trinkwasser festgelegt (Roeske 2007, BAnz AT 2012). Daneben dient Wasserstoffperoxid auch als Bleichmittel in Waschmitteln. Bei Pulverwaschmitteln wird es aufgrund seiner Instabilität in Form von Perborat oder Percarbonat zugesetzt, aus denen dann in der Waschlösung Wasserstoffperoxid gebildet wird. In einigen flüssigen Waschhilfsmitteln wird Wasserstoffperoxid zugegeben. Allerdings müssen dort Komplexbildner eingesetzt und ein saurer pH-Wert eingestellt werden, um eine Stabilisierung und damit Lagerfähigkeit des Wasserstoffperoxids zu erreichen (Wagner 2010).

H 16 (DIN 38409-16): Bestimmung des Phenol-Index

Verfahrensbeschreibung

Mit diesem Summenparameter werden Wasserinhaltsstoffe erfasst, die mit dem Reagenz 4-Aminoantipyrin folgende Farbreaktion eingehen:

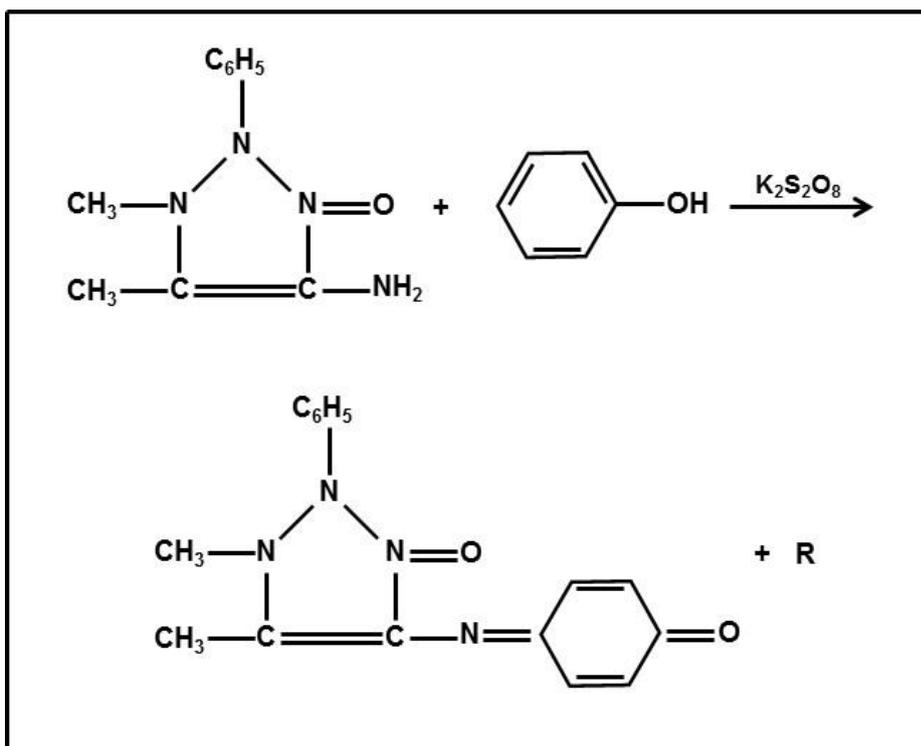


Abb. 3-4: Farbreaktion von Phenol mit 4-Aminoantipyrin (verändert nach Svoboda 1968)

Die Farbintensität dieser Antipyrinfarbstoffe wird photometrisch bestimmt. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart eines Oxidationsmittels (Kaliumperoxodisulfat oder Kaliumhexacyanoferrat) und in alkalischem Medium. Je nach Art der Probe kann es erforderlich sein:

- Die Antipyrinfarbstoffe vor der photometrischen Bestimmung mit Chloroform auszusütteln.
- Die Phenole vor der Reaktion mit 4-Aminoantipyrin durch Destillation von der Probe abzutrennen, mit Chloroform auszuschütteln und photometrisch zu bestimmen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um wasserdampfvlüchtige Phenole.
- Die im Destillat gebildeten Antipyrinfarbstoffe direkt photometrisch zu bestimmen.

Die Phenolbestimmung kann durch oxidierende Substanzen gestört werden. So entstehen zum Beispiel Chinone durch Oxidation von Phenolen. Chinone wiederum besitzen selbst eine Färbung, die die Photometrie stört. Nicht kuppelnde substituierende Phenole werden nicht erfasst, wie z. B. p-substituierte Phenole. Mitunter erreichen die Farbreaktionen auch nicht die Intensitäten, die sie entsprechend der Phenolkonzentrationen aufweisen müssten. Dies ließe sich zum Beispiel bei Verwendung alternativer Farb-reagenzien abändern. Reduzierende Substanzen stören wiederum die oxidative Kupp-lung. Neben den Phenolen gibt es weitere Verbindungen, z. B. Amine, die zur oxidativen Kupplung fähig sind und dementsprechend mit erfasst würden. So ist in der Literatur mit- unter auch der Begriff „wasserdampfvlüchtige, kupplungsfähige Substanzen“ zu finden. Da Phenol den größten Umfang der erfassten Stoffe einnimmt, dient diese Verbindung als Leitsubstanz und das Ergebnis wird als Konzentration an Phenol angegeben (DEV H 16 1984, Pilz 1965, Koppe 1977, Tauchnitz 1979, Neumaier 1996).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Entwickelt wurde das Verfahren ursprünglich, um Vorgänge in der physiologischen Chemie abbilden zu können. Wobei die Methode dann aber auch auf andere Bereiche, wie der Phenolbestimmung in Luft und Wasser verwendet wurde. Phenole bzw. dessen Derivate finden eine breite Anwendung, z. B. als Ausgangsstoffe für Desinfektions- und Konservierungsmittel. Sie gehören aber auch zu den typischen Abwasserinhaltsstoffen als Folge verschiedener Produktionsverfahren. Dies in besonderem Maße bei der Her- stellung von Holzfasernplatten als Leim bzw. Klebstoffe. Auch bei der Herstellung von For- men in der Gießereitechnik werden Phenole verwendet sowie bei der Erdölverarbeitung als Extraktionsmittel. Da die Phenole eine akute Toxizität gegenüber Wasserorganismen aber auch organoleptische Eigenschaften besitzen, z. B. beeinflussen sie Geschmacks- und Geruchssinn, wurde der Parameter in den besonders relevanten Anhängen der AbwV mit Anforderungen für das Einleiten von Abwasser belegt (Pilz 1965, UBA BVT- Merkblatt Abfallbehandlung 2006, UBA BVT-Merkblatt Raffinerien 2003, Hinter- grundpapiere Anh. 27 2007, 45 1995, 46 2001).

H 21: Bestimmung der mit Wasserdampf flüchtigen organischen Säuren

Verfahrensbeschreibung

Dieser Summenparameter bezeichnet alle organischen Säuren, die durch Destillation von einer Probe und den anderen darin gelösten Stoffen abgetrennt werden. Die Bestimmung erfolgt durch Titration mit Natronlauge. Der Destillationsprozess wird dabei von der Probenmatrix bestimmt. So wird bei der Destillation von Schlammproben Wasserdampf durch die Probe geleitet, durch den die entsprechende Säure ebenfalls verdampft. Bei Wasserproben wird die Säure zusammen mit dem Wasser abdestilliert und somit von den gelösten Wasserinhaltsstoffen abgetrennt. Bestimmt werden können nur undissoziierte Säuren. Die organischen Säuren sind schwächere Säuren als die meisten anorganischen Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, die vollständig dissoziiert vorliegen. Die schwächeren organischen Säuren liegen meist undissoziiert vor. Durch die Zugabe von Phosphorsäure vor der Destillation der organischen Säuren wird deren Dissoziation so weit zurückgedrängt, dass sie vollständig undissoziiert vorliegen und somit vollständig erfasst werden können. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren sind gekennzeichnet durch eine hohe Flüchtigkeit (Dampfdruck $> 10 \text{ Pa}$), eine niedrige Henry-Konstante ($k_H < 1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) und höhere Siedepunkte als Wasser. In Wasser gelöst lassen sie sich also nicht austreiben. Sie verflüchtigen sich erst aufgrund ihres Dampfdruckes mit dem Wasserdampf. Störend wirken bei der Destillation gebildete Gase, die Säuren bilden. Da Essigsäure die dominierende wasserdampf-flüchtige organische Säure ist, wird deren Gehalt auch in Konzentration an Essigsäure angegeben (DEV H 21, Buchauer 1997, Sander 1999, Höll 2010).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

In der Abwasserreinigung versteht man unter flüchtigen organischen Säuren die üblicherweise beim anaeroben Abbau als Zwischenprodukte entstehenden kurzkettigen Fettsäuren bis zu einer Kettenlänge von fünf Kohlenstoffatomen. Diese Säuren stellen einen Teil leicht abbaubarer Abwasserinhaltsstoffe dar – vorwiegend handelt es sich dabei um die Essigsäure. Zwar gelten auch noch organische Säuren mit höherer C-Kettenlänge als flüchtig. Jedoch spielen diese in der Abwasserbehandlung keine Rolle. Die größte Beachtung finden die Fettsäuren bei der anaeroben Schlammstabilisierung, der Schlammfäulung, die in drei Stufen abläuft. Organische Stoffe werden in der Hydrolyse- und Versäuerungsstufe (Acidogenese) des Faulvorgangs u. a. in niedermolekulare organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) zerlegt. In der daran anschließenden acetogenen Stufe (Acetogenese) findet der Abbau zur Essigsäure (und weiteren Abbauprodukten) statt. Aufgrund der herausragenden Rolle der Essigsäure und auch der Buttersäure (Butyrat) sind deren Gehalte wichtige Kennwerte bei der Schlammfäulung. Anhand des Gehalts an organischen Säuren kann eine Überlastung der Anlage, aber auch eine Vergiftung der methanogenen Organismen (Verwertung der Essigsäure

aus der Acetogenese) festgestellt werden (Koppe 1986, Stier 1999, Mudrack 1994, Elbing 1996).

H 22 (DIN 38409-22): Bestimmung gelöster adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX)

Verfahrensbeschreibung

Im Gegensatz zum Bestimmungsverfahren nach DIN EN ISO 9562 (H 14) umfasst der Parameter SPE-AOX keine ungelösten adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene. Sollten in der Probe entsprechende Substanzen vorliegen, sind diese mittels Filtration abzutrennen. Die gelösten adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene nach dem Verfahren H 22 umfassen alle halogenorganischen Verbindungen, die in einem ersten Schritt durch Fest-Flüssig-Extraktion aus der Wasserprobe abgetrennt und mit einem Methanol/Wasser-Gemisch von der Festphase eluiert werden können. Im zweiten Schritt werden die im Eluat enthaltenen Substanzen an Aktivkohle adsorbiert. Die Bestimmung der adsorbierten Halogene erfolgt dann entsprechend den im Verfahren H 14 beschriebenen Prozessen. Der Verfahrensgrundlage entsprechend erfasst dieser Summenparameter die Summe der extrahierbaren und adsorbierbaren (der sowohl an Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz, als auch an Aktivkohle adsorbierbaren) organisch gebundenen Halogene. Der Extraktionsschritt ist notwendig, um die große Menge an anorganischem Chlorid von den organischen Halogenverbindungen, die nicht mehr durch die Nitratwaschlösung abwaschbar ist, abzutrennen (DEV H 22 2001).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Für die Überwachung der Anforderung für das Einleiten von Abwasser an den Parameter AOX in der AbwV kann es erforderlich sein, dieses Verfahren einzusetzen. Bei Chlorid-Konzentrationen von mehr als 5 g/l sind die in diesem Verfahren beschriebenen Anreicherungs-schritte auf das Verfahren DIN EN ISO 9562 (DEV H 14) anzuwenden. Die in diesem Verfahren beschriebenen Anreicherungs-schritte sind auch im Anhang A der DEV H 14 enthalten (AbwV 2014).

H 20 (38409-20): Bestimmung der Disulfinblau-aktiven Substanzen

Verfahrensbeschreibung

Mit Disulfinblau-aktiven Substanzen (DBAS) wird die Summe der kationischen Tenside (k-Tenside, Abb. 3-5) und der amphoteren Tenside (Abb. 3-6) bezeichnet, die – nachdem sie mittels Extraktion von der Wasserprobe abgetrennt wurden und nach Abtrennung ihrer Anionen durch Ionenaustausch – eine Reaktion (Ionenpaarbildung) mit dem anionischen Farbstoff Disulfinblau eingehen. Kationische Tenside sind, wie alle Tenside, aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil aufgebaut. Der hydrophile Teil besteht aus einer positiv geladenen Stickstoffgruppe mit einem organischen Rest (der sog. kationischen Kopfgruppe) und einem negativ geladenen schwachen Gegen-Ion (Chlorid- oder Methylsulfat-Ion). Den hydrophoben Teil bildet eine Alkylkette (hydrophober

Schwanzteil). Amphotere Tenside besitzen sowohl eine negativ als eine auch positiv geladene Kopfgruppe. In der Regel sind das quartäre Ammonium- und Carboxylat-Gruppen.

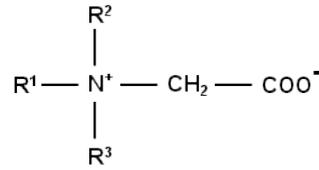
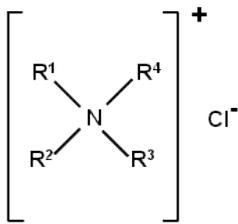


Abb. 3-5: k-Tensid (quartäres Ammoniumsalz)

Abb. 3-6: amphoterer Tensid

Die Abtrennung der k-Tenside erfolgt mit Hilfe der abgebildeten, von Wickbold etwa 1970 entwickelten, Ausblasapparatur (Abb. 3-7) unter Verwendung von Ethylacetat. Das gegenüber Wasser unpolare Lösungsmittel Ethylacetat wird in einem Stickstoffstrom durch die Probe geleitet. In der dadurch entstehenden Emulsion richten sich die hydrophoben Schwanzteile des Tensids zum Ethylacetat aus. Das Tensid wird mit dem Ethylacetat aus der Wasserphase ausgetrieben. Die Phasentrennung Wasser/Ethylacetat wird durch die nur mäßige Löslichkeit und die Ausblasbarkeit (k_H etwa $15 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$) des Ethylacetats erreicht.

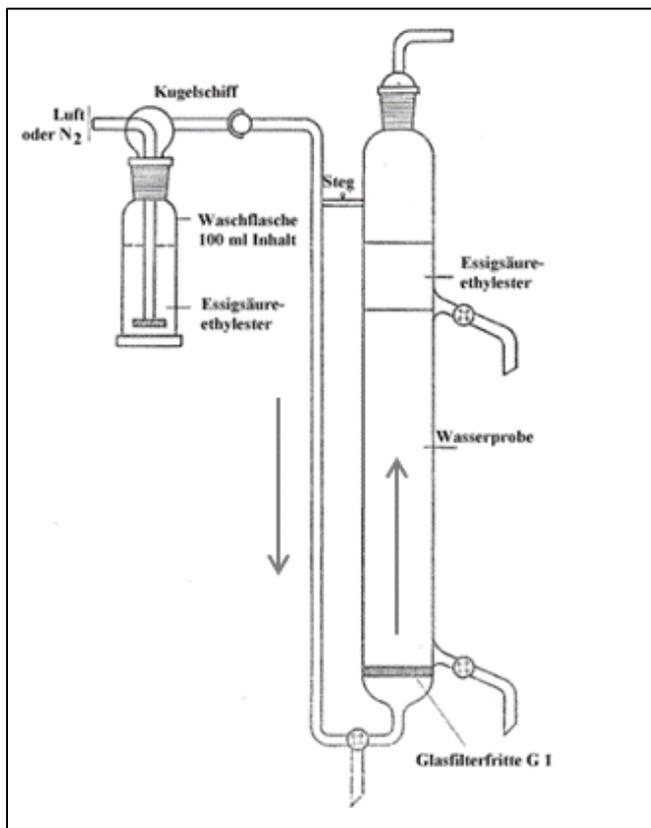
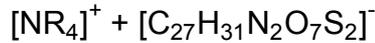


Abb. 3-7: Ausblasapparatur für Tenside nach Wickbold (verändert nach Pohling 2015)

Nachdem das Ethylacetat abgedampft und der Abdampfrückstand in Methanol aufgenommen wurde, erfolgt die Abtrennung der Anionen über ein Ionenaustauscherharz. Auch amphotere Tenside können mit dem Verfahren bestimmt werden. Das abgetrennte Tensid geht dann mit dem Disulfonblau folgende Reaktion ein. Die Reaktionsgleichung zeigt das Ionenpaar eines quartären Ammoniumsalzes mit Disulfonblau:



Durch die photometrische Bestimmung der Farbintensität dieser Reaktion wird die Summe der kationischen Tenside bestimmt. Durch die Erfassung von Substanzen biogenen Ursprungs kann es zu Überbefunden kommen (DEV H 20 1989, Pohling 2015, BASF 2013, Tuckermann 2006, Stache 1992).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Kationische Tenside sind Stickstoffverbindungen wie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, quartäre Ammoniumverbindungen (auch als quartäre Ammoniumsalze oder Esterquats bezeichnet) aber auch Sulfoniumsalze. Beispiele für kationische Tenside sind:

- Quartäre Dialkylammoniumester
- Dialkylimidazoliummethylsulfat
- Benzalkoniumchlorid

Amphotere Tenside sind Betaine und Sulfobetaine, z. B.:

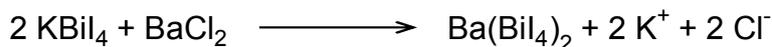
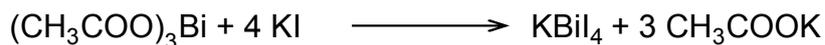
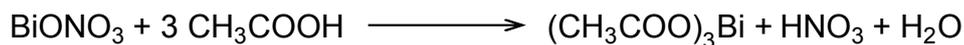
- Alkylbetain
- Alkylamidopropylbetain
- Dimethylsulfoniumacetat

Das Verfahren zur Bestimmung der DBAS findet hauptsächlich bei der Bestimmung der quartären Ammoniumverbindungen Anwendung. Kationische Tenside und zu einem geringen Teil auch amphotere Tenside werden hauptsächlich in Wäschereispülmitteln bzw. in Weichspülern aber auch als Antistatika in Shampoos eingesetzt. Sie sind wenig toxisch und nach der Substitution des früher am häufigsten eingesetzten Distearyl-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC) gut biologisch abbaubar. Der Parameter Disulfonblau-aktive Substanzen ist die vorgeschriebene Analysenmethode der Detergenzienverordnung der Europäischen Union zur Bestimmung von kationischen Tensiden und amphoteren Tensiden. Die Bestimmungen sind erforderlich bei der Kennzeichnung von Inhaltsstoffen auf den entsprechenden, Detergenzien enthaltenden Produkten. Eine Anforderung an die Bioabbaubarkeit für k-Tenside und amphotere Tenside gibt es bisher weder in der Detergenzienverordnung noch im Wasch- und Reinigungsmittelgesetz. Neben den genannten Einsatzgebieten finden k-Tenside auch in verschiedenen verfahrenstechnischen Prozessen, wie der Flotation Anwendung (dort als Sammel- und Schäumungsmittel eingesetzt). In der Papierindustrie werden sie auch als Emulgatoren verwendet (WMRG 2007, Detergenzienverordnung 2006, Raatz o.J., Wagner 2010, Gruber 2011).

H 23 (DIN 38409-23): Bestimmung der bismutaktiven Substanzen

Verfahrensbeschreibung

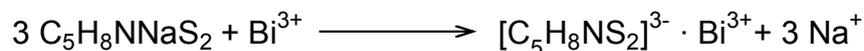
Mit dem Parameter bismutaktive Substanzen werden nichtionische Tenside (Niotenside) und, sofern nicht vorher aus der Wasserprobe abgetrennt, kationische Tenside summarisch erfasst. Der Parameter bismutaktive Substanzen ist eine Stoffkenngröße – es wird die Konzentration einer Stoffgruppe erfasst. Im Gegensatz zu den k-Tensiden und den anionischen Tensiden besitzt bei den Niotensiden die Kopfgruppe keine Ladung. Die Kopfgruppen bestehen aus hydrophilen funktionellen Gruppen – aus Hydroxy-, Ether- oder Aminogruppen. Den hydrophoben Teil bilden, wie bei den anderen Tensidgruppen auch, langkettige Kohlenwasserstoffreste. Bei den mit der Methode bestimmbaren Substanzen handelt es sich um die summarische Erfassung aller Substanzen, die nach der Überführung mittels Ausblasen aus der Wasserprobe in Ethylacetat (zur Abtrennung der Tenside aus der wässrigen Phase – siehe DEV H 20) mit dem modifizierten Dragendorff-Reagenz (aus Bismut(III)-nitrat, Kaliumiodid, Eisessig gebildetes Kaliumtetraiodobismutat – KBiI_4 und Bariumchlorid):



eine Fällungsreaktion eingehen. Das Beispiel zeigt die Reaktionsgleichung zur Bildung eines durch die Reaktion eines Ethoxylats mit modifiziertem Dragendorff-Reagenz entstandenen Niederschlages.



Durch die Reaktion mit Barium wurde das Ethoxylat in einen pseudoionischen Komplex überführt. Der Niederschlag wiederum wird mit Ammoniumtartrat-Lösung gelöst. Das hierbei gebildete Bismuttartrat wird mit einer Carbamat-Lösung (aus Natrium-Pyrrolidindithiocarbamat, n-Amylalkohol, Natriumhydrogencarbonat) unter Bildung folgender Farbreaktion titriert:



Kationische Tenside würden ohne vorherige Abtrennung ebenfalls mit dem Dragendorff-Reagenz reagieren und miterfasst.

Die bedeutendsten nichtionischen Tenside sind die Fettalkoholethoxylate (FAEO). Als weitere wichtige Niotenside sind die Alkylpolyglucoside (APG) sowie die Fettsäurealkanamide (FAA) zu nennen. Sie haben folgende allgemeine Summenformeln (DEV H 23 2010, Stache 1992, Wagner 2010, Pohling 2015):

- Fettalkoholethoxylate = $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - (\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4)_m - \text{OH}$; $n = 10 - 16$; $m = 1 - 25$
- Alkylpolyglucoside = $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m - \text{OH}$; $n = 10 - 16$; $m = 1 - 3$

- Fettsäurealkanolamide = $R^1 - CO - NR^2 - (CH_2OH)_n$; $n = 1 - 2$

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Haupteinsatzgebiete der Niotenside sind

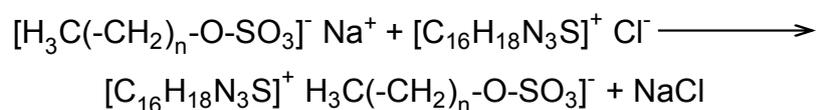
- FAEO – Wasch- und Reinigungsmittel, Emulgatoren
- APG – Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel, Schaumbäder, Shampoos
- FAA – Schaumstabilisatoren, Verdickungsmittel, Verbesserung der Hautverträglichkeit

Hinsichtlich ihrer ökologischen Bedenklichkeit stehen die Abbauprodukte der Niotenside im Verdacht, toxisch gegenüber diversen Wasserorganismen zu sein. Dies ist ein Grund, weshalb für die nichtionischen Tenside im nationalen Recht, dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz, eine Anforderung an die biologische Abbaubarkeit gestellt wurde. Diese Anforderung gilt auch in der einschlägigen EU-Rechtsvorschrift, der Detergenzienverordnung. Darüber hinaus gibt es in der Detergenzienverordnung eine Anforderung bzgl. der Kennzeichnungspflicht von Inhaltsstoffen. In beiden Rechtsvorschriften gilt das Verfahren zur Bestimmung der bismutaktiven Substanzen als Bestimmungsverfahren zur Bestimmung nichtionischer Tenside (Pohling 2015, Wagner 2010, WMRG 2007, Detergenzienverordnung 2006).

H 24 (DIN EN 903): Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS

Verfahrensbeschreibung

Die Bestimmung des Stoffparameters Methylenblau-Index oder auch methylenblauaktive Substanzen (MBAS) ist die summarische Erfassung von anionischen Substanzen (anionische Tenside), die eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Phasengrenzflächen herbeiführen. So werden durch die MBAS die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen herabgesetzt. Anionische Tenside beziehen ihre grenzflächenverändernden Eigenschaften wie alle Tenside aus ihrer Struktur, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil besteht. Die am häufigsten verwendeten hydrophilen Gruppen sind Carboxylat- ($-COO^-$), Sulfonat- ($-SO_3^-$) und Sulfat- ($-O-SO_3^-$) Ionen. MBAS sind Stoffe, die mittels Ausblasen aus der Wasserprobe abtrennbar und in ein organisches Lösemittel (Ethylacetat) überführbar sind, siehe dazu DEV H 20. Nach dem Abdampfen des Ethylacetats werden die abgetrennten Substanzen in Wasser und Methanol aufgenommen, um nach Zugabe von Methylenblau einen Farbkomplex zu bilden – hier am Beispiel von Fettalkoholsulfonaten dargestellt:



Um Störungen durch organische Substanzen (z. B. Eiweiße) zu minimieren, erfolgt die Komplexbildung und Extraktion des Farbkomplexes in alkalischem Medium. Anschlie-

ßend werden durch Nachwaschen in saurem Medium die durch anorganischen Substanzen hervorgerufenen Störungen herabgesetzt. Die Summe der anionischen oberflächenaktiven Stoffe wird dann durch die Messung der Farbintensität des Methyleneblau-Farbkomplexes bestimmt. Bei den Zielsubstanzen dieses Verfahrens handelt es sich um anionische Tenside. Allerdings können auch andere hydrophobe anionische Substanzen mit dem Kation des Methyleneblaus einen extrahierbaren Ionen-Komplex bilden. Aber auch anionische und kationische oberflächenaktive Substanzen können miteinander Komplexe bilden, die nicht methyleneblauaktiv sind und sich dadurch der Bestimmung entziehen (DEV H 24 1994, Fischer 1961, Pohling 2015, Wagner 2010).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Wichtige Vertreter der anionischen oberflächenaktiven Stoffe sind:

- Seifen – Handwasch- und Toilettenseifen, Flüssigwaschmittel, Schauminhibitoren für Waschmittel
- Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) – Waschmittel, Geschirrspülmittel, Haushaltsreiniger
- Sekundäre Alkylsulfonate (SAS) – Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel, Haushaltsreiniger
- Fettalkoholsulfonate (FAS) – Feinwaschmittel, Schaumbäder, Shampoos
- Fettalkoholethersulfate (FAES) – Feinwaschmittel, Schaumbäder, Shampoos

Ebenso wie für die nichtionischen Tenside gelten in den einschlägigen nationalen (WRMG) und EU-Rechtsvorschriften (Detergenzienverordnung) Anforderungen für das In Verkehr bringen von anionischen Tensiden an deren Bioabbaubarkeit. Gleichzeitig gilt auch die Anforderung zur Kennzeichnungspflicht in der Detergenzienverordnung. In dessen Folge hat sich aus den früher verwendeten, biologisch schwer abbaubaren Tensiden mit verzweigten Alkylresten der Einsatz von Tensiden mit unverzweigten Ketten ergeben. Diese werden in Kläranlagen in der Regel biologisch gut abgebaut. In beiden Rechtsvorschriften gilt die Methode zur Bestimmung der methyleneblau-aktiven Substanzen zur Überwachung der entsprechenden Anforderungen (Wagner 2010, WRMG 2007, Detergenzienverordnung 2006, Worch 1997, Vollhardt 2011).

H 25 (Vorschlag): Bestimmung der ausblasbaren organischen Halogene (POX)

Verfahrensbeschreibung

Die ausblasbaren organisch gebundenen Halogene bilden eine Teilmenge der organisch gebundenen Halogene. Unter diesem Summenparameter werden die Halogene halogenorganischer Verbindungen zusammengefasst, die abhängig von ihrer Henry-Konstante durch Ausblasen unter definierten Bedingungen aus der wässrigen Phase in die gasförmige Phase übergehen. Während der Oxidation der ausgeblasenen halogenorganischen Substanzen werden Halogenwasserstoffe gebildet, deren Halogenanteil durch Titration ermittelt wird:

Verbrennungsprozess: $R-X + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + HX$

Microcoulometrie: $Ag^+ + X^- \longrightarrow AgX; X = Cl, Br, I$

Der Anteil der einzelnen Halogene am Gesamtergebnis ist dabei nicht zu ermitteln. Wie auch beim AOX kann es bei Proben, in denen der Anteil an brom- oder iodorganischen Verbindungen überwiegt, zu Unterbefunden kommen.

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Im § 3 (2) der AbwV ist ein Medienverlagerungsverbot verankert. Das bedeutet, dass Anforderungen an das Einleiten von Abwasser nicht durch den Einsatz von Verfahren erreicht werden dürfen, bei denen die Umweltbelastungen von einem Medium in ein anderes verlagert werden. Um der Medienverlagerung ausblasbarer halogenorganischer Verbindungen vorzubeugen, wird zum Beispiel im Anhang 22 der AbwV „Chemische Industrie“, eine Anforderung für den Parameter POX gestellt (DEV H 25 1989, AbwV 2014).

H 26 (DIN 38409-26): Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex I_{BK}

Verfahrensbeschreibung

Mit dem Bismut-Komplexierungsindex lässt sich bestimmen, wie groß die Summe an Substanzen ist, die stark dazu neigen, mit Metallen Komplexe zu bilden (starke Komplexbildner). Es werden Komplexbildner bestimmt, die stark genug sind, den Bismut-Xylenolorange-Komplex, auf dessen Rotfärbung das Verfahren beruht, zu zerlegen und anstelle des Xylenolorange mit dem Bismut einen Komplex bilden. Die Bildung anderer Bismut-Komplexe hat eine Schwächung der Farbintensität des Bismut-Xylenolorange-Komplexes zur Folge. Diese Farbintensität wird photometrisch bestimmt und mit der Farbintensität einer Bezugslösung ins Verhältnis gesetzt.

Eine Bestimmung der Stoffgruppen, denen die Komplexbildner angehören, kann nicht erfolgen. Im Prinzip ist die Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex eine Umkehrung der Komplexometrie, bei der mit Hilfe von Komplexbildnern, wie Ethylendiamintetraessigsäure, auch bekannt als EDTA oder Titriplex II, Metalle bestimmt werden. Dies ist zum Beispiel bei der Bestimmung der Gesamthärte des Wassers der Fall (DEV H 26 1989).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Neben den natürlich vorkommenden Komplexbildnern, wie Huminsäure, kommen im Abwasser häufig synthetische Komplexbildner vor. Ursächlich dafür sind verschiedene industrielle Anwendungen. So werden sie besonders häufig in der Textilindustrie, der Papier- und Zellstoffindustrie sowie bei der Oberflächenbehandlung von Metallwerkstoffen eingesetzt. Komplexbildner werden vor allem verwendet, um bei Industrieprozessen das Ausfällen von Metallen zu verhindern. Auch zur Maskierung härtebildender Ionen werden Komplexbildner verwendet. Dies und die Bindung von Schwermetallen, die herstellungsbedingt in Textilwaschmittel gelangen können, sind auch Grund dafür, dass sie u. a. als

Waschmittelzusatzstoffe eingesetzt werden. Die am häufigsten eingesetzten Komplexbildner sind:

Tab. 3-2: Hauptquellen von Komplexbildnern im Abwasser

Stoffgruppe	Beispiele	Abwasserherkunft
Aminocarbonsäuren	Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethyltrinitrilopentaessigsäure (DTPA),	Textilindustrie, Zellstoff- und Papierherstellung, Oberflächenbehandlung,
Phosphonate	1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) als Penta- oder Hexanatriumsalz,	Textilindustrie, Kühlwasseraufbereitung,

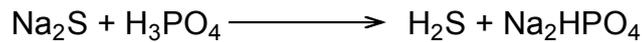
Komplexbildner sind unterschiedlich gut biologisch abbaubar. Für die meisten gilt, dass sie nur eingesetzt werden dürfen, wenn der DOC-Abbaugrad nach 28 Tagen mindestens 80 % beträgt. Die Komplexbildung mit Metallen kann bewirken, dass sich im Abwasser vorhandene Schwermetalle den gängigen Abwasserbehandlungstechniken entziehen. So kann zum Beispiel die Schwermetallfällung durch die Komplexbildung gestört werden. Bereits gefällte Metalle können durch Komplexbildner auch wieder remobilisiert bzw. rückgelöst werden. Aber auch die z. T. hohen Stickstoff- und Phosphorgehalte der Komplexmierungsmittel sind aufgrund ihres Eutrophierungspotenzials als kritisch anzusehen. Mit Hilfe des Bismutkomplexierungsindex kann auf die Präsenz von komplexiert vorliegenden Metallen rückgeschlossen werden. Somit ist der Bismutkomplexierungsindex I_{BIK} ein wichtiger Qualitätsparameter für Abwasserbehandlungsanlagen, vor allem für Anlagen mit hohem industriellem Abwasseranteil. (Wagner 2010, UBA BVT Textilindustrie 2003, UBA BVT Zellstoffindustrie 2003, UBA BVT Oberflächenbehandlung Metalle 2005, UBA Texte 1995).

H 29 (Vorschlag): Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid- und Mercaptanschwefel

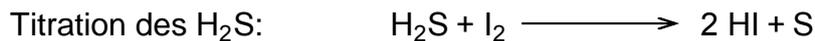
Verfahrensbeschreibung

Leicht freisetzbarer Schwefel aus Sulfiden und Mercaptanen (Alkanthiole oder Thioalkohole), ist eine Teilmenge des gesamten Sulfid- und Mercaptanschwefels. Leicht freisetzbar im Sinne dieses Verfahrens heißt das die gelösten Sulfide erfasst werden, die durch

die Reaktion mit Phosphorsäure zu H_2S ($k_H \approx 1000 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), ausblasbar gemacht werden (Beispiel: Natriumsulfid):



Ungelöste Sulfide werden unter Umständen nur teilweise erfasst. Alle organischen gelösten Sulfide und Mercaptane, die mit entsprechender Henry-Konstante (i. d. R. $k_H > 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) bereits ausblasbar sind, werden direkt erfasst, ohne vorher zu Schwefelwasserstoff umgesetzt zu werden. Die Bestimmung des Schwefels erfolgt mittels iodometrischer Titration in einer microcoulometrischen Messzelle (DEV H 29 1996):



Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Sulfide und Mercaptane sind sehr geruchsintensive Verbindungen. Diese Verbindungen entstehen durch biogene Vorgänge unter anaeroben Bedingungen. Sulfide entstehen vor allem durch die Sulfurikation. Darunter ist eine Sulfatreduktion durch Mikroorganismen zu verstehen. Die Sulfurikation ist die Veratmung des Sulfat-Sauerstoffs. Die sehr geruchsintensiven Mercaptane entstehen bei der sogenannten Sulfuration, dem Abbau organischer Schwefelverbindungen durch Mikroorganismen zu Sulfiden. Die Sulfuration läuft ebenfalls unter anaeroben Bedingungen ab. Das Bestimmungsverfahren wird angewendet, um Sulfide und Mercaptane frühzeitig zu erkennen und geeignete Gegenmaßnahmen ergreifen zu können, beispielsweise in langen Abwasserkanälen, wo die Aufenthaltszeit sehr lang sein kann und es zur Sulfidbildung kommen kann. Gemäß dem Anwendungsbereich sind Konzentrationen im Bereich der Geruchsschwellenkonzentrationen (GSK), die sich üblicherweise im unteren Mikrogramm-Bereich bewegen, nicht erfassbar. Der Anwendungsbereich des Verfahrens liegt zwischen 0,04 mg/l und 100 mg/l Sulfid- und Mercaptanschwefel. Im Vergleich dazu liegen die Geruchsschwellenkonzentrationen für (Frey 2008, Koppe 1986, Lucas 2000):

- Dimethylsulfid, GSK etwa 1,5 $\mu\text{g/l}$ bis 5,0 $\mu\text{g/l}$ Sulfid- und Mercaptanschwefel
- Methylmercaptan, GSK etwa 3,3 $\mu\text{g/l}$ Sulfid- und Mercaptanschwefel
- Thiophenol, GSK etwa 0,3 $\mu\text{g/l}$ Sulfid- und Mercaptanschwefel

H 31 (Vorschlag): Photometrische Bestimmung des Sulfid- und Mercaptanschwefels

Verfahrensbeschreibung

Es werden alle in der Wasserprobe gelösten Sulfide und Mercaptane erfasst, die bei einem pH-Wert von 8 eine Farbreaktion mit dem Ellmans-Reagenz (2,2'-Dinitro-5,5'-dithiobenzoessäure – DTNB) eingehen und dadurch photometrisch bestimmbar gemacht werden:

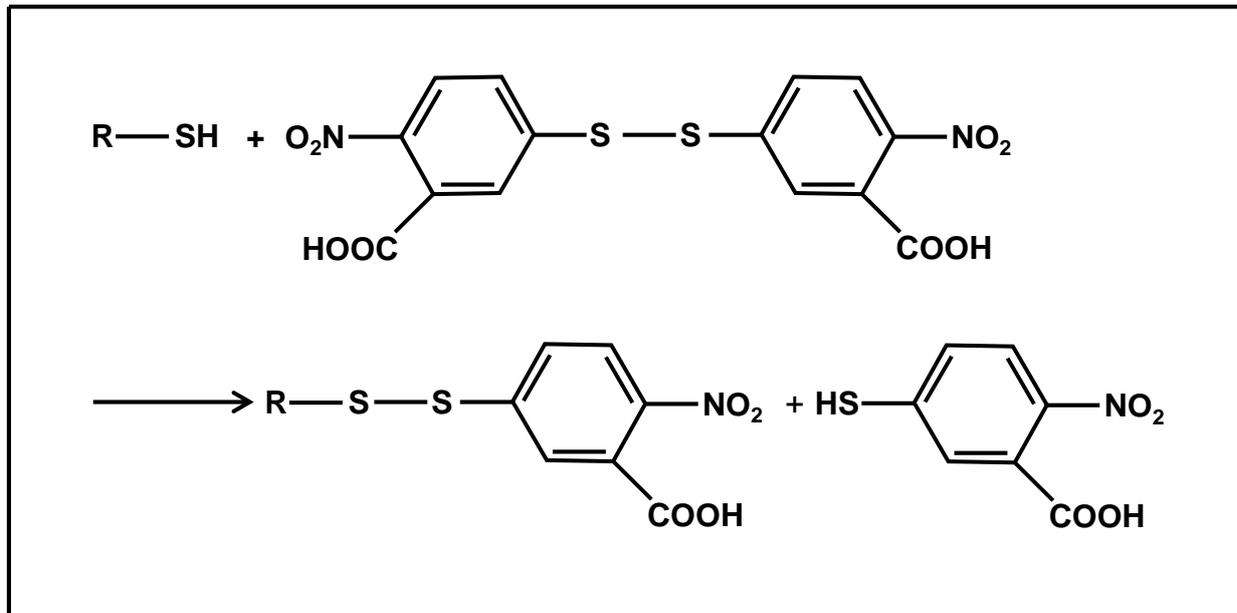


Abb. 3-8: Umsetzung von Mercaptanen mit DTNB (verändert nach Riddles 1979)

Dies schließt auch die Substanzen ein, die nach H 29 durch die Reaktion mit H_3PO_4 (Bildung von H_2S) bestimmbar gemacht werden. In die summarische Erfassung des Sulfid- und Mercaptanschwefels gehen allerdings auch andere Schwefelverbindungen ohne SH-Gruppen, wie Thiosulfat, Sulfit, Thiocyanat, Thioharnstoff, Thioacetamid und schwefelhaltige Aminosäuren, ein, die ebenfalls mit dem Ellmans-Reagenz reagieren. Diese Substanzen werden nicht abgetrennt (DEV H 31 2003, Ellman 1958, Riddles 1979, Otto 2005).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Ursprünglich wurde das Verfahren in der Biochemie eingesetzt, beispielsweise zur Bestimmung von Thiolgruppen in Blut. Daneben kann es Anwendung in der Abwasseruntersuchung zur Identifizierung geruchsintensiver Sulfide und Mercaptane – siehe dazu auch den Vorschlag zur H 29 – finden. Allerdings spielen beide Verfahren derzeit bei der gesetzlichen Abwasserüberwachung keine Rolle (Otto 2005, AbwV 2014).

H 33 (DIN EN 872): Bestimmung suspendierter Stoffe – Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter

Verfahrensbeschreibung

Der Parameter „Suspendierte Stoffe“ bzw. „Abfiltrierbare Stoffe“ ist eine Stoffkenngroße zur Bestimmung ungelöster Feststoffe im (Ab)Wasser. Dieses Verfahren legt keine Porenweite des zu verwendenden Filtermediums fest. Die Porenweiten bei Borosilicatglasfaserfiltern beginnen üblicherweise bei 1,0 µm. Im Gegensatz zum Verfahren nach DEV H 2 kann bei diesem Verfahren die Filtration mittels Druckfiltration durchgeführt werden, währenddessen im DEV H 2 nur die Vakuumfiltration beschrieben ist. Die Bestimmung der Trockenmasse der suspendierten Stoffe erfolgt analog zur Filtrattrockenrückstandsbestimmung nach DEV H 1 (DEV H 33 2005, Lenz Laborglas).

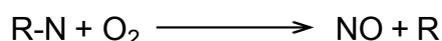
Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der Parameter dient zur Charakterisierung von Trennprozessen wie der Vorklärung und der Nachklärung bei der Abwasserreinigung. Mithilfe der Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen und an absetzbaren Stoffen kann auf die Funktionsweise der Absetzbecken, bzw. auf die Absetzeigenschaften des Primär- und des Sekundärschlammes, rückgeschlossen werden. Hinsichtlich der Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen werden auch in mehreren Anhängen der AbwV Anforderungen für das Einleiten von Abwasser gestellt. Dies gilt vor allem für Anhänge, bei denen das Abwasser bedenkliche Feststoffe enthalten kann. So zum Beispiel im Anhang 17 „Herstellung keramischer Erzeugnisse“. Dort wurde der Parameter Abfiltrierbare Stoffe aufgenommen, um die bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse anfallenden mineralischen, anorganischen Verunreinigungen im Abwasser zu begrenzen. Das Gleiche gilt für die „Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern“ – Anhang 41. Hier fallen bei den Bearbeitungsvorgängen wie Bohren, Sägen und Schleifen große Mengen an Spänen und Abrieb an. Diese nicht gelösten Stoffe sollen mit dem Parameter begrenzt werden (AbwV 2014, Hintergrundpapier Anh. 17 2002, Hintergrundpapier Anh. 41 o. J.).

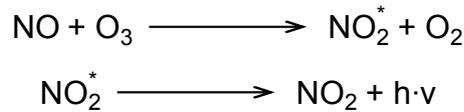
H 34 (DIN EN 12260): Bestimmung von Stickstoff – Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TN_b) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden

Verfahrensbeschreibung

Der Parameter TN_b ist ein Stoffparameter, der den gesamten Stickstoff aus anorganischen und organischen Verbindungen erfasst. Es werden alle Verbindungen erfasst, die sich thermisch-katalytisch zu NO oxidieren lassen.



In der Regel wird der Stickstoffgehalt aus dem Stickstoffmonoxid, nachdem es mit Ozon zum angeregten Stickstoffdioxid oxidiert wurde und wieder zerfällt, mittels Chemolumineszenz detektiert:



Bei der Chemolumineszenzdetektion wird die Strahlungsintensität ($h \cdot \nu$) des beim Zerfall des Stickstoffdioxids ausgesendeten Lichts gemessen (DEV H 34 2003, Analytik Jena o. J.)

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Die bisher angewandten Verfahren zur Bestimmung oder Darstellung von Stickstoffparametern, wie Kjeldahl-Stickstoff (TKN) oder Gesamtstickstoff (N_{ges}) beruhen entweder auf einer nur teilweisen Angabe des Stickstoffgehalts einer Probe oder aber auf einer rechnerischen Ermittlung. So werden beim TKN organischer und Ammoniumstickstoff bestimmt. Der Gesamtstickstoff hingegen wird rechnerisch ermittelt, indem der Stickstoff der als Einzelparameter bestimmten anorganischen Stickstoffverbindungen und des organischen Stickstoffs summiert werden. Die TN_b -Methode hat gegenüber dem TKN den Vorteil, dass auch die mit der Kjeldahl-Methode nicht oder nur unvollständig erfassbaren organischen Stickstoffverbindungen erfasst werden. Zudem hat die Methode den Vorteil, dass mit ihr sowohl der anorganische Stickstoff als auch der organische Stickstoff mit einem Verfahren bestimmt werden. Besonders geeignet ist der TN_b daher auch für die Abwasserüberwachung. Während der Stickstoff im Kläranlagenzulauf zum größten Teil als organischer und Ammoniumstickstoff vorliegt, beinhaltet der Kläranlagenablauf alle Bindungsformen des Stickstoffs – sowohl Nitrit-, Nitrat- und Ammoniumstickstoff als auch organischen Stickstoff (Stier 1999).

H 36 (DIN EN ISO 11905-1): Bestimmung von Stickstoff nach oxidativem Aufschluss mit Peroxodisulfat

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren beruht auf der Oxidation von Stickstoffverbindungen mit dem Oxidationsmittel Kaliumperoxodisulfat. Kaliumperoxodisulfat dissoziiert in wässriger Lösung in Peroxodisulfat-Ionen ($S_2O_8^{2-}$) und Kalium-Ionen (K^+). Beim Erhitzen unter Druck zerfällt es in Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Das Wasserstoffperoxid stellt dann letztendlich das eigentliche Oxidationsmittel dar, denn dieses reagiert mit den in der Probe vorhandenen Stickstoffverbindungen (sowohl anorganische als auch organische) zu Nitrat. Der Start der Reaktion findet im alkalischen Medium statt, sodass durch die pH Wert-Verschiebung das Ammonium dem Ammonium-/Ammoniak-Gleichgewicht entsprechend als Ammoniak vorliegt und zu Nitrat oxidiert wird. Nach der Umsetzung der Stickstoffverbin-

dungen zu Nitrat erfolgt dessen Reduzierung zum Nitrit. Als Reduktionsmittel dient Cadmium. Über den Nitrit-Nachweis, der auf der Grieß'schen Reaktion beruht, erfolgt die Endbestimmung des Stickstoffs. Der Nachweis erfolgt durch die photometrische Bestimmung eines nur durch Nitrit entstehenden Farbkomplexes. Dazu wird Sulfanilamid mit dem NO_2^- (bzw. HNO_2) diazotiert, um dann mit der Kupplungskomponente N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid (NED) einen roten Azofarbstoff zu bilden, dessen Farbintensität bei 540 nm über ein Spektralphotometer bestimmt werden kann (Abb. 3-9), (DEV H 36 1998, Müller 1996, Pohling 2015).

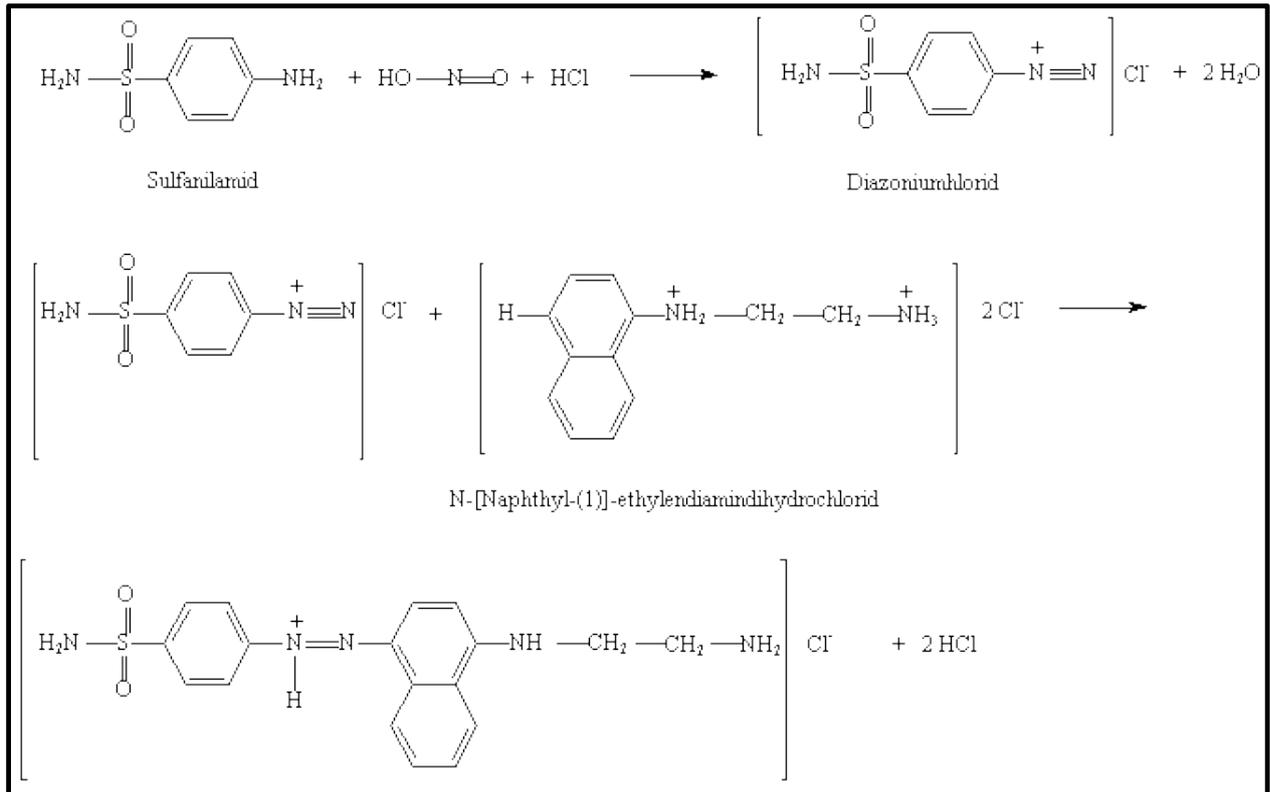


Abb. 3-9: Reaktion zur Bestimmung des Nitrits (Wagner o.J.)

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Diese nasschemische Bestimmungsmethode ist als Alternative zum thermisch oxidativen Verfahren gedacht. Mit diesem Verfahren sollten, wie auch mit der EN 12260, die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der einzelnen Bindungsformen des Stickstoffs in einer Methode erfassbar gemacht werden. Allerdings besteht wie auch beim Kjeldahl-Stickstoff die Schwäche, dass nicht alle organischen Stickstoffverbindungen quantitativ in Nitrat überführt werden. Dieses Verfahren ist in einigen Bundesländern im Rahmen der Eigenkontrolle gemäß der Verordnung zur Behandlung von kommunalem Abwasser als gleichwertiges Verfahren zur TN_b-Bestimmung nach DIN EN 12260 zugelassen. Die gleichwertigen Verfahren spielen eine wichtige Rolle bei der Überprüfung der auf Grundlage der AbwV im wasserrechtlichen Bescheid festgesetzten Überwachungswerte (ordnungsrechtliche Einleiterüberwachung), (LAWA 2008).

H 37 (DIN EN ISO 14402): Bestimmung des Phenol-Index mit der Fließanalytik (FIA und CFA)

Verfahrensbeschreibung

Diese Methoden zur Bestimmung der Phenole beruhen auf den gleichen Verfahrensgrundlagen wie die Methode nach DIN 38409-16 (DEV H 16). Der Unterschied besteht im automatisierten Reaktionsablauf der Oxidation und Farbstoffreaktion sowie der Detektion. Die Probenvorbereitung, die Destillation, erfolgt getrennt (DEV H 37 1998).

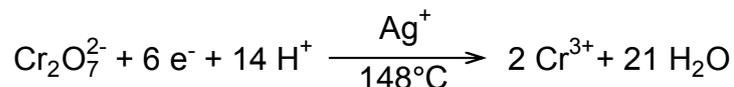
Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der Zweck dieses Verfahrens besteht darin, die Phenolbestimmung nach DEV H 16 zu automatisieren und somit eine größere Anzahl von Proben abarbeiten zu können. Das Verfahren ist von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) als gleichwertiges Verfahren zur Bestimmung des Phenolindex zugelassen (LAWA 2008).

H 41 (DIN 38409-41): Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l

Verfahrensbeschreibung

Mit dem Parameter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) werden alle Substanzen summarisch erfasst, die mit Kaliumdichromat und Silbersulfat als Katalysator oxidiert werden können:



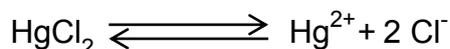
Der Parameter gibt an, welche der an Dichromat äquivalenten Sauerstoffmenge verbraucht wird, um die Summe der Substanzen zu oxidieren. Diese Sauerstoffmenge wird durch die Titration der überschüssigen Dichromat-Ionen ermittelt:



Der entsprechende Effekt ist der Sauerstoffentzug durch die Wasserinhaltsstoffe. Diese können sowohl organisch als auch anorganisch sein. Ein wesentlicher Störfaktor ist die Präsenz von Chlorid-Ionen in der Probe (praktisch alle Abwasserproben enthalten Chlorid). Chlorid-Ionen stören das Verfahren, indem sie ebenfalls eine Oxidationsleistung beanspruchen:



Um diese Oxidation zu verhindern, wird der Kaliumdichromatlösung Quecksilbersulfat zugesetzt. Diese, als Chloridmaskierung bezeichnete Maßnahme, nutzt das Dissoziationsgleichgewicht des Quecksilberchlorids aus:



Dadurch bleibt die Konzentration an Chlorid-Ionen im Reaktionsgemisch so gering, dass deren Oxidationsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt wird. Die Methode der Chloridmaskierung hat sich gegenüber anderen Methoden, wie der stöchiometrischen Chlorid-

Oxidation oder der Beseitigung der Chlorid-Ionen durch Chlorwasserstoffelimination durchgesetzt. Die Chloridmaskierung ihrerseits bestimmt in einem erheblichen Maße die Reaktionsbedingungen und damit auch die Oxidationsleistung des Reaktionsgemisches. So bestimmt die Chloridmaskierung z. B. die Reaktionstemperatur. Beim verwendeten Reaktionsgemisch wird die Chloridmaskierung bei Temperaturen $> 148\text{ °C}$ unwirksam. Die Aufschlusstemperatur ($148 \pm 3\text{ °C}$) hingegen ist wiederum eine maßgebliche Größe für die Oxidation der Wasserinhaltsstoffe (DEV H 41 1980, Wagner u. Ruck 1981, Wagner 1981).

Die Bestimmung des CSB mit offenem Aufschluss ist neben der DEV H 41 in zwei weiteren Normverfahren festgelegt. Diese Verfahren beschreiben die CSB-Bestimmung in verschiedenen Messbereichen und Chlorid-Konzentrationen sowie abweichenden Reaktionszeiten. Es handelt sich dabei um die Verfahren:

- H 43 (DIN 38409 Teil 43): Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) – Kurzzeitverfahren
- H 44 (DIN 38409 Teil 44): Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich 5 bis 50 mg/l

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der Parameter CSB ist einer der wichtigsten Parameter zur Beurteilung von Abwasser. Das gilt zum einen für die Funktion, Bemessung und Dimensionierung von Abwasserbehandlungsanlagen. Zum anderen ist der CSB ein Parameter, der ordnungsrechtlich (AbwV) und abgaberechtlich (AbwAG) mit Anforderungswerten für das Einleiten von Abwasser belegt ist. Er gilt neben dem TOC als Parameter für die organische Belastung von Gewässern.

Dennoch können die Ergebnisse beider Parameter wegen der unterschiedlichen Bezugsgrößen nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. So können Substanzen mit gleichem Kohlenstoff-Gehalt deutlich voneinander abweichende CSB-Konzentrationen aufweisen. Zum Beispiel bestehen je 1 Mol Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) und 1 Mol Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) aus der gleichen Menge Kohlenstoff, benötigen aber eine unterschiedliche Menge an Sauerstoff für die Oxidation ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 2\text{ O}_2/3\text{ O}_2$). Seit mehreren Jahren gibt es Beschlüsse, die Abwassergesetzgebung vom Parameter CSB auf den TOC umzustellen. Einer der Ansätze besteht darin, entsprechende Umrechnungsfaktoren bzw. CSB : TOC-Verhältnisse festzulegen. Zwischen den Parametern existiert tatsächlich ein mathematischer Zusammenhang (Gleichung 1 und 2) über die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs der CSB und TOC ausmachenden Substanzen:

$$\text{mittl. OZ}_C = 4 - \frac{2 \cdot M_C}{M_O} \cdot \frac{\text{CSB}}{\text{TOC}} \quad (1)$$

Daraus ergibt sich für den CSB/TOC-Bezug folgender Zusammenhang:

$$\text{CSB} = \frac{\text{TOC}}{1,5} \cdot (4 - \text{mittl. OZ}_C) \quad (2)$$

Die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs ist aus allen in der Probe enthaltenen organischen Substanzen zu bestimmen. Da dies aber eine unbekannt Variable ist, ist dieser Ansatz in der Praxis nicht umsetzbar. (ATV A 131 2000, Ruck in Härdtle 2002)

H 45 (DIN ISO 15705): Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) Küvettentest

Verfahrensbeschreibung

Die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs mit Küvettentests findet auf der gleichen Verfahrensgrundlage wie nach H 41 statt, wird allerdings in anderem Konzentrationsbereich und mit veränderten apparativen Voraussetzungen durchgeführt. Die Menge an Reagenzien ist reduziert, wobei die Mengenverhältnisse konstant bleiben. Das Verfahrensprinzip ist gleich. Ein Problem der CSB-Bestimmung mit Küvettentests sind die teilweise sehr weiten Messbereiche. Aufgrund des notwendigen hohen Oxidationsmittelüberschusses werden bei unterschiedlichen Konzentrationen einer Substanz mitunter stark variierende Wiederfindungsraten erzielt. Wie auch bei den anderen CSB-Bestimmungsverfahren ist die Einhaltung der Temperatur von entscheidender Bedeutung für den Aufschluss. Bei der photometrischen Bestimmung wird je nach Kalibrierbereich und daraus resultierender Wellenlänge die Menge an überschüssigem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oder des gebildeten Cr^{3+} gemessen (DEV H 45 2003).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Die CSB-Bestimmung mittels Küvettentests wird hauptsächlich für die Betriebsanalytik auf Kläranlagen eingesetzt. Der Vorteil der Methode liegt hauptsächlich im verminderten Reagenzieneinsatz und in der sichereren Handhabung.

H 46 (DIN 38409-46): Bestimmung des ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (POC)

Verfahrensbeschreibung

Ausblasbarer organischer Kohlenstoff (POC) ist eine Teilmenge des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC). Unter diesem Summenparameter wird der Kohlenstoff der organischen Verbindungen zusammengefasst, die abhängig von ihrer Henry-Konstante (k_H), durch Ausblasen mittels eines Trägergasstroms unter definierten Bedingungen aus der wässrigen Phase in die gasförmige Phase übergehen. Diese gasförmigen organischen Verbindungen werden analog zur TOC-Bestimmung thermisch-katalytisch zu CO_2 oxidiert. Da anorganischer Kohlenstoff die Bestimmung stört, muss dieser vor der Verbrennung von den ausgetriebenen Organika abgetrennt werden. In Abhängigkeit von den Abtrennverfahren kann es jedoch zu chemischen Reaktionen mit den Analyten kommen. Da die realen Umgebungsbedingungen, in der sich die Wasserphase befindet, nicht abgebildet werden können, ist es lediglich möglich, die Konzentration der Stoffe zu ermitteln, die ein entsprechendes Austreibpotenzial haben. Zu den ausblasbaren

organischen Kohlenstoffverbindungen sind auch die ausblasbaren organisch gebundenen Halogene (POX) und teilweise auch die leicht freisetzbaren organischen Sulfide und Mercaptane (siehe DEV H 29) zu zählen. Abwässer, die dem Anhang 22 der AbwV unterliegen, müssen bezüglich des Parameters POX eine Anforderung für das Einleiten von Abwasser einhalten. Da mit dem POC die Gesamtheit der ausblasbaren organischen Verbindungen erfasst werden kann, wäre es möglich, auch den POX in eine entsprechende Anforderung an den POC zu integrieren. Dass die POX-Anforderung von 10 mg/l mit dem POC sehr gut zu überwachen ist, sollen POC-Messungen an halogenorganischen Beispielsubstanzen zeigen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3 dargestellt. Ein möglicher Effekt, den diese Stoffe auf die Umwelt ausüben, kann nicht beschrieben werden. Stoffe mit Henry-Konstanten von (DEV H 46 2012, Wischer 2013, Sander 1999):

- $k_H > 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ gelten als sehr gut ausblasbar, z. B. Dichlormethan, k_H 120 bis $330 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$
- k_H 1 bis $100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ gelten als teilweise ausblasbar, z. B. 2-Butanon, k_H 5 bis $25 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$
- $k_H < 1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ gelten als wenig bis nicht ausblasbar, z. B. Ethanol, k_H 0,4 bis $0,8 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Wie auch der Parameter POX, dient der POC zur Konkretisierung des in § 3 (2) der AbwV festgelegten Schadstoffverlagerungsverbots in andere Medien, in diesem Fall die Luft. Bisher sind allerdings vom Gesetzgeber keine entsprechenden Anforderungen bezüglich des POC für das Einleiten von Abwasser festgelegt. Da die ausblasbaren organischen Halogenverbindungen nicht mehr als eine Teilmenge des POC sind und der POX ebenso ein Parameter zur Überwachung des Schadstoffverlagerungsverbots ist, wäre es zweckmäßig, die Anforderung für das Einleiten von Abwasser an den Parameter POX über den POC abzubilden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Parameter unterschiedliche Bezugsgrößen haben (Cl bzw. C), sodass an den POC eine eigene Anforderung zu stellen ist. Dass die aktuell gültige POX-Anforderung nach AbwV von 10 mg/l Cl auch mit dem POC gut abbildbar ist, zeigen die POC-Messungen mit halogenierten Substanzen unter Kapitel 4.3. Siehe dazu Tabelle 4.23.

H 47 (DIN EN ISO 12010): Bestimmung von kurzkettigen Chloralkanen (SCCP) in Wasser – Verfahren mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und negativer chemischer Ionisation (NCI)

Verfahrensbeschreibung

Mit dem Verfahren werden kurzkettige chlorierte Alkane bestimmt, die auch als kurzkettige Chlorparaffine (SCCP – engl. für short chained chlorinated paraffins) bezeichnet werden. Die allgemeine Summenformel lautet $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome für x zwischen 10 und 13 liegt. Chlorparaffine bestehen aus gesättigten, unverzweigten Kohlenwasserstoffketten mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad, je Molekül für y zwischen 3 und 10 Chloratomen. Sie werden ausschließlich technisch, durch die Chlorierung von Alkanen, hergestellt. Die hydrophoben SCCP werden mit dem ebenfalls hydrophoben Extraktionsmittel *n*-Heptan aus der Wasserprobe extrahiert (Flüssig-Flüssig-Extraktion). Alternativ können auch *n*-Hexan oder Cyclohexan verwendet werden, sofern eine vergleichbare Ausbeute gegenüber dem *n*-Heptan erzielt wird. Um störende Matrixbestandteile aus dem Extrakt zu entfernen, erfolgt anschließend ein Clean-up über eine Fest-Flüssig-Extraktion (SPE). Nach der Abtrennung der unerwünschten Probenbestandteile, werden die SCCP mittels GC-MS mit kurzer Säule, im Einzelionenmodus unter Verwendung des Elektroneneinfangs nach negativer chemischer Ionisation (ECNI) bestimmt. Die Verwendung einer kurzen Trennsäule führt dazu, dass alle von der Säule eluierten SCCP als ein Peak erscheinen und dadurch eine höhere Empfindlichkeit erzielt wird. Eine qualitative Auftrennung der einzelnen SCCP ist aufgrund der Vielzahl an Verbindungen (mehr als 7800) nicht möglich. Einige Substanzbeispiele sind in Tab. 3-3 aufgeführt. Durch eine beschränkte Molekülfragmentierung werden mit der ECNI-Detektionsmethode sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht. Diese Technik basiert auf der Bildung von Anionen infolge der durch den Elektroneneinfang hervorgerufenen hohen Elektronenaffinität polychlorierter Verbindungen. Störungen durch Matrixeffekte werden aufgrund der geringen Elektronenaffinität kaum hervorgerufen (DEV H 47 2014, Oehme 2008, Oehme 1996, Reth 2004, Coelhan 1999, Stejnarova 2004).

Tab. 3-3: Substanzbeispiele für kurzkettige Chloralkane

SCCP	Summen- formel	Massenanteil Cl in %
1,2-Dichlordecan	$C_{10}H_{20}Cl_2$	33,6
1,1,1,3-Tetrachlordecan	$C_{10}H_{18}Cl_4$	50,6
1,2,9,10-Tetrachlordecan	$C_{10}H_{18}Cl_4$	50,6
1,1,1,3,9,10-Hexachlordecan	$C_{10}H_{16}Cl_6$	61,0
1,1,1,3,8,10,10,10-Octachlordecan	$C_{10}H_{14}Cl_8$	67,9
1,2-Dichlorundecan	$C_{11}H_{22}Cl_2$	31,5
1,1,1,3-Tetrachlorundecan	$C_{11}H_{20}Cl_4$	48,2
1,2,10,11-Tetrachlorundecan	$C_{11}H_{20}Cl_4$	48,2
1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan	$C_{11}H_{18}Cl_6$	58,6
1,1,1,3,9,11,11,11-Octachlorundecan	$C_{11}H_{16}Cl_8$	65,7
1,12-Dichlordodecan	$C_{12}H_{24}Cl_2$	29,6
1,2,11,12-Tetrachlordodecan	$C_{12}H_{22}Cl_4$	46,0
1,1,1,3,11,12-Hexachlordodecan	$C_{12}H_{20}Cl_6$	56,4
1,1,1,3,10,12,12,12-Octachlordodecan	$C_{12}H_{18}Cl_8$	63,6
1,2-Dichlortridecan	$C_{13}H_{26}Cl_2$	28,0
1,1,1,3,12,13-Hexachlortridecan	$C_{13}H_{22}Cl_6$	54,4
1,1,1,3,11,13,13,13-Octachlortridecan	$C_{13}H_{20}Cl_8$	61,7

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Kurzkettige Chlorparaffine finden ausschließlich in der Industrie Anwendung. Beispiele dafür sind:

- Als Flammenschutzmittel werden sie bei der Herstellung von Kabelummantelungen, Textilien oder Kunststoffen zugesetzt.
- Als Weichmacher werden sie ebenfalls in Kabelisolierungen, Beschichtungsmitteln für Mauern und Dachabdeckungen, sowie in Schiffslacken eingesetzt.
- Aufgrund ihrer wasserabweisenden Wirkung werden sie auch bei der Herstellung von Imprägniermitteln für Ledererzeugnisse eingesetzt.
- In der Metallverarbeitung finden Chlorparaffine als Hochdruckschmiermittel Anwendung.

Infolge der Produktionsprozesse aber auch ihrer Anwendungen gelangen die SCCP ins Abwasser und damit zur Abwasserbehandlung in die Kläranlage. Aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit werden SCCP zu einem Großteil über den Klärschlamm aus der Wasserphase eliminiert. Infolge landwirtschaftlicher Ausbringung des Klärschlammes können die Chlorparaffine auch über Partikelverfrachtung sowohl in das Grundwasser als auch in Oberflächengewässer und weiter ins Gewässersediment eingetragen werden. Auch die Entsorgung durch die Deponierung chlorparaffinhaltiger Abfälle stellt eine weitere SCCP-Quelle dar. In diesem Fall werden diese Stoffe mit dem Deponiesickerwasser ausgetragen. Aufgrund der genannten Eigenschaften ergeben sich unterschiedliche Eintragspfade in die Umwelt und somit auch breite Anforderungen an den Anwendungsbereich des Verfahrens. Anforderungen für das Einleiten von Abwasser gibt es bezüglich der kurzkettingen Chloralkane bisher nicht (Beaume 2005).

H 51 (DIN EN 1899-1): Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n), Verdünnungs- und Impfverfahren nach Zugabe von Allylthioharnstoff

Verfahrensbeschreibung

Der biochemische Sauerstoffbedarf zeigt die Menge an Sauerstoff an, der für die Verwertung organischer Wasserinhaltsstoffe durch eine angepasste Biozönose verbraucht wird. Somit handelt es sich um eine indirekte Bestimmung organischer Inhaltsstoffe, wobei auf deren Konzentration kein Rückschluss gezogen werden kann. Mit dem Verfahren wird der Selbstreinigungsprozess eines Gewässers simuliert. Die Wasserinhaltsstoffe einer Wasserprobe werden in einem mit Sauerstoff gesättigten und mit Bioorganismen beimpften Verdünnungswasser vermischt und biologisch abgebaut. Diese Vorgehensweise orientiert sich an den realen Gegebenheiten der direkten Abwassereinleitung, bei der eine vergleichsweise geringe Menge (organisch belasteten) Abwassers in eine große Menge Verdünnungswasser (Oberflächengewässer) eingeleitet wird. Der durch den biologischen Abbau verbrauchte Sauerstoff wird durch die Differenz der Sauerstoffkonzentration am Beginn und am Ende des Tests bestimmt. Ebenso wie beim CSB wird der Sauerstoffentzug durch die organische Wasserinhaltsstoffe abbauenden Mikroorganismen dargestellt. Nicht miterfasst wird der Sauerstoff, der durch die Nitrifikanten für die Oxidation des Ammoniums und des Nitrits verbraucht wird (Nitrifikation). Um das zu erreichen, wird der Probe ein Nitrifikationshemmstoff zugesetzt (DEV H 51 1998, Matschè 1995, Höll 2010).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der biochemische Sauerstoffbedarf ist eine wichtige Kenngröße für die Bemessung und Feststellung der Wirksamkeit von Abwasserbehandlungsanlagen. Maßgebende Größen für die Bemessung des biologischen Teils einer Kläranlage ist die BSB_5 -Schlammbelastung B_{TS} , der Menge an biochemischem Sauerstoffbedarf je kg Trockensubstanz und die BSB_5 -Raumbelastung B_R , der zugeführten BSB_5 -Fracht je m^3 Beckenvolumen. Auch die

für den biologischen Abbau benötigte Sauerstoffmenge wird mit Hilfe der BSB₅-Fracht ermittelt.

Die Zuordnung von Anforderungswerten erfolgt bei kommunalen Kläranlagen größenklassenspezifisch. Diese sogenannten Ausbaugrößen wurden anhand von BSB₅-Rohfrachten festgelegt. Aber auch für gereinigtes Abwasser werden an den Parameter BSB₅ Anforderungen für das Einleiten von Abwasser gestellt. Mit dem Verhältnis von BSB₅ : CSB lassen sich Voraussagen über die biologische Abbaubarkeit des Rohabwassers treffen (siehe Tabelle 3-4).

Tab. 3-4: biologische Abbaubarkeit bei entsprechendem Verhältnis BSB₅ : CSB

BSB₅ : CSB	biologische Abbaubarkeit
≥ 0,5	gut
0,5 – 0,2	schlecht
< 0,2	persistent, nicht abbaubar

Damit ist der BSB einer der wichtigsten Abwasserparameter überhaupt, vor allem für die Bemessung und Betriebsführung von Kläranlagen (Stier 1999, AbwV 2014).

H 52 (DIN EN 1899-2): Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach *n* Tagen (BSB_{*n*}). Verfahren für unverdünnte Proben

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahrensprinzip bleibt gegenüber der DIN EN 1899-1 mit Ausnahme des Wegfalls der Nitrifikationshemmung und der Verdünnung der Proben gleich. Damit wird der gesamte Sauerstoff, der durch Mikroorganismen (einschließlich der Nitrifikanten) verbraucht wird, erfasst. Die Probenverdünnung ist wegen des niedrigen Anwendungsbereiches nicht erforderlich (DEV H 52 1998).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Dieses Verfahren wird vor allem in der Eigenüberwachung von Kläranlagen und zur Überwachung von Oberflächengewässern eingesetzt (Süßwasserqualitätsverordnung RP 1997)

H 53 (DIN EN ISO 9377-2): Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex – Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie

Verfahrensbeschreibung

Der Kohlenwasserstoffindex ist eine Stoffkenngroße für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in wässrigen Proben. Es werden reine Kohlenwasserstoffe, aber auch Verbindungen erfasst, deren Hauptbestandteile Kohlenwasserstoffe darstellen, hauptsächlich Kraftstoffe wie Benzin (Benzol) und Diesel oder Schmieröle und -fette (Mineralöle). Mit dem Verfahren werden langkettige und verzweigte alicyclische Kohlenwasserstoffe

mit Kohlenstoffkettenlängen von C_{10} bis C_{40} (n-Decan bis n-Tetracontan) sowie aromatische Verbindungen erfasst. Von diesen Verbindungen werden nur die Kohlenwasserstoffanteile bestimmt. Dazu muss allerdings einschränkend erwähnt werden, dass auch Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von $< C_{10}$ zu den Bestandteilen von Kraftstoffen (Hauptbestandteil von Benzin) gehören, jedoch mit diesem Verfahren nicht erfasst werden. Das Spektrum der Analyten ist durch den Temperaturbereich der stationären Phasen der Chromatographie-Säulen eingeschränkt. Der Temperaturbereich der zu verwendenden Säulen liegt i. d. R. zwischen -60 °C und 350 °C . Vereinzelt werden auch Säulen mit Anwendungstemperaturen bis 400 °C angeboten. Bei Kohlenstoffkettenlängen von $n > 20$ bewegen sich die Siedetemperaturen von n-Alkanen jedoch schon in Temperaturbereichen von über 350 °C . Vor der gaschromatischen Bestimmung werden die Analyten mittels Lösemittlextraktion von der Wasserprobe abgetrennt. Als Lösungsmittel wird ein unpolarer Kohlenwasserstoff oder eine KW-Mischung verwendet. Mit dem unpolaren Lösemittel werden die ebenfalls unpolaren Kohlenwasserstoffe (Analyten) aus dem polaren Lösemittel Wasser extrahiert. Da aber gleichzeitig unerwünschte Substanzen mit extrahiert werden (z. B. Substanzen mit polaren funktionellen Gruppen), muss ein zusätzlicher Aufreinigungsschritt durchgeführt werden. Dafür wird das Verfahren der Festphasenextraktion (SPE) angewendet. Die aufzureinigende Probe wird durch das Sorbens Florisil (Magnesiumsilicat, $MgSiO_3$) geleitet. Dabei adsorbieren die polaren bzw. polare Gruppen enthaltenden Matrixbestandteile an dem ebenfalls polaren Magnesiumsilicat. Die unpolaren Kohlenwasserstoffe hingegen gehen keine Wechselwirkung mit dem Sorbens ein und passieren somit die SPE-Säule (DEV H 53 2001, Beyer 2010, Agilent Technologies).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Die bereits erwähnten und viele weitere Kohlenwasserstoffe werden in zahlreichen industriellen Prozessen eingesetzt und gehören damit auch zu den typischen Abwasserinhaltsstoffen der entsprechenden Branchen. Kohlenwasserstoffe unterliegen nur einem geringen biologischen Abbau und stellen somit eine große Belastung für Grund- und Oberflächengewässer dar. So sind durch den Indirekteinleiter Vorbehandlungsmaßnahmen am Rohabwasser, wie der Einsatz von Ölabscheidern, zu ergreifen. In der Abwasserordnung werden für die einschlägigen Anhänge, z. B. Mineralölhaltiges Abwasser (Anh. 49), Anforderungen für das Einleiten von Abwasser an den Parameter Kohlenwasserstoff, gestellt, der über den Kohlenwasserstoffindex abgebildet wird. Auch der Geschmacksschwellenwert der Kohlenwasserstoffverbindungen liegt sehr niedrig, sodass auch in der Trinkwasserordnung ein Grenzwert für Kohlenwasserstoffe festgelegt wurde, hier allerdings für die Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die das Verfahren auch miterfasst (Hütter 1994, TrinkwV 2013, Hintergrundpapier Anh. 36 1998, Brüggling 2014).

H 55 (Vorschlag): Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n) in einem Respirometer

Verfahrensbeschreibung

Bei diesem Verfahren ist zu unterscheiden zwischen manometrischer Bestimmung und manostatischer Bestimmung (volumetrische Bestimmung findet bei diesem Verfahren keine Verwendung). Das erste Verfahren beruht auf der manometrischen Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs durch die in der Probe befindlichen Mikroorganismen. Über der Probe befindet sich eine Gasphase. Im Verschluss des Inkubationsgefäßes ist ein Druckmessgerät angebracht. Ebenfalls am Verschluss befindet sich ein Behältnis mit einem CO_2 -Absorbensmittel (z. B. KOH, NaOH). Die in der gerührten Wasserprobe (i. d. R. nicht angeimpft) befindlichen Mikroorganismen setzen den gelösten Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid um, das wiederum vom Absorbensmittel sorbiert wird. Der durch die Mikroorganismen verbrauchte Sauerstoff wird aus der Gasphase ersetzt. Dadurch entsteht im Gefäß ein Unterdruck, der manometrisch gemessen wird. Der Unterdruck korreliert (in etwa) mit dem Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen. Bei dem Verfahren wird im Gegensatz zur DEV H 51 die Sauerstoffzehrung und nicht der Sauerstoffbedarf gemessen.

Bei der manostatischen Bestimmung ist es so, dass der durch die CO_2 -Absorption entstehende Unterdruck ein Kontaktmanometer betätigt. Das Manometer ist mit Schwefelsäure gefüllt. Durch den Sauerstoffverbrauch entsteht eine Druckdifferenz (CO_2 -Bildung und -Absorption), die den Flüssigkeitsspiegel erhöht. Bei einem definierten Unterdruck berührt dadurch die Schwefelsäure eine Elektrode, die über ein Schalt- und Steuergerät den Sauerstofferzeuger einschaltet. Im Sauerstofferzeuger wird die Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung in Gang gesetzt. Es entsteht Kupfer und elementarer Sauerstoff. Die steigende Sauerstoffkonzentration hat wiederum einen Druckanstieg im Probengefäß zur Folge, welcher gleichzeitig den Flüssigkeitsspiegel im Manometer fallen lässt. Dadurch wird der Sauerstofferzeuger wieder abgeschaltet (DEV H 55 2000, Guckelsberger 2010, WTW 1996, Ruck in Härdtle 2002, Wagner 1988).

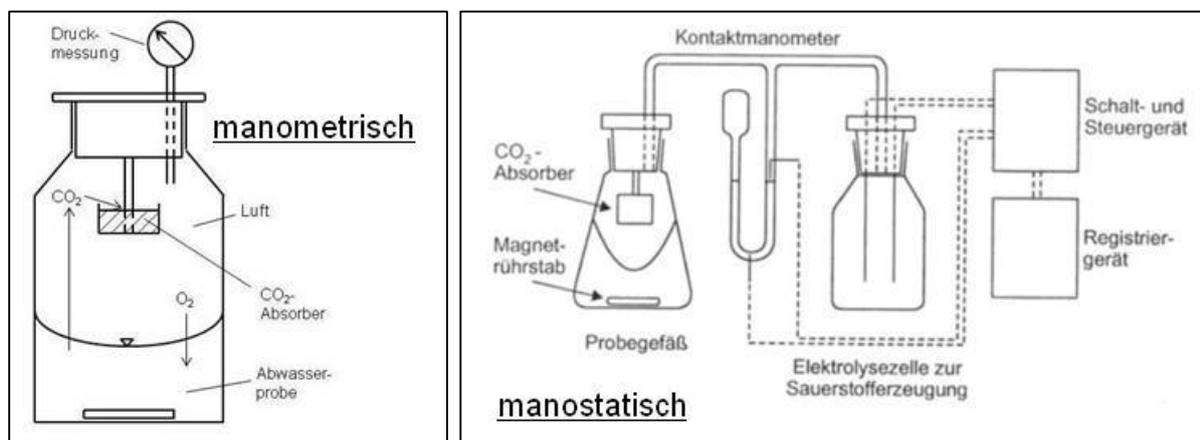


Abb. 3-10: Darstellung der manometrischen und der manostatischen BSB-Bestimmung mittels Respirometer (verändert nach Guckelsberger 2010, Ruck in Härdtle 2002)

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Diese Methode wird hauptsächlich zur Betriebsanalytik auf Kläranlagen verwendet. Vorteilhaft sind der große Messbereich und die Bestimmung ohne vorherige Verdünnung bzw. ohne Manipulation der Probe.

H 56 (DIN 38409-56): Gravimetrische Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen nach Lösemittelextraktion

Verfahrensbeschreibung

Der Parameter schwerflüchtige lipophile Stoffe ist ein Stoffparameter für die summarische Erfassung von Fetten und Ölen (tierisch und pflanzlich, Mineralöle) aber auch Wachsen und nichtionischen Tensiden mit einem niedrigen HLB-Wert (Hydrophilie-Lipophilie-Balance auf Seiten des lipophilen Anteils). Schwerflüchtige lipophile Stoffe im Sinne des Verfahrens sind Stoffe, die sich mit einem auf Kohlenwasserstoffen basierenden Extraktionsmittel (niedrig siedend zwischen 36 °C und 69 °C) von der Wasserprobe abtrennen lassen. Schwerflüchtig bedeutet, dass sie einen Siedepunkt von etwa 250 °C besitzen. Aufgrund der deutlich höheren Siedetemperatur gegenüber dem Lösemittel lassen sie sich durch Eindampfen vom Extraktionsmittel abtrennen. Für die Extraktion wird ein unpolares Lösemittel verwendet. Diese Lösemittel besitzen lipophile Eigenschaften, durch die die suspendiert, emulgiert oder gelöst vorliegenden lipophilen Stoffe vom Lösemittel aufgenommen werden. Die Phasentrennung Wasser- und Lösemittelphase erfolgt aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Wasser und Lösemittel-/Lipid-Gemisch, z. B. mittels Scheidetrichter. Oberflächenaktive Stoffe, wie die oben erwähnten Tenside, können störend auf die Extraktion wirken. Aufgrund ihrer bereits beschriebenen Struktur (DEV H 20, H 23, H 24) – sie besitzen einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil – wirken sie als Emulgatoren und verhindern zum einen die Extraktion der lipophilen Stoffe und zum anderen die Phasentrennung Wasser/Lösemittel/Lipid. Aber auch Tenside selbst können mit erfasst werden, wenn sie die entsprechende Wechselwirkung mit dem Lösemittel eingehen.

In der Vergangenheit existierte mit der DIN 38409-17 bereits ein standardisiertes Bestimmungsverfahren für schwerflüchtige lipophile Stoffe. Als Extraktionsmittel wurde dort mit dem 1,1,2-Trichlortrifluorethan ein FCKW verwendet. Nach dem Verbot von Fluorchlorkohlenwasserstoffen, auch für den Laborbereich, wurde das Verfahren unter Verwendung alternativer Extraktionsmittel (z. B. *n*-Hexan) überarbeitet (DEV H 56 2009, Mollet 2000, Vdok DEV H 56 2006, Köhler 2012).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

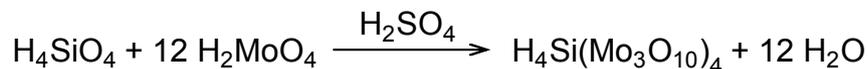
Fette und Öle gehören zu den typischen Inhaltsstoffen von Abwässern aus Gaststätten, Hotels und Großküchen. Neben dem kommunalen Abwasser stellen auch diverse Industriezweige wie Fleisch- und Fischverarbeitung, Milchindustrie oder die Herstellung von Lederwaren Herkunftsbereiche fetthaltigen Abwassers dar. Vielfach werden noch keine

oder nur unzureichend arbeitende Fettabscheider eingesetzt. So kann die Fett-Konzentration in Fleischverarbeitungsbetrieben bei deutlich mehr als 1000 mg/l liegen. In den vergangenen Jahrzehnten wurde den lipophilen Stoffen im Abwasser relativ wenig Bedeutung beigemessen. Die Substanzgruppe gerät derzeit zunehmend in den Fokus. Ursächlich dafür sind zunehmende Probleme mit Verstopfungen und verstärkten Ablagerungen in Kanalisationen. Aber auch die Verursachung von Schwimmschlammproblemen bei der biologischen Abwasserreinigung oder die Geruchsbildung, die durch die Faulung von Fetten entsteht, gehören zu den Problemen, die hohe Fettkonzentrationen mit sich bringen. Zwar gibt es bisher keine Anforderungen in übergeordneten Regelwerken wie der Abwasserverordnung. Jedoch werden bereits auf kommunaler Ebene in örtlichen Abwassersatzungen Anforderungen für die Einleitung in die öffentlichen Abwasseranlagen an die Konzentration von schwerflüchtigen lipophilen Stoffe gestellt, womit dann indirekt die Funktion von entsprechenden Abscheidern überprüft bzw. überwacht wird (Sbieschni 2004, Entwässerungssatzung Dresden 2005, Vdok H 56 2006, Floeser o.J.).

H 57 (DIN EN ISO 16264): Bestimmung löslicher Silicate mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und photometrischer Detektion

Verfahrensbeschreibung

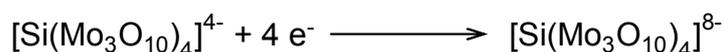
Mit diesen Bestimmungsverfahren werden Silicate bestimmt, die in gelöster Form in der Wasserprobe vorliegen. Es wird die Summe der Silicate ausgedrückt, die mit Molybdat-Lösung zu einer Molybdatokieselsäure reagieren. Folgendes Beispiel zeigt die Reaktion von Orthokieselsäure zu β -Silicomolybdänsäure:



Analog dazu bildet in der Probe enthaltenes Phosphat die störende, gelb gefärbte α -Phosphormolybdänsäure. Die α -Phosphormolybdänsäure wird durch die Zugabe von Oxalsäure zerstört:



Die ebenfalls gelb gefärbte β -Silicomolybdänsäure hingegen, wird mit Zinn(II)chlorid zu β -Silicomolybdänblau reduziert:



Diese Verfahrensgrundlage ist beiden Verfahren gemeinsam. Der Unterschied zwischen den Verfahren liegt in der anschließenden Reduktion zu Molybdänblau. So wird bei der FIA Zinn(II)chlorid und bei der CFA Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verwendet. Über die photometrische Bestimmung der Farbintensität des Molybdänblau wird die Konzentration an Silicaten bestimmt (DEV H 57 2004, Hütter 1994, Pohling 2015).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Silicate werden zusammen mit Phosphaten als Inhibitoren eingesetzt, um Wasserleitungsnetze vor Korrosion zu schützen. Zudem sollen sie durch die Anlagerung an den Rohrwänden den unerwünschten Übergang von Stoffen aus dem Rohrmaterial ins Wasser verhindern. Die Zugabemengen dieser Korrosionsinhibitoren ins Trinkwasser sind gemäß Trinkwasserverordnung begrenzt. Als entsprechendes Analysenverfahren wird die Bestimmung nach DIN EN ISO 16264 eingesetzt. Silicate sind auch wichtige Zusatzstoffe in Waschmitteln. Dort haben sie unterschiedliche Funktionen. Zum einen dienen sie, wie auch in den Wasserleitungsnetzen, als Korrosionsschutz. Zum anderen werden sie zur Stabilisierung der im Waschmittel enthaltenen Bleichmittel eingesetzt. Sie haben hier die Funktion eines Komplexbildners (siehe dazu auch DEV H 26). Eine weitere Funktion, die die Silicate im Verlauf eines Waschvorgangs haben, ist die Enthärtung des Waschwassers. Als Ionenaustauscher fungierend binden sie die härtebildenden Ionen der Erdalkalimetalle. Früher wurden dafür die Zeolithe, vorwiegend Zeolith A, eingesetzt. Zeolithe sind Alumosilicate, die allerdings wasserunlöslich sind und daher mit dem Verfahren nicht erfassbar sind. Allerdings wurden in den letzten 30 Jahren zunehmend lösliche Alternativen zu den Zeolith-Enthärtern entwickelt. Hier ist in erster Linie δ -Natriumdisilicat, (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) auch bekannt unter dem Markennamen SKS-6, zu nennen. Daneben wird es auch als Messverfahren bei der Gewässerüberwachung eingesetzt (Klümper 2000, NLWKN 2009, UBA 2012, Wagner 2010, Huheey 2012).

H 58 (DIN EN ISO 16265): Bestimmung des Indexes von methylenblauaktiven Substanzen (MBAS) - Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA)

Verfahrensbeschreibung

Diese Methode zur Bestimmung der methylenblauaktiven Substanzen, also anionischen Tensiden, beruht auf den gleichen Verfahrensgrundlagen wie die Methode nach DIN EN 903 (DEV H 24). Der Unterschied besteht im etwas abgeänderten automatisierten Reaktionsablauf. Im Gegensatz zum Verfahren nach DEV H 24 wird das Methylenblau der Probe direkt beigemischt. Das nun zwischen dem Methylenblau und dem anionischen Tensid gebildete Ionenpaar wird mit Trichlormethan extrahiert und photometrisch bestimmt (DEV H 58 2012).

Zweck und Verwendung des Untersuchungsverfahrens:

Der Zweck dieses Verfahrens besteht darin, die MBAS-Bestimmung nach DEV H 24 zu automatisieren und somit eine größere Anzahl von Proben abarbeiten zu können.

3.2. Übersicht der Wirkungs- und Stoffkenngrößen entsprechend ihrer Verfahrensgrundlagen

Die folgenden Tabellen (Tab. 3-5 bis 3-8) geben einen zusammenfassenden Überblick über die Verfahrensgrundlagen der in Kapitel 3.1. beschriebenen Wirkungs- und Stoffkenngrößen.

Tab. 3-5: Summenparameter – Abtrennung und unmittelbare Bestimmung

Summenparameter	Trennverfahren	Bestimmung
<u>H 1:</u> Gesamtrockenrückstand Filtratrockenrückstand Glühverlust (Filtratglühverlust)	Trocknung Filtration, Trocknung Trocknung, Glühen Filtration, Trocknung, Glühen	Gravimetrie Gravimetrie Gravimetrie Gravimetrie
<u>H 2:</u> Abfiltrierbare Stoffe Gesamtglührückstand	Filtration, Trocknung Filtration, Trocknung, Glühen	Gravimetrie Gravimetrie
<u>H 9:</u> Absetzbare Stoffe (Volumenanteil)	Sedimentation	Volumenbestimmung
<u>H 10:</u> Absetzbare Stoffe (Massenanteil)	Sedimentation, Filtration, Trocknung	Gravimetrie
<u>H 21:</u> Mit Wasserdampf flüchtige organische Säuren	Destillation	Volumetrie
<u>H 33:</u> Suspendierte Stoffe	Filtration, Trocknung	Gravimetrie
<u>H 56:</u> Schwerflüchtige lipophile Stoffe	Lösemittelextraktion, Eindampfen	Gravimetrie

Tab. 3-6: Summenparameter – Überführung eines Elements in einheitliche chemische Form und deren Bestimmung

Summenparameter	Überführung	Bestimmungsgröße	Bestimmung
<u>H 3:</u> Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	Oxidation	CO ₂	Infrarotspektrometrie
<u>H 29:</u> Leicht freisetzbarer Sulfid- und Mercaptanschwefel	Reaktion mit H ₃ PO ₄ (H ₂ S-Bildung), Ausblasen	S ²⁻	iodometrisch mittels Infrarotspektrometrie
<u>H 34:</u> Gesamter gebundener Stickstoff (TN _b)	Oxidation (katalytische Verbrennung)	NO	Chemolumineszenz, Infrarotspektrometrie

Tab. 3-7: Summenparameter – Überführung eines Elements in einheitliche chemische Form nach vorheriger Abtrennung und deren Bestimmung

Summenparameter	Trennverfahren	Überführung	Bestimmungsgröße	Bestimmung
<u>H 8:</u> Extrahierbare organisch gebundene Halogene (EOX)	Lösemittel-extraktion	Pyrolyse	X ⁻	argentometrisch mittels Microcoulometrie
<u>H 14:</u> Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	Adsorption	Pyrolyse	X ⁻	argentometrisch mittels Microcoulometrie
<u>H 22:</u> Adsorbierbare organisch gebundene Halogene in stark salzhaltigen Wässern (SPE-AOX)	Festphasen-extraktion, Adsorption	Pyrolyse	X ⁻	argentometrisch mittels Microcoulometrie
<u>H 25:</u> Ausblasbare organisch gebundene Halogene (POX)	Ausblasen	Pyrolyse	X ⁻	argentometrisch mittels Microcoulometrie
<u>H 46:</u> Ausblasbarer organischer Kohlenstoff (POC)	Ausblasen	Oxidation	CO ₂	Infrarotspektrometrie
<u>H 47:</u> Kurz-kettige Chloralkane	Lösemittel-extraktion	Gaschromatographie	C _x H _{2x-y+2} Cl _y	Massenspektrometrie, chemische negative Ionisation
<u>H 53:</u> Kohlenwasserstoff Index	Lösemittel- und Festphasenextraktion	Gaschromatographie	C _n H _m	Flammenionisationsdetektion

Tab. 3-8: Summenparameter – Reaktion mit einem bestimmten Reagenz und deren Bestimmung

Summenparameter	Art der Umsetzung	Bestimmung
<u>H5:</u> Permanganat-Index	Oxidation durch Kaliumpermanganat	Volumetrie
<u>H 6:</u> Wasserhärte	<u>Gesamthärte:</u> Komplexbildung von Ca^{2+} und Mg^{2+} mit Eriochromschwarz T, Zerstörung des Komplexes d. EDTA (stärkerer Komplexbildner), <u>Carbonathärte:</u> Säure-Base-Titration mit HCl nach Zugabe von Methylorange als Farbindikator	Volumetrie
<u>H 7:</u> Säure- und Basekapazität	Acidimetrische bzw. alkalische Titration	Volumetrie
<u>H11:</u> Kjeldahl Stickstoff	Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ d. Reaktion mit H_2SO_4 , Bildung von NH_3 d. Zugabe von NaOH	Volumetrie
<u>H 15:</u> Wasserstoffperoxid und seine Addukte	Farbreaktion mit Titanoxidsulfat zu Titanperoxidsulfat	Photometrie
<u>H 16:</u> Phenol-Index	Farbreaktion mit 4-Aminoantipyrin	Photometrie
<u>H 20:</u> Disulfinblau aktive Substanzen	Ionenpaarbildung aus Disulfinblau und kationischen Tensiden	Photometrie
<u>H 23:</u> Bismut aktive Substanzen	Bildung eine Bariumkomplexes, der mit Tetraiodobismutat gefällt wird	Potenziometrie

Tab. 3-9: Summenparameter – Reaktion mit einem bestimmten Reagenz und deren Bestimmung

Summenparameter	Art der Umsetzung	Bestimmung
<u>H 24:</u> Methylenblau-Index (MBAS)	Komplexbildung von anionischen Substanzen mit Methylenblau	Photometrie
<u>H 26:</u> Bismut-Komplexierungsindex	Entfärbung des Bismut-Xylenolorange Komplexes durch starke Komplexbildner	Photometrie
<u>H 31:</u> Sulfid- und Mercaptanschwefel (photometrisch)	Farbreaktion von Sulfiden und Thiolen mit Dithionitbenzoesäure	Photometrie
<u>H 36:</u> Stickstoff nach oxidativem Aufschluss mit Peroxodisulfat	Oxidation mit Peroxodisulfat zu NO ₃ und dessen Reduktion zu Nitrit, Farbreaktion mit 4-Amino-benzolsulfonamid und N-(1-Naphthyl)-1,2-diaminoethan-dihydrochlorid	Photometrie
<u>H 37:</u> Phenol-Index mit FIA und CFA	Oxidation der Phenole mit Peroxodisulfat und Kondensation (Farbreaktion) mit 4-Aminoantipyrin	Photometrie
<u>H 41, H 43, H 44:</u> Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	Oxidation mit Kaliumdichromat	Volumetrie
<u>H 45:</u> Chemischer Sauerstoffbedarf (Küvettest)	Oxidation mit Kaliumdichromat	Photometrie
<u>H 51, H 52, H 55:</u> Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB _n)	Mikrobieller Abbau von organischen Wasserinhaltsstoffen	Oxymetrie
<u>H 57:</u> Lösliche Silicate mittels FIA und CFA	Reaktion der Silicate mit Heptamolybdat, Reduzierung der Molybdatokieselsäure zu Molybdänblau	Photometrie

3.3. Biologische Wirkparameter

Für die Beschreibung der durch Wasserinhaltsstoffe verursachten biologischen Wirkungen bzw. der auf die verursachten Effekte folgenden biologischen Wirkungen, wurden die sogenannten Wirkparameter entwickelt. Mit Hilfe dieser Wirkparameter können ökotoxische Wirkungen von Wasserinhaltsstoffen auf die Vitalfunktionen von Zielorganismen, in diesem Fall von Wasserorganismen, erfasst werden. Ausnahmen bilden dabei die genotoxikologischen Tests, wie *umu*- oder *Ames*-Test, bei denen Bakterien verwendet werden, die nicht zu den Wasserorganismen zählen. Im Gegensatz zur Stoffprüfung wird bei der Prüfung von Umweltproben die Wirkung sämtlicher in der Probe enthaltener Wasserinhaltsstoffe summarisch bestimmt. Ökotoxikologische Wirkungen können bei biologischen Testsystemen kurzzeitig (akute Wirkung) oder längerfristig (chronische Wirkung) auftreten. Ob eine akute oder eine chronische Wirkung erfasst wird, hängt unter anderem vom verwendeten Testsystem, der entsprechenden Expositionszeit und von den festgelegten Endpunkten (Beobachtungs- oder Messparameter) ab. Neben der Abbildung ökotoxischer Wirkungen umfassen die biologischen Parameter auch Verfahren bei denen nicht unbedingt Wirkungen sondern Eigenschaften, wie die biologische Abbaubarkeit von Wasserinhaltsstoffen, erfasst werden. Im eigentlichen Sinne kann auch der Parameter BSB_n zu den biologischen Testverfahren gezählt werden. Dieser Parameter kann als Maß für die in der Probe von einer Mikrobiozönose unter Sauerstoffverbrauch verwertbaren Verbindungen angesehen werden. In genormten Verfahrensvorschriften (DIN, ISO, CEN, DEV) sind die Randbedingungen und Parameter jeweils definiert und auch Validierungs- und Gültigkeitskriterien festgelegt.

Die Beziehung zwischen den Prüfkonzentrationen und der gemessenen Wirkung des Testsystems wird in der Regel mit Hilfe von Konzentrations-Wirkungsbeziehungen beschrieben. Dabei werden häufig effektive Konzentrationen (EC_x -Werte) angegeben, bei denen ein bestimmter prozentualer Anteil der Testorganismen eine definierte Wirkung anzeigt – Beispiel EC_{50} : 50 % der Testorganismen zeigen die gemessene Wirkung bei der angegebenen Konzentration.

Bei der Prüfung von Umweltproben, insbesondere bei Abwasserproben, wird alternativ ein System verwendet, in dem Verdünnungsstufen der Originalprobe geprüft werden. Dabei wird als Ergebnis diejenige Verdünnungsstufe angegeben, in der keine Wirkung im Sinne des Verfahrens mehr auftritt.

Die Angabe erfolgt in der Regel als Verdünnungsstufe (G-Wert, englisch LID = Lowest ineffective dilution, ISO/DIS 5667-16:2016), als Volumenprozent (Prozentualer Anteil der Originalprobe) oder alternativ als Konzentration eines chemischen Summenparameters (AOX), mit dessen Hilfe die jeweiligen Verdünnungsstufen charakterisiert wurden.

Zur Ermittlung ökotoxischer Wirkungen einer Umweltprobe benötigt man in der Regel eine Palette von biologischen Testverfahren. Entsprechende Funktions- und Auswahlkriterien sind in Abbildung 3-11 dargestellt.

Summenparameter in der Abwasseruntersuchung

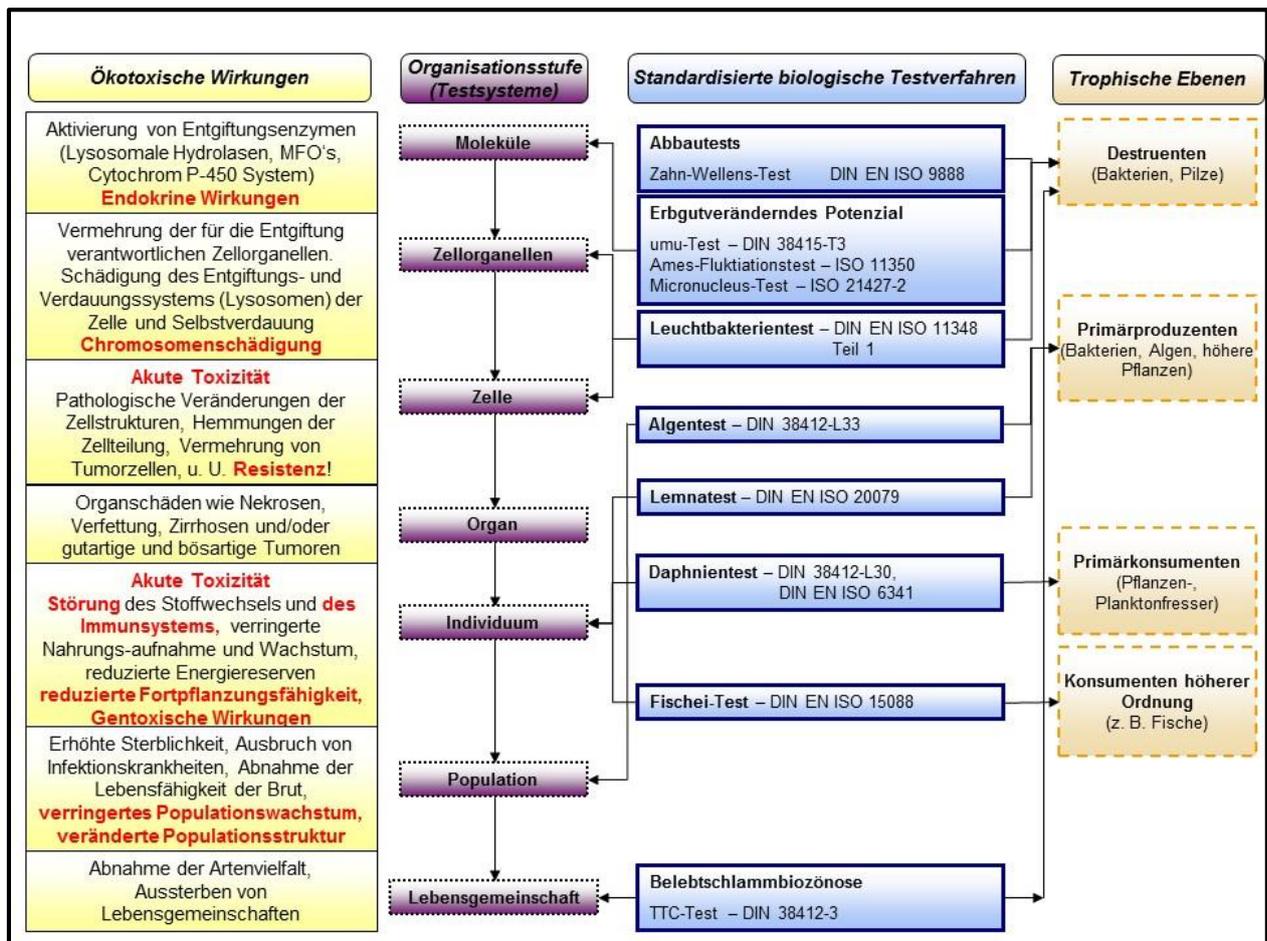


Abb. 3-11: Funktions- und Auswahlkriterien für biologische Testverfahren (verändert nach Pluta 2009)

Diese Palette besteht aus Organismen, die als repräsentativ für eine Trophie-Ebene, eine Organisationsstufe und eine Wirkungsebene (Ansatzpunkt für eine schädigende Wirkung) angesehen werden. In der Abwasseruntersuchung ist für eine Basischarakterisierung von behandeltem Abwasser eine entsprechende Palette an Testverfahren entwickelt worden, die kontinuierlich durch neue Testverfahren, bis hin zu bioanalytischen Verfahren, ergänzt wird.

Wenn es erforderlich ist, müssen für eine Identifizierung der die Schädigung auslösenden Substanzen chemisch/physikalische Methoden (Trennung / Anreicherung) und Analyseverfahren herangezogen werden.

Die biologischen Wirkparameter sind als „Testverfahren mit Wasserorganismen“ im Band L und als „Suborganismische Testverfahren“ im Band T der Deutschen Einheitsverfahren zusammengefasst. Allerdings soll im Rahmen dieses Kapitels nur auf die für die Abwasserverordnung relevanten und die im Rahmen der eigenen praktischen Untersuchungen verwendeten Verfahren eingegangen werden (Hütter 1994, Hüttner 2006).

L 3 (DIN 38412-3): Toxizitätstest zur Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Belebtschlamm (TTC-Test)

Dehydrogenasen sind Enzyme, die in den Mikroorganismen des Belebtschlammes enthalten sind. Enzyme bewirken den Abbau der Abwasserinhaltsstoffe durch die Mikroorganismen. Im Gegensatz zu anderen Enzymen erlischt die Aktivität der Dehydrogenasen beim Tod der Zelle. Die Aktivität der Dehydrogenasen ist ein Nachweis für lebende Zellen. Abwasserinhaltsstoffe, die auf die Zellen einwirken und sie damit absterben lassen, hemmen somit auch die Dehydrogenaseaktivität der Bakterienpopulation bis hin zum völligen Erliegen. Somit gibt der TTC-Test Hinweise auf die Giftigkeit der Abwasserinhaltsstoffe gegenüber dem Belebtschlamm bzw. dessen Mikroorganismen.

Nachgewiesen wird die Dehydrogenaseaktivität, indem Belebtschlamm mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) dotiert wird. Die Dehydrogenasen der lebenden Zellen reduzieren das TTC zu Triphenylformazan (TPF), einer rotgefärbten, wasserunlöslichen Verbindung – siehe Abb. 3-12.

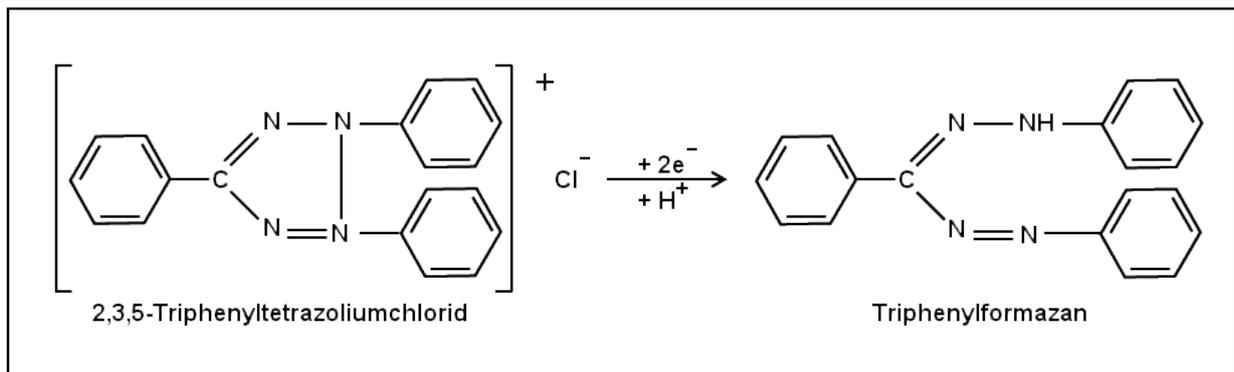


Abb. 3-12: Reduzierung des TTC zu TPF (verändert nach Edelenyi 1970)

Um eine optimale Reduzierung zu erreichen, ist es wichtig, dass der Prozess bei einem pH-Wert zwischen 7 und 8 abläuft. Im stark sauren Bereich besteht die Gefahr, dass die Reduzierung weiter als bis zum TPF fortgesetzt wird, z. B. bei weiterer Elektronenaufnahme bis zum Benzhydrazin. Das im Gegensatz zum TTC wasserunlösliche TPF kann mit Ethanol aus den Zellen extrahiert werden. Die Färbung des Extraktes wird bei einer Wellenlänge von 485 nm photometrisch bestimmt. Die gebildete Menge an TPF ist das Maß für die Dehydrogenase- und somit die Schlammaktivität. Neben einer Hemmwirkung kann grundsätzlich auch eine aktivierende Wirkung der Abwasserinhaltsstoffe festgestellt werden. Dies ist der Fall, wenn diese Stoffe nicht giftig wirken und zudem noch biologisch gut abbaubar sind. Neben der bereits erwähnten Toxizitätsprüfung von Abwasserinhaltsstoffen wird der TTC-Test auch zur Beurteilung des Stabilisierungsgrades von Klärschlamm eingesetzt. Eine gehemmte Dehydrogenaseaktivität lässt auf das Erreichen der technischen aeroben Stabilisationsgrenze schließen. Das Verfahren der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität findet ein breites Anwendungsfeld. Prinzipiell ist es bei allen möglichen mikrobiologischen Prozessen, bei denen die Enzymaktivität eine Rolle spielt, einsetzbar (DEV L 3 2010, Edelenyi 1970, Roberts 1950, Stier 1999, Wanke 2014).

L 25 (DIN EN ISO 9888): Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium – statischer Test (Zahn-Wellens-Test)

Grundlage des Verfahrens ist die Bestimmung des biologischen Abbaus wasserlöslicher organischer Abwasserinhaltsstoffe durch aerobe Mikroorganismen. Die Abwasserinhaltsstoffe bilden neben dem Belebtschlamm beim statischen Testsystem die einzige organische Kohlenstoffquelle, weil mit dem eingesetzten Nährmedium nur noch anorganische Nährsubstanz zugesetzt wird. Die eingesetzte Menge an Belebtschlamm (Trockensubstanz) ist abhängig vom DOC- bzw. CSB-Gehalt des Abwassers. Der Testansatz enthält neben dem zu untersuchenden Abwasser oder der organischen Substanz ein Medium aus verschiedenen anorganischen Salzen und ein Inokulum, dem Belebtschlamm. Eine Adaptation (Vorexposition) des Inokulums ist i. d. R. nicht vorgesehen. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass der Belebtschlamm in Abhängigkeit von der Bezugsquelle bereits adaptiert ist. Allerdings ist die Tatsache, ob ein Belebtschlamm bereits adaptiert ist, von entscheidender Bedeutung für die Testdauer. Ein adaptierter Schlamm kann die sog. „lag-Phase“ (Adaptationsphase) erheblich verkürzen, wenn nicht sogar ganz entfallen lassen. Die sich anschließende Bioabbauphase würde dementsprechend ebenfalls verkürzt. Zudem ist die Dauer der jeweiligen Phasen (lag-Phase, Bioabbauphase) immer schlammabhängig. Bei unterschiedlichen Belebtschlämmen ist damit zu rechnen, dass bei gleichem Testgut abweichende Phasenlängen erreicht werden. Der letztendliche maximale Abbaugrad sollte allerdings gleich bleiben. Da es sich um ein statisches Verfahren handelt, wird die Testsubstanz (Prüfsubstanz) oder die zu untersuchende Probe nur einmal zu Beginn des Tests zugegeben. Eine Nachdosierung erfolgt nicht. Eine ausreichende Durchmischung und Belüftung des aeroben Testsystems sind jederzeit zu gewährleisten. Üblicherweise dauert ein Test 28 Tage, kann aber je nach Anforderung oder Testverlauf auch verlängert oder verkürzt werden. Ebenso sind entsprechende Abwandlungen vom Normverfahren bzgl. der einzusetzenden Belebtschlammkonzentration möglich. Wie bereits erwähnt, ist mit dem Verfahren keine Differenzierung zwischen Elimination und biologischem Abbau möglich. Zwar ist im Verfahren ein Kontrollansatz gegenüber abiotischen Eliminationsprozessen vorgesehen. Dieser betrifft aber hauptsächlich den Eliminationspfad des Ausgasens, aber auch der Adsorption an die Gefäßwand der Ansatzgefäße. Eine Prüfung der Adsorption an den Belebtschlamm ist nicht vorgesehen. Sofern keine Elimination durch die genannten abiotischen Eliminationspfade eintritt, wird Elimination dem biologischen Abbau gleich gesetzt. Der Nachweis der Elimination wird über die DOC- bzw. CSB-Bestimmung zu Testbeginn und zu Testende geführt (DIN EN ISO 9888 1999, AbwV 2014). Der Zahn-Wellens-Test wurde 1981 als Verfahren für die potenzielle biologische Abbaubarkeit (inherent biodegradability) als OECD Richtlinie 302 B ins OECD Testsystem übernommen. Später wurde der Zahn-Wellens-Test modifiziert und ab 1992 als Zahn-Wellens/EMPA-Test als OECD 302 B geführt. Die Modifikationen gegenüber dem ursprünglichen Zahn-Wellens-

Test aus den 1970er Jahren beziehen sich vor allem auf die Testdauer, die Animpfung und die Testkonzentration – siehe Tab. 3-10 (Wagner (Hrsg.) 1988).

Tab. 3-10: Modifikationen im Zahn-Wellens-Test

	ZWT	modifizierter ZWT
Animpfung	Belebtschlamm	Belebtschlamm, Extrakte von Böden, Sedimenten
Trockensubstanz	1 g/l	zw. 0,2 und 1 g/l, abhängig von Testkonzentration
Testdauer	14 d	28 d
Testkonzentration	400 mg/l DOC	50 – 400 mg/l DOC bzw. 100 – 1000 mg/l CSB

L 30 (DIN 38412-30): Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen

Dieses Testverfahren bestimmt die akut toxische Wirkung von Wasserinhaltsstoffen auf den Testorganismus *Daphnia magna*, STRAUS, deutsche Bezeichnung: Wasserfloh. Taxonomisch gehört *Daphnia magna* im Unterstamm der Krebstiere (Crustacea) zur Klasse der Kiemenfusskrebse oder Blattfusskrebse (Branchiopoda). Als Parameter für die Toxizität eines Abwassers gegenüber Daphnien ist deren Schwimmfähigkeit definiert. Als schwimmfähig wird jene Daphnie bezeichnet, die keine Schwimmbewegungen zeigt, nachdem die Testflüssigkeit in leichte Bewegung versetzt wurde (Beobachtungszeit mindestens 10 s). Ebenfalls als schwimmfähig werden Daphnien gezählt, die zwar noch mobil sind, sich aber nicht mehr von der Oberfläche des Wassers im Testansatz lösen können. Diese gelten als geschädigt. Als vital sind Daphnien anzusehen, die deutliche Schwimmbewegungen im Wasserkörper zeigen.

Der Daphnientest wurde aufgrund seiner guten Empfindlichkeit für die Toxizitätsuntersuchung von Umweltproben weiter entwickelt. Seine besondere Eignung begründet sich darin, dass die Daphnien permanent Wasser filtrieren und somit toxische Wasserinhaltsstoffe kontinuierlich und aktiv aufnehmen. Als repräsentativer Organismus gelten sie wegen ihrer Funktion als Primärkonsument und gleichzeitig als Futterquelle für Sekundärkonsumenten (DEV L 30 1989, Fomin 2003).

L 33 (DIN 38412-33): Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (*Scenedesmus*-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen

Der Testorganismus *Scenedesmus subspicatus* Chodat ist eine meist einzellige Grünalge, die im Süßwasserplankton vorkommt. Grünalgen üben als Primärproduzenten eine wichtige Funktion in aquatischen Ökosystemen aus. Toxische Wirkungen hemmen den Stoffwechsel der Algen und damit deren Wachstum und Vermehrung. Als Indikator für den Stoffwechsel dient die Photosynthesereaktion. Störungen haben eine verminderte Photosyntheseleistung zur Folge. Die Photosyntheseleistung lässt sich mittels Fluoreszenzmessung verfolgen. Es werden Wachstumsstörungen im Vergleich zum Kontrollansatz gemessen. Der Test verläuft über 72 h. Somit können auf Populationsebene reproduktionstoxische Wirkungen festgestellt werden. Wichtige Voraussetzungen für die Verwendung von *Scenedesmus subspicatus* als Testorganismus sind deren leichte Kultivierbarkeit und die kurze Generationszeit. Bis vor wenigen Jahren waren die beiden Algengattungen *Scenedesmus* und *Desmodesmus* unter dem Namen *Scenedesmus* vereint. Deshalb ist in neuerer Literatur im Zusammenhang mit Giftigkeit gegenüber Grünalgen auch die Bezeichnung *Desmodesmus subspicatus* zu finden (DEV L 33 1991, Hüttner 2006, Mönnich 2010).

L 49 (DIN EN ISO 20079): Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (*Lemna minor*) – Wasserlinsen-Wachstumstest

Das Testprinzip beruht auf der Beeinflussung des Wachstums des Testorganismus *Lemna minor*, deutsch Wasserlinse durch toxische Wasserinhaltsstoffe. Angezeigt werden die toxischen Wirkungen über eine verringerte Wachstumsleistung, bezogen auf die Wachstumsrate. Grundparameter ist die Blattzahl (Fronzzahl). Zusätzlich ist ein zweiter Beobachtungsparameter zu messen (Frondfäche, Trockenmasse oder Chlorophyllgehalt). Wasserlinsen gehören zu den höheren Pflanzen und stellen damit eine qualitative Alternative zu Algen dar. Für die Verwendung als Testorganismus weisen sie günstige physiologische Wachstumsmerkmale auf. Ihre hohe Vermehrungsrate, die genetische Einheitlichkeit und eine uneingeschränkte Verfügbarkeit unter Laborbedingungen machen die Wasserlinse zu einem hervorragenden Testorganismus. Weitere wichtige, das Testverfahren betreffende, vorteilhafte Aspekte sind: die weitgehende pH-Wert Toleranz, die Unempfindlichkeit der Messung gegenüber getrübbten oder gefärbten Proben – der Algentest kann für solche Proben nicht verwendet werden – sowie die Erfassung von Langzeitwirkungen, womit nicht nur die akute sondern auch die chronische Toxizität wiedergespiegelt wird (DEV L 49 2006, Fomin 2003).

L 51 (DIN EN ISO 11348-1): Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien

Leuchtbakterien, wie Bakterien grundsätzlich, gelten als hervorragend geeignete Testorganismen. Sie verfügen über kurze Generationszeiten und hohe Stoffwechselaktivitäten, sodass sie innerhalb kurzer Zeit auf toxische Wirkungen ansprechen und somit die gesamte Versuchsdauer im Vergleich zu anderen biologischen Testverfahren sehr kurz ist. Sie beträgt nur wenige Stunden, die Messung erfolgt nach 15 und 30 Minuten Expositionszeit.

Leuchtbakterien setzen einen Teil ihrer Stoffwechselenergie in Licht um. Diese Aussendung von Licht durch Organismen wird als Biolumineszenz bezeichnet. Dabei läuft folgende chemische Reaktion ab:

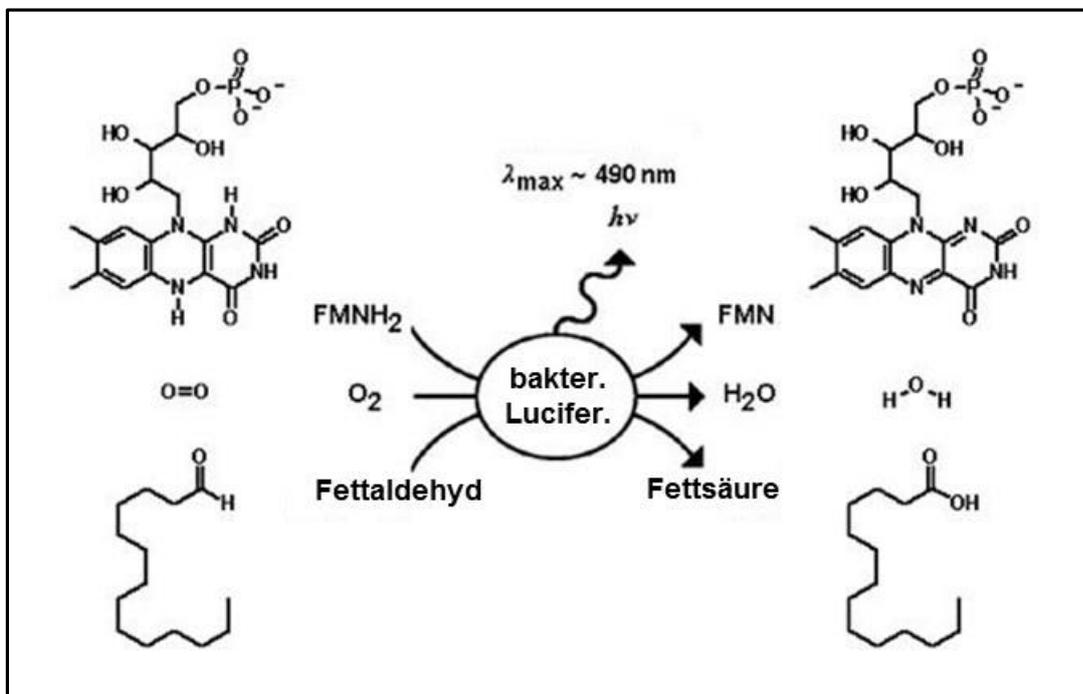


Abb. 3-13: Umsetzung von reduziertem Flavinmononucleotid zu Flavinmononucleotid durch bakterielle Luciferase (verändert nach Lin 2009)

Das reduzierte Flavinmononucleotid (FMNH_2) wird von der sog. Luciferase gebunden und reagiert mit Sauerstoff zu einem stabilen Intermediat. Bei der Oxidation des langkettigen Aldehyds (R-CHO) zur korrespondierenden Fettsäure (R-COOH) entsteht die Lichtemission.

Das Testverfahren beruht auf der Störung dieser physiologischen Vorgänge und der damit einhergehenden Hemmung der Lichtemissionen bzw. der Leuchtintensität (DEV L 51 2009, Fomin 2003, Büttner 2000).

T 3 (DIN 38415-3): Bestimmung des erbgutverändernden Potenzials von Wasser mit dem *umu*-Test

Beim *umu*-Test handelt es sich um einen bakteriellen Gentoxizitätstest mit dem Testorganismus *Sallmonella typhimurium* TA 1535/pSK1002. Unter dem Einfluss gentoxischer Substanzen und damit einhergehenden DNA-Schäden wird das DNA-Reparatursystem induziert. Zu diesem DNA-Reparatursystem gehört das *umuC*-Gen, das in diesem Fall induziert wird. Die DNA-Reparatur korreliert mit einer erhöhten Produktion des Enzyms β -Galaktosidase. Das Enzym wird als Substrat der Testlösung beigegeben und dient als Katalysator zur Bildung von colorigenen Stoffen bei der DNA-Reparatur. Die colorigenen Stoffe können photometrisch bestimmt werden. Eine Erhöhung der Lichtabsorption zeigt eine erhöhte DNA-Reparatur an und damit ein erhöhtes gentoxisches Potenzial der Probe bzw. der in der Probe enthaltenen Wasserinhaltsstoffe (DEV T 3 1996, Fomin 2003, Kramer 2004).

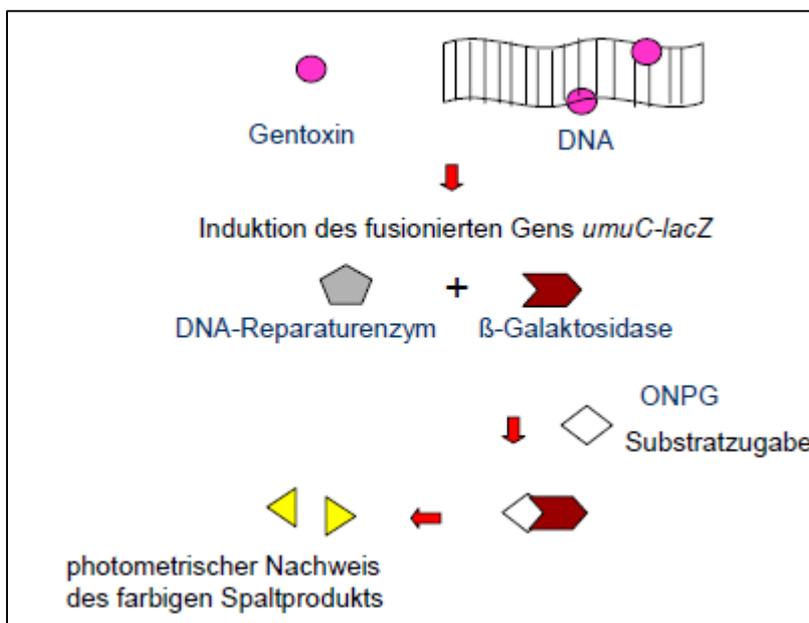


Abb. 3-14: Testprinzip des *umu*-Tests (Kramer 2004)

T 6 (DIN EN ISO 15088): Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*, Hamilton-Buchanan)

Hintergrund des Toxizitätstests gegenüber Zebrafisch-Eiern ist der Bedarf an einem Testverfahren gegenüber höheren Organismen bzw. gegenüber Konsumenten höherer Ordnung. Im Prinzip wurde dieser Test aus Gründen des Tierschutzes entwickelt. In der Abwasserüberwachung beispielsweise wurde in der Vergangenheit der Fischtest nach DIN 38412-31 eingesetzt. Mit der Entwicklung des Fischei-Tests konnte auf den Fischtest verzichtet werden, weil der Fischei-Test so gestaltet wurde, dass er bei der Prüfung von Umweltproben in den meisten Fällen die gleiche Empfindlichkeit wie der akute Fischtest aufweist.

Für den Test werden die Eier des Zebrafisches *Danio rerio*, einem Süßwasserfisch der in asiatischen Gewässern beheimatet ist, verwendet. Dieser Organismus hat sich aus mehreren Gründen als vorteilhaft erwiesen. Der entscheidende Vorteil ist, dass unter standardisierten Hälterungsbedingungen täglich Eier eines Laichfischbestandes gewonnen werden können. Weiterhin gestaltet sich die Eigewinnung vergleichsweise einfach – die adulten Tiere beginnen bei einsetzender Beleuchtung innerhalb kurzer Zeit (ca. 30 min.) mit der Balz und dem Laichen. Allerdings müssen die Eier von den adulten Tieren separiert werden, da die Tiere Laichräuber sind. Die Eier beginnen bereits wenige Minuten nach der Befruchtung mit der Zellteilung. Für den Test müssen die Eier befruchtet sein und sich mindestens im 4-Zell-Stadium (2. Teilungsstadium) befinden.

Innerhalb von 24 Stunden nach der Befruchtung entwickelt sich bereits ein Embryo mit allen Organanlagen. Das Testprinzip besteht in der Erfassung der letalen Schädigungen der Fischeier, die wie folgt definiert sind:

- Koagulation der Eier: Koagulierte Eier sind teilweise oder vollständig undurchsichtig. Bei normaler Entwicklung erkennbare Strukturen sind nicht mehr erkennbar.
- Schwanzablösung vom Dotter: Eine Ablösung des Schwanzes vom Dotter muss klar erkennbar sein. Der Fortschritt der Schwanzablösung hängt vom Entwicklungsstadium des Embryos ab. Der Grad der Ablösung ist unerheblich.
- Herzschlag: Für die Beurteilung des Herzschlags gilt eine Beobachtungszeit von 30 Sekunden. Ist innerhalb dieser Zeit kein Herzschlag feststellbar, gilt der Embryo als tot.

Diese definierten Endpunkte sind nach 48 h zu prüfen. Der Fischei-Test ist zurzeit das einzige biologische Testverfahren, für das ein Schwellenwert und eine Schadeinheit definiert ist, auf die eine Abwasserabgabe nach Abwasserabgabengesetz entrichtet werden muss (DEV T 6 2009, VDok DEV T 6, Vobach 2003, AbwAG 2005).

4. Exemplarische Untersuchungen zu den Summenparametern

Sowohl in der Wasser- bzw. Abwasserüberwachung als auch bei der Bemessung von Abwasserbehandlungsanlagen werden Belastungen vielfach über die Zusammenfassung von Einzelstoffen in Stoffgruppen ausgedrückt. Stoffgruppen lassen sich mit Hilfe von Summenparametern zuverlässig und im Vergleich zu Einzelstoffen mit geringerem Aufwand bestimmen. Dennoch können, auch aufgrund der Fülle der sie umfassenden Verbindungen, die Eigenschaften, die den Stoffgruppen zugeschrieben werden, nicht immer verallgemeinert werden. Dies soll an exemplarischen Untersuchungen zum Parameter AOX verdeutlicht werden.

4.1. Untersuchungen zum Parameter AOX

Die für die Untersuchungen verwendeten Geräte, Chemikalien und die Ansätze für Nährmedien sind im Anhang zusammengestellt.

4.1.1. Hintergrund und Vorgehensweise

Der Abwasserparameter AOX ist sowohl ein ordnungsrechtlich als auch abgaberechtlich relevanter Parameter. In etwa der Hälfte der Anhänge der AbwV werden Anforderungen für das Einleiten von Abwasser an den Parameter AOX gestellt. Allerdings ist der AOX auch seit Jahren einer der umstrittensten Parameter überhaupt. Dies liegt zum einen an seiner Aussagekraft. Der Zweck seiner Einführung war seinerzeit die Erfassung halogenorganischer Verbindungen mit unerwünschten bzw. besorgnisauslösenden Wirkungen. Diese Annahme gilt jedoch nicht grundsätzlich für alle erfassten Substanzen, denn es werden sowohl praktisch unbedenkliche oder weniger ökotoxikologisch bedenkliche Substanzen, zum Beispiel PVC, als auch stark ökotoxische Substanzen, wie zum Beispiel Dioxine, erfasst. Weiterhin erfasst werden Substanzen wie Sucralose, ein Süßstoff, der zwar nicht toxisch, allerdings jedoch schwer abbaubar ist, wie im Rahmen von Untersuchungen mit dem Zahn-Wellens-Test gezeigt wurde (UBA, Fachgebiet III 2.5). Mit dem AOX kann jedoch weder die Persistenz, noch die Ökotoxizität und die Bioakkumulierbarkeit halogenorganischer Substanzen direkt beschrieben werden. Dies sind jedoch grundlegende Eigenschaften, um die Gefährlichkeit bzw. ökotoxikologische Bedenklichkeit von Stoffen auszudrücken. Aus diesen Gründen wurde schon 1995 eine Abschaffung des AOX empfohlen. Der AOX ist kein spezifischer Summenparameter und lässt keine Aussage über die ökotoxikologische Relevanz der mit dem Parameter erfassten Einzelstoffe zu (Schulze-Rettmer 2001).

Zum anderen ist auch das Analysenverfahren aufgrund seiner Störanfälligkeit umstritten. An dieser Stelle seien vier Beispiele genannt, die zu Über- bzw. Unterbefunden führen können:

- Schon DOC-Konzentrationen von > 10 mg/l in der Analysenprobe können zu Konkurrenzadsorption gegenüber den halogenorganischen Substanzen führen.

Infolge dessen bleibt für diese Substanzen nicht genügend Adsorptionskapazität und sie werden dadurch von der Aktivkohle verdrängt, was wiederum zu Minderbefunden an AOX führt. Wie im Rahmen einer Messkampagne des Umweltbundesamtes festgestellt wurde, kann die TOC-Konzentration im Kläranlagenablauf von Papierfabriken allerdings durchaus bis zu 70 mg/l betragen (Eigene Untersuchungen, unveröffentlicht).

- Chloridgehalte von mehr als 1 g/l erfordern ein Verdünnen der Originalprobe. Da gleichzeitig auch die AOX-Konzentration verdünnt wird, erfolgt zwangsläufig eine Erhöhung der Bestimmungsgrenze. Dadurch können jedoch Proben mit niedrigen AOX-Konzentrationen bei Chlorid-Gehalten > 1 g/l unter die Bestimmungsgrenze fallen, die unverdünnt oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen (Hahn 2000).
- Mit dem AOX-Verfahren werden größtenteils unpolare und schwach polare Verbindungen erfasst. Polare und hydrophile Substanzen werden nicht vollständig erfasst, da sie nur teilweise adsorbieren. Einige dieser Verbindungen, wie chlorierte Essigsäuren, werden zwar adsorbiert, jedoch im folgenden Waschschrift Zum Teil wieder desorbiert (Koppe 1984, Dimmler 2000, Laschka 1997).
- Des Weiteren entziehen sich die leichtflüchtigen lipophilen Halogenverbindungen dem AOX teilweise, da diese aus der Wasserphase ausgasen (Laschka 1997).

Zwar ist der AOX ein Konventionsparameter, bei dem nur die halogenorganischen Substanzen als AOX gelten, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens bestimmbar sind. Allerdings stellt sich die Frage, inwieweit ein Parameter mit ordnungs- und abgabenrechtlicher Relevanz sinnvoll ist, bei dem möglicherweise ein größerer Anteil der über den Summenparameter zu regulierenden Substanzen gar nicht erfasst wird.

Mit der Einführung des § 7a WHG 1976 (heute § 57 WHG) wurde die Vermeidung besorgnisauslösender Wirkungen im behandelten Abwasser gefordert. Zu diesem Zweck wurde eine Palette von Wirtktests, sogenannten Biotests, entwickelt, mit denen diese unerwünschten Wirkungen erfasst werden. Gleichzeitig wurden ergänzende chemisch/physikalische Summenparameter, wie der AOX, eingeführt.

Für die Charakterisierung von Abwässern bezüglich ihrer ökotoxikologischen Bedenklichkeit haben Reemtsma und Klinkow eine Untersuchungsstrategie entwickelt. Dabei werden nacheinander verschiedene Untersuchungsmodule abgearbeitet, wobei in Abhängigkeit von der konkreten Fragestellung nicht immer alle Module eingesetzt werden müssen:

- Modul 1: Probenahme und Charakterisierung
- Modul 2: Toxizität
- Modul 3: Persistenz
- Modul 4: Bioakkumulierbarkeit
- Modul 5: Partikuläre Fracht
- Modul 6: Indirekteinleiter

Eine zentrale Rolle innerhalb der Module fällt den Summenparametern zu. So erfolgt die Charakterisierung des Abwassers in Modul 1 über chemisch-physikalische Summenparameter. Die Ökotoxizität wird über biologische Wirktests abgebildet, die ebenfalls Summenparameter sind. Auch innerhalb der Abbauversuche zur Persistenz, Modul 3, von Abwasserinhaltsstoffen kommen ebenso Summenparameter zum Einsatz wie bei den Untersuchungen im Modul 5, Partikuläre Fracht. Für die Abschätzung der Bioakkumulierbarkeit im Modul 4 kann der von Stenz entwickelte Summenparameter für potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS) herangezogen werden (Reemtsma 2001).

Wenn man diese Untersuchungsstrategie auf die Anhänge der Abwasserverordnung überträgt, fällt auf, dass für die Überwachung lediglich ordnungsrechtliche Mindestanforderungen an die Probenahme und Charakterisierung sowie an die Ökotoxizität gestellt werden. Dabei fällt neben dem TOC bzw. CSB vor allem dem AOX eine zentrale Rolle bei der Charakterisierung des behandelten Abwassers zu. Mit der Regulierung dieses Parameters sollte, wie schon erwähnt, die Gefährlichkeit von Abwässern charakterisiert und überwacht werden. Alternativ könnte die oben beschriebene Untersuchungs- bzw. Überwachungsstrategie entweder vollständig oder teilweise angewendet werden. Für das Modul Probenahme und Charakterisierung könnte dabei auf den Parameter AOX verzichtet werden, denn die den AOX ausmachenden Substanzen werden als Teilmenge des TOC erfasst. Dies trifft analog auf den POX (ausblasbare organisch gebundene Halogene) zu, dessen Substanzen sich über den Parameter POC (ausblasbarer organischer Kohlenstoff) erfassen lassen. Die Abbildung des POX über den POC wird in einem gesonderten Kapitel behandelt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen unter anderem die Überlegungen zur Relevanz des Parameters AOX und dessen Eignung zur Abbildung gefährlicher Stoffeigenschaften wieder aufgenommen werden. Dabei geht es um die Begründung zur Abschaffung des AOX als ordnungs- und abgaberechtlich relevanten Parameter. Ebenso wie der AOX liefert der TOC keinen Hinweis auf die ökotoxikologische Bedenklichkeit der mit dem Parameter erfassbaren Stoffe. Es geht einzig und allein um den Gehalt an organischer Substanz, ausgedrückt als gesamtorganischer Kohlenstoff. Und genau zu diesem Stoffparameter sind auch die adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene zu zählen. Für die ökotoxikologische Bewertung ist es dabei unerheblich, ob sie chloriert, bromiert, iodiert sind oder nicht. Die ökotoxikologische Bedenklichkeit kann nur mit Wirkparametern abgebildet werden. Die ursprüngliche Intention, die Anwesenheit besorgnisauslösender Stoffe abzubilden, soll mit Hilfe von biologischen Wirktests (Ökotoxizität) und mit der Untersuchung des biologischen Abbaus (Persistenz) erfolgen. Auf eigene Untersuchungen zu potenziell bioakkumulierbaren Stoffen (PBS) musste verzichtet werden, weil die erforderliche Analytik nicht vorgehalten wird. Hier wurde im Zusammenhang mit AOX, TOC und PBS lediglich auf einige Literaturdaten zurückgegriffen.

Diese Hypothese soll mittels Untersuchungen von Modellsubstanzen im Abwasser, die in einer Laborkläranlage (aerobe Behandlung, Belebungsverfahren) behandelt werden,

überprüft werden. Mit der Laborkläranlage soll die Behandlung eines entsprechenden Branchenabwassers (z. B. Chemische Industrie, Papierindustrie) simuliert werden. Für die Untersuchungen werden Modellsubstanzen ausgewählt, die in der chemischen Industrie zum Einsatz kommen und bei denen davon auszugehen ist, dass diese auch im Abwasser zu finden sind. Die Versuche werden mit Einzelsubstanzen durchgeführt. Anhand der Messergebnisse wird eine AOX-Bilanz erstellt.

Die Bilanz soll zeigen, wie sich die halogenorganischen Verbindungen in der Kläranlage verhalten und Hinweise liefern, ob auf eine grundsätzliche AOX-Anforderung an behandeltes Abwasser in vielen Fällen verzichtet werden kann, weil die Konzentration an halogenorganischen Verbindungen auch vollständig über den TOC erfasst werden kann. Für die Abbildung unerwünschter Eigenschaften sollten in jedem Falle biologische Wirktests eingesetzt werden.

Mit Hilfe der OX-Bilanz soll dementsprechend gezeigt werden, dass bezüglich der halogenorganischen Verbindungen (HOV) die Ökotoxizität, Persistenz und Bioakkumulierbarkeit eine deutlich größere Aussagekraft besitzen.

Für die Bewertung der persistenten Eigenschaften soll geprüft werden, in welchem Verhältnis $OX_{\text{Wasser}} : OX_{\text{Klärschlamm}}$ vorliegen. Sollte der überwiegende Teil der HOV am Klärschlamm adsorbieren und nicht abgebaut werden, kann die Annahme getroffen werden, dass es sich um persistente oder möglicherweise auch bioakkumulierbare Substanzen handelt. Auf Letzteres lassen Aussagen von Selent und Hegemann schließen, die eine Akkumulation von HOV in der Lipidmasse des Klärschlammes beschreiben (Schulze-Rettmer 2000). Zwar gab es bereits Untersuchungen zur Bilanzierung von HOV in Kläranlagen, aus denen jedoch wegen der fehlenden Differenzierung der Eliminationspfade

- Ausstripfen
- Sorption an Klärschlamm
- Biochemische Abbauvorgänge

keine verallgemeinerbare Aussage zur Elimination von HOV getroffen werden kann.

4.1.2. Voruntersuchungen – Durchführung und Ergebnisse

Für die Durchführung der Untersuchungen waren zunächst die Ermittlung von Kenndaten für den Betrieb der Laborkläranlage und die Eignungsprüfung der ausgewählten Testsubstanzen erforderlich.

4.1.2.1. Kenndaten für den Betrieb der Laborkläranlage

Bei der Festlegung von Randbedingungen für den Aufbau, den Betrieb und die Versuchsdurchführung wurde auf die Erfahrungen von Schumann zurückgegriffen (Schumann 1990).

Aufbau und Funktionsweise

Der Aufbau der Laborkläranlage ist in den Abbildungen 4-1 und 4-2 dargestellt.

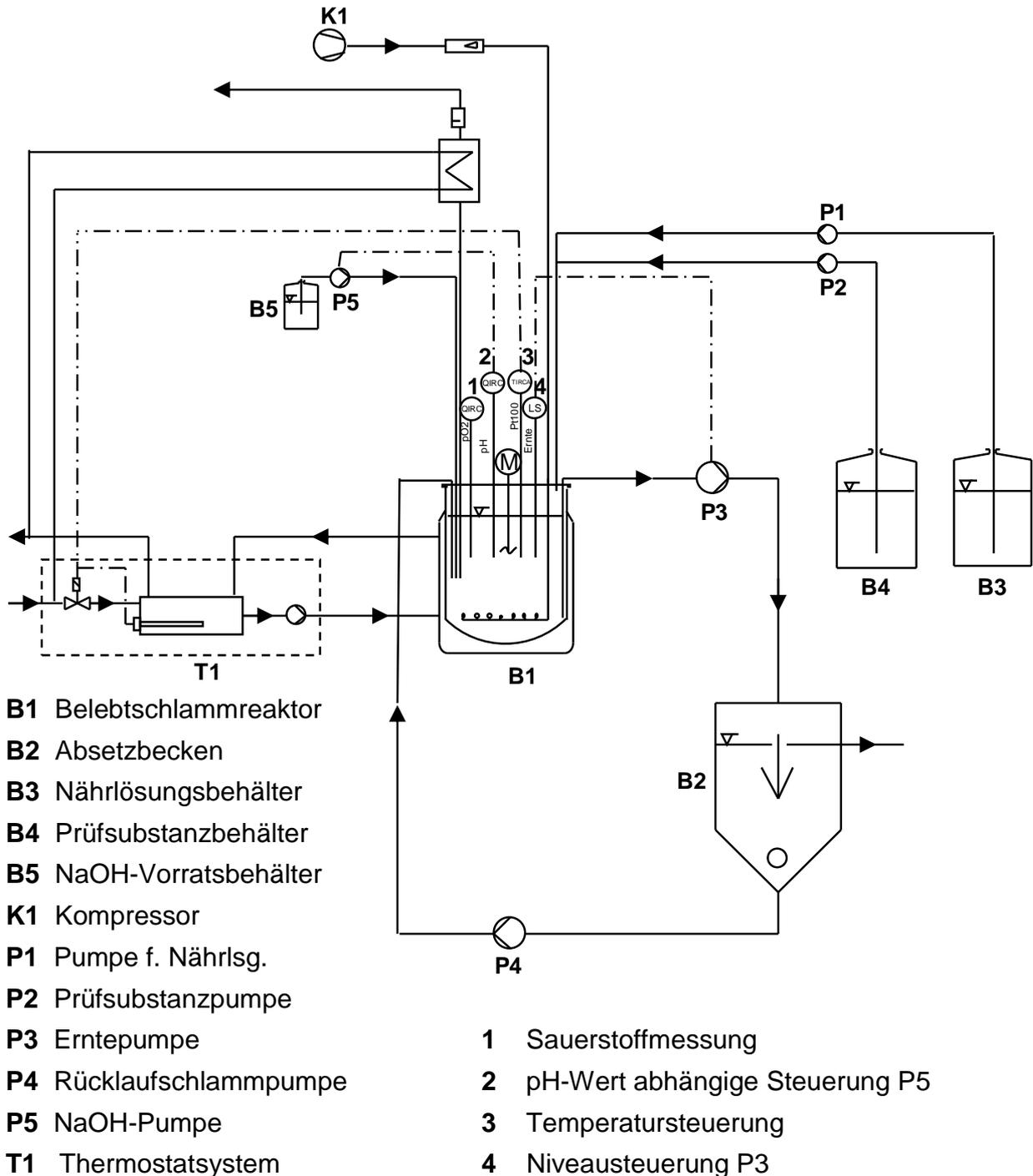


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Laborkläranlage

Der Belebtschlammreaktor B1 ist mit einem Begasungsring für die feinblasige Sauerstoffverteilung versehen. Über den Begasungsring wird kontinuierlich Luft für die Beatmung der Mikroorganismen in den Reaktor geleitet. Die Luftzufuhr erfolgt über die hauseigene Druckluftanlage K1. Damit die Sauerstoffversorgung des Belebtschlammes konstant verläuft, ist nach K1 eine manuelle Volumenstromregulierung angebracht. Für die optimale Durchmischung des Belebtschlammes sorgt das in der Mitte des Reaktors angebrachte Rührwerk. Um eine gleichmäßige Temperatur im Reaktor zu gewährleisten, besitzt der Reaktor eine doppelte Wandung, die mit Wasser gefüllt ist. Über eine thermostatgesteuerte Pumpe wird je nach Bedarf Wasser zur Kühlung in den Doppelmantel gefördert. Über eine Schlauchpumpe P1 wird die Nährlösung mit den Nährsalzen und Spurenelementen aus dem Behälter B3 in den Reaktor gefördert. Die Prüfsubstanz wird über eine Membranpumpe P2 aus dem Behälter B4 in den Reaktor gefördert. Die Förderung des Belebtschlammes aus dem Rührreaktor in das Absetzbecken erfolgt niveaugesteuert (4) durch die Schlauchpumpe P3. Der pH-Wert des Belebtschlammes wird durch die pH-Wert gesteuerte Pumpe P5 (2) geregelt. Bei dieser Anlage wird nur nitrifiziert, was wiederum mit der Abgabe von H^+ -Ionen verbunden ist und dadurch den pH-Wert absinken lässt. Die pH-Wert-Regulierung erfolgt über die Dosierung von NaOH. In der Mitte des Absetzbeckens befindet sich ein trichterförmiger Überlauf, über den die klare Phase abläuft. Der abgesetzte Schlamm wird über die Schlauchpumpe P4 zurück in den Belebtschlammreaktor gefördert. Das Absetzbecken ist mit einem Krählwerk ausgestattet, um anhaftenden Schlamm von der Gefäßwand zu entfernen. Das Reaktorvolumen beträgt 10 Liter, das Volumen des Absetzbeckens 5 Liter.



Abb. 4-2: Fotografische Darstellung der Laborkläranlage

Im Folgenden soll auf die Unterschiede zum standardisierten Verfahren nach OECD 303 A eingegangen werden. Das Testverfahren beschreibt die Elimination und den Primär- und/oder den vollständigen biologischen Abbau von wasserlöslichen organischen Substanzen durch aerobe Mikroorganismen in einem kontinuierlichen Testsystem. Kohlenstoff- und Energiequelle für die Mikroorganismen sind ein leicht abbaubares organisches Nährmedium und eine organische Testsubstanz. Neben den organischen Nährstoffen sind auch anorganische Substanzen essentiell für die Mikroorganismen. Für das Wachstum der Biomasse ist die Zugabe von Stickstoff (Ammoniumstickstoff) zwingend erforderlich, daneben werden aber auch Calcium, Kalium, Natrium u. a. benötigt. Der Versuchsaufbau besteht aus zwei kontinuierlich arbeitenden Testeinheiten, wobei nur eine der beiden Anlagen mit der Testsubstanz dotiert wird. Die zweite Anlage dient der Abbaubestimmung des Nährmediums (über TOC oder CSB). Da aber die Kontrolle des Abbaus der Testsubstanzen in diesem Falle über den AOX erfolgt und das Nährmedium keine halogenorganischen Verbindungen enthält, wurde auf die zweite Anlage verzichtet. Mit der OECD 303 A können sowohl die biologische Abbaubarkeit als auch die Abbaugeschwindigkeit ermittelt werden. Mit der in dieser Arbeit abgewandelten Variante soll lediglich die Abbaubarkeit und nicht die Abbaugeschwindigkeit bestimmt werden. Deshalb kann auch auf die Differenzierung der einzelnen Testphasen (lag Phase, Bioabbauphase und Plateauphase) verzichtet werden.

Die im OECD-Verfahren eingesetzten Anlagen haben Reaktorvolumina zwischen 300 und 2000 ml. Diese Anlagengrößen wurden gewählt, um eine Kompromisslösung zwischen dem Platzbedarf für die Funktionsweise (Unterbringung der Anlagenteile, ausreichende Probenvolumina) und dem Platzangebot im Labor herzustellen. Die übliche Verweilzeit beträgt 6 Stunden, das Schlammalter 6 bis 10 Tage. Die Testsubstanzen werden mit DOC-Gehalten zwischen 10 und 20 mg/l eingesetzt. Für die Untersuchungen nach OECD 303 A werden im Allgemeinen die im Folgenden abgebildeten Anlagentypen verwendet, die Husmann unit oder der sogenannte Porous pot. Bei Letztgenanntem dient zur Separation des Belebtschlammes die poröse Innenwand des Reaktors.

Konzentration im Zulauf gibt Hinweis auf die Schlammbelastung B_{TS} . Mit Hilfe der CSB-Zu- und Ablaufkonzentrationen und dem damit errechneten Eliminationsgrad kann auf die Eliminationsleistung der Anlage geschlossen werden, die sich grundsätzlich als Summe aus Abbau und Sorption an den Belebtschlamm ergibt.

- Ammonium-Stickstoff: Bestimmung mit Küvettentests LCK 303 und LCK 304 der Firma Hach Lange. Das Verfahren beruht auf der Reaktion von Ammonium-Ionen mit Hypochlorit-Ionen und Salicylat-Ionen zu Indophenolblau. Diese Reaktion findet bei pH 12,6 in Gegenwart von Nitroprussid-Natrium als Katalysator statt. Die photometrische Bestimmung des Indophenolblau erfolgt bei einer Wellenlänge von 694 nm. Wie oben erwähnt, ist die Gabe von Stickstoff essentiell für das Biomassewachstum, gleichzeitig kann eine Überdosierung aber auch zur Überbelastung und damit zur Störung des Anlagenbetriebs führen. Aus diesem Grund ist der Zulauf der Anlage zu überprüfen.
- Nitrit-Stickstoff: Bestimmung mit dem Küvettentest LCK 341 der Firma Hach Lange. Das Verfahren beruht auf der Reaktion von Nitrit in saurer Lösung mit aromatischen Aminen unter Bildung von Diazoniumsalzen. Diese Salze bilden mit aromatischen Verbindungen, die eine Amino- oder Hydroxygruppe enthalten, einen intensiven Farbstoff. Die Farbintensität wird photometrisch bei einer Wellenlänge von 535 nm bestimmt.
- Nitrat-Stickstoff: Bestimmung mit Küvettentests LCK 339 und LCK 340 der Firma Hach Lange. Das Verfahren beruht auf der Reaktion von Nitrat in schwefel- und phosphorsaurer Lösung mit Dimethylphenol zu Nitrodimethylphenol. Die Färbung dieser Reaktion wird photometrisch bei einer Wellenlänge von 370 nm bestimmt. Sowohl Nitrit- als auch Nitratstickstoff wurden im Ablauf untersucht, um die Nitrifikation zu beurteilen.
- Orthophosphat-Phosphor: Bestimmung mit Küvettentest LCK 350. Das Verfahren beruht auf der Reaktion der Phosphat-Ionen in saurer Lösung mit Molybdät- und Antimon-Ionen zu einem Antimonylphosphormolybdät-Komplex. Dieser wird durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert. Dessen photometrische Bestimmung erfolgt bei einer Wellenlänge von 880 nm. Das Verfahren beruht auf der Grundlage der Bestimmung löslicher Silicate (DEV H 57 – DIN EN ISO 16264), bei der Phosphormolybdänsäure gebildet wird.

Ergänzend erfolgte die Charakterisierung des Belebtschlammes über folgende Parameter:

- Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes: Die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes erfolgt in Anlehnung an das DEV H 1 als Filtratrückstand aus 50 ml Belebtschlamm. Die alternative Trocknung des Filters erfolgte mit einer Labormikrowelle bei 180 W über 30 Minuten. Diese Trocknungsmethode wurde ebenfalls aus den Erfahrungen von Schumann übernommen (Schumann 1990).

- Absetzvolumen: Das Absetzvolumen des Belebtschlammes wurde aus 100 ml Belebtschlamm in einem 100 ml Messzylinder bestimmt. Die Absetzdauer betrug 30 min.

Verweilzeit der Testsubstanz

Die Verweilzeit der Testsubstanz im Reaktor wurde auf 12 h festgelegt. Nach der Verweilzeitgleichung:

$$t_v = \frac{V}{Q} \quad (3)$$

Dabei ist

t_v = Verweilzeit in d

V = Reaktorvolumen in l

Q = Zulaufvolumenstrom zum Reaktor in l/d

Die Verweilzeit und das Reaktorvolumen von 10 l ergeben nach Umstellung der Formel (x) ein Zulaufvolumenstrom von 20 l pro Tag. Der Zulaufvolumenstrom setzt sich zusammen aus je 10 l Nährmedium und Testsubstanz pro Tag. Der aus dem Zulaufvolumenstrom resultierende Konzentrationsverlauf in der Anlage wurde nach Einstellung der Pumpen mit Kaliumnitrat getestet. Dazu wurde dem mit Wasser gefüllten Reaktor über 24 h kontinuierlich eine Kaliumnitratlösung ($c_N = 200 \text{ mg/l}$) dosiert. Um das Abklingverhalten in der Anlage zu ermitteln, wurde nach Ablauf der 24 h wieder Wasser ohne KNO_3 dosiert. Der Konzentrationsverlauf des Kaliumnitrats in der Anlage wurde über die Bestimmung des Stickstoffanteils des Kaliumnitrats zu folgenden Zeitpunkten ermittelt:

- $t = 0 \text{ h}$ bis $t = 4 \text{ h}$
- $t = 19 \text{ h}$ bis $t = 28 \text{ h}$
- $t = 43 \text{ h}$ bis $t = 48 \text{ h}$

Dazu wurde stündlich je eine Probe aus dem Reaktor und vom Ablauf des Nachklärbeckens entnommen. Die Abbildung 4-5 zeigt den Konzentrationsverlauf im Reaktor und am Ablauf des Nachklärbeckens im Verlauf einer KNO_3 -Dosierung von 24 h. Nach dem Beginn der kontinuierlichen Dosierung der Testsubstanz wird nach etwas mehr als 24 h die Maximalkonzentration im Reaktor erreicht. Nach der Umstellung auf reinen Wasserzulauf erfolgt die Ausschleusung aus dem Testsystem deutlich verzögert und ist nach 48 h erst zu etwa 75 % abgeschlossen. Die Stickstoffkonzentration im Ablauf der Laborkläranlage erreicht den Maximalwert mit etwa 2 stündiger Verzögerung und liegt etwas unterhalb der Konzentration im Reaktor. Der Verlauf der Kurven entspricht den Erwartungen für die hydrologischen Vorgänge in der Anlage. Die Unterschiede der Maximalkonzentrationen im Reaktor und am Ablauf des Nachklärbeckens sind vermutlich auf Sorptionsprozesse zurückzuführen. Nähere Untersuchungen dazu konnten im Rahmen

dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Allerdings scheiden Abbau- und chemische Umbauprozesse als Erklärung aus, weil mit der eingesetzten Analytik alle Metaboliten erfasst werden. Mit diesem Versuch ist nachgewiesen, dass im ungünstigsten Fall, d. h. bei schwerer biologischer Abbaubarkeit, das Maximum und das Plateau der Testsubstanzkonzentrationen im Reaktor nach etwa 24 h erreicht sind. Bei leicht abbaubaren Substanzen werden Maximalkonzentration und Plateau deutlich früher auf einem niedrigeren Niveau erreicht.

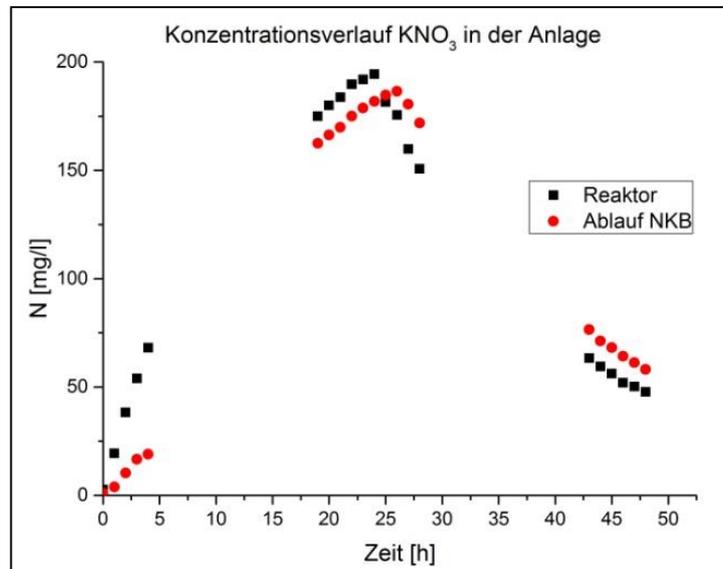


Abb. 4-5: Konzentrationsverlauf in der Anlage

Trockensubstanz des Belebtschlamm

Der Trockensubstanzgehalt (c_{TS}) des Belebtschlamm im Reaktor wurde mit 3,0 g/l TS in Anlehnung an die realen Verhältnisse in einer Kläranlage gewählt (Hartmann 1992). Der überschüssige Schlamm wurde manuell entfernt. Die Rückführung der Biomasse über Pumpe P4 erfolgte bei einem Volumenstrom von 16,6 l/d.

Schlammbelastung

Die Schlammbelastung B_{TS} wurde auf einen Wert von etwa 0,35 [kg BSB/kg·d] eingestellt. Die höchsten Abbaugrade werden bei Schlammbelastungen von $\leq 0,15$ [kg BSB/kg·d] erzielt (siehe Abb. 4-6). Allerdings wird eine gute Schlammstruktur (ISV zwischen 80 und 120 ml/g) und damit ein gutes Absetzverhalten vor allem bei Schlammbelastungen zwischen 0,30 und 2,0 [kg BSB/kg·d] erzielt (Hartmann 1992). Zudem ist die Nitrifikation sehr von der Temperatur und der Schlammbelastung abhängig. Aus der in der Anlage herrschenden Temperatur von etwa 20 °C ergibt sich ebenfalls eine Schlammbelastung in der genannten Größenordnung (Potempa 2001). Die Beprobungen im Rahmen der täglichen Routine zeigten auch sehr gute Abbauleistungen bei der verwendeten Schlammbelastung.

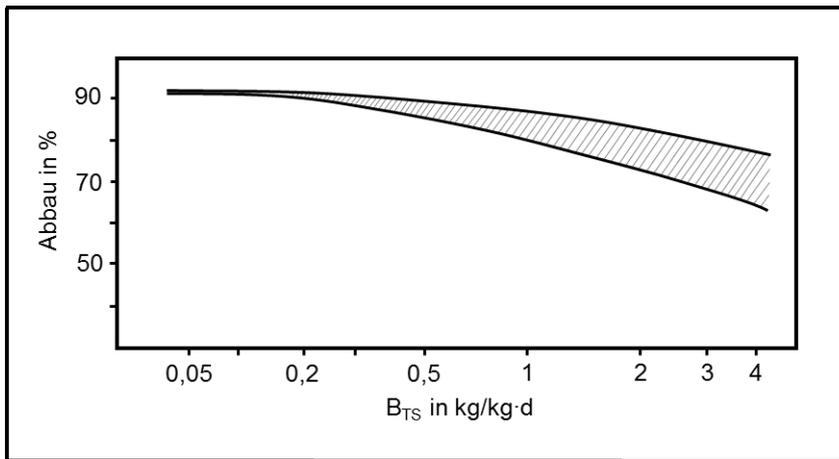


Abb. 4-6: Abbauleistung in Abhängigkeit von der Schlammbelastung (verändert nach Hartmann 1992)

Um den Arbeitsaufwand einer BSB₅-Bestimmung zu umgehen und um die Daten zeitnah verfügbar zu haben, erfolgte die tägliche Überprüfung des B_{TS} über den CSB. Der BSB₅ der Nährlösung (Zulauf Laborkläranlage) und die entsprechende CSB-Konzentration stehen im Verhältnis von 0,70 zueinander. Die Verwendung dieses Quotienten ergibt eine Schlammbelastung von 0,50 [kg/kg-d], bezogen auf den CSB. Die Berechnung des Substratzulaufs nach Gleichung (4) ergibt eine Substratzulaufkonzentration (c_S) von 750 mg CSB/l.

$$c_S = t_V \cdot B_{TS} \cdot c_{TS} \quad (4)$$

Das BSB₅/CSB-Verhältnis wurde anhand von entsprechenden Messungen mit der Nährlösung ermittelt.

Flächenbeschickung und Schlammvolumenbeschickung des Nachklärbeckens

Wichtige Kennwerte für das Nachklärbecken sind die Flächenbeschickung (q_A) und die Schlammvolumenbeschickung (q_{SV}). Die Flächenbeschickung ergibt sich aus den anlagenspezifischen Daten Zulaufvolumenstrom (Q) und Beckenoberfläche (A). Für die Ermittlung der Schlammvolumenbeschickung sind zusätzlich die Schlammkenndaten Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken (TS_{BB}) und der Schlammvolumenindex (ISV) erforderlich. Für die Berechnung der Flächenbeschickung gilt Formel (5).

$$q_A = \frac{Q}{A} \quad (5)$$

Aus dem Zulaufvolumenstrom (20 l/d) und der Beckenoberfläche (0,04 m²) ergibt sich eine Flächenbeschickung für das Nachklärbecken von 0,02 m/h. Unter Verwendung der Gleichung (6)

$$q_{SV} = q_A \cdot TS_{BB} \cdot ISV \quad (6)$$

errechnet sich für die Trockensubstanz (3,0 g/l) und den Schlammvolumenindex (gewählt max. 150 ml/g) eine Schlammvolumenbeschickung von 9,0 l/m²·h.

Belüftung

Für die Gewährleistung einer ausreichenden Belüftung des belebten Schlammes wurde eine Mindestluftzufuhr von 2,0 l/min nicht unterschritten. Der Begasungsring, über den die Luft in den Reaktor geleitet wird, sorgt für eine feinblasige Verteilung der Luft. Die dadurch entstehende große Oberfläche der Luftblasen führt zur optimalen Verteilung des Sauerstoffs im gesamten Reaktor.

Temperatur und Durchmischung

Die Temperatur im Reaktor wurde durch das Thermostatsystem (T1) konstant auf 20 °C gehalten. Für eine optimale Durchmischung im Reaktor wurde das Rührwerk auf eine Drehzahl von 300 1/min eingestellt. Die Durchmischung im Reaktor wurde in einem Färbungsversuch visuell geprüft. Dafür wurde 1 g Uranin in die Anlage gegeben und die Durchmischung in der Anlage beobachtet. Unmittelbar nach der Zugabe war der Farbstoff im gesamten Reaktor verteilt. Die Verteilung des Uranins ist in Abb. 4-7 dargestellt.



Abb. 4-7: Verteilung von Uranin im Reaktor, unmittelbar nach Zugabe

4.1.2.2. Voruntersuchungen mit den Testsubstanzen

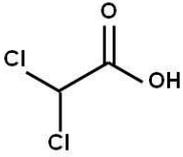
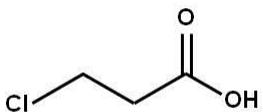
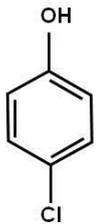
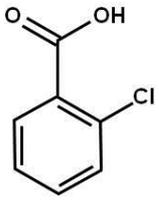
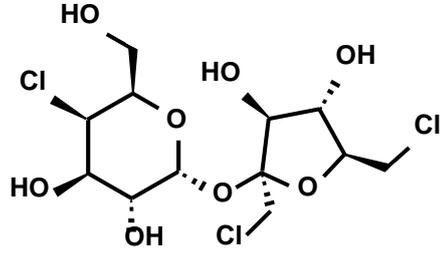
Auswahl der Testsubstanzen

Die Auswahl der Stoffe, die für die folgenden Untersuchungen eingesetzt werden sollten, erfolgte anhand verschiedener Kriterien:

- Möglichst geringe Humantoxizität (Arbeitsschutz);
- Mit dem Summenparameter AOX vollständig erfassbare Stoffe;
- Technische / wirtschaftliche Bedeutung;
- Die Herkunftsbereiche von Abwässern, die die ausgewählten HOV enthalten, sollten mit Anforderungen nach AbwV belegt sein;

Folgende, in Tabelle 4-1 aufgeführte Substanzen, wurden für die Untersuchungen auf ihre biologische Abbaubarkeit, ihre Ökotoxizität sowie für die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials ausgewählt. Auf brom- und iodorganische Verbindungen wurde dabei verzichtet, da bei der Wiedergabe der Ergebnisse jeweils mit einem Faktor M_{Br} / M_{Cl} bzw. M_I / M_{Cl} korrigiert werden müsste. Dies setzt jedoch eine völlige AOX-Blindwertfreiheit im System voraus. Die endgültige Festlegung der Testsubstanzen erfolgte nach der Eignungsprüfung anhand der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen.

Tab. 4-1: Testsubstanzen AOX

Substanz	Strukturformel	Anwendungsgebiete
Dichloressigsäure, $C_2H_2Cl_2O_2$ $M = 128,94 \text{ g/mol}$		Herstellung von Pharmazeutika und Farbstoffen, Nebenprodukt bei Desinfektion mit Natriumhypochlorit, z. B. im Weinbau (Hopp 2001, Henseling 1990, Barhorst 2007)
3-Chlorpropion- säure, $C_3H_5ClO_2$ $M = 108,52 \text{ g/mol}$		Herstellung von Pharmazeutika, Farbstoffen und Herbiziden, Herstellung von Epoxidharzen (BG RCI 1995, Paquin 1958)
4-Chlorphenol C_6H_5ClO $M = 128,56 \text{ g/mol}$		Herstellung von Pharmazeutika, Desinfektionsmitteln, Papierherstellung (LUWG 2006, Lüllmann 2010, Baumann 1994)
2-Chlorbenzoe- säure $C_7H_5ClO_2$ $M = 156,57 \text{ g/mol}$		Herstellung von Pharmazeutika, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Farbstoffen (Bruchhausen 1999, Wegler 1970, Bartholomé 1974)
Sucralose, $C_{12}H_{19}Cl_3O_8$ $M = 397,63 \text{ g/mol}$		Synthetischer Süßstoff (Scheurer 2015), hat für Abwasser keine hohe Relevanz, wurde jedoch aufgrund der vermuteten Persistenz für die Untersuchungen verwendet

Prüfung der Wiederfindung

Um den Abbau der Testsubstanzen über den Parameter AOX feststellen zu können, wurde im Vorfeld die vollständige Erfassbarkeit der ausgewählten Substanzen mit dem AOX-Verfahren (DIN EN ISO 9562) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tab. 4-2: AOX-Wiederfindungsversuche mit HOV

HOV	Sollkonzentration [µg/l]	WFR [%]
Dichloressigsäure	268	97
3-Chlorpropionsäure	264	94
2-Chlorbenzoesäure	192	97
Sucralose	614	101
4-Chlorphenol	250	95

Aufgrund ihrer Wiederfindungsraten erwiesen sich alle geprüften Substanzen als geeignet. Die Wiederfindungsraten lagen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der AOX-Referenzsubstanz nach DIN EN ISO 9562 (DEV H 14), 4-Chlorphenol.

Prüfung der Ausblasbarkeit

Um ausschließen zu können, dass im Versuchsverlauf Verluste durch Ausgasen auftreten, wurde das Ausblasverhalten der potenziellen Testsubstanzen untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4-3 dargestellt.

Die Ausblasbarkeit wurde getestet, indem die Testsubstanzen in den Ausgangskonzentrationen AOX (t_0) in den Belebtschlammreaktor gefüllt und 2 Stunden mit einem Luftvolumenstrom von 2 l/min begast wurden. Mit den nach der Begasung gemessenen AOX-Konzentrationen (t_1) wurden die entsprechenden Wiederfindungsraten ermittelt. Als Abschätzung für die Ausblasbarkeit dienten bereits bei der Vorauswahl der Testsubstanzen die durch Umformung der Formel (7) berechneten Henry-Konstanten k_H .

$$p_a = k_H \cdot c_a \quad (7)$$

p_a = Dampfdruck in Pa

c_a = molare Konzentration in mol/m³

k_H = Henry-Konstante in Pa·m³/mol

Die Henry-Konstante k_H ist das Maß für die Flüchtigkeit einer Substanz aus einer wässrigen Lösung und damit auch ihrer Ausblasbarkeit. Substanzen mit einer Henry-Konstante > 100 Pa·m³/mol gelten als stark ausblasbar und solche mit einer Henry-Konstante < 1 Pa·m³/mol als wenig ausblasbar (Wischer 2013).

Tab. 4-3: Ergebnisse Ausgasuntersuchungen mit Testsubstanzen

HOV	AOX t ₀ [µg/l]	WFR AOX t ₁ [%]	k _H [Pa·m ³ /mol]
Dichloressigsäure	418	99	0,002
3-Chlorpropionsäure	243	98	0,003
2-Chlorbenzoesäure	293	101	0,4
Sucralose	506	98	n.b.
4-Chlorphenol	374	103	0,002

Bei keinem der getesteten Stoffe traten Verluste durch Austreiben aus der wässrigen Phase auf, die Wiederfindungsraten lagen alle zwischen 98 und 103%. Damit wurde belegt, dass es zu keiner Elimination der Stoffe durch Ausstrippen kommt. Aufgrund dieses Befundes wurde in den weiteren bilanzierenden Betrachtungen der Eliminationspfad „Ausstrippen“ nicht weiter berücksichtigt.

Adsorptionsprüfung

Um Verluste durch Adsorptionseffekte an den Pumpen (Nährlösung P1 und Prüfsubstanz P2) und Schläuchen ausschließen zu können, wurde ein Substanzgemisch aus Dichloressigsäure, 3-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbenzoesäure und Sucralose hergestellt. Diese Mischlösung wurde aus einem Zulaufbehälter jeweils mit der Substratpumpe und mit der Prüfsubstanzpumpe in je einen Ablaufbehälter gepumpt. Als Zu- und Ablaufleitungen der Pumpen wurden, wie auch in den späteren Abbauversuchen, Tygonschläuche (Tygon R3603) verwendet. Jeweils nach 7 und nach 24 Stunden Pumpdauer wurden die AOX-Konzentrationen im Zulaufbehälter und in den an den Pumpen angeschlossenen Ablaufbehältern bestimmt. Die Ergebnisse (Tab. 4-4) lassen den Schluss zu, dass sowohl an den Pumpen als auch an den Schläuchen keine Adsorption stattfindet.

Tab. 4-4: Ergebnisse Adsorptionsprüfung der Testsubstanzen

	AOX 7 h	AOX 24 h
	[µg/l]	
Zulauf	171 µg/l	164 µg/l
Ablauf P1	165 µg/l	164 µg/l
Ablauf P2	168 µg/l	171 µg/l

Auswahl der Testkonzentrationen

Ein Kriterium für die Auswahl der Testkonzentrationen, mit denen die Abbauuntersuchungen durchgeführt wurden, ist die Dehydrogenaseaktivität. Deren Hemmung lässt auf eine Toxizität der entsprechenden Substanz gegenüber dem Belebtschlamm schließen. Um

eine Gefahr der „Vergiftung“ des Schlammes auszuschließen, wurden im Vorfeld der Abbauntersuchungen mit den Testsubstanzen TTC-Tests nach DIN 38412-3 durchgeführt. Die in Tabelle 4-5 aufgeführten Werte für c_H stellen die Konzentrationen dar, bei denen erstmalig keine Hemmung der Dehydrogenaseaktivität festgestellt wurde. Die Anforderungen und Anhänge der AbwV wurden anhand der in Tabelle 4-1 aufgeführten Anwendungsgebiete ermittelt. Bei der Auswahl der Ausgangskonzentrationen für die Abbauntersuchungen wurden folgende Kriterien angesetzt:

- Wasserlöslichkeit L nach GESTIS Stoffdatenbank, Sucralose nach Römpp Online
- Dichte ρ nach GESTIS
- Höchste geprüfte Konzentration (AOX) bei der keine Hemmung der Dehydrogenaseaktivität festgestellt wurde, c_H
- Anforderung nach AbwV

Tab. 4-5: Auswahlkriterien für die Testkonzentrationen

Substanz	L [g/l]	ρ [g/l]	c_H [mg/l]	Anhang AbwV
Dichloressigsäure	vollständig	1570	125	22
2-Chlorbenzoesäure	2,1 (25°C)	1544	150	22
3-Chlorpropionsäure	leicht löslich ¹	1260	161	22
4-Chlorphenol	27 (20°C)	1310	20	22, 28
Sucralose	283 (20°C)	k.A.	116	-

Auf Basis der bisherigen Ergebnisse wurden für die einzelnen Substanzen die in Tabelle 4-6 aufgeführten Zulaufkonzentrationen zum Belebtschlammreaktor festgelegt. Die Konzentrationen sind jeweils als Konzentration der Substanz, als Halogenkonzentration und als theoretische CSB-Konzentration aufgeführt.

Tab. 4-6: Zulaufkonzentrationen zum Belebtschlammreaktor

Substanz	c_{Test}	c_X	c_{CSB}
	[mg/l]		
Dichloressigsäure	47,0	25,9	11,8
2-Chlorbenzoesäure	55,0	11,3	71,5
3-Chlorpropionsäure	77,5	25,6	68,6
4-Chlorphenol	20,0	5,52	32,4
Sucralose	107	28,6	103

¹ Nach europäischem Arzneibuch – Konzentrationen zw. 100 und 1000 g/l

Adaptation der Mikroorganismen

Eine schnelle Verwertung des Nährstoffangebotes ist die Grundvoraussetzung für ein gut funktionierendes biologisches System. Bei einer Veränderung der Nährstoffzusammensetzung kann es zur Störung bzw. Hemmung des Abbauverhaltens der Mikroorganismen kommen. In diesem Falle sind entweder die biozönotischen oder aber die enzymatischen Voraussetzungen nicht gegeben. Das bedeutet, entweder fehlen die zum Abbau befähigten Mikroorganismenarten, oder die Mikroorganismen sind zwar vorhanden, aber deren enzymatische Organisation muss sich erst auf die neuen Verhältnisse einstellen. Bei Letzterem wird die Hemmung des Abbaus nach längerer Exposition mit dem veränderten Substrat schließlich durch die Enzymsynthese überwunden, die Mikroorganismen sind dann enzymatisch adaptiert (Hartmann 1992). Die sogenannte biozönotische Adaptation kann auch durch das Einbringen von angepassten Mikroorganismen in das System gezielt beschleunigt werden.

Für die Untersuchungen wurde die Anlage mit Belebtschlamm aus der Kläranlage Waßmannsdorf angeimpft. Bei dem Belebtschlamm handelte es sich um Rücklaufschlamm, dessen Trockensubstanzkonzentration jeweils durch Verdünnen auf die zu verwendende Konzentration von 3,0 g/l eingestellt wurde. Dem folgte eine mehrtägige Einfahrphase, bei der nur das Nährsubstrat (siehe Anhang) dosiert wurde. Nach der Einfahrphase wurde die jeweilige Testsubstanz zudosiert, womit dann die Adaptationsphase gestartet wurde. Die Dosierung erfolgte in der Konzentration, wie sie auch später im Abbautest verwendet wurde. Eine Ausnahme bildete 4-Chlorphenol, bei dem die Adaptation mit 5 mg/l C_6H_5ClO gestartet wurde und jeweils nach zwei Tagen bis auf die Testkonzentration verdoppelt wurde. Dies war eine Vorsichtsmaßnahme, da beim TTC-Test mit 4-Chlorphenol eine vergleichsweise hohe Toxizität gegenüber dem Belebtschlamm festgestellt wurde. Die Kontrolle der Adaptation erfolgte jeweils nach 1 d, 7 d und 10 d. Die Adaptation wurde als abgeschlossen bezeichnet, wenn ein Eliminationsgrad von > 90 % erreicht wurde. Direkt im Anschluss daran wurde die Untersuchung des biologischen Abbaus – die Differenzierung zwischen Abbau und Elimination (Bilanzierung) gestartet. In der Tabelle 4-7 sind die entsprechenden Zeiträume für die Dauer der Adaptation aufgeführt.

Tab. 4-7: Adaptationszeiträume für die einzelnen Versuchsreihen

Substanz	Adaptationsdauer		Kontrolle
	1. VR	2. VR	
Nährsubstrat	1 d	1 d	CSB in Zu-/Ablauf
Dichloressigsäure	10 d	10 d	AOX in Zu-/Ablauf
3-Chlorpropionsäure	1 d	1 d	CSB in Zu-/Ablauf
2-Chlorbenzoesäure	10 d	6 d	CSB in Zu-/Ablauf
4-Chlorphenol	7 d	7 d	AOX in Zu-/Ablauf
Sucralose	k. Adaptation	-	CSB in Zu-/Ablauf

Bei der Kontrolle der Adaptation gab es unterschiedliche Vorgehensweisen. Das Nährsubstrat, die 3-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbenzoesäure und die Sucralose wurden aufgrund ihrer guten Abbildbarkeit über den CSB täglich im Rahmen der Betriebsanalytik kontrolliert.

Die Adaptation mit Dichloressigsäure wurde zusätzlich nach 2 und 3 Tagen über den AOX kontrolliert.

Beim 4-Chlorphenol erfolgte die erstmalige Kontrolle nach Erreichen der Testkonzentration von 20 mg/l C_6H_5ClO nach 7 Tagen, ebenfalls über den AOX.

4.1.3. Biologischer Abbau, Persistenz

Persistenz beschreibt die Langlebigkeit eines Stoffes in der Umwelt. Als persistent werden Stoffe bezeichnet, die durch biochemische Vorgänge nicht oder nur sehr langsam eliminiert werden. Im Sinne der Verordnung (EG) 1907/2006 des europäischen Parlaments und des Rates gelten Stoffe im Süßwasser als persistent, deren Abbau-Halbwertzeit mehr als 40 Tage beträgt (Fent 2007, Reemtsma 2001).

4.1.3.1. Biologischer Abbau und Belebtschlammverfahren

Bestimmungsverfahren

Für die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit stehen mehrere standardisierte Testverfahren zur Verfügung. Dabei gilt es zu unterscheiden zwischen 3 Stufen:

1. Tests auf leichte Bioabbaubarkeit (readily biodegradability) – OECD 301 A bis F
2. Tests auf bedingte/inhärente Bioabbaubarkeit (inherent biodegradability) – OECD 302 A bis C
3. Simulationstests – OECD 303 A und B

Die genannten Tests sind Teil einer von der OECD entwickelten Testhierarchie zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Stoffen. Allgemein dienen Abbautests der Voraussage über das Ausmaß des biologischen Abbaus in aquatischen Systemen oder in Abwasseranlagen. Mit Hilfe der Testmethoden soll die jeweilige Umgebung simuliert werden. Die Genauigkeit der Voraussage über das Abbauverhalten ist maßgeblich von der Anpassung der Testbedingungen an das nachgestellte System abhängig.

Die Tests der Stufe 1 werden zum Screening der biologischen Abbaubarkeit eingesetzt. Sie sind gekennzeichnet von einer geringen Animpfdichte, das heißt es liegt ein hohes Verhältnis von Testsubstanz zur Mikroorganismenzahl vor. Die Testbedingungen sind so gewählt, dass sie den biologischen Abbau nicht zusätzlich begünstigen. Die Mikroorganismen sind nicht an die Testsubstanz angepasst (keine Adaptation).

Bei den Tests der zweiten Stufe liegen gegenüber der ersten günstigere Abbaubedingungen vor. So können die Mikroorganismen durchaus voradaptiert sein. Dieser Test dient dazu, Stoffe in potenziell abbaubar und nicht abbaubar einzustufen.

Die Simulationstests der dritten Stufe der Testhierarchie werden für die Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit eingesetzt. Damit können beispielsweise Restkonzentrationen von Substanzen nach dem Durchlauf von Kläranlagen abgeschätzt werden. Diese Tests simulieren den Abbau bei der biologischen Abwasserreinigung.

Bei den Verfahren OECD 301 A bis F und OECD 302 A bis C handelt es sich um statische Verfahren (Batch-Verfahren). OECD 303 A und B hingegen sind dynamische (kontinuierliche) Verfahren (Reemtsma 2001, OECD). Das Verfahren OECD 302 B, der Zahn-Welens-Test, erschien im Jahr 1999 als DIN EN ISO 9888 und wird in der Abwasserverordnung als Analysenverfahren für die Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit bzw. Eliminierbarkeit von Stoffen zitiert. Zwischen Abbau und Elimination wird allerdings nicht unterschieden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Fragestellung wurde ein Verfahren in Anlehnung an den Simulationstest für die aerobe Abwasserbehandlung im Belebtschlammverfahren nach OECD 303 A – „Activated Sludge Units“ – gewählt. Folgende Gründe waren dafür ausschlaggebend:

- Die biologischen Wirkungen der Testsubstanzen können in deren Restkonzentrationen nach der biologischen Behandlung untersucht werden.
- Mit dem Verfahren können die Bedingungen der aeroben Abwasserbehandlung simuliert werden, unter anderem, weil es sich um ein dynamisches Verfahren handelt, wie es i. d. R. auch in der Praxis vorzufinden ist.
- Mit dem Verfahren ist eine gezielte Adaptation des Belebtschlammes möglich.
- Bei diesem Verfahren kann zwischen Elimination und Abbau differenziert werden. Dies sind wichtige Kriterien zur Beurteilung der Persistenz.
- Eine der Beurteilungsgrundlagen für die Versuchsergebnisse sind die Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in der Abwasserverordnung, in diesem Falle für den Parameter AOX. Mit den anderen, statischen Verfahren können die erforderlichen Probenmengen nicht gewonnen werden.
- Die aerobe Abwasserbehandlung ist die am weitesten verbreitete Abwasserbehandlungstechnik.

Grundlagen und Charakterisierung des Belebtschlammverfahrens

Die Untersuchung des Abbauverhaltens und damit der Persistenz der halogenorganischen Verbindungen wurde in einer Laborkläranlage durchgeführt. In der verwendeten Laborkläranlage wurde das Belebtschlammverfahren in einem kontinuierlichen Rührreaktor mit anschließender Biomasseabtrennung durch Sedimentation in einem Trichterbecken angewendet.

Das Belebtschlammverfahren ist verfahrenstechnisch ein kontinuierlicher betriebener Rührreaktor mit einem geschlossenen biologischen System und einer nachgeschalteten Feststoffabtrennung. Eine Ausnahme bilden hier die diskontinuierlich beschickten Reaktoren bei der SBR-Technik (engl. Sequencing Batch Reactor), bei der die biologische

Abwasserreinigung in einem Batch-Prozess abläuft. Das biologische System bilden Mikroorganismen, denen kontinuierlich Nährlösung zugeführt wird. Je nach Art und Zusammensetzung des Abwassers spezialisieren sich die Organismen und optimieren ihre Abbauleistungen, den Abbau organischer Substanz, die Nitrifikation und Denitrifikation zur Elimination organischer und anorganischer Stickstoffverbindungen sowie die biologische Phosphorelimination.

Die technische Grundausführung der Laborkläranlage besteht aus einem Fermenter, dem sogenannten Belebtschlammreaktor, der die Mikroorganismen enthält. Dem Reaktor wird kontinuierlich die Nährlösung zugeführt. Beim aeroben Belebtschlammverfahren wird der Reaktor belüftet, um die Mikroorganismen mit Sauerstoff zu versorgen und mit einer Rührereinrichtung umgewälzt, um eine ideale Durchmischung zu gewährleisten. Durch die permanente Zufuhr wird stetig Belebtschlamm aus dem Reaktor in einen Separationsbehälter, dem Nachklärbecken, gedrängt. Dort erfolgt die Abtrennung der Organismen von der flüssigen Phase, i. d. R. durch Sedimentation. Der abgesetzte Schlamm wird dem System wieder zugeführt. Der überschüssige Schlamm wird aus dem System entfernt. Die verarmte Nährlösung wird über einen Ablauf aus dem System ausgebracht. Durch die Zufuhr der Nährlösung kommt es zu einer Vermehrung der Organismen und somit zu einem Schlammzuwachs (Mudrack 1994, Hartmann 1992).

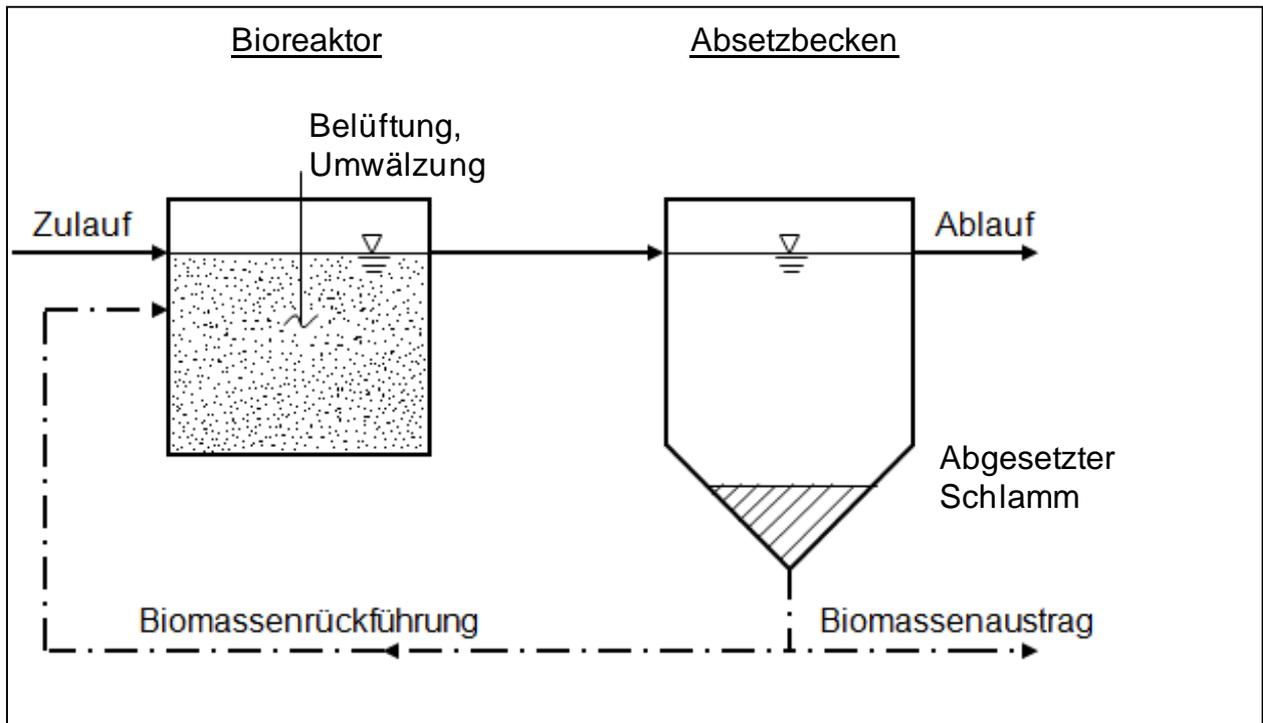


Abb. 4-8: Schematische Darstellung des Belebtschlammverfahrens (Mudrack 1994)

Der Belebtschlamm

Der Belebtschlamm fungiert als sogenannter Reinigungsträger. Aufgebaut ist der Belebtschlamm aus Schlammflocken, die sich durch die Zusammenlagerung von Belebtschlammteilchen bilden. Die Biomasse des belebten Schlammes beinhaltet das enzymatische Potenzial für die Umsetzung der hochmolekularen organischen Schmutzstoffe in die anorganischen Endprodukte. Gebildet wird die Biomasse hauptsächlich aus Bakterien, Protozoen und Pilzen. Den Hauptbeitrag am Reinigungsprozess leisten die Bakterien, die in einigen hundert Arten im Klärschlamm vorkommen. In zahlenmäßig deutlich geringerem Maße kommen die Protozoen im Belebtschlamm vor. Da diese sich hauptsächlich von Schwebstoffen ernähren, tragen sie vorwiegend zur Verminderung der Trübung des Abwassers und weniger zur Verminderung der Schmutzfracht bei. Dennoch kann anhand der Diversität der Protozoen auf eine gesunde Zusammensetzung des Belebtschlammes geschlossen werden. Die wichtigsten Protozoen in der Abwasserreinigung sind:

- Flagellaten (Geißeltierchen)
- Amöben (Wechseltierchen)
- Ciliaten (Wimpertierchen)
- Suctorien (Sauginfusoren)

Im ersten Abbauschritt werden die Schmutzstoffe an der Belebtschlammflocke adsorbiert. Damit werden sie den Mikroorganismen zugänglich gemacht. Handelt es sich bei den adsorbierten Schmutzstoffen jedoch um biochemisch inerte Stoffe, die nicht biochemisch umgesetzt werden können, werden sie mit dem Belebtschlamm aus der Wasserphase entfernt und mit dem überschüssigen Schlamm aus der Anlage ausgetragen. Sie sind dann nicht abgebaut, nur eliminiert und tauchen im behandelten Abwasser nicht mehr auf. In der Abwasserbehandlungstechnik wird grundsätzlich zwischen aeroben und anaeroben Belebtschlammverfahren unterschieden (Mudrack 1994, Hartmann 1992). Da die in diesen Untersuchungen verwendeten Simulationstests mit einem aeroben Verfahren durchgeführt wurden, wird auf die Anaerobtechnik nicht weiter eingegangen.

Aerobe Abwasserbehandlung

Die aerobe Abwasserbehandlung ist gewissermaßen eine Übertragung der natürlichen Selbstreinigungsprozesse von Gewässern in den technischen Maßstab. In der Natur werden organische Schmutzstoffe durch Mikroorganismen unter dem Verbrauch von Sauerstoff abgebaut. Diese Organismen (Aerobier) benötigen den Sauerstoff als Teil ihres Energiestoffwechsels. Im Vergleich zum natürlichen Gewässer sollen bei der technischen Abwasserreinigung hohe Stoffumsätze auf vergleichsweise kleinem Reaktorvolumen und in kurzer Zeit erzielt werden. Die dafür benötigte hohe Biomassen-Konzentration liefert der Belebtschlamm. Um die Mikroorganismen im Belebtschlamm ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen, ist es erforderlich, eine ausreichend gute Belüftung zu gewähr-

leisten. Die aerobe Abwasserbehandlung ist vor allem aufgrund ihrer höheren Prozessstabilität, des besseren biologischen Abbaus der organischen Schmutzstoffe und der Nährstoffelimination (Stickstoff, Phosphor) die am weitesten verbreitete Behandlungstechnik. (Mudrack 1994, Hartmann 1992, Sterger 2013).

4.1.3.2. Bestimmung des Biologischen Abbaus

Die Bestimmung des biologischen Abbaus bzw. die Differenzierung zwischen Abbau und Elimination erfolgte über den Parameter AOX. Als Voruntersuchung zur AOX-Bestimmung wurden die Chlorid-Gehalte (Identifizierung von Chlorid-Störungen) der Ablaufproben untersucht. Dabei fanden folgende Verfahren Anwendung:

- Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) nach der Säulenmethode, DIN EN ISO 9562, Ausgabe Februar 2005, DEV H 14. Das Verfahrensprinzip ist im Kapitel 3.1 unter H 14 (DIN EN ISO 9562): Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) beschrieben.
- Schlamm und Sediment – Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX), Ausgabe November 1989, DEV S18. Die Bestimmung des AOX nach DEV S18 ist vom Verfahrensprinzip an die AOX-Schüttelmethode nach DEV H 14 angelehnt. Es wird ein Aliquot der getrockneten Schlammprobe und eine definierte Menge Aktivkohle mit Natriumnitrat-Lösung versetzt. Diese Suspension wird min. 1 Stunde auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Als Abwandlung gegenüber der DEV S18 wird die Probe nicht über einen Polycarbonat-Membranfilter filtriert. Stattdessen wird hier eine Filtrationseinrichtung (AFU 3) verwendet, mit der das Schlamm-/Aktivkohlegemisch in ein Quarzglasröhrchen überführt wird. Als Filtermedium fungiert hier ein Keramikwattepfropf, mit dem das Quarzglasröhrchen am unteren Ende verschlossen wird. Das Röhrchen wird unter einem Reservoir fixiert und die Probe mit Überdruck filtriert. Verbrennung und Detektion erfolgen analog DEV H 14.
- Chlorid: Bestimmung mit Küvettentest LCK 311 der Firma Hach Lange. Das Verfahren beruht auf der Reaktion der Chloridionen mit Quecksilberthiocyanat zu Quecksilber(II)-chlorid. Dabei wird eine äquivalente Menge an Thiocyanationen freigesetzt, die mit Eisen(III)-Salzen zu Eisen(III)-thiocyanat reagieren.

4.1.3.3. Durchführung und Ergebnisse

Versuchsdurchführung

Nach der Animpfung der Anlage mit Klärschlamm aus der Kläranlage Waßmannsdorf erfolgte jeweils eine mehrtägige Einfahrphase ohne Testsubstanz. Im Anschluss daran erfolgte die Adaptationsphase mit der entsprechenden Testsubstanz. Nach erfolgreicher Adaptation der Mikroorganismen wurde mit der Untersuchung des biologischen Abbaus der Testsubstanzen über 48 Stunden begonnen. Zur Feststellung des biologischen Abbaus bzw. zur Unterscheidung zwischen Elimination durch biologischen Abbau und

Elimination durch Adsorption an Klärschlamm wurden an folgenden Stellen Proben entnommen:

- Reaktorzulauf – jeweils am Versuchsbeginn (0 h) und nach Anschluss der neuen Test- und Nährlösung nach 24 Stunden (24 h),
- Ablauf Nachklärbecken – die Ablaufproben wurden jeweils nach 24 (24 h) und nach 48 Stunden (48 h) genommen. Dies ist jeweils der Beginn der Probenahme (Dauer 1h). Die Probenahmezeiten ergaben sich aus den vorher durchgeführten Verweilzeituntersuchungen,
- Belebtschlamm aus dem Belebtschlammreaktor – Belebtschlammproben wurden am Versuchsstart (0 h) nach 24 (24 h) sowie nach 48 Stunden (48 h) entnommen.

Mit Ausnahme der Sucralose (Gesamttestdauer 42 Tage, Bilanzierungszeitraum 24 h), wurde jede Testsubstanz in zwei Versuchsreihen auf ihre biologische Abbaubarkeit untersucht.

Die AOX-Konzentrationen der Zu- und Ablaufproben wurden direkt nach der Probenahme bestimmt. Die Belebtschlammproben wurden aus den Proben für die Absetzvolumenbestimmung gewonnen. Nach der Absetzvolumenbestimmung wurden die Proben zentrifugiert (10 min bei 3000 1/min) und anschließend bei -20 °C eingefroren. Vor der AOX-Bestimmung wurden die Proben gefriergetrocknet und gemörsert.

Ergebnisse

Anhand der Messergebnisse aus den AOX-Bestimmungen der Anlagenzu- und abläufe sowie der Belebtschlammproben wurde für jede Versuchsreihe eine AOX-Bilanz erstellt. Bei den Versuchsreihen, bei denen die AOX-Konzentrationen der jeweils vorangegangenen Probe über denen der folgenden Probe (z. B. 0 h > 24 h) lagen, wurde davon ausgegangen, dass keine abiotische Elimination vorliegt (mit n. b. = nicht bestimmbar gekennzeichnet).

Dichloressigsäure:

Im Belebtschlamm wurden in beiden Versuchsreihen mit weniger als 0,1 % des zugegebenen AOX keine nennenswerten Halogen-Gehalte gefunden, sodass die Elimination der Dichloressigsäure nahezu vollständig auf biologischen Abbau zurückzuführen ist. Nach der Adaptation der Mikroorganismen wurden jeweils Abbauraten von mehr als 99 % erreicht. Damit stellt die Dichloressigsäure eine sehr gut biologisch abbaubare Substanz dar.

Tab. 4-8: AOX-Bilanz Dichloressigsäure, 1. Abbaueversuch

1. Abbaueversuch, Dichloressigsäure - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	19,7 l	3,0 g/l	473 mg			
24 h	19,3 l	3,9 g/l	473 mg	3,1 mg	0,1 mg	470 mg
				0,7 %	0,02 %	99,3 %
48 h		4,2 g/l		3,6 mg	0,1 mg	469 mg
				0,8 %	0,02 %	99,2 %

Tab. 4-9: AOX-Bilanz Dichloressigsäure, 2. Abbaueversuch

2. Abbaueversuch, Dichloressigsäure - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	19,1 l	3,0 g/l	489 mg			
24 h	18,2 l	3,4 g/l	443 mg	2,5 mg	0,1 mg	486 mg
				0,5 %	0,02 %	99,5 %
48 h		3,3 g/l		2,3 mg	0,1 mg	441 mg
				0,5 %	0,02 %	99,5 %

2-Chlorbenzoesäure

Die 2-Chlorbenzoesäure wurde, über beide Versuchsreihen betrachtet, mit je 99 % fast vollständig biologisch abgebaut. Im Belebtschlamm wurde nahezu kein AOX gefunden. Die 1. Versuchsreihe wies AOX-Gehalte von < 0,1 %, die 2. Versuchsreihe < 1 % des zugegebenen AOX auf. Trotz einer gegenüber der ersten Versuchsreihe kürzeren Adaptationsphase (6 Tage gegenüber 10 Tage) wurden ähnlich gute Abbauleistungen erzielt. Dies spricht für eine veränderte Schlammzusammensetzung bzw. -struktur in der zweiten Versuchsreihe.

Tab. 4-10: AOX-Bilanz 2-Chlorbenzoesäure, 1. Abbaueversuch

1. Abbaueversuch, 2-Chlorbenzoesäure - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	17,0 l	3,0 g/l	180 mg			
24 h	17,4 l	3,1 g/l	195 mg	1,7 mg	0,1 mg	178 mg
				0,9 %	0,06 %	99,0 %
48 h		3,3 g/l		1,9 mg	n. b.	193 mg
				1,0 %		99,0 %

Tab. 4-11: AOX-Bilanz 2-Chlorbenzoesäure, 2. Abbaueversuch

2. Abbaueversuch, 2-Chlorbenzoesäure - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	19,1 l	3,0 g/l	273 mg			
24 h	19,1 l	3,2 g/l	281 mg	3,3 mg	0,9 mg	269 mg
				1,2 %	0,3 %	98,5 %
48 h		3,4 g/l		3,1 mg	2,2 mg	275 mg
				1,1%	0,8%	98,1 %

3-Chlorpropionsäure

Wie auch bei der Dichloressigsäure und der 2-Chlorbenzoesäure wurden bei der Elimination der 3-Chlorpropionsäure keine nennenswerten AOX-Gehalte im Belebtschlamm gefunden (jeweils $\leq 0,2$ %). Die Elimination erfolgte auch in diesem Fall fast ausschließlich durch biologischen Abbau. Mit Ausnahme des Zeitpunktes 24 h bei der zweiten Versuchsreihe ist der Abbau mit mehr als 99 % auch fast vollständig. Eine Erklärung für die abweichende Abbaurrate bei 24 h der zweiten Versuchsreihe könnte sein, dass die Adaptation des Belebtschlammes während der zweiten Versuchsreihe nach 24 h noch nicht abgeschlossen war. Störungen an der Anlage waren nicht zu verzeichnen. Bei der Zugabe der 3-Chlorpropionsäure war ein, im Vergleich zur Einfahrphase mit der reinen

Nährlösung, starkes Anwachsen der Biomasse zu verzeichnen. Diese Substanz war demnach verhältnismäßig gut von den Mikroorganismen zu verstoffwechseln. Daraus erklärt sich auch die gegenüber den anderen Testsubstanzen kurze Adaptationsphase.

Tab. 4-12: AOX-Bilanz 3-Chlorpropionsäure, 1. Abbaueversuch

1. Abbaueversuch, 3-Chlorpropionsäure - AOX-Bilanz						
Zeit	V_E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	19,7 l	3,0 g/l	475 mg			
24 h	19,3 l	3,2 g/l	463 mg	0,9 mg	0,1 mg	474 mg
				0,2 %	0,02 %	99,8 %
48 h		3,3 g/l		0,9 mg	1,1 mg	461 mg
				0,2 %	0,2 %	99,6 %

Tab. 4-13: AOX-Bilanz 3-Chlorpropionsäure, 2. Abbaueversuch

2. Abbaueversuch, 3-Chlorpropionsäure - AOX-Bilanz						
Zeit	V_E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	18,5 l	3,0 g/l	447 mg			
24 h	19,6 l	3,1 g/l	480 mg	14,3 mg	n. b.	433 mg
				3,2 %		96,8%
48 h		3,3 g/l		0,5 mg	1,0 mg	479 mg
				0,1 %	0,2%	99,7%

4-Chlorphenol

Die Elimination des 4-Chlorphenol erfolgte, wie auch die der bisher beschriebenen Substanzen, nahezu vollständig durch biologischen Abbau und ist mit > 96 % auch als sehr gut zu bezeichnen.

Tab. 4-14: AOX-Bilanz 4-Chlorphenol, 1. Abbaueversuch

1. Abbaueversuch, 4-Chlorphenol - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	18,7 l	3,0 g/l	108 mg			
24 h	18,6 l	3,1 g/l	97,3 mg	1,3 mg 1,2 %	n. b.	107 mg 98,8 %
48 h		3,6 g/l		1,3 mg 1,3 %	n. b.	96,0 mg 98,7 %

Tab. 4-15: AOX-Bilanz 4-Chlorphenol, 2. Abbaueversuch

2. Abbaueversuch, 4-Chlorphenol - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	19,8 l	3,0 g/l	93,5 mg			
24 h	19,5 l	3,1 g/l	83,0 mg	1,3 mg 1,4 %	1,7 mg 1,8 %	90,5 mg 96,5 %
48 h		3,3 g/l		1,2 mg 1,4 %	1,4 mg 1,7 %	80,4 mg 96,9 %

Sucralose

Wegen der sehr langen Testdauer wurde mit der Sucralose nur ein Abbaueversuch durchgeführt. Aufgrund der Vergleichsuntersuchung zum Zahn-Wellens-Test wurden über den gesamten Versuchszeitraum – bei der Sucralose kann nicht zwischen Adaptations- und Bioabbauphase unterschieden werden – die Eliminationsraten ermittelt. Lediglich am Testende wurde zwecks Bilanzierung zusätzlich die Schlammphase untersucht. Dies aber nur über 24 Stunden. Ursache dessen waren plötzlich auftretende Schaumprobleme im Belebtschlamm, die vermutlich aus dem massenhaften Auftreten von Stäbchenbakterien herrührten. Diese waren zuvor im Belebtschlamm nicht bzw. nicht in auffälliger Zahl vertreten. Dies beeinträchtigte den biologischen Abbau nicht (erkennbar am Gesamt-abbaugrad der zugeführten Substrate). Allerdings wurde die Funktionsweise der niveaugesteuerten Erntepumpe durch den Schaum erheblich gestört, sodass die Verweilzeit in der Anlage nicht mehr gewährleistet werden konnte. Der Eliminationsgrad bei der Sucra-

lose lag über den gesamten Zeitraum von 42 Tagen konstant bei 4 bis 5 %. Die Bilanzierung während der letzten 24 h des Untersuchungszeitraums ergab letztendlich eine biologische Abbaurate von 2 %. Damit ist die Sucralose als persistent zu bezeichnen.

Tab. 4-16: AOX-Bilanz Sucralose, Abbauersuch

Abbauersuch, Sucralose - AOX-Bilanz						
Zeit	V _E	TS	AOX-Ein	AOX-Aus	AOX-BS	AOX-Abbau
0 h	18,8 l	3,0 g/l	504 mg			
24 h		3,3 g/l		483 mg	10,0 mg	11,0 mg
				95,8%	2,0 %	2,2 %

4.1.4. Ökotoxizität

Toxizität bzw. ökotoxische Effekte sind die Folge von Einwirkungen von Wasserinhaltsstoffen auf einen Organismus. Ökotoxische Wirkungen können letal, aber auch subletal oder chronisch ausgeprägt sein. Dabei ist zu beachten, dass Biozönosen über unterschiedliche Kompensationsmöglichkeiten verfügen und darüber hinaus eingetretene Schädigungen nach Beendigung der Expositionsphase reversibel sein können. Weiterhin existieren Testsysteme, in denen die Funktionsfähigkeit der Reparatursysteme als Parameter gemessen wird (z. B. *umu*-Test).

4.1.4.1. Verfahren zur Untersuchung der Ökotoxizität

Die Auswahl der biologischen Testverfahren orientiert sich an der Abwasserverordnung, speziell am Anhang 22. Folgende Parameter und deren entsprechende Verfahren wurden ausgewählt:

- Giftigkeit gegenüber Fischeiern – DIN EN ISO 15088, Ausgabe Juni 2009, DEV T 6
- Giftigkeit gegenüber Daphnien – DIN 38412–L 30, Ausgabe März 1989, DEV L 30
- Giftigkeit gegenüber Leuchtbakterien – DIN EN ISO 11348–1, Ausgabe Mai 2009, DEV L 51
- Giftigkeit gegenüber Grünalgen – DIN 38412–33, Ausgabe März 1991, DEV L 33

Die Testverfahren sind in Kapitel 3.3 beschrieben.

4.1.4.2. Durchführung und Ergebnisse

Versuchsdurchführung

Im ersten Schritt wurden an den Testsubstanzen Screeningtests mit den entsprechenden biologischen Testverfahren durchgeführt. In erster Linie war das Ziel herauszufinden, welche der ausgewählten Testverfahren positiv auf die Testsubstanzen reagieren, bzw. bei welchen Konzentrationen keine ökotoxische Wirkung mehr zu verzeichnen war. Weiterhin dienten die Ergebnisse der Bewertung hinsichtlich der ökotoxikologischen Bedenklichkeit entsprechender Abwasserproben im Vergleich zur AOX-Anforderung nach AbwV.

Aus den Ergebnissen der Screeningtests wurde die Notwendigkeit einer Untersuchung des Laborkläranlagenablaufs abgeleitet. Dabei waren zwei Kriterien ausschlaggebend:

- Festgestellter Effekt im Sinne des Testverfahrens (Tab. 4-18),
- Wirkungsauslösende AOX-Konzentration in der Größenordnung der AOX-Ablaufkonzentration der Laborkläranlage (Tab. 4-19).

Ergebnisse

Die höchsten geprüften Testkonzentrationen (Tab. 4-17) sind jeweils als c_{Test} und als korrespondierende, berechnete AOX-Konzentration ($c_{\text{X, Test, ber}}$) angegeben. Die Berechnung erfolgte entsprechend der Formel (8)

$$c_{\text{X, Test, ber}} = c_{\text{Test}} \cdot \frac{n_{\text{X, Test}} \cdot M_{\text{X, Test}}}{M_{\text{Test}}} \quad (8)$$

$n_{\text{X, Test}}$ = Anzahl der Halogen-Atome in der Testsubstanz

$M_{\text{X, Test}}$ = Molmasse des Halogens in der Testsubstanz in g/mol

M_{Test} = Molmasse der Testsubstanz in g/mol

Tab. 4-17: Eingesetzte Substanz- und korrespondierende AOX-Konzentration

Substanz	c_{Test}	$c_{\text{X, Test, ber}}$
	[mg/l]	
Dichloressigsäure	93,8	51,6
2-Chlorbenzoesäure	229	51,8
3-Chlorpropionsäure	155	50,7
4-Chlorphenol	181,0	50,7
Sucralose	193,0	51,6

Im weiteren Verlauf wird nur noch auf die jeweils berechneten AOX-Konzentrationen Bezug genommen. In Tabelle 4-18 sind die Ergebnisse der Screeningtests mit den biologischen Wirktests dargestellt. Es sind jeweils die Konzentrationen angegeben, bei denen erstmalig Hemmwirkungen gegenüber dem entsprechenden Testorganismus auftraten.

Substanzkonzentrationen ohne ökotoxische Wirkung im Test sind mit $> c_{\text{X, Wirk, ber}}$ angegeben.

Tab. 4-18: Ergebnisse der Screeningtests mit den Prüfsubstanzen

Prüfsubstanz	C _{X, Test, ber} [mg/l]	Daphnien- test (DEV L 30)	Fischei- test (DEV T 6)	Leuchtbak- terientest (DEV L 51)	Algentest (DEV L 33)
		C _{X, Wirk, ber} [mg/l]			
Dichloressigsäure	51,6	25,8	> 51,6	> 51,6	8,6
2-Chlorbenzoesäure	51,8	51,8	51,8	6,5	25,9
3-Chlorpropionsäure	50,7	50,7	> 50,7	> 50,7	> 50,7
4-Chlorphenol	50,7	1,0	12,5	0,2	0,8
Sucralose	51,6	> 51,6	> 51,6	> 51,6	> 51,6

Tab. 4-19: Ablaufkonzentration der Laborkläranlage

Substanz	Zeit	1. VR	2. VR
		AOX in mg/l	
Dichloressigsäure	24 h	0,16	0,13
	48 h	0,19	0,13
2-Chlorbenzoesäure	24 h	0,10	0,17
	48 h	0,11	0,16
3-Chlorpropionsäure	24 h	0,04	0,78
	48 h	0,05	0,02
4-Chlorphenol	24 h	0,07	0,07
	48 h	0,07	0,06
Sucralose	24 h	25,7	-

Infolge der Ergebnisse des Screeningtests und der AOX-Bestimmung aus der Abbauntersuchung wurde die Ablaufprobe mit 4-Chlorphenol untersucht. Bei dieser Substanz lagen die wirkungsauslösenden Konzentrationen überwiegend in der Größenordnung der AOX-Ablaufkonzentration der Laborkläranlage. Mit Ausnahme des Algentests wurden in den Ablaufproben keine Toxizitäten gegenüber den entsprechenden Testorganismen festgestellt. Die toxische Wirkung im Algentest war aufgrund des Ergebnisses im Screeningtest unerwartet. Darüber hinaus hatte sich bzgl. 4-Chlorphenol der Leuchtbak-

terientest als empfindlichstes Verfahren erwiesen, zeigte aber keine Wirkung. Die Untersuchungen mit dem Algentest erfüllten alle Validitätskriterien, daher wurde nach Erklärungen für diesen Befund gesucht.

Bei der folgenden Untersuchung einer unbelasteten Ablaufprobe – der Anlage wurden nur die Nährlösung, die Nährsalze und Spurenelemente zugeführt – wurde ebenfalls eine ökotoxische Wirkung gegenüber den Grünalgen festgestellt. Eine denkbare Erklärung ist die Kontamination mit Kohlenwasserstoffrückständen, die infolge der Umstellung der Luftzufuhr auf das hausinterne Druckluftnetz in den Reaktor gelangt sein könnten. Solche Kontaminationen sind bekannt, genauso wie die empfindliche Reaktion von Algen auf Kohlenwasserstoffe. Zu diesem Sachverhalt sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Kapazitätsgründen keine weiteren Untersuchungen durchgeführt worden.

4.1.5. Bioakkumulierbarkeit

Bioakkumulation ist die aus ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften resultierende Anreicherung von Stoffen in Organismen nach deren Aufnahme, z. B. mit der Nahrung. Voraussetzung für die Bioakkumulation ist Persistenz und damit eine sehr langsame Metabolisierung der aufgenommenen Stoffe. Denn nur, wenn die aufgenommene Menge größer als die eliminierte ist, kommt es zu einer Anreicherung. Den größten Einfluss auf die Anreicherung hat die Lipophilie eines Stoffes. Diese beeinflusst die Einlagerung von Stoffen in den Zellen und somit im Gewebe der aufnehmenden Organismen. Die Lipophilie und damit die Neigung zur Bioakkumulierbarkeit eines Stoffes lässt sich näherungsweise mit dem Verteilungskoeffizienten zwischen 1-Octanol und Wasser $\log K_{OW}$ darstellen. Mit dem 1-Octanol als organisches Lösemittel wird die Löslichkeit des untersuchten Stoffes in organischem Gewebe simuliert. Substanzen, die hinreichend lipophil sind, besitzen aufgrund ihrer Fettlöslichkeit im Gewebe von Organismen das Potenzial zur Bioakkumulation. Dies trifft nach der Definition der Europäischen Chemikalienagentur (European Chemicals Bureau) für Stoffe mit $\log K_{OW}$ -Koeffizienten von ≥ 3 zu (Klöpper 2012, Stenz 2001, ECHA 2003).

4.1.5.1. Verfahren zur Bestimmung der Bioakkumulierbarkeit

Untersuchungen zur Bioakkumulierbarkeit der Testsubstanzen konnten auf Grund der fehlenden analytischen Voraussetzungen nicht durchgeführt werden. Dennoch soll im Folgenden das oben bereits angesprochene Verfahren für die Untersuchung potenziell bioakkumulierbarer Stoffe (PBS) im Abwasser in groben Zügen beschrieben werden:

Im ersten Schritt werden die feststoffgebundenen PBS durch Filtration von der Wasserprobe abgetrennt. Mittels Soxhlet-Extraktion werden die PBS aus dem Filter extrahiert. Der Extrakt wird später gleich dem Extrakt der wässrigen Phase analysiert.

Von der wässrigen Phase werden die PBS mittels Festphasenextraktion abgetrennt und anschließend eluiert. Nachdem das Eluat eingeeengt wurde, erfolgt die Auftrennung und Fraktionierung der PBS entsprechend ihrer $\log K_{OW}$ -Werte. Dafür wird vorher ein so

genanntes Lipophiliefenster festgelegt. Das heißt, es wird die Fraktion aufgefangen, bei der die $\log K_{OW}$ -Werte der PBS zwischen denen zweier Markersubstanzen mit bekannten $\log K_{OW}$ -Werten liegen. Die entsprechende Fraktion wird dann eingengt und das Lösungsmittel entfernt. Abschließend erfolgt die gravimetrische Bestimmung der Trockensubstanz der PBS.

Da die Testsubstanzen und die Ablaufproben der Laborkläranlage nicht auf ihr Potenzial zur Bioakkumulation untersucht werden können, wird auf Literaturdaten zu den Testsubstanzen zurückgegriffen. Die $\log K_{OW}$ -Koeffizienten der mit den Abbautests untersuchten Substanzen sind im Kapitel 4.1.5.2 in Tabelle 4-20 aufgeführt.

4.1.5.2. Ergebnisse

Für das Bioakkumulationspotenzial der Testsubstanzen sind in der Tabelle 4-20 die ermittelten Literaturdaten aufgeführt. Die 1-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten werden gemäß Gleichung (9) ermittelt:

$$K_{OW} = \frac{C_O}{C_W} \quad (9)$$

C_O = Konzentration des Stoffes in der 1-Octanol-Phase

C_W = Konzentration des Stoffes in der Wasser-Phase

In der Regel wird 1-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient als Logarithmus angegeben (Fent 2007).

Tab. 4-20: $\log K_{OW}$ -Koeffizienten der Substanzen der Abbauuntersuchungen nach GESTIS Stoffdatenbank

Substanz	$\log K_{OW}$
Dichloressigsäure	0,92
2-Chlorbenzoesäure	1,99
3-Chlorpropionsäure	0,41
4-Chlorphenol	2,39
Sucralose	k.A.

Die $\log K_{OW}$ -Koeffizienten der untersuchten HOV liegen alle unter 3. Nach der Definition der ECHA bzgl. der 1-Octanol/Wasser-Verteilung gelten diese somit als nicht bioakkumulierbar bzw. verfügen über ein geringes Bioakkumulationspotenzial.

4.1.6. Vergleich Laborkläranlage und Zahn-Wellens-Test

Mit den nachfolgend dargestellten Ergebnissen sollte ein Beitrag zur Klärung der Frage geleistet werden, ob Untersuchungen mit dem Zahn-Wellens-Test gemäß DIN EN ISO 9888 (DEV L 25) zu ähnlichen Ergebnissen führen, wie die Untersuchungen der gleichen Substanzen in einer Modellkläranlage. Damit wäre eine Abschätzung für die zu erwartende Eliminationsleistung einer Abwasserbehandlungsanlage gegenüber eines industriellen Abwassers mit einem vereinfachten Verfahren möglich.

Um diese Frage zu klären, wurden Zahn-Wellens-Tests mit Substanzen, die lange Adaptationszeiten aufwiesen, durchgeführt. Parallel dazu wurden die gleichen Stoffe in der Laborkläranlage getestet, um den Verlauf der Abbaukurven miteinander vergleichen zu können. Die Auswahl der Testsubstanzen ergab sich aus den vorher durchgeführten Persistenzuntersuchungen (Kap 4.1.3).

Mit den Substanzen 2-Chlorbenzoesäure und Sucralose wurde, parallel zur jeweils zweiten Versuchsreihe mit der Laborkläranlage, je ein Zahn-Wellens-Test durchgeführt. Um die einzelnen Testphasen (lag-Phase, Bioabbauphase) darstellen zu können, wurden zwischen Testbeginn und -ende täglich Proben entnommen und deren CSB bestimmt. Abweichend von der DIN EN ISO 9888, aber in Anlehnung an die Abwasserverordnung, wurde für die Versuche eine Trockenmasse des Belebtschlammes von 1 g/l eingestellt (AbwV, 2014).

Vergleich Laborkläranlage mit Zahn-Wellens-Test

2-Chlorbenzoesäure

Abbildung 4-9 zeigt, dass mit der Laborkläranlage und dem Zahn-Wellens-Test vergleichbare Eliminationsleistungen für die 2-Chlorbenzoesäure erreicht werden. Allerdings zeigen die Abbaukurven eine frühere Adaptation des Belebtschlammes und damit einen früheren Beginn der Bioabbauphase in der Laborkläranlage. Das Absinken des Plateaus beim Zahn-Wellens-Test ist mit einem unregelmäßigen Verlauf des Blindwertes und dem unmittelbaren Zusammenhang zwischen Blindwert und Testansatz erklärbar. Eine mögliche Ursache für die Blindwertschwankungen könnten Verschmutzungen im Luftzufuhrsystem sein. Die Luftversorgung aller Testansätze erfolgte über denselben Verdichter. Allerdings musste die Luft im Anschluss daran über einen Verteiler und daran angeschlossene Schläuche den jeweiligen Testgefäßen zugeführt werden. Möglicherweise waren einige dieser Schläuche mehr oder weniger verschmutzt. Eine zweite, wahrscheinlichere, Ursache könnte eine (unterschiedliche) Verdünnung der Proben im Versuchsverlauf sein. Diese Verdünnung wird durch den Ausgleich der Verdunstung in den Testgefäßen verursacht. Durch die Begasung wird zwischen den Probenahmen immer eine gewisse Menge an Probe aus dem Testgefäß ausgetrieben. Diese zwischen den einzelnen Testgefäßen schwankenden Verluste müssen vor jeder Probenahme ausgeglichen werden. Dieser Ausgleich kann mitunter relativ ungenau sein, woraus wiederum eine mehr oder minder starke Verdünnung der Probe auftritt.

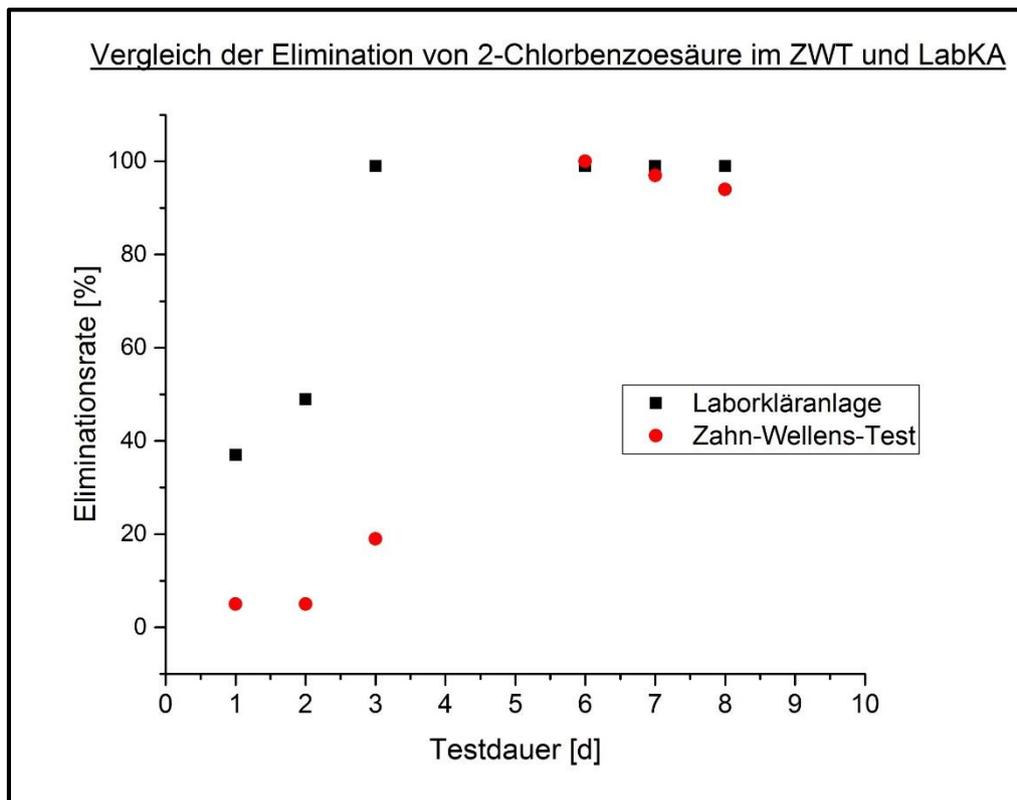


Abb. 4-9: Vergleich Eliminationsleistungen Zahn-Wellens-Test und Laborkläranlage für 2-Chlorbenzoesäure

Sucralose

Die Eliminationsleistung der Laborkläranlage liegt über den gesamten Versuchszeitraum konstant bei 4 bis 5 %. Aus der AOX-Bilanzierung (Tab. 4-16) geht hervor, dass davon etwa 40 % durch biologischen Abbau eliminiert werden. Beim Zahn-Wellens-Test kann ohne zusätzliche Untersuchungen keine konkrete Aussage bzgl. der Eliminationsleistung getroffen werden. In den vorliegenden Untersuchungen war dies durch die Bestimmung des AOX möglich. Wie schon bei der 2-Chlorbenzoesäure sind die schwankenden Eliminationsraten mit dem unregelmäßigen Verlauf des Blindwertes und dem unmittelbaren Zusammenhang zwischen Blindwert und Testansatz erklärbar. Die Schwankungen des Blindwertes werden bei geringen Eliminationsraten in der graphischen Darstellung stärker deutlich. Bei der Elimination handelte es sich zu 85 % um biologischen Abbau, die restlichen 15 % des eliminierten AOX wurde am Belebtschlamm sorbiert. Der erhöhte Abbaugrad gegenüber der Laborkläranlage kann möglicherweise damit erklärt werden, dass beim Zahn-Wellens-Test keine zusätzliche organische Substanz als Nährstoff angeboten wird und einige wenige Spezialisten unter den Mikroorganismen existierten, die – auch wenn nur in geringem Maße – die Sucralose verwerten konnten.

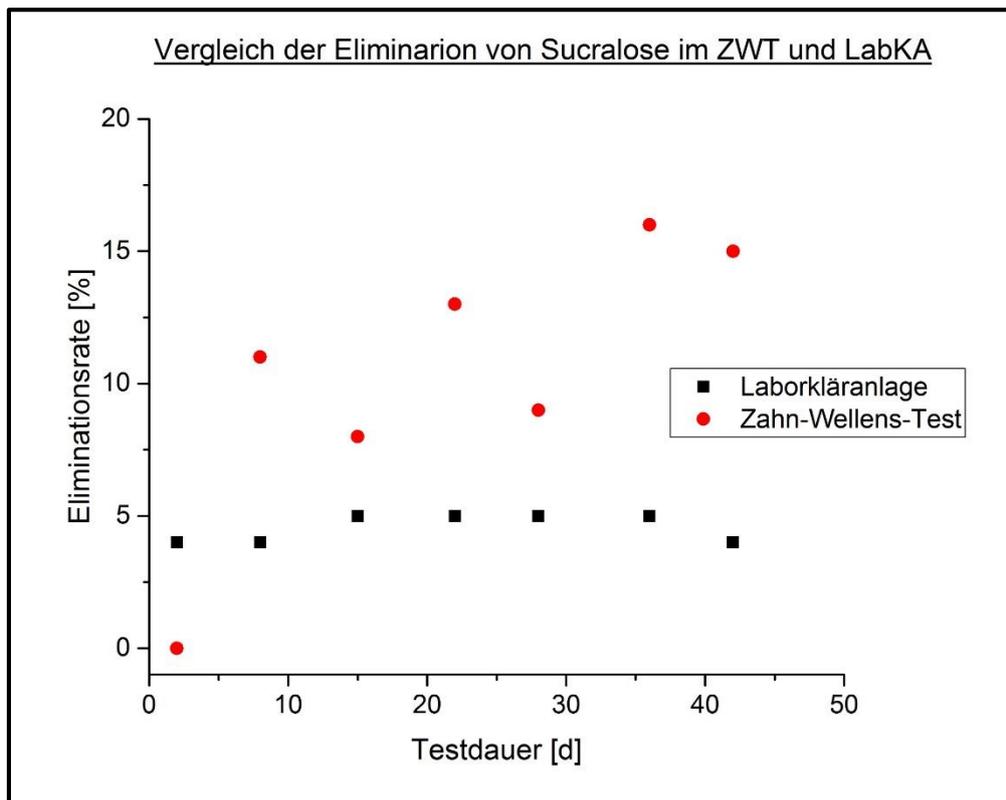


Abb. 4-10: Vergleich der Eliminationsleistungen Zahn-Wellens-Test und Laborkläranlage für Sucralose

4.1.7. Bewertung der Untersuchungsergebnisse mit der Laborkläranlage

Die Bewertung der Ergebnisse für die hier beispielhaft untersuchten Abwässer mit z. T. gefährlichen und ökotoxikologisch bedenklichen Abwasserinhaltsstoffen erfolgt gesamtheitlich für die untersuchten Eigenschaften Persistenz, Ökotoxizität und Bioakkumulierbarkeit.

4.1.7.1. Persistenz, Ökotoxizität und Bioakkumulierbarkeit

Für eine kritische Diskussion und Bewertung der Ergebnisse der Abbau- und der Toxizitätsuntersuchungen ist es hilfreich, eine Erläuterung der AOX-Anforderungsproblematik in der Abwasserverordnung voranzustellen. Hierzu wird als Beispiel der Anhang 22 der Abwasserverordnung herangezogen (Hintergrundpapier Anh. 22 2000).

Beispiel für die Ermittlung eines AOX-Überwachungswertes:

In dem Beispiel werden drei Abwasserteilströme betrachtet, die alle dem Anhang 22 unterliegen, jedoch jeweils unterschiedlichen Herkunftsbereichen zugeordnet werden:

- Teilstrom 1: Abwasser aus der Herstellung von AOX-relevanten pharmazeutischen Wirkstoffen; Jahres-Abwassermenge (Q_a) 200.000 m³,
- Teilstrom 2: Abwasserströme, bei denen eine AOX-Konzentration von 0,1 mg/l überschritten und von 1 mg/l ohne gezielte Maßnahmen unterschritten wird; Jahres-Abwassermenge 100.000 m³,

- Teilstrom 3: Nicht gesondert geregelte Abwasserströme aus der Herstellung, Weiterverarbeitung oder der Anwendung von Stoffen, in denen eine Konzentration von 1 mg/l überschritten oder durch gezielte Maßnahmen unterschritten wird; Jahres-Abwassermenge 10.000 m³, Jahres-Produktionskapazität (PK_a) 50.000 t/a, Sämtliche Teilströme sind entsprechend Anhang 22 AbwV Teil D, Abs. 1, Nr. 1 mit einem fixierten Anforderungswert (AW) vor der Vermischung mit anderen Teilströmen versehen. Diese Anforderungswerte dienen als Berechnungsfaktoren für die zunächst zu ermittelnden AOX-Sollfrachten (B_{soll, AOX}). Diese Sollfrachten werden für jeden Teilstrom gemäß:

$$B_{\text{soll, AOX}} = \text{AW} \cdot Q_a \quad (10)$$

$$\text{bzw. } \text{AW} \cdot \text{PK}_a \quad (11)$$

separat ermittelt und anschließend zu einer Gesamtsollfracht B_{soll, ges, AOX}, die nicht überschritten werden darf, aufsummiert. Der Anforderungswert kann als Konzentration [mg/l] oder als produktbezogene Fracht [g/t] festgelegt sein. Die aufsummierten Sollfrachten werden nun auf die Summe der Jahres-Abwassermengen der 3 Teilströme bezogen und der Überwachungswert (ÜW) gemäß:

$$\text{ÜW} = B_{\text{soll, ges, AOX}} \cdot Q_{a, \text{ges}} \quad (12)$$

für die Einleitstelle festgelegt. Für das oben angeführte Beispiel ergeben sich damit die in Tabelle 4-21 dargestellten Sollfrachten und der Überwachungswert an der Einleitstelle:

Tab. 4-21: Beispiel für die Ermittlung eines AOX-Überwachungswertes nach AbwV

Teilstrom / Herkunftsbereich n. AbwV	AW ²	Q _a [m ³ /a]	PK _a [t/a]	B _{soll, AOX} [kg/a]	ÜW ³ [mg/l]
1 / d)	8,0 mg/l	200.000		1.600	-
2 / i)	0,3 mg/l	100.000		30,0	-
3 / j)	20,0 g/t	10.000	50.000	1.000	-
Gesamt		310.000		2.630	8,5

Dieses Rechenmodell wird auf alle AOX-relevanten Anhänge der Abwasserverordnung angewandt. Damit gibt es für den Parameter AOX, mit Ausnahme des Anhangs 25 und einigen Teilbereichen der Anhänge 31, 26, 39 und 40 keinen anhangspezifischen einheitlichen Anforderungswert. Dieser ist immer abhängig von der Schadstofffracht und damit auch von der Jahresabwassermenge. Die ursprünglich an den „Ort vor der Vermischung“ gestellte Anforderung wird durch die Verknüpfung mit der Jahres-Abwassermenge zur

² Vor Vermischung mit Abwasser anderer Herkunftsbereiche

³ An der Einleitstelle

Ermittlung des Überwachungswertes an der Einleitungsstelle relativiert. Für eine Abschätzung ökotoxischer Wirkungen sind Stoffparameter auch aus diesen Gründen nicht geeignet. Schadstoffbedingte Effekte können ausschließlich mit biologischen Wirktests festgestellt und bewertet werden. Abbildung 4-11 zeigt die Wirkschwellen für ökotoxische Wirkungen der fünf Modellsubstanzen gegenüber den ausgewählten Testorganismen. Die Substanzen, bei denen die Konzentrationen unterhalb des AOX-Überwachungswertes von 8,5 mg/l liegen, haben demnach auch bei dessen Einhaltung eine ökotoxische Wirkung. So wirkt 4-Chlorphenol auch bei Werten weit unterhalb des AOX-Überwachungswertes noch toxisch gegenüber Daphnien, Leuchtbakterien und Grünalgen. Die Wirkschwelle gegenüber Fischeiern liegt nur knapp über dem Überwachungswert und ist somit ebenfalls als kritisch anzusehen. Ähnliches trifft auf die 2-Chlorbenzoesäure und die Dichloressigsäure zu. Für 2-CBS liegt die Wirkschwelle für Leuchtbakterien unterhalb des AOX-Überwachungswertes, für DCS und den Algentest im Bereich des Überwachungswertes. Die Sucralose hingegen zeigte innerhalb der geprüften Konzentrationen keine Toxizitäten gegenüber den Testorganismen und kann bzgl. der Ökotoxizität unter Berücksichtigung der durchgeführten Wirktests als unkritisch angesehen werden. Ähnliches gilt für die 3-Chlorpropionsäure, die lediglich in der Probe mit der maximalen Testkonzentration eine toxische Wirkung gegenüber den Daphnien aufwies. Diese Ergebnisse zeigen, dass ökotoxische Wirkungen auftreten können, auch wenn der Überwachungswert eingehalten wird. Diese Feststellung aus der emissionsseitigen Betrachtung gilt grundsätzlich für die Qualität des behandelten Abwassers an der Einleitungsstelle. Das Monitoring von behandeltem Abwasser dient dazu, die Einhaltung des Standes der Technik sicher zu stellen. Die Wirkparameter haben dabei die Funktion, gefährliche oder unerwünschte Wirkungen zu überwachen. Eine mögliche ökotoxische Wirkung im Gewässer ist nicht Gegenstand der emissionsseitigen Betrachtung und wäre auch mit Hilfe der konventionellen Wirktests nicht möglich. Wirkungen auf Ökosysteme werden auf Basis z. B. der Oberflächengewässerverordnung bei der Prüfung immissionsseitiger Anforderungen im Zusammenhang mit der Erteilung einer wasserrechtlichen Erlaubnis ermittelt. Dabei werden auch Aspekte der Verteilung und Verdünnung des Abwasserstroms im Einleitgewässer und die Aufkonzentrierung von Wasserinhaltsstoffen im Gewässerverlauf berücksichtigt.

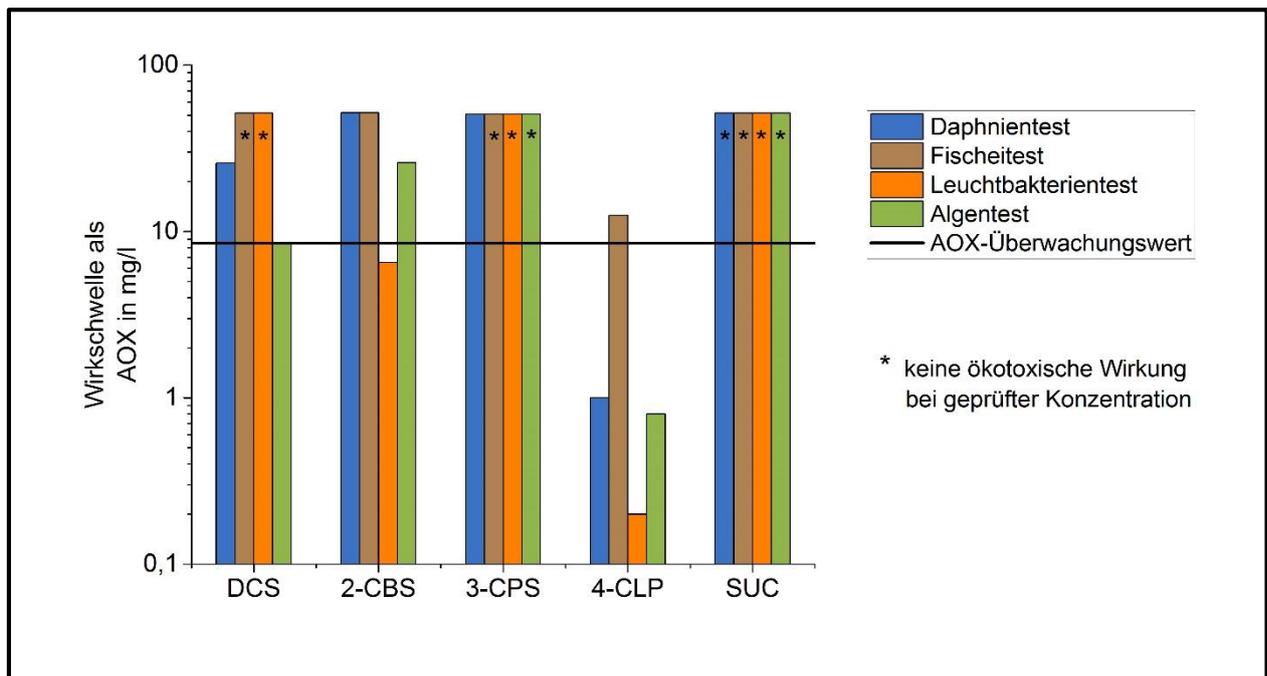


Abb. 4-11: Ermittelte Wirkschwellen für die Testsubstanzen angegeben als AOX im Verhältnis zum AOX-Überwachungswert

Darüber hinaus zeigen auch diese Daten noch einmal, dass es nicht den einen empfindlichsten Wirkttest gibt, sondern dieser immer substanz- und organismusspezifisch ist. Aus diesem Grund ist es auch empfehlenswert, bei der Basischarakterisierung von behandeltem Abwasser eine weite Palette an Biotests einzusetzen, um ein breites Wirkspektrum abzubilden, wohl wissend, dass eine komplette Charakterisierung bezüglich ökotoxischer Wirkungen nicht möglich ist.

Hinsichtlich der Persistenz wurde festgestellt, dass mit Ausnahme der Sucralose alle untersuchten Substanzen nahezu vollständig biologisch abgebaut werden. Die Sucralose erwies sich mit einem Abbaugrad von 2 % nach 42 Tagen als persistent. Eine Adsorption an den Klärschlamm fand so gut wie nicht statt. Damit fällt in diesem Fall der Klärschlamm als Eliminationspfad fast vollkommen aus. Auch hier ist wieder die Abbildung einer umweltrelevanten Eigenschaft (Persistenz) über Stoffparameter nicht möglich, weshalb auf biologische Summenparameter zurückgegriffen werden muss. Dazu stehen, wie im Kapitel 4.1.6 bereits beschrieben, mit dem Zahn-Wellens-Test (DIN Verfahren) oder der Laborkläranlage (OECD Verfahren) verschiedene Abbau-Testverfahren zur Verfügung. Darüber, ob bei der Sucralose auch eine Affinität zur Bioakkumulation besteht, kann aufgrund der fehlenden Angaben zu ihrer 1-Octanol/Wasser-Verteilung keine Aussage gemacht werden.

Einer der Kritikpunkte am Zahn-Wellens-Test ist die fehlende Betrachtung bzw. Möglichkeit zur Differenzierung der Eliminationspfade. Dieser Aspekt ist jedoch bei einer Persistenzbetrachtung zu berücksichtigen. Die Bewertung der Adsorption an den Belebtschlamm als Eliminationspfad scheint bei allen Testsubstanzen auf den ersten Blick ein geringes Gefährdungspotenzial aufzuweisen. Legt man die ca. 1,8 % Eliminationsrate,

die beim 2. Abbauversuch mit 4-Chlorphenol ermittelt wurde, und die AOX-Sollfracht von 2.630 kg/a (s. Tab. 3-21) zu Grunde, dann ergibt das eine AOX-Fracht von etwa 4,5 kg/a, die über den Pfad Klärschlamm eliminiert wird. Ob eine solche Fracht besorgniserregend ist, hängt einerseits mit dem ökotoxischen Potenzial zusammen, aber auch mit dem Entsorgungspfad des Klärschlammes. Bei der Klärschlammverbrennung, die sich zunehmend durchsetzt, ist dies sicher unkritisch. Das trifft jedoch für die landwirtschaftliche Verwertung als zweiten großen Entsorgungspfad nicht zu, vor allem bei Substanzen, die ein höheres Adsorptionspotenzial besitzen. Für die landwirtschaftliche Verwertung gibt es bzgl. des AOX einen Grenzwert in der AbfKlärV. Dieser liegt bei 500 mg/kg TS. Außer Acht gelassen werden darf allerdings auch hier die Persistenz und das Bioakkumulationspotenzial der entsprechenden Stoffe nicht, die – auch bei Einhalten der Grenzwerte – auf Dauer zur Anreicherung in der Umwelt führen.

Das Beispiel der untersuchten Testsubstanzen zeigt, dass über den Parameter AOX und somit über Stoffparameter allgemein, die Präsenz von in der ein oder anderen Art und Weise ökotoxikologisch bedenklichen Stoffen nicht zuverlässig abgebildet werden kann. Dies gilt in gleicher Weise auch für persistente und bioakkumulierbare Substanzen. Inhaltsstoffe, wie Sucralose, können aus ökotoxikologischer Sicht unbedenklich aber dafür persistent sein. Die Bewertung eines ermittelten AOX-Wertes, unabhängig ob er über oder unter dem Anforderungswert liegt, ist praktisch nicht möglich. So können z. B. auch Abwasserinhaltsstoffe erfasst werden, die sehr gut biologisch abbaubar, jedoch für Wasserorganismen z. T. auch in sehr geringen Konzentrationen noch ökotoxisch (z. B. 4-Chlorphenol) sind.

Vor dem Hintergrund der exemplarisch für den AOX experimentell ermittelten Ergebnisse und Erkenntnisse muss die aktuelle Praxis der Anforderungsermittlung und der Überwachung ordnungs- und abgaberechtlicher Anforderungen für den AOX in Frage gestellt werden.

Daraus ergibt sich zwingend, dass das Verfahren zur Anforderungsermittlung stärker an die realen Bedingungen angepasst werden muss. Dies bedeutet, dass zum Beispiel die ökotoxischen Eigenschaften der jeweils branchenspezifischen Teilströme bei dem zurzeit verwendeten Frachtmodell deutlich stärker einbezogen werden müssen. Hierbei sollten zunächst die bereits zur Verfügung stehenden konventionellen Wirktests eingesetzt werden, die bereits bei der Basischarakterisierung des branchenspezifischen Abwassers Anwendung finden. Diese Vorgehensweise entspricht bereits einer lenkenden Maßnahme im Vorfeld einer Anforderungsermittlung. Weitergehende lenkende Maßnahmen ergeben sich aus den Ergebnissen der betrieblichen Eigenüberwachung (ggf. Einzelstoffanalytik) und der behördlichen Überwachung und könnten auch im Zusammenhang mit der Erteilung der wasserrechtlichen Erlaubnis festgelegt werden. Die wasserrechtliche Erlaubnis berücksichtigt auch ortsspezifische immissionsseitige Anforderungen.

Im Rahmen der Chemikalienbewertung werden als zentrale Kriterien die Wirkungen Persistenz, Bioakkumulierbarkeit und Toxizität (PBT-Stoffe) betrachtet, die sinnvollerweise

auch auf Abwasser übertragen werden sollten. Gerade mit der Betrachtung der Persistenz als zentrales Kriterium des Umweltverhaltens von Chemikalien würden auch durch die biologische Abwasserreinigung entstandene Transformationsprodukte gebührend berücksichtigt und überwacht werden. Denn eine Umwandlung nicht persistenter Muttersubstanzen in (hoch)persistente Transformationsprodukte ist nicht auszuschließen (Klöpffler 2012). Für eine konkrete Umsetzung von Einsatzbeschränkungen für Abwasserinhaltsstoffe hinsichtlich ihres Bioakkumulationspotenzials ist es zwingend erforderlich, ein entsprechendes Normverfahren vorzuhalten. Ein derartiger Summenparameter für Abwasser wurde bereits von Stenz entwickelt, das aber noch nicht als Normverfahren validiert ist (Stenz 2001). Als weitere lenkende Maßnahme kommt die Überwachung der persistenten und bioakkumulierbaren Substanzen in Frage. Im Verlauf einer vergleichenden Betrachtung zwischen TOC- und AOX-Abbauraten kann die Gesamtabbauraten differenziert ermittelt werden. In Abhängigkeit von den biotischen und abiotischen Bedingungen des aufnehmenden Gewässers ist eine Anreicherung der persistenten und bioakkumulierbaren Substanzen mit den entsprechenden Auswirkungen für das jeweilige Ökosystem nicht auszuschließen. Eine gegebenenfalls notwendige Reduzierung dieser beiden Substanzgruppen ist nur über weitergehende Abwasserbehandlungstechniken möglich.

Nach den exemplarisch für den AOX ermittelten Ergebnissen und Vorschlägen kann die beschriebene Vorgehensweise zur Ermittlung von Anforderungen, die sich sowohl aus der emissions- als auch aus der immissionsseitigen Betrachtung ergeben, grundsätzlich auf alle anderen Stoffparameter übertragen werden.

4.1.7.2. Bewertung des Methodenvergleichs Laborkläranlage und Zahn-Wellens-Test

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Eliminationsleistungen des Zahn-Wellens-Tests im Wesentlichen denen einer Abwasserbehandlungsanlage entsprechen. Als Referenz für deren Eliminationsleistung dient der entsprechende Simulationstest für die aerobe Abwasserbehandlung mit dem Belebtschlammverfahren, der mit der Laborkläranlage mit 2-Chlorbenzoesäure und mit Sucralose durchgeführt wurde (Anlehnung an OECD A). Grundsätzlich kann von gleichen Eliminationsleistungen/Bioabbaugraden ausgegangen werden, wie die Abb. 4-9 und 4-10 zeigen. Betrachtet man den Verlauf des Bioabbaus (was allerdings nicht Zweck des Zahn-Wellens-Tests ist), können allerdings wesentliche Unterschiede in der Dauer der lag-Phase (Adaptationsphase 2-CBS) auftreten. Für eine grobe Abschätzung, wie sich eine Substanz in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage potenziell verhalten wird, ist der Zahn-Wellens-Test gut geeignet. Beide Untersuchungsreihen bestätigen die Aussagen. Es werden annähernd gleiche Abbaugrade erreicht. Von daher kann der Zahn-Wellens-Test als Analysenverfahren in der AbwV für die Einsatzbeschränkung von Abwasserinhaltsstoffen als zweckmäßig betrachtet werden. Auch im Falle der Indirekteinleiter ist es sinnvoll, Informationen über die Dauer

bzw. den Verlauf des Bioabbaus zu erhalten und dahingehend Anforderungen zu stellen. Daher bietet es sich an, einen Abbaustest nach OECD 303 A durchzuführen. Daraus können ggf. Betriebsparameter, die den Abbau beeinflussen, abgeleitet werden.

Bisher charakterisiert man die biologische Abbaubarkeit von Rohabwässern in den meisten Fällen über das BSB₅/CSB- oder das BSB₅/TOC-Verhältnis. Diese Abschätzung ist allerdings nur abwasser- bzw. substanzspezifisch. Die Schlammeigenschaften der jeweiligen Abwasserbehandlungsanlage werden dabei jedoch nicht berücksichtigt. Somit ergeben Untersuchungen mit Abbaustests wesentlich belastbarere Daten als eine Abschätzung über ein Summenparameterverhältnis.

4.1.7.3. Risikoabschätzung von Rohabwässern und Indirekt-einleitungen (TTC-Test)

Infolge der Vorversuche zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit konnten auch mögliche Anforderungen für Indirekteinleitungen abgeleitet werden. In erster Linie betrifft das den im Kapitel 3.3 beschriebenen TTC-Test. Dieses Testverfahren spiegelt anhand der Hemmwirkung von Wasserinhaltsstoffen auf die Dehydrogenaseaktivität deren Toxizität gegenüber dem Belebtschlamm wider. Damit gibt der Parameter die Summe toxischer Wasserinhaltsstoffe gegenüber Belebtschlamm an. Wie zweckmäßig der Einsatz eines solchen Parameters zum Schutz von Abwasserbehandlungsanlagen ist, zeigen die im Anhang (Tab. A-1 bis A-5) aufgeführten Ergebnisse des TTC-Tests an den Modellsubstanzen 4-Chlorphenol und 2-Chlorbenzoesäure. Bislang ist der TTC-Test im Abwasserrecht nicht verankert. Infolge der Einleitung toxischer Abwässer in die Kanalisation und der daraus resultierenden Schädigung des Belebtschlammes können jedoch erhebliche Schäden für Betreiber von Kläranlagen entstehen. Demnach wäre es zweifellos sinnvoll, entsprechende Vorgaben – beispielsweise in den Indirekteinleiterverordnungen der Bundesländer – festzulegen. Solche Anforderungen existieren bereits bei diversen Materialzulassungen (VdS-Richtlinien 2013).

4.2. DEV H 3 TOC – Methodenbetrachtung „Direktverfahren und Differenzverfahren“

Durchführung und Ergebnisse

In Kapitel 3.2 bzw. der entsprechenden Norm DIN EN 1484 wird unterschieden zwischen der direkten TOC-Bestimmung und der TOC-Bestimmung aus der Differenz zwischen TC und TIC. Als Maßgabe für die Verwendung des Differenzverfahrens gilt $TOC \geq TIC$. Diese Aussage sollte mit einer Messreihe, bei der beide Verfahren gegenübergestellt werden, überprüft werden. Dazu wurden Mischlösungen mit organischem (Kaliumhydrogenphthalat) und anorganischem (Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat) Kohlenstoff in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen hergestellt. Alle Lösungen wurden dann sowohl mit dem Direktverfahren als auch mit dem Differenzverfahren vermessen. Zur TOC-Bestimmung wurde das in Anhang aufgelistete TOC-Messgerät verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-22 dargestellt.

Tab. 4-22: Ergebnisse Wiederfindungsvergleich Differenz- und Direktverfahren

TOC/TIC		TOC	TC	TIC	NPOC
		Differenzverf.			Direktverf.
100/0	C in mg/l WFR in %	103,4	103,6	0,224	101,7
		103 %	104 %	0,2 %	102%
92,3		102,3	10,0	88,4	
103 %		102 %	100 %	98 %	
80,7		101,5	20,8	76,9	
101 %		102 %	104 %	96 %	
70,2		100,9	30,7	69,3	
100 %		101 %	102 %	99 %	
60,9		101,2	40,3	58,9	
102 %		101 %	101 %	98 %	
49,4	99,9	50,5	48,6		
99 %	100 %	101 %	97 %		
38,3	99,3	61,0	38,9		
96 %	99 %	102 %	97 %		
32,3	97,9	65,6	35,2		
92 %	98 %	101 %	101 %		
27,5	98,2	70,7	28,5		
92 %	98 %	101 %	95 %		
16,2	98,0	81,8	19,1		
81 %	98 %	102 %	96 %		
6,25	98,2	91,9	9,54		
63 %	98 %	102 %	95 %		

Bis zu einem TOC/TIC-Verhältnis von 40/60 mg/l sind die Wiederfindungsraten mit beiden Verfahren annähernd gleich. Erst danach verschlechtert sich die Wiederfindung mit dem Differenzverfahren gegenüber dem Direktverfahren deutlich. Ursächlich dafür ist die größere Auswirkung der Messungenauigkeit mit steigender TIC-Konzentration auf das Berechnungsergebnis – die TOC-Konzentration. Für die Einführung des Parameters TOC im Ordnungs- und Abgabenrecht ist es insbesondere für die Abwasserabgabe wichtig, nur eine Verfahrensvariante festzulegen. Dies kann entweder über eine zusätzliche Maßgabe in der AbwV erfolgen oder aber im Rahmen der Überarbeitung der Verfahrensvorschrift selbst entsprechend berücksichtigt werden.

4.3. DEV H 46 POC – Exemplarische Wiederfindungsraten

Durchführung und Ergebnisse

Für die Untersuchungen wurden als leicht ausblasbar geltende halogenorganische Verbindungen mit Henry-Konstanten von $> 100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ausgewählt. Mit diesen Substanzen wurden Standardlösungen in Halogenkonzentrationen des Niveaus der POX-Anforderung (10 mg/l) hergestellt. Die flüssigen Stoffe wurden dabei mit einer Mikroliterspritze unter die Oberfläche des Lösungsmittels (Reinstwasser) gespritzt. Aufgrund der zu injizierenden Volumina kam es beim Ansatz zu leichten Abweichungen vom Vorgabewert. Mit den fünf Beispielsubstanzen werden bei dem POX-Anforderungswert 10 mg/l Konzentrationsniveaus zwischen ca. 2 und 20 mg/l an organischem Kohlenstoff abgebildet. Für die Untersuchungen wurde das im Anhang aufgelistete TOC-Messgerät verwendet. Die in Tabelle 4-23 zusammengefassten Messergebnisse zeigen, dass die untersuchten halogenorganischen Verbindungen sich mit dem POC-Verfahren sehr gut wiederfinden lassen. Über den gesamten Konzentrationsbereich wurden Wiederfindungsraten von $\geq 93 \%$ erzielt. Sie liegen damit in der Größenordnung wie die Referenzsubstanz des POC-Verfahrens Toluol.

Tab. 4-23: Ausblasbarkeit von HOV mit dem POC-Verfahren

Substanz	k_H^4	$TX_{th.}$	$TC_{th.}$	TC	POC	TC / $TC_{th.}$	POC / TC
	[Pa·m ³ /mol]	[mg/l]				[%]	
2-Chlorpropan C ₃ H ₇ Cl	1450	10,0	9,86	9,09	8,84	92	97
1,2-Dichlorpropan C ₃ H ₆ Cl ₂	300	10,9	5,55	5,48	5,08	99	93
Dichlormethan CH ₂ Cl ₂	250	11,1	1,88	1,84	1,74	98	95
1-Chlorpentan C ₅ H ₁₁ Cl	5070	10,3	17,4	14,7	15,3	84	104
Chlorbenzol C ₆ H ₅ Cl	380	10,5	21,3	20,1	19,5	94	97

Die Anforderung an den POX (FIOX) nach AbwV wird für die exemplarisch untersuchten Verbindungen über den POC zufrieden stellend dargestellt.

⁴ nach Sander 1999

5. Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit sollte eine kritische Auseinandersetzung mit den im Rahmen der Wasser- und Abwasseruntersuchung eingesetzten Summenparameter und deren Verfahrensgrundlagen erfolgen. Dabei wurden im ersten Teil die Summenparameter beschrieben und erläutert und im zweiten Teil die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen für ausgewählte Summenparameter dargestellt und bewertet.

Der Vorteil des Einsatzes von Summenparametern liegt darin, dass sich mit ihnen eine Vielzahl von Einzelsubstanzen zusammenfassend und über eine bestimmte Zielgröße abbilden lässt. Die Vielzahl von Einzelsubstanzen in einer Abwasserprobe, die mit einem Summenparameter erfasst werden können, lässt sich mit der Einzelstoffanalytik in der Praxis unmöglich abbilden. Dies gilt insbesondere auch für die summarische Erfassung von biologischen Wirkungen.

Seit Inkrafttreten des §7a WHG 1976 bestand die Strategie für die emissionsseitige Überwachung in der Anwendung von Summenparametern zu Beginn für die Erfassung der Basisreinigungsleistung einer Abwasserbehandlungsanlage, der Einzelstoffanalytik für relevante Stoffe aus den jeweiligen Herkunftsbereichen und die Anwendung biologischer Wirktests zur Erfassung unerwünschter oder besorgniserregender Eigenschaften.

Anforderungen an biologische und chemisch-physikalische Analysenverfahren und Überwachungswerte können nur gestellt werden, wenn die entsprechenden Mess- und Analysenverfahren standardisiert oder genormt wurden. Dies wird über einen rechtsverbindlichen Vertrag zwischen dem Deutschen Institut für Normung (DIN) und der Bundesrepublik Deutschland sichergestellt. Die Verfahrensnormung erfolgt im DIN. Konsequenterweise wurde dieser Notwendigkeit Rechnung tragend ein Vertrag zwischen dem DIN und der Bundesrepublik Deutschland geschlossen (Pluta 2009).

Oftmals wurde bei der Entwicklung eines Summenparameters eine andere Intention verfolgt, bzw. wurden sie für andere Anwendungsgebiete/-bereiche entwickelt. Beispiele hierfür sind der Parameter AOX, der aus einem Parameter zum Trinkwasser-/Oberflächengewässerschutz zu einem reinen Abwasser- und Klärschlammparameter wurde oder der Phenol-Index, der erst in der physiologischen Chemie eingesetzt wurde, bevor er Verwendung als Abwasserparameter fand.

Summenparameter bieten zudem den Vorteil, dass die Identität der Einzelstoffe nicht bekannt sein muss wie bei der Targetanalytik. Damit bieten sich Einsatzmöglichkeiten zur Beschreibung von Prozessen, bei denen zwar Ausgangsprodukte, aber eben nicht die bzw. alle Endprodukte bekannt sind.

In der Regel sind bei den Summenparametern die den Messwert ergebenden Einzelstoffe auch unbekannt.

Dennoch kann mit ihrer Hilfe eine gewisse qualitative Differenzierung von Stoffgruppen erfolgen, so z. B. die Differenzierung des TOC durch den AOX oder den Kohlenwasserstoffindex.

Aber auch eine quantitative Differenzierung von Stoffgruppen mit gleicher „Ziel- oder Bestimmungsgröße“ ist mitunter möglich. Der ausblasbare organische Kohlenstoff (POC) beispielsweise bildet eine Teilmenge des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC).

Zum Teil wurden aus den Summenparametern pauschal umweltgefährdende Wirkungen für alle, den Parameter umfassenden Substanzen unterstellt/abgeleitet und infolgedessen auch Anforderungswerte für das Einleiten von Abwasser festgelegt. Dass eine derartige Pauschalisierung nicht immer zielführend und sinnvoll ist, zeigt das Beispiel der Untersuchungen zum Parameter AOX. Wirkungen von Substanzen können durch Stoffkenngrößen nicht abgebildet werden. Das Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen zeigt, dass nur mit Hilfe von Wirkparametern eine derartige Charakterisierung erfolgen kann.

Als Instrument der Einleiterüberwachung ist die Verwendung von Summenparametern unerlässlich. Denn damit wird gewährleistet, dass auch substituierte Vertreter innerhalb einer Stoffgruppe erfasst werden. Um auch das ökotoxikologische Wirkpotenzial der mit den Stoffkenngrößen abgebildeten (Ab)Wasserinhaltsstoffe gebührend zu berücksichtigen, ist eine Kombination mit biologischen Wirkparametern aber auch mit Parametern, die andere Besorgnis auslösende Eigenschaften von Stoffen – wie Persistenz oder Bioakkumulierbarkeit abbilden – anzustreben. Nur über Wirkungen lässt sich ein vorhandenes Schadpotenzial beurteilen, wenn dabei im Vorfeld jeweils geeignete Testsysteme ausgewählt wurden.

In der Bewertung der experimentell ermittelten Ergebnisse zu ökotoxischen Wirkungen, der Persistenz und der Bioakkumulierbarkeit wurde bereits festgestellt, dass eine Anforderung an den Parameter AOX als nicht sinnvoll erscheint wenn das Ziel ist, unerwünschte Wirkungen zu erfassen. Stattdessen erscheint es zielführender, im Rahmen der Anforderungsermittlung für Summenparameter, die in Zusammenhang mit unerwünschten oder gefährlichen Eigenschaften stehen, die realen Verhältnisse des Abwasserstroms einzubeziehen. Bei der Festlegung entsprechender Anforderungswerte für Summenparameter, die nach dem AOX-Modell frachtbezogen ermittelt werden, sollten zusätzlich ökotoxische Wirkkonzentrationen berücksichtigt werden. Damit würde auch der S. d. T. des Gesamtabwasserstroms und nicht wie bisher nur der Teilströme stärker berücksichtigt. Denkbar ist es auch, im Rahmen der betrieblichen Eigenüberwachung und im Zuge der Auferlegung immissionsseitiger Anforderungen durch die wasserrechtliche Erlaubnis lenkende Maßnahmen einzuführen. Damit ist es möglich, anlagen- und gewässerspezifische Bedingungen stärker zu berücksichtigen (Siehe dazu auch Kapitel 4.1.7). Für das Vorsorgeprinzip gegenüber ökotoxischen Substanzen, wie das Beispiel 4-Chlorphenol zeigt, spielen Abbautests mit Proben vom Kläranlagenzulauf eine wichtige Rolle. Denn mit dem Wissen, ob diese persistent sind oder ob sie nach der Abwasserbehandlung in nicht toxischen Konzentrationen vorliegen, kann die Notwendigkeit weitergehender Abwasserbehandlungsmaßnahmen abgeschätzt werden. Ähnliches gilt für die Bewertung der toxischen Wirkungen von Abwasserinhaltsstoffen gegenüber der Biologie

des Belebtschlammes. Aus Sicht eines Kläranlagenbetreibers sind Abschätzungen über die daraus resultierende Schädigung der Anlage von großer Bedeutung. Eine solche Abschätzung lässt sich beispielsweise mit dem TTC-Test mit geringem Aufwand durchführen.

Zur Vereinfachung der Abwasserüberwachung kann auch die Zusammenfassung bzw. der Verzicht von Parametern beitragen. Dies kann auf unterschiedliche Weise umgesetzt werden, so z. B. über den stetig laufenden Prozess der Normenüberarbeitung. Speziell ist dabei die Zusammenfassung zweier Parameter in eine Norm zu nennen, wie es aktuell mit den Parametern TOC und TN_b durchgeführt wird. Aber auch im Rahmen der Abwasserüberwachung selbst ist die Zusammenfassung von Parametern denkbar, wie mit den praktischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden sollte. Als Beispiel dafür ist die Erfassung ausblasbarer organisch gebundener Halogene (POX) über den POC zu nennen.

Ein aktueller Schwerpunkt im Bereich der Abwasserreinigung ist die umfassende Einführung einer weitergehenden Abwasserbehandlung, der sog. 4. Reinigungsstufe. Für deren Erfolgskontrolle steht bislang keine Palette an Summenparametern zur Verfügung, sodass für die chemisch/physikalischen Summenparameter erheblicher Forschungsbedarf besteht. Diesbezügliche Forschungsprojekte mit Biotests werden dagegen bereits durchgeführt.

Ein wichtiger Aspekt ist auch die Umsetzung der Arbeitsergebnisse aus den abgeschlossenen Projekten zur Erarbeitung bzw. Überarbeitung von Analysenverfahren. Dies betrifft zum Beispiel die oben erwähnte Erfassung ausblasbarer organischer Substanzen über einen Summenparameter (POC statt POX). Ein weiteres Beispiel ist der Parameterwechsel vom derzeit verwendeten N_{ges} für die Angabe des Gesamtstickstoffs zum Parameter TN_b . Dieser erfasst im Gegensatz zum N_{ges} auch den organisch gebundenen Stickstoff und trifft damit eine umfassendere Aussage bzgl. der Stickstoffbelastung einer Wasserprobe.

6. Literatur

Zeitschriften und Monographien

AbfKlärV: Klärschlammverordnung, Stand **2015**

AbwAG: Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz – AbwAG), Stand **2005**

AbwV: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV), **Stand 2014**

Agilent Technologies: Auswahlhilfe für Agilent J&W GC-Säulen, http://www.analytcs-shop.com/media/Hersteller/Kataloge/agilent-technologies-de/Auswahlhilfe_GC-Saeulen.pdf, zuletzt geprüft am **15.04.2016**

Analytik Jena: „Grundlagen – Instrumentation und Techniken der Summenparameteranalytik“, ohne Jahr

ATV A 131: ATV-DVWK-Regelwerk, Arbeitsblatt A 131 – „Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen“, **2000**

ATV Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg.): Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band IV – Biologisch-chemische und weitergehende Abwasserreinigung, **1985**

Baerns M., Brehm A., Gmehling J., Hinrichsen K.-O., Hofmann A., Palkovits R., Ulfert O., Renken A.: Technische Chemie, 2. Auflage, **2013**

BAnz AT: Umweltbundesamt – Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 17. Änderung – **Stand 2012**

BASF: Lernen mit der BASF, Tenside, <http://www.standort-ludwigshafen.basf.de>, **2013**, zuletzt geprüft am **12.02.2016**

Baumann W., Herberg-Liedtke B.: Papierchemikalien, **1994**

Beaume F.N.: Bestimmung von C₁₀-Chlorparaffinen mit einem synthetisierten Standard in Lebensmitteln, Dissertation, **2005**

Berry R.M., Luthe C.E., Voss R.H., Wrist P.E., Axegard P., Gellerstedt G., Lindblad P-O., Pöpke I.: Pulp and Paper Canada – „The effects of recent changes in bleached softwood kraft mill technology on organochlorine emissions: An international perspective“, **1991**

Beyer U.: ABC der Probenvorbereitung (12): Polare SPE zum Clean-up, <http://www.analytik-news.de>, **2010**, zuletzt geprüft am **12.02.2016**

Börnack H.: Vorlesung Wasserinhaltsstoffe (Hydrochemie 2) Teil I – „Einführung, Organische Wasserinhaltsstoffe, Desinfektions- und Oxidationsnebenprodukte“, Vorlesungsskript Institut für Wasserchemie TU Dresden, **2011**

Brüggling E.: Reaktionen in Leichtflüssigabscheidern bei Zufluss von Bioethanol- und Ethyltertiärbutylether-Benzin-Gemischen, Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kassel, **2014**

Buchauer K.: gwf Wasser Abwasser: „Titrationsverfahren in der Abwasser- und Schlammanalytik zur Bestimmung von flüchtigen organischen Säuren“, Jahrgang 138, **1997**

Bundesrat: Zweite Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung, Drucksache 781/1/98, **1998**

Büttner M., Bercher H., Guder V.: BioSpektrum: „Biosensor zur Erfassung toxischer Wirkungen von Umweltschadstoffen“, 3. Ausgabe, 6. Jahrgang, **2000**

Coelhan M.: Anal. Chem.: Determination of short-chained polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC/ECNI-MS, **1999**, 71, S. 4498 – 4505

Detergenzienverordnung: Verordnung (EG) Nr. 907/2006, **2006**

Dimmler J: ATV-DVWK-Schriftenreihe, Halogenorganische Verbindungen – „Bestimmungsmethoden von Halogenorganischen Verbindungen – Möglichkeiten und Unterschiede“, Band 18, **2000**, S. 141 – 149

ECHA: European Chemicals Agency – European Chemicals Bureau, Technical Guidance Document on Risk Assessment, **2003**

Edelenyi M.: Mikrobiologische Kontrolle bei der Sektherstellung nach dem Tankgärverfahren mit Hilfe von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC), Die Nahrung, 14. Jahrgang, 5. Ausgabe, **1970**, S. 395 – 401

Elbing G.: Skript zur Vorlesung Abwasserreinigung, Verfahrens- und Umwelttechnik, Technische Fachhochschule Berlin, **1996**

Ellman G.L.: Archives of Biochemistry and Biophysics: “A Colorimetric Method for Determining Low Concentrations of Mercaptans”, 74. Jahrgang, S. 443 – 450, **1958**

Emerson E.: Journal Of Organic Chemistry: „The Condensation Of Aminoantipyrine. II. A New Color Test For Phenolic Compounds“, 8. Jahrgang, 5. Ausgabe, S. 417 – 428, **1943**

Entwässerungssatzung Dresden, **2005**

Europäisches Arzneibuch, 8. Ausgabe, **2014**

Fent K.: Ökotoxikologie, Umweltchemie – Toxikologie – Ökologie, 3. Auflage, **2007**

Fischer W.K.: Die Methoden zur Bestimmung geringer Mengen anionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasser und Abwasser, Fette Seifen Anstrichmittel, 63. Jahrgang, Nr. 1, **1961**

Floeser V.: Aktuelle Rechtslage bei der Einleitung von Abwasser aus Einrichtungen der Gemeinschaftsverpflegung und Möglichkeiten der Abwasservorbehandlung, http://www.floeser.de/vf_download/abwasser1.pdf, zuletzt geprüft am **12.02.2016**

Fomin A., Oehlmann J., Markert B.: Praktikum zur Ökotoxikologie – Grundlagen und Anwendungen biologischer Testverfahren, **2003**

Frey M.: Wasser Abwasser Umwelt – Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft Universität Kassel: „Untersuchungen zur Sulfidbildung und zur Effizienz der Geruchsminderung durch Zugabe von Additiven in Abwasserkanalisationen“, **2008**

GESTIS: GESTIS Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Stand 6/2015

Gruber E.: Papier- und Polymerchemie, Vorlesungsskriptum zum Lehrgang „Papiertechnik“ an der dualen Hochschule Karlsruhe, **2011**

Guckelsberger P., Eckhardt H.: Labor und Klärtechnik – Wasser-, Abwasser-, Schlamm-analyse; Vorlesungsskript Hochschule RheinMain, **2010**

Hahn M., Furchert S., Fuchs H.: ATV-DVWK-Schriftenreihe, Halogenorganische Verbindungen – „Störeinflüsse bei der Bestimmung des AOX-Gehaltes“, Band 18, **2000**, S. 116

Hartmann L.: Biologische Abwasserreinigung, 3. Auflage, **1992**

Hepp A.: Zusatzinformation zum Anorganisch Chemischen Grundpraktikum: „Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl“, Uni Münster, **2008**

Hintergrundpapier Anh. 17: Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 17 – Herstellung keramischer Erzeugnisse – der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, **2002**

Hintergrundpapier Anh. 22: Chemische Industrie – Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 22 der Abwasserverordnung, **2000**

Hintergrundpapier Anh. 27: Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 27 – Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufbereitung – der Abwasserverordnung, **2007**

Hintergrundpapier Anh. 36: Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 36 – Herstellung von Kohlenwasserstoffen – der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, **1998**

Hintergrundpapier Anh. 41: Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 41 – Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern – der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. **o. J.**

Hintergrundpapier Anh. 45: Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 45 – Erdölverarbeitung – der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift, **1995**

Hintergrundpapier Anh. 46: Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 46 – Steinkohle-Verkokung – der Verordnung über das Einleiten von Abwasser in Gewässer, **2001**

Höll K.: Wasser: Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung, 9. Auflage, **2010**

Huheey J. E., Keiter E.A., Keiter R.L.: Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 4. Auflage, **2012**

Hütter L.: Wasser und Wasseruntersuchung, 6. Auflage, **1994**

Hüttner M.: „Entwicklung einer computergesteuerten Robotikplattform für Life Science Applikationen am Beispiel des miniaturisierten Chlorophyll-Fluoreszenztests mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus*“, Dissertation, **2006**

Jander G., Blasius E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 12. Auflage, **1985**

Jander G., Spandau H.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie, 6. Auflage, **1960**

Klöpffer W.: Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien, 2. Auflage, **2012**

Klümper T.: Wasserverwendung – Trinkwasserinstallation, **2000**

Köhler K., Schuchmann H.P. (Hrsg.): Emulgiertechnik – Aufgaben, Verfahren und Anwendung, 3. Auflage, **2012**

Koppe P., Dietz F., Traud J., Rübelt Ch.: Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, „Nachweis und photometrische Bestimmung von 126 Phenol-Körpern mit vier gruppenspezifischen Reagentien im Wasser“, Volume 285, Issue 1, 6. VI. **1977**, pp 1 – 19

Koppe P., Stozek A.: Kommunales Abwasser, **1986**

Koppe P.: Korrespondenz Abwasser, „Organische Halogenverbindungen und Abwasserentsorgung“, **1984**, S. 482 – 487

Köppke K.-E., Basse B., Cuhls C.: Untersuchungen von Schadstoffeinträgen in die Luft aus Abwasserbehandlungsanlagen der chemischen Industrie, **2003**, S. 59 – 61

Köppke K.-E.: Anpassung des Standes der Technik in der Abwasserverordnung, **2009**, S. 33 – 60

Kramer M., Hübner I., Reinartz B., Maembla S.M., Jost K.-G., Lennartz W.: „Erfassung und Bewertung gentoxischer Potentiale von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) in Schwimmbadwasser mit biologischen Screeningverfahren“ (Förderkennzahl: 2-WT0006), Abschlussbericht Teilprojekt 6 des BMBF-Verbundvorhabens: „Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“, **2004**

LABO online: Online Magazin für Labortechnik & Life Sciences, <http://www.labo.de/marktuebersichten/marktuebersicht---toc-analysatoren.htm>, Marktübersicht TOC-Analysatoren, erschienen **02/2011**, zuletzt geprüft **12.02.2016**

Lange F.T., Wagner A., Raue B.: „Entwicklung eines Analysenverfahrens zur summarischen Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser“, UFOPLAN-Vorhaben, Forschungskennzahl 371026320, **2012**

Laschka D., Kordik-Kolb E., Daoutis T., Frex S., Wanzinger M.: UBA Texte 59/96 – „Identifizierung von durch den Summenparameter AOX erfassten Einzelsubstanzen im Abwasser“, **1997**, S. 48

LAWA A-11: Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser, AQS-Merkblatt A-11 – „Verzeichnis gleichwertiger Analysenverfahren zur Abwasserverordnung (AbwV)“, **2008**

Lin L. Y.-C., Meighen E.A.: Bacterial Bioluminescence – Biochemistry and Molekular Biology, <http://photobiology.info/Lin.html>, **2009**, zuletzt geprüft **21.04.2016**

Lucas M.: Untersuchung der Ursachen von Aromaveränderungen an einem alkoholischen Heilkräuterdestillat während einer Reifeperiode, **2000**

Mandel S., Kunz P., Ketterer K., Farjam A.: Korrespondenz Abwasser (Sonderdruck): „Stickstoffanalytik für die Kläranlagenpraxis“, 41. Jahrgang, Heft 6, S. 940 – 948, **1994**

Matsché N. (Hrsg.): Wiener Mitteilungen – Wasser·Abwasser·Gewässer, Band 127, **1995**, S. A8 – A9.

Mollet H., Grubenmann A.: Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen, **2000**

Mönnich J.: „Untersuchung der Wirkung von Sekundärmetaboliten aus *Elodea canadensis* auf Aufwuchslebensgemeinschaften“, Masterarbeit, **2010**

Mudrack K., Kunst S.: Biologie der Abwasserreinigung, 4. Auflage, **1994**

Müller J., Jung R.: Korrespondenz Abwasser, „Schnellbestimmungsverfahren zur kombinierten Messung der Summenparameter Gesamt-Stickstoff und Gesamt-Phosphat“, 43. Jahrgang, Heft 5, S. 785 – 795, **1996**

Neumaier H., Weber H.H. (Hrsg.): Altlasten Erkennen, Bewerten, Sanieren, 3. Auflage, **1996**

NLWKN: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, „Oberirdische Gewässer – Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GUN)“, Band 31, **2009**

OECD 303 A: OECD Guideline for the testing of chemicals: Simulation test – Aerobic sewage treatment by activated sludge units, **2001**

Oehme M., Theobald N., Baaß A.-C., Hüttig J., Reth M., Weigelt-Krenz S., Zencak Z., Haarich M.: UBA Texte 28/08 – „R&D Project: Identification of organic compounds in the North an Baltic Seas“, **2008**

Oehme M.: Praktische Einführung in GC/MS-Analytik mit Quadropolen – Grundlagen und Anwendungen, **1996**

Otto H., Weise C., Setiawan L., Bayer H.: Praktikumsskript – Blockpraktikum Biochemie, Blockteil Proteine, FU Berlin, **2005**

Pilz W. Johann I.: Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, „Spezielle analytische Methoden für die Biochemie und physiologische Chemie“, Volume 212, Issue 3, Jan 1965, pp 410-419

Pluta H.-J.: Nachhaltiger Gewässerschutz – biologische Wirkungstests im Wasserhaushalts- und Abwasserabgabengesetz: eine Erfolgsgeschichte. In: Bundesanstalt für Gewässerkunde, Veranstaltungen 5/2009; S. 16 ff., **2009**

Pohling R.: Chemische Reaktion in der Wasseranalyse, **2015**

Potempa T.: Skript zur Vorlesung Abwassertechnik, Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften Wolfsburg, **2001**

Raatz S.: Steuern von Grenzflächenvorgängen in verfahrenstechnischen Prozessen (Prozessintensivierung), Vorlesungsskriptum Technische Universität Bergakademie Freiberg, **o.J.**

Reemtsma T., Klinkow N.: UBA Texte, „Untersuchungsstrategie für gefährliche Stoffe in Abwassereinleitungen der Industrie“, Heft 07, **2001**

Reth M., Oehme M.: Anal. Bioanal. Chem.: Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins, **2004**, Band 378, S. 1741 – 1747

Richtlinie 2010/75/EU des europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen, Artikel 14 (1) a), **11/2010**

Riddles P.W., Blakely R.L., Zerner B.: Analytical Biochemistry: “Ellman's Reagent: 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic Acid) – a Reexamination”, 94. Jahrgang, S. 75 – 81, **1979**

Roberts L.W.: Survey of Factors Responsible for Reduction of 2,3,5-Triphenyl-tetrazolium Chloride in Plants Mersystems, Science, 113. Jahrgang, Ausgabe 2946, **1951**, S. 692 – 693

Roche: Roche Diagnostics GmbH – Umwelterklärung 2011, Standort Mannheim, **2011**

Roeske W.: Trinkwasserdesinfektion – Grundlagen, Verfahren, Anlagen, Geräte, **2007**

Römpf Online: Online Enzyklopädie – Römpf Lexikon Chemie, <http://roempf.thieme.de>

Ruck W. in Härdtle W. (Hrsg.): Studium der Umweltwissenschaften, Band Naturwissenschaften, **2002**

Ruck W.: mündliche Mitteilung, **2015**

Sbieschni G.: DBU-Abschlussbericht AZ 18934 – „Erfassung der Anfallstellen und der Auswirkungen von schlamm- und fetthaltigem Industrie- und Gewerbeabwasser auf die öffentlichen Anlagen der Abwasserableitung und -behandlung sowie Erarbeitung von Vorschlägen für den umweltentlastenden Betrieb von Fettabscheidern“, **2004**

Scheurer M., Lange F.T., Brauch H.-J.: „Künstliche Süßstoffe im Wasserkreislauf - Kalorienarm und persistent“, GdCh, Wochenschau Wasserchemie. Kapitel 3, **2015**

Schöler H.F., Färber H.: Lehrbuch der Umweltmedizin, **2002**

Schönherr F., Wecker A., Günthert F.W., Weber N.: GWF Wasser-Abwasser 148, „Verbesserung der Nitrifikation durch Stützung der Säurekapazität“, S. 637-644, Ausgabe **09/2007**

Schulze-Rettmer R.: ATV-DVWK-Schriftenreihe, Halogenorganische Verbindungen – „Vorkommen und Verhalten von Halogenorganischen Verbindungen in der Kläranlage“, Band 18, **2000**, S. 222-223

Schulze-Rettmer R.: Korrespondenz Abwasser·Abfall, „Ist der AOX noch sinnvoll?“, **11/2001**,

Stache H., Großmann H.: Waschmittel – Aufgaben in Hygiene und Umwelt, 2. Auflage, **1992**

Stejnarova M, Coelhan M., Kostrhounova R., Parlar H., Holoubek I.: Chemosphere: Analysis of short chain chlorinated paraffins in sediment samples from the Czech Republic by GC/ECNI-MS, 58. Jahrgang, **2008**, S. 253 – 262

Stenz G.: Entwicklung eines Summenparameters für potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS) im Abwasser, Dissertation, **2001**

Sterger O., Köppke K.-E.: UIP-Abschlussbericht 20144 – „Abschlussbericht über die Errichtung einer Anlage zur anaeroben Behandlung hypersaliner Abwässer im Gemeinschaftskläwerk Bitterfeld-Wolfen“, **2013**

Stier E., Baumgart H.-C., Fischer M.: Handbuch für Ver- und Entsorger, Band 3 – Fachrichtung Abwasser, **1999**

Süßwasserqualitätsverordnung: Süßwasserqualitätsverordnung des Bundeslandes Rheinland-Pfalz, **1997**

Svoboda D., Gasparic J.: Farbreaktion von Phenolen mit 4-Aminoantipyrin – Untersuchung der Eigenschaften des Farbproduktes und der Reaktionsbedingungen, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, Band 33, Ausgabe 1, **1968**, S. 42 – 58

Tauchnitz J., Schöne K., Mahrla W., Schnabel R., Partisch M., Heber R., Hennig H.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte, 3. Mitteilung: Zum Deponieverhalten schwermetallionenhaltiger Abprodukte, Hercynia N.F., Leipzig 16 (**1979**) 1, S. 94 – 105

Thompson C., Nathanai C.P.: Chemical analysis of contaminated land, **2003**

Tiersch F.: Arbeitskreis für Professoren für Regelungstechnik in der Versorgungstechnik: Meßtechnik in der Versorgungstechnik – online, Kapitel 6.3 Wasseranalyse, **1997**

TrinkwV: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001), Stand **2013**

Tuckermann R.: Tenside, Vorlesungsskriptum Grenzflächenchemie, Technische Universität Braunschweig, **2006**

UBA BVT Abfallbehandlung: Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für Abfallbehandlungsanlagen, Umweltbundesamt, **2006**

UBA BVT Oberflächenbehandlung Metalle: Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen, Umweltbundesamt, **2005**

UBA BVT Textilindustrie: Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Textilindustrie, Umweltbundesamt, **2003**

UBA BVT Zellstoffindustrie: Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken in der Zellstoff- und Papierindustrie, Umweltbundesamt, **2003**

UBA BVT-Raffinerien: BVT-Merkblatt über beste verfügbare Techniken für Mineral- und Gasraffinerien, Umweltbundesamt, **2003**

UBA Texte: UBA Texte 72/95 – Stand der Abwassertechnik in verschiedenen Branchen, **1995**

UBA: Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 17. Änderung – Stand: November **2012**

Vdok DEV H 56: Validierungsdokument zu DIN 38409-56: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und

Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 56: Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen nach Lösemittelextraktion und Gravimetrie (H 56), **2006**

VDok DEV H 7: Validierungsdokument – Basisvalidierung zur Überarbeitung der Norm DIN 38409-7 (H 7) vom Mai 1979 „Bestimmung der Säure- und Basekapazität“, **2005**

VDok DEV T 6: Validierungsdokument – Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verfahren: DIN 38415-T 6 „Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (Danio rerio)“, **2001**

VdS-Richtlinien: VdS Schadensverhütung (Unternehmen des Gesamtverbandes der deutschen Versicherungswirtschaft e.V.), Richtlinie VdS 3124 „Schaummittel“ und Richtlinie VdS 2369 „Frostschutzlösungen“, **06/2013** und **03/2013**

Vobach M., Kammann U.: „Der Fischeitest – Ein Toxizitätstest für ökotoxikologische Untersuchungen“, Informationen aus der Fischereiforschung, Jahrgang 50 (3), **2003**

Vollhardt K.P.C., Schore N.E.: Organische Chemie, 5. Auflage, **2011**

Wagner G.: Waschmittel – Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit, 4. Auflage **2010**

Wagner R., Ruck W.: Zeitschrift Wasser Abwasser Forschung, „Beseitigung der Chlorid-Störung bei der Bestimmung des CSB, 14, **1981**, Nr. 4, S. 145 – 151

Wagner R., Ruck W.: Zeitschrift Wasser Abwasser Forschung, „Die Bestimmung von Wasserstoffperoxid und anderen Peroxyverbindungen“ 17, **1984**, S. 262 – 267

Wagner R.: Hydrochemische hydrogeologische Mitteilungen [München], 4. Ausgabe **1981**, S. 95 – 126

Wagner R.: Untersuchung der biochemischen Abbaubarkeit von chemischen Reinstoffen zusammen mit häuslichem Abwasser – Teil 1: Aerobe Abbaubarkeit, Band 1-1, **1988**

Wagner R. (Hrsg.): Methoden zur Prüfung der biochemischen Abbaubarkeit chemischer Substanzen, **1988**

Wagner W.: <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/wurst/23.htm>, zuletzt geprüft **05.09.2016**

Wanke D.: Bestimmung der optimalen Keimtemperatur von Echtem Salbei (Salvia officinalis L.), Bachelorarbeit Universität Hohenheim, **2014**

Wirkungen von Umweltschadstoffen“, Ausgabe **3/2000**

Wischer R.: Optimierung einer Ionenaustauscheranlage in einer Brauerei durch Spülwasserrecycling mittels Nanofiltration, Diplomarbeit, TFH Berlin, **2005**

Wischer, R., Brinkmann T.: Vom Wasser 111, „POC – Ein neuer Parameter zur Konkretisierung des Schadstoffverlagerungsverbots nach § 3 (2) der Abwasserverordnung“, S. 7-12, Ausgabe **01/2013**

WMRG: Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz - WRMG), **2007**

Worch E.: Wasser und Wasserinhaltsstoffe, Eine Einführung in die Hydrochemie, **1997**

WTW: BSB-Fibel – Grundlagen und Tips zur BSB-Messung, **1996**

Zitierte Normen

DEV H 1: DIN 38409-1 – Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrat-trockenrückstandes und des Glührückstandes, Ausgabe 01/**1987**

DEV H 2: DIN 38409-2 – Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes, Ausgabe 03/**1987**

DEV H 3: DIN EN 1484 – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Ausgabe 08/**1997**

DEV H 5: DIN EN ISO 8467 – Bestimmung des Permanganat-Index, Ausgabe 05/**1995**

DEV H 6: DIN 38409-6: Härte eines Wassers, Ausgabe 01/**1986**

DEV H 7: DIN 38409-7: Bestimmung der Säure- und Basenkapazität, Ausgabe 12/**2005**

DEV H 8: DIN 38409-8: Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX), Ausgabe 09/**1984**

DEV H 9: DIN 38409-9: Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe im Wasser und Abwasser, Ausgabe 07/**1980**

DEV H 10: DIN 38409-10: Bestimmung der Massenkonzentration der absetzbaren Stoffe in Wasser und Abwasser, Ausgabe 07/**1980**

DEV H 11: DIN EN 25663: Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs, Ausgabe 11/**1993**

DEV H 12: Berechnung des Gesamtstickstoffs, **ohne Jahr**

DEV H 14: DIN EN ISO 9562: Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX), Ausgabe 02/**2005**

DEV H 15: DIN 38409-15: Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Dihydrogenperoxid) und seinen Addukten, Ausgabe 06/**1987**

DEV H 16: DIN 38409-16: Bestimmung des Phenol-Index, Ausgabe 06/**1980**

DEV H 20: 38409-20: Bestimmung der Disulfinblau-aktiven Substanzen, Ausgabe 07/**1989**

DEV H 21: Bestimmung der mit Wasserdampf flüchtigen organischen Säuren, Ausgabe 06/**1971**

DEV H 22: DIN 38409-22: Bestimmung gelöster adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX), Ausgabe 02/**2001**

DEV H 23: DIN 38409-23: Bestimmung der bismutaktiven Substanzen, Ausgabe 12/**2010**

DEV H 24: DIN EN 903: Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS, Ausgabe 01/**1994**

DEV H 25: Bestimmung der ausblasbaren organischen Halogene (POX), Ausgabe **1989**

DEV H 26: DIN 38409-26: Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex I_{BIK} , Ausgabe 05/**1989**

DEV H 29: Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid- und Mercaptanschwefel, Ausgabe **2005**

DEV H 31: Photometrische Bestimmung des Sulfid- und Mercaptanschwefels, Ausgabe 03/**2003**

DEV H 33: DIN EN 872: Bestimmung suspendierter Stoffe – Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter, Ausgabe 04/**2005**

DEV H 34: DIN EN 12260: Bestimmung von Stickstoff – Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TN_b) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden, Ausgabe 12/**2003**

DEV H 36: DIN EN ISO 11905-1: Bestimmung von Stickstoff nach oxidativem Aufschluss mit Peroxodisulfat, Ausgabe 08/**1998**

DEV H 37: DIN EN ISO 14402: Bestimmung des Phenol-Index mit der Fließanalytik (FIA und CFA), Ausgabe 12/**1999**

DEV H 41: DIN 38409-41: Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l, Ausgabe 12/**1980**

DEV H 45: DIN ISO 15705: Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) Küvettentest, Ausgabe 01/**2003**

DEV H 46: DIN 38409-46: Bestimmung des ausblasbaren organischen Kohlenstoffs (POC), Ausgabe 12/**2012**

DEV H47: DIN EN ISO 12010: Bestimmung von kurzkettigen Chloralkanen (SCCP) in Wasser – Verfahren mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und negativer chemischer Ionisation (NCI), Ausgabe 07/**2014**

DEV H 51: DIN EN 1899-1: Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n), Verdünnungs- und Impfverfahren nach Zugabe von Allylthioharnstoff, Ausgabe 05/**1998**

DEV H 52: DIN EN 1899-2: Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n). Verfahren für unverdünnte Proben, Ausgabe 05/**1998**

DEV H 53: DIN EN ISO 9377-2: Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex – Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie, Ausgabe 07/**2001**

DEV H 55: Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n) in einem Respirometer, Ausgabe **2000**

DEV H56: DIN 38409-56): Gravimetrische Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen nach Lösemittlextraktion, Ausgabe 06/**2009**

DEV H 57: DIN EN ISO 16264: Bestimmung löslicher Silicate mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und photometrischer Detektion, Ausgabe 05/**2004**

DEV H 58: DIN EN ISO 16265: Bestimmung des Indexes von methylenblauaktiven Substanzen (MBAS) - Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA), Ausgabe 05/**2012**

DEV L 3: DIN 38412-3: Toxizitätstest zur Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Belebtschlamm (TTC-Test), Ausgabe 10/**2010**

DEV L 25: DIN EN ISO 9888: Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium – statischer Test (Zahn-Wellens-Test), Ausgabe 11/**1999**

DEV L 30: DIN 38412-30: Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen, Ausgabe 03/**1989**

DEV L 33: DIN 38412-33: Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (*Scenedesmus*-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen, Ausgabe 03/**1991**

DEV L 49: DIN EN ISO 20079: Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (*Lemna minor*) – Wasserlinsen-Wachstumstest, Ausgabe 12/**2006**

DEV L 51: DIN EN ISO 11348-1: Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien, Ausgabe 05/**2009**

DEV T 3: DIN 38415-3: Bestimmung des erbgutverändernden Materials von Wasser mit dem *umu*-Test, Ausgabe 12/**1996**

DEV T 6: DIN EN ISO 15088: Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*), Ausgabe 06/**2009**

ISO/DIS 5667-16:2016: DIN EN ISO 5667-16:2016-03_Entwurf: Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren, 03/**2016**

7. Anhang

Abkürzungsverzeichnis

2-CBS	2-Chlorbenzoesäure
3-CPS	3-Chlorpropionsäure
4-CLP	4-Chlorphenol
A	Fläche
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AbwV	Abwasserverordnung
AgX	Silberhalogenid
Anh.	Anhang
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
APG	Alkylpolyglucoside
ATV	Abwassertechnische Vereinigung
Aus	Ausgang
AW	Abwasser
B _{TS}	Schlammbelastung
BB	Belebungsbecken
BS	Belebtschlamm
BSB _n	Biologischer Sauerstoffbedarf nach n Tagen
BVT	Beste verfügbare Technik
c	Konzentration
c _H	Hemmkonzentration
Cr(VI)	Chrom in der Oxidationsstufe +VI
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBAS	Disulfonblau-aktive Substanzen
DCS	Dichloressigsäure
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
°dH	Grad Deutscher Härte
DIN	Deutsches Institut für Normen, auch Bezeichnung für deutsche Norm
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
DSDMAC	Distearyldimethylammoniumchlorid
DTNB	2,2'-Dinitro-5,5'-dithiobenzoessäure
DTPA	Diethyltrinitrilopentaessigsäure
EC	Effektive Konzentrationen
ECNI	Elektroneneinfang nach negativer chemischer Ionisation

Anhang

EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDTMP	Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
Ein	Eingang
EN	Europäische Norm
EOX	Extrahierbare organisch gebundene Halogene
EU	Europäische Union
FAA	Fettsäurealkanamide
FAEO	Fettalkoholethoxylate
FAES	Fettalkoholethersulfate
FAS	Fettalkoholsulfonate
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FIA	Fließinjektionsanalyse
CFA	Continuous-Flow Analysis
FIOX	Flüchtige organisch gebundene Halogene
FMN	Flavinmononukleotid
FMNH ₂	Reduziertes Flavinmononukleotid
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
GSK	Geruchsschwellenkonzentration
HEDP	1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure
HLB	Hydrophilie-Lipophilie-Balance
HOV	Halogenorganische Verbindung
HX	Halogenwasserstoff
ISO	Internationale Organisation für Normung, auch Bezeichnung für internationale Norm
ISV	Schlammvolumenindex
K _B	Basekapazität
k _H	Henry-Konstante
K _S	Säurekapazität
KW	Kohlenwasserstoff
L	Löslichkeit
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LID	Lowest ineffective dilution
log K _{OW}	logarithmischer Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
M	molare Masse
MBAS	Methylenblau-aktive Substanzen
n	Anzahl
NCI	Negative chemische Ionisation

Anhang

NLWKN	Niedersächsisches Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
NPOC	Nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff
NTA	Nitrilotriessigsäure
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
OX	Organisch gebundenes Halogen
OZ	Oxidationszahl
p_a	Dampfdruck
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBS	Potenziell bioakkumulierbare Stoffe
PBTC	2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure
PBT-Stoffe	Persistente, bioakkumulierbare, toxische Stoffe
POC	Ausblasbarer organischer Kohlenstoff
POX	Ausblasbare organisch gebundene Halogene
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Durchfluss
q_A	Flächenbeschickung
q_{SV}	Schlammvolumenbeschickung
R	Rest
RP	Rheinland-Pfalz
SAS	Sekundäre Alkansulfonate
SCCP	Kurzkettige Chloralkane
SPE	Festphasenextraktion
ST-CSB	Sealed Tube CSB
SUC	Sucralose
T	Temperatur
t	Zeit
t_V	Verweilzeit
TC	Gesamter Kohlenstoff
$TC_{th.}$	Gesamter Kohlenstoff (theoretischer Wert)
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff
TKN	Gesamter Kjeldahl-Stickstoff
TN_b	Gesamtstickstoff
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TPF	Triphenylformazan
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TS	Trockensubstanz
TTC	2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid

TX	Gesamte Halogene
TX _{th.}	Gesamte Halogene (theoretischer Wert)
UBA	Umweltbundesamt
UV	Ultraviolett
V	Volumen
Vdok	Validierungsdokument
WFR	Wiederfindungsrate
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WMRG	Wasch- und Reinigungsmittelgesetz
X	Halogen
ρ	Dichte

Zusammenstellung der Chemikalien und Geräte

Testsubstanzen:

Abbauuntersuchungen / Ökotoxizität

2-Brompropionsäure, 99%	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 378300-250G
2-Chlorbenzoesäure, 98%	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 135577-100G
3-Chlorpropionsäure, 98%	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 132691-100G
4-Chlorphenol, $\geq 99\%$	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 185787-100G
Dichloressigsäure, $\geq 99\%$	Sigma Aldrich,	Bestellnr. O5472-100ML
2-Iodbenzoesäure, 98%	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 17675-25G
Sucralose, $> 98\%$	International Laboratory USA	
Sucralose, $\geq 98\%$	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 69293-100G

Untersuchungen zum Vergleich TOC-Direkt-/Differenzverfahren

Kaliumhydrogenphthalat	Merck,	Bestellnr. 1.04874.0250
Natriumhydrogencarbonat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.06329.0500
Natriumcarbonat	Merck,	Bestellnr. 1.06392.0500

Untersuchungen zur Ausblasbarkeit von HOV

Chlorbenzol, $\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 319996-500ML
1-Chlorpentan, 99%	Sigma Aldrich,	Bestellnr. 238376-100ML
2-Chlorpropan, 99%	Sigma Aldrich,	Bestellnr. C68563-500ML
Dichlormethan	Merck,	Bestellnr. 8.22271.1000
1,2-Dichlorpropan, 99%	Fluka,	Bestellnr. 82270-250ML

Laborkläranlage und biologische Testverfahren:

Ammoniumchlorid, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.01145.0500
Borsäure, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.00165.0100

Anhang

Calciumchlorid Dihydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 4.02382.1000
Citronensäure	Roth,	Bestellnr. 18181
Cobaltchlorid Hexahydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.02539.0100
D(+)-Glucose Monohydrat	Merck,	Bestellnr. 1.04074.0500
Eisen(III)-chlorid Hexahydrat	VWR,	Bestellnr. APPC141358.1210
Ethanol, absolut z. S.	Merck,	Bestellnr. 8.18760.2500
Folsäure, für die Biochemie	Th. Geyer,	Bestellnr. 9497.0010
Harnstoff, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.08487.0500
Kaliumchlorid, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.04936.0500
Kaliumdihydrogenphosphat	Merck,	Bestellnr. 1.04873.0250
Kupfer(II)-chlorid Dihydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.02733.0250
Kupfersulfat Pentahydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.02790.0250
Magnesiumchlorid Hexahydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.05833.0250
Magnesiumsulfat Heptahydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.05886.1000
Mangan(III)-chlorid Tetrahydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.05927.100
N-(2-Hydroxyethyl)piperazin –N-(2-ethan-sulfonsäure)	Merck,	Bestellnr. 1.10110.1000
Natriumchlorid, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.06404.0500
Natriumdihydrogenphosphat Monohydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.06346.1000
Natrium-EDTA	Merck,	Bestellnr. 324503-100GM
Natriumhydrogencarbonat	Merck,	Bestellnr. 1.06329.0500
Natriumhydroxid Plätzchen	Merck,	Bestellnr. 1.06482.1000
Natriummolybdat Dihydrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.06521.0100
Pepton aus Casein, für die Mikrobiologie	Merck,	Bestellnr. 1.07213.2500
Zinkchlorid, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.08816.0250

Analytik

4-Chlorphenol Arbeitslösung für AOX Bestimmung,	Merck,	Bestellnr. 1.03085.100
Salpetersäure, 65%	Merck,	Bestellnr. 1.00441.1000
Salzsäure, 0,1 mol/l	Merck,	Bestellnr. 1.09060.1000
Natriumnitrat, z. A.	Merck,	Bestellnr. 1.06537.0500
Gelatine Silber, reinst Bloom	Roth,	Bestellnr. 4275.3
Essigsäure, 100%	Merck,	Bestellnr. 1.00063.1000
Methanol	Merck,	Bestellnr. 8.22283.1000
Schwefelsäure, 95%-97%	Merck,	Bestellnr. 1.00731.1000
Thymol, ≥98%	Roth,	Bestellnr. 5391.1
Thymolblau, Indikator	Merck,	Bestellnr. 1.08176.0005

Aktivkohle für Säulenmethode, Korngröße 15–150 µm	Analytik Jena,	Bestellnr. 402-810-004
Aktivkohle für Schüttelmethode, Korngröße 30–63 µm	Analytik Jena	Bestellnr. 402-810.004
Kaliumhydrogenphthalat	Merck,	Bestellnr. 1.04874.0250
Natriumcarbonat	Merck,	Bestellnr. 1.06392.0500

Nährlösungsansatz Laborkläranlage

a) Ansatz Nährsubstrat-Stammlösung, 1 gemeinsamer Ansatz in dest. Wasser

Pepton aus Casein	62,4 g/l
Ethanol	27,0 g/l entsprechen 37,2 ml/l
Harnstoff	10,8 g/l
NaCl	2,4 g/l
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	1,6 g/l
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0,8 g/l

Dieser Ansatz entspricht einem BSB₅ von 100 g.

b) Stammlösungen Nährsalze, 7 getrennte Ansätze in dest. Wasser

CaCl ₂ · 2 H ₂ O	27 g/l
Citronensäure	96 g/l
KCl	111 g/l
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	119 g/l
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	195 g/l
Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O	5 g/l
NH ₄ Cl	117 g/l

Dosierung je Nährsalz = 1 ml/g CSB im Zulauf

c) Stammlösung Spurenelemente, 1 gemeinsamer Ansatz

CoCl ₂ · 6 H ₂ O	1,4 g/l
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	1,0 mg/l
FeCl ₃ · 6 H ₂ O	10,4 g/l
H ₃ BO ₃	1,0 mg/l
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	20 g/l
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	0,12 mg/l

Dosierung = 0,2 ml/g CSB im Zulauf

d) Folsäure,

Ansatz Stammlösung 100 mg/l

Dosierung = 10 ml/d

Die beschriebenen Ansätze beruhen auf den Erfahrungen von Schumann (1990).

Zusammenstellung der Geräte

In der Zusammenstellung finden sich nur die Geräte, die im Rahmen der Abbauntersuchungen mit der Laborkläranlage und der dazu gehörenden instrumentellen Analytik sowie für die Vergleichsmessungen zwischen AOX und TOC verwendet wurden. Die Geräte, die für die Durchführung der biologischen Wirktests verwendet wurden, sind nicht aufgeführt.

Laborkläranlage:

- Control Tower und Kulturgefäß BIOSTAT B, B. Braun
- Zulaufpumpe und Schlammrücklaufpumpe – Schlauchpumpe 505 S, Watson Marlow
- Prüfsubstanzpumpe – Membranpumpe Typ G/4B1203SK1000A00000, ProMinent

Analytik:

- AOX-Messgerät Multi X 2500, Analytik Jena
- Adsorptionseinheit APU 28, Analytik Jena
- Filtrationseinheit AFU 3, Analytik Jena
- Gefriertrocknung Christ Beta 1-8 LD Plus, Christ
- Zentrifuge J6-HC Centrifuge, Beckman Coulter
- Photometer 3900 DR, Hach Lange
- Thermoblock LT 200, Hach Lange
- TOC-Messgerät TOC-V_{CPN}, Shimadzu

Tabellen

Tab. A-1: Ergebnisse TTC-Test Dichloressigsäure

TTC-Test Dichloressigsäure						
c [mg/l]	Blind	125	100	50	30	20
D _A [mg/g·h]	2,88	3,72	3,82	4,67	3,50	3,70
H [%]	-	-29,3	-32,7	-62,3	-21,3	-28,5

Tab. A-2: Ergebnisse TTC-Test 2-Chlorbenzoesäure

TTC-Test 2-Chlorbenzoesäure							
C [mg/l]	Blind	230	150	100	50	30	20
D_A [mg/g·h]	8,10	7,07	8,85	9,10	9,86	9,24	9,02
H [%]	-	12,7	-9,26	-12,3	-21,7	-10,9	-11,0

Tab. A-3: Ergebnisse TTC-Test 3-Chlorpropionsäure

TTC-Test 3-Chlorpropionsäure						
C [mg/l]	Blind	160	100	50	30	20
D_A [mg/g·h]	7,43	9,51	10,66	9,62	10,50	7,43
H [%]	-	-28,0	-43,5	-29,5	-26,0	-41,0

Tab. A-4: Ergebnisse TTC-Test 4-Chlorphenol

TTC-Test 4-Chlorphenol							
C [mg/l]	Blind	180	150	100	50	20	10
D_A [mg/g·h]	8,63	6,87	7,27	7,27	8,60	9,87	10,1
H [%]	-	20,4	15,8	15,8	0,35	-14,4	-17,0

Tab. A-5: Ergebnisse TTC-Test Sucralose

TTC-Test Sucralose					
C [mg/l]	Blind	116	100	50	25
D_A [mg/g·h]	5,60	10,5	12,2	11,2	10,6
H [%]	-	-88	-118	-100	-87