

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung

Peter Schweighofer

Band 138 - Wien 1997

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Band 138

Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung

Peter Schweighofer

Herausgeber
Prof. Dipl.Ing. Dr. H. Kroiß
Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte
und Abfallwirtschaft

Dissertationsschrift zur Erlangung des akademischen Titels
eines Doktors der technischen Wissenschaften
an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen



Institut für Wassergüte
und Abfallwirtschaft
TU- Wien

Karlsplatz 13 / 226
1040 Wien

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne Genehmigung der Herausgeber ist es nicht gestattet,
das Buch oder Teile daraus zu veröffentlichen

Druck: Riegelnik
1080, Piaristengasse 19

ISBN 3 - 85234 - 029 - 2

VORWORT

Dieser Band der Wiener Mitteilungen stellt die Veröffentlichung der Dissertation von Dr. Peter Schweighofer dar, die im Rahmen seiner mehrjährigen Tätigkeit am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien entstanden ist. Wie immer im Bereich der Wassergütwirtschaft ist diese Arbeit aus der interdisziplinären Zusammenarbeit von Forschern aus den verschiedensten Fachrichtungen entstanden.

Das Thema der Dissertation, die „Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung“ ist, wie so oft an unserem Institut, aus einer Fragestellung aus der Praxis entstanden. Zumindest bei allen großen Kläranlagen, in deren Einzugsgebiet auch größere Industrieunternehmen angesiedelt sind, ist bekannt, daß zeitweise Hemmungen der Nitrifikation auftreten. Erst seit der gesetzlichen Forderung, alle Abwässer bis zur weitgehenden Nitrifikation zu reinigen, ergeben sich aus diesem Faktum ernste Probleme. Im Großraum Linz sind eine Reihe großer Industrieunternehmen angesiedelt, die ihre Abwässer in das städtische Kanalnetz einleiten, teilweise mit teilweise ohne Vorreinigung in den Betrieben. Im Rahmen der Überlegungen zur Anpassung der bestehenden Kläranlage in Linz-Asten an die strengen Anforderungen des Standes der Technik mußte das Problem der Nitrifikationshemmung durch industrielle Einleiter einer Lösung zugeführt werden.

Dr. Schweighofer hat bei der Lösungssuche nach Möglichkeiten geforscht, mit Hilfe neuer Methoden der Abwasserbeurteilung, der Durchführung von Pilotversuchen vor Ort und mit neuen Methoden der Betriebsdatenauswertung bei bestehenden Anlagen einerseits die Quellen der Hemmstoffe aufzufinden und andererseits die Konsequenzen der Einleitung von Hemmstoffen auf Bemessung und Betrieb einer Kläranlage zur Nährstoffentfernung aufzuzeigen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Dr. Schweighofer sind vor allem in Hinblick auf die methodischen Neuerungen auf andere Fälle mit vergleichbaren Problemen übertragbar. Die Dissertation ist daher von großer praktischer Relevanz für die gezielte Vermeidung der Probleme an der Quelle und für die Beurteilung der Auswirkungen von Hemmstoffen auf die Reinigungsleistung von Kläranlagen.

Der Stadtbetriebe Linz GmbH (SBL) und den Industrieunternehmen im Linzer Raum sei dafür gedankt, daß sie das Institut mit der Lösung der anstehende Probleme betraut haben. Auf diese Weise hat die Zusammenarbeit zwischen Wirtschaft und Wissenschaft für beide Teile Vorteile gebracht: der Wirtschaft die Lösung anstehender Probleme und der Wissenschaft eine Reihe neuer Erkenntnisse und Bewährungsproben für junge Wissenschaftler.

Wien, im Feber 1998

H. Kroiss

KURZFASSUNG

Die Forderung nach weitgehender Entfernung der Nährstoffe Stickstoff und Phosphor, prägt zur Zeit die notwendigen Erweiterungen bzw. Neubauten kommunaler Kläranlagen. Dabei kommt der biologischen Oxidation des Ammoniums zu Nitrat, der Nitrifikation, die Rolle des Leitprozesses der biologischen Abwasserreinigung zu. Spezialisierte Mikroorganismen, wie Nitrifikanten sie darstellen, verlangen oftmals besondere Umweltbedingungen, und sie sind sensibel gegenüber Veränderungen der optimalen Milieubedingungen.

Viele bestehende kommunale Abwasserreinigungskonzepte beruhen auf der gemeinsamen Reinigung kommunaler und mit industriell/gewerblicher Abwässer. Durch dieses Konzept können vielfach Synergismen genutzt werden. Dabei auftretende Probleme betreffen z.B. die Klärschlammqualität, negative Einflüsse auf Schlammabsetzeigenschaften und generelle Überlastung. Mit der Notwendigkeit der Anpassung solcher Anlagen an die Forderung nach Stickstoffelimination, gewinnt die Beeinträchtigung der Nitrifikation durch industrielle/ gewerbliche Abwässer aufgrund der hohen Sensibilität der Nitrifikanten verstärkt an Bedeutung. Für solche Konzepte der gemeinsamen Reinigung stellt sich daher die Frage, ob sie aufrecht erhalten werden können, und mit welchen Maßnahmen an den Anfallstellen und der Kläranlage, das erreicht werden kann.

Anhand eines konkreten Falles, wurden Methoden und Strategien zur Identifikation und Bewertung von Einleitungen nitrifikationshemmender Abwasserströme, sowie deren Berücksichtigung bei Bemessung und Betrieb von kommunalen Kläranlagen zur biologischen Stickstoffentfernung erarbeitet. Die Methoden zur Identifikation und Bewertung beruhen dabei auf der direkten Aktivitätsbestimmung der nitrifizierenden Mikroorganismen in Belebtschlämmen unter Verwendung der Respirationsmessung in Kurzzeitversuchen.

Langfristige Auswirkungen auf die Aktivität bzw. die maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten, konnten durch den Betrieb von Pilotanlagen im halbtechnischen Maßstab vor Ort erfaßt werden. Es wurde dabei eine neue Methode zur Bestimmung der "aktuellen maximalen Wachstumsrate" der Nitrifikanten aus Betriebsergebnissen angewandt.

II

Die durchgeführten Untersuchungen und erhaltenen Ergebnisse erbrachten, daß konstant niedrige Ammoniumablaufwerte nicht mit einer alleinigen "End-off-pipe" Lösung erreicht werden können. Es müssen dazu Maßnahmen bei den Verursachern ergriffen werden. Für eine Erweiterungsplanung muß ein gewisses Ausmaß an Nitrifikationshemmung berücksichtigt werden. In vielen Fällen kann damit das Konzept der gemeinsamen Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer aufrechterhalten werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Motivation und Ziel	1
2. Einleitung; Hemmung der Nitrifikation (ein zeitlicher Abriss)	2
3. Grundlagen (Literaturstudie)	7
<u>3.1. Biochemische Grundlagen der Nitrifikation</u>	<u>7</u>
3.1.1. Die Nitrifikation als enzymatisch katalysierter biologischer Prozeß	9
3.1.1.1. Enzymatisch katalysierte Teilreaktionen	9
3.1.2. Stöchiometrie der Nitrifikation	11
3.1.3. Die Nitrifikation beeinflussende Umweltbedingungen	12
3.1.4. Hemmung der Nitrifikation	13
3.1.4.1. Vorbemerkungen	13
3.1.4.2. Hemmung durch anorganische Stickstoffverbindungen	14
3.1.4.3. Nitrifikationshemmer	15
<u>3.2. Enzymatisch katalysierte Reaktionen</u>	<u>18</u>
3.2.1. Vorbemerkungen	18
3.2.2. Veränderung der Enzymaktivitäten	19
3.2.2.1. Negative Veränderungen der Enzymaktivität - Hemmung	22
3.2.3. Reaktionskinetik von enzymatisch katalysierten Reaktionen	24
3.2.3.1. Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes einer enzymatisch katalysierten Reaktion (Michaelis-Menten Gleichung)	24
3.2.3.2. Geschwindigkeitsgesetz bei Kooperativität	27
3.2.3.3. Geschwindigkeitsgesetze reversibel gehemmter enzymatisch katalysierter Reaktionen	28
3.2.3.4. Geschwindigkeitsgesetz irreversibler gehemmter enzymatisch katalysierter Reaktionen	30
3.2.4. Zusammenfassung - Schlußfolgerungen	31

4. Entwicklung von Strategien und Methoden zur Identifikation, Risikoabschätzung und Bewertung von Einleitungen nitrifikationshemmender Abwasserströme sowie deren Berücksichtigung bei Bemessung und Betrieb von Kläranlagen zur biologischen Stickstoffen 32

4.1. Erkennen von nitrifikationshemmenden Einflüssen als Ursache unzureichender Nitrifikation	32
4.1.1. Nachweis eines ausreichenden aeroben Schlammalters	33
4.2. Identifikation.....	36
4.2.1. Allgemeines	36
4.2.2. Vorgehensweisen zur Identifikation	37
4.2.2.1. Literaturvergleich	37
4.2.2.2. Eigene Vorgehensweise	38
4.2.3. Methoden zur Bestimmung der akuten Nitrifikationshemmung.....	39
4.2.3.1. Literaturvergleich	41
4.2.3.2. Gewählte Methode zur Messung der akuten Nitrifikationshemmung	42
4.2.4. Vorgehen im Falle einer Großstadt	46
4.2.5. Vorgehen im Falle des Chemiebetriebes	55
4.2.5.1. Abwasseranfall/zusammensetzung.....	55
4.2.5.2. Abwassersammlung/behandlung.....	56
4.2.5.3. Identifikation der relevanten Anfallstellen	57
4.2.6. Vorgehen im Falle des Stahlwerkes	61
4.2.6.1. Abwasseranfall/Abwasserbehandlung	61
4.2.7. Diskussion der Vorgehensweise und angewandten Methodik	62
4.3. Bewertung der identifizierten Einleiter hinsichtlich ihrer Relevanz....	64
4.3.1. Vorbemerkungen	64
4.3.2. Methoden	64
4.3.2.1. Literaturvergleich	64
4.3.2.2. Eigene Methode/Vorgehensweise	66

4.3.3. Durchgeführte Messungen - Vorgehen im Fall LINZ.....	79
4.3.3.1. Aufnahme von Hemmschwellendiagrammen der unbehandelten Abwässer - Vergleich mit aktuellen Konzentrationen.....	79
4.3.3.2. Biologische Vorbehandlung.....	83
4.3.4. Vorgehen beim Chemiewerk.....	85
4.3.4.1. Veränderung der Hemmwirkung des Gesamtabwassers durch die Behandlung in der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage.....	85
4.3.4.2. Getroffene Maßnahmen, Bewertung der künftigen Entwicklung.....	89
4.3.4.3. Zusammenfassung der Untersuchungen im Chemiewerkes.....	106
4.3.5. Vorgehen beim Stahlwerk.....	107
4.3.5.1. Bewertung der Hemmwirkung der einzelnen Abwasserteilströme durch Hemmschwellendiagramme.....	107
4.3.5.2. Abgeleitete Maßnahmen, Bewertung der künftigen Entwicklung.....	108
4.3.6. Diskussion der Ergebnisse und Methoden.....	111
<u>4.4. "Aktuelle" maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten.....</u>	<u>114</u>
4.4.1. Vorbemerkungen.....	114
4.4.2. Literaturvergleich.....	114
4.4.2.1. Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate aus Betriebsergebnissen.....	114
4.4.3. Eigene Methode.....	118
4.4.4. Pilotversuche.....	121
4.4.4.1. Versuche Oktober 1991 - Juli 1992.....	121
4.4.4.2. Versuche Juli 1993 - Februar 1994.....	125
4.4.4.3. Interpretation und Diskussion der Versuchsergebnisse.....	127
4.4.4.4. Gibt es eine Abhängigkeit der festgestellten Hemmung vom Schlammalter ?.....	132

<u>4.5. Berücksichtigung bei Bemessung und Betrieb</u>	134
4.5.1. Allgemeines	134
4.5.2 Bestimmung des erforderlichen aeroben Schlammalters im Falle permanenter Hemmung der Wachstumsrate.....	136
4.5.3 Dynamische Modelle.....	142
5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	151
<u>5.1. Veranlassung und Ziele</u>	<u>151</u>
<u>5.2. Zusammenfassung der durchgeführten Messungen</u>	<u>152</u>
<u>5.3. Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen</u>	<u>153</u>
5.3.1. Angewandte Methoden	153
5.3.2. Für Planung und Betrieb	155

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 3-1: Ein einfaches Modell für allosterische Effekte (aus KINZEL, 1989)	21
Abb. 4-1: Lageplan der Regionalkläranlage Linz-Asten (RARA)	48
Abb. 4-2: Zum Zeitpunkt der Versuche vorliegende Indirekteinleitersituation.	50
Abb. 4-3: Grundriß und Verfahrensschema der Versuchsanlagen VA 1 und VA 2.	51
Abb. 4-4: Einzugsgebiet der Regionalkläranlage Linz-Asten, mit den gekenn- zeichneten Probenahmestellen an den Hauptkanälen (1 - 8) bzw. die Lage der untersuchten Industrie- und Gewerbebetriebe (a - h)..	52
Abb. 4-5: Übersichtsschema der Abwasserlinie des Stahlwerkes	62
Abb. 4-6: Hemmschwellendiagramm für ein Industrieabwasser. Hemmwirkung in Abhängigkeit des Anteiles des Industrieabwassers am Gesamtab- wasser. Ausgleichskurven nach erweiterter nicht kompetitiver Hemm- kinetik bzw. modifizierter Monodfunktion	71
Abb. 4-7: Hemmschwellendiagramm für Cyanid (CN ⁻). Hemmwirkung in Abhängigkeit der Cyanidkonzentration. Ausgleichskurven nach erweiterter nicht kompetitiver Hemmkinetik bzw. modifizierter Monodfunktion	71
Abb. 4-8: Gegenüberstellung der Fehlerquadratsummen für die Anpassung der erweiterten nicht kompetitiven Hemmung bzw. des Ansatzes nach HAN und LEVENSPIEL (1988). Für die Ursprungsgerade ergibt sich eine Steigung von $k = 0,9957$, und Bestimmtheitsmaß r^2 von $0,83$	72
Abb. 4-9: Gegenüberstellung von Nitrifikationshemmwirkungen auf unter- schiedliche Belebtschlämme, ergänzt um eine Ausgleichskurve. ...	77
Abb. 4-10: Eine (mögliche) Rekonstruktion der Hemmschwellen unter- schiedlicher Belebtschlämme, die der Darstellung von S.E.P.A. (1995) zugrunde liegen.	78
Abb. 4-11: Hemmkurve für das Abwasser des Stahlwerkes ($k_I = 1,44$ ml/l, $n = 3,37$). Mit Angabe des aktuellen Konzentrationsbereiches (10 - 15 ml/l) im Gesamtabwasser.....	80
Abb. 4-12: Hemmkurve für das Abwasser des Chemiewerkes ($k_I = 7,37$ ml/l, $n = 3,14$). Mit Angabe des aktuellen Konzentrationsbereiches (30 - 40 ml/l) im Gesamtabwasser.....	80

VIII

Abb. 4-13: Hemmkurve für das Abwasser des Hauptsammler 7 ($k_I = 558 \text{ ml/l}$, $n = 5,29$). Mit Angabe des aktuellen Konzentrationsbereiches (ca. 50 ml/l) im Gesamtabwasser	81
Abb. 4-14: Hemmkurven für den Zu- ($k_I = 346 \text{ ml/l}$, $n = 2,44$) und Ablauf ($k_I = 708 \text{ ml/l}$, $n = 4,79$) der RARA Linz-Asten.....	81
Abb. 4-15: Hemmkurven für rohes ($k_I = 0,751 \text{ ml/l}$, $n = 1,34$) und biologisch vorbehandeltes ($k_I = 20,15 \text{ ml/l}$, $n = 0,55$) Abwasser des Stahlwerkes.	83
Abb. 4-16: Hemmkurven für rohes ($k_I = 10,44 \text{ ml/l}$, $n = 3,78$) und biologisch vorbehandeltes ($k_I = 13,89 \text{ ml/l}$, $n = 2,15$) Abwasser des Chemiewerkes.	84
Abb. 4-17: Hemmkurven für Zu- ($k_I = 7,57 \text{ ml/l}$, $n = 2,39$) und Ablauf ($k_I = 8,3 \text{ ml/l}$, $n = 2,00$) der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage.....	85
Abb. 4-18: Hemmkurven für das Abwasser des Baues 2.3 vor ($k_I = 4,48 \text{ ml/l}$, $n = 1,191$) und nach ($k_I = 8,09 \text{ ml/l}$, $n = 1,53$) biologischer Vorbehandlung.....	87
Abb. 4-19: Hemmkurven für das Abwasser des Baues 2.1.8 vor ($k_I = 2,88 \text{ ml/l}$, $n = 1,38$) und nach ($k_I = 44,28 \text{ ml/l}$, $n = 3,82$) Extraktion.	90
Abb. 4-20: Reduktion der akuten Hemmwirkung des Abwassers des Chemiewerkes durch die biologische Vorreinigungsanlage (BAV). Werte für die aktuelle Konzentration des Chemieabwassers im Gesamtabwasser der RARA (30 ml/l). Bestimmt mit akklimatisierten, nitrifizierenden Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen.	91
Abb. 4-21: Ganglinien der akuten Hemmwirkungen des BAV Zu- und Ablaufes in einer Verdünnung von $1/30$ auf akklimatisierten Belebtschlamm, im Zusammenhang mit der Produktion des Baues 9.....	92
Abb. 4-22: Verlauf der akuten Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage auf "akklimatisierten" Schlamm; vor und nach Aufnahme der Produktion des Baues 9, bezogen auf die Konzentration im Gesamtabwasser der RARA	94
Abb. 4-23: Verlauf der Thioharnstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage; vor und nach Aufnahme der Produktion des Baues 9	94

Abb. 4-24: Prinzipielle Darstellung der Abhängigkeit des Thioharnstoffabbaues vom vorhandenen Schlammalter.	96
Abb. 4-25: Vergleich der mit akklimatisiertem Belebtschlamm gemessenen Hemmwirkung des Zulaufes zur BAV mit der, aus der vorhandenen Thioharnstoffkonzentration errechneten akuten Hemmwirkung	97
Abb. 4-26: Vergleich der mit akklimatisiertem Belebtschlamm gemessenen Hemmwirkung des Ablaufes der BAV mit der, aus der vorhandenen Thioharnstoffkonzentration errechneten akuten Hemmwirkung	97
Abb. 4-27: Vergleich der mit nicht akklimatisiertem Belebtschlamm gemessenen Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes der BAV mit der, aus der vorhandenen Thioharnstoffkonzentration errechneten akuten Hemmwirkung	98
Abb. 4-28: Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Thioharnstoffkonzentrationen im Ablauf der BAV (Modell BAV 1)	102
Abb. 4-29: Verlauf der Konzentration an Thioharnstoff abbauenden Mikroorganismen X_{INH} in der Belebung (Modell BAV1).	102
Abb. 4-30: Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Thioharnstoffkonzentrationen im Ablauf der BAV (Modell BAV 2)	105
Abb. 4-31: Verlauf der Konzentration an speziell die Thioharnstoffhydrolyse katalysierendem Enzym X_E in der Belebung (Modell BAV 2).	105
Abb. 4-32: Hemmschwellendiagramme für die unterschiedlichen Abwasserteilströme des Stahlwerkes.	108
Abb. 4-33: Künftiges Abwasserschema des Stahlwerkes.	109
Abb. 4-34: Hemmschwellendiagramme für den zukünftigen Ablauf Abtreiber nach 1/2 h ($k_I = 7,31$ ml/l und $n = 3,15$) bzw. 24 h ($k_I = 116,9$ ml/l und n gewählt = 3,15) Kontaktzeit. Bestimmt mit akklimatisierten nitrifizierenden Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen.	110
Abb. 4-35: Vergleich der errechneten Nitrifikantenkonzentrationen nach NOWAK <i>et al.</i> (1994) und SINKJÆR <i>et al.</i> (1994).	117
Abb. 4-36: Aktuelle maximale Wachstumsraten (μ_A) für die Nitrifikanten in der VA 1	123
Abb. 4-37: Verlauf der Hemmung der maximalen Wachstumsraten für die VA 1.	123

Abb. 4-38: Aktuelle maximale Wachstumsraten (μA) für die Nitrifikanten in der VA 2	124
Abb. 4-39: Verlauf der Hemmung der aktuellen maximalen Wachstumsraten für die VA 2.....	124
Abb. 4-40: Aktuelle maximale Wachstumsraten (μA) für die Nitrifikanten in der VA 2	126
Abb. 4-41: Verlauf, der aus den aktuellen maximalen Wachstumsraten errechneten Nitrifikationshemmung.	126
Abb. 4-42: Verlauf von Temperatur und der Nitrifikantenkonzentrationen in den beiden Versuchsanlagen VA 1 und VA 2, während des ersten Untersuchungszeitraumes (Okt. 1991 - Juli 1992).	128
Abb. 4-43: Verlauf von Schlammalter, Temperatur und der Nitrifikantenkonzentration in der Versuchsanlage VA 1 während des zweiten Untersuchungszeitraumes (Juli 1993 - Feb. 1994).	128
Abb. 4-44: Vergleich der nach SINKJÆR <i>et al.</i> (1994) und der eigenen Berechnung für die aktuelle maximale Wachstumsrate.	131
Abb. 4-45: Verläufe der Hemmwirkungen und Schlammalter für beide Versuchsanlagen	132
Abb. 4-46: Gegenüberstellung der Verhältniszahlen von $t\text{TS1}/t\text{TS2}$ zu $\text{INH1}/\text{INH2}$, für die Versuche Okt. 1991 - Juli 1992	133
Abb. 4-47: Abhängigkeit des erforderlichen aeroben Schlammalters vom Ausmaß der Hemmung der maximalen Wachstumsrate ($T = 10\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{SF}_{\text{ü}} = 1,60$; $V_{\text{N}}/V_{\text{BB}} = 0,67$)	140
Abb. 4-48: Abhängigkeit der Sicherheitsfaktoren gegen Auswaschen SF_{ausw} und Überlastung $\text{SF}_{\text{ü}}$ vom Anteil des belüfteten Volumens ($V_{\text{N}}/V_{\text{BB}} = 0,67$ bzw. 1) und der Hemmwirkung.	141
Abb. 4-49: Gegenüberstellung der gemessenen zu den mit den Modellen "Hemmung" und "Toxizität" simulierten Ganglinien der Ammoniumablaufwerte.	146
Abb. 4-50: Gegenüberstellung der aus den Betriebsdaten errechneten zu den mit den Modellen "Hemmung" und "Toxizität" simulierten Ganglinien der Nitrifikantenkonzentration.	147
Abb. 4-51: Gegenüberstellung der aus den Betriebsdaten errechneten zu den mit den Modellen "Hemmung" und "Toxizität" simulierten Ganglinien der Hemmungen der maximalen Wachstumsraten.....	147

- Abb. 4-52: Ganglinie des Verhältnis toxische zu aerober Zerfallsrate
 $F \cdot bA_{\text{tox}} = bA_{\text{tox}} / bA_{\text{aer}}$ des Modells "Toxizität" 148
- Abb. 4-53: Ganglinien der Ammoniumablaufwerte für die unterschiedlichen
Modelle "Hemmung" bzw. "Toxizität" bei ammoniumabhängiger
Belüftung..... 149
- Abb. 4-54: Ganglinien der Ammoniumablaufwerte für die Modelle "Hemmung"
bzw. "Toxizität" bei ammoniumabhängiger Belüftung und zusätzlicher
Ammoniumstoßbelastung 9. Tag (192.- 216. Stunde)..... 149

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 3-1: Bekannte Arten der Nitrifikanten	8
Tab. 4-1: In den verschiedenen Modellen verwendete kinetische Parameter der Nitrifikation.	34
Tab. 4-2: Die wesentlichsten technischen Daten der Regionalkläranlage Linz-Asten (RARA)	50
Tab. 4-3: Technische Daten der Versuchsanlagen	52
Tab. 4-4: Ergebnis des ersten Teilschrittes der Identifikation nitrifikationshemmender Abwassereinleitungen im Kanalnetz der Regionalkläranlage Linz-Asten.	55
Tab. 4-5: Ergebnis der zusätzlich untersuchten Sammler und des Screenings der Betriebe.	55
Tab. 4-6: Für das Abwasser des Chemiewerkes typische Schwankungsbereiche	57
Tab. 4-7: Auslegungs- und Anlagenkenndaten der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage des Chemiewerkes	58
Tab. 4-8: Ergebnis des 1. Screeningschrittes im Chemiewerk Q_{mi} RARA = 140.000 m ³ /d, Q_{mi} Chemie = 5.500 m ³ /d	59
Tab. 4-9: Ergebnis des 2. Screeningschrittes im Bereich B des Chemiewerks	60
Tab. 4-10: Ergebnis des 3. Screeningschrittes der Abwässer des Baues 2.1.....	60
Tab. 4-11: Zusammenfassung der Identifikation der relevanten Anfallstellen von Nitrifikationshemmern im Chemiewerk. IHN1 entspricht der Verdünnung auf Gesamtabwasser Chemiewerk. INH 2 entspricht der Verdünnung auf Gesamtabwasser RARA.	61
Tab. 4-12: Typische Beschaffenheit des Ablauf Strippers, Kohle- bzw. Starkwassers	63
Tab. 4-13: Ergebnisse der Untersuchungen von SCHWARZ (1996). Auswertung von Hemmschwellenbestimmungen entspr. Kap. 4.3.1.2.	77
Tab. 4-14: Ergebnisse der biologischen Vorbehandlung einzelner Abwasserteilströme.....	87
Tab. 4-15: Für die unterschiedlich akklimatisierten Belebtschlämme bestimmten Parameter der erweiterten nicht kompetitiven Hemmung	96
Tab. 4-16: Stöchiometrie und Prozeßraten des Modelles BAV 1	101

Tab. 4-17: Stöchiometrie und Prozeßraten des Modelles BAV 2	104
Tab. 4-18: Kennwerte der Hemmschwellendiagramme der Abwasserteilströme des Stahlwerkes.	107
Tab. 4-19: Typische Abwasserzusammensetzung des Ablauf Abtreibers vor und nach der Erweiterung der Abtreiberanlage.	109
Tab. 4-20: Über den Versuchszeitraum ermittelte $\text{kNH}_4\text{-N}$ -Werte	119
Tab. 4-21: Auswertung der Schwankung der maximal tgl. zu nitrifizierenden zu der i.M. über eine aerobes Schlammalter zu nitrifizierenden Stickstofffracht. Nur unter Berücksichtigung zunehmender Tagesfrachten ($\text{SFü} > 1$).....	140
Tab. 4-22 Stöchiometrie und Reaktionsraten des Modells nur Hemmung.....	143
Tab. 4-23: Stöchiometrie und Prozeßraten des Modells toxische Wirkung	145

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

η_{CSB}	%	Wirkungsgrad der CSB-Entfernung
ρ_E	1/d	Induktionsrate für X_E
ΔG	kJ/mol	freie Enthalpie bzw. "chemisches Potential"
μ_A	1/d	maximale Wachstumsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen
$\mu_{A_{\text{netto}}}$	1/d	maximale Nettowachstumsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen
μ_{INH}	1/d	Wachstumsrate für X_{INH}
ATH		Abkürzung für Allyl-Thio-Harnstoff
AMO		Abkürzung für Ammonium-Mono-Oxygenase
A_{NK}	m^2	Oberfläche der Nachklärbecken
b_A	1/d	Zerfallsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen
$b_{A_{\text{aer}}}$	1/d	Zerfallsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen in aeroben Bereichen
$b_{A_{\text{anox}}}$	1/d	Zerfallsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen in anoxischen Bereichen
$b_{A_{\text{tox}}}$	1/d	zusätzliche aerobe toxische Zerfallsrate der nitrifizierenden Mikroorganismen
b_E	1/d	Zerfallsrate für X_E
b_{INH}	1/d	Zerfallsrate für X_{INH}
$B_{\text{R-BSB}_5}$	$\text{kgBSB}_5/\text{m}^3/\text{d}$	BSB ₅ -Raumbelastung
$B_{\text{R-CSB}}$	$\text{kgCSB}/\text{m}^3/\text{d}$	CSB-Raumbelastung
D_X	1/d	Überschußschlammabzugsrate
E	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Enzym
E_A	1/d	"Abnahmerate" der nitrifizierenden Mikroorganismen
EI	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Enzym-Inhibitor-Komplex
EIS	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Enzym-Inhibitor-Substrat-Komplex
ES	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Enzym-Substrat-Komplex

f _T	-	Temperaturfaktor
HAO		Abkürzung für Hydroxyl-Amin-Oxidoreduktase
h _{INH}	1/d	Hydrolyserate für S _{INH}
I	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Inhibitor
IC	ml/l (mg/l)	Inhibitor Concentration
INH	%	relative Hemmung
k	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Gleichgewichtskonstanten
		k _S Substratdissoziationskonstante
		k ₁ Gleichgewichtskonstante der Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes
		k ₋₁ Gleichgewichtskonstante des Zerfalls des Enzym-Substrat-Komplexes in Enzym und Substrat
		k ₂ Gleichgewichtskonstante des Zerfalls des Enzym-Substrat-Komplexes in Enzym und Produkt
		k _i Gleichgewichtskonstante der Bildung des Enzym-Inhibitor-Komplexes
		αk ₁ Gleichgewichtskonstante der Bildung des Enzym-Inhibitor-Substrat-Komplexes
		αk _i Gleichgewichtskonstante der Bildung des Enzym-Inhibitor-Substrat-Komplexes
		βk ₂ Gleichgewichtskonstante des Zerfalls des Enzym-Inhibitor-Substrat-Komplexes in Enzym-Inhibitor-Komplex und Produkt
k _H	gCSB/m ³	Halbsättigungskonstante für Enzymadsorption
k _I	mg/l	Hemmbeiwert
k _{INH}	gCSB/m ³	Halbsättigungskonstante für Inhibitor bei Enzyminduktion
k _M	mg/l	Michaelis-Menten-Konstante
k _{O₂}	gO ₂ /m ³	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff
k _{NO₃}	gNO ₃ -N/m ³	Halbsättigungskonstante für Nitrat
k _S	mg/l	allgemein in der Michaelis-Menten-Beziehung als Halbsättigungskonstante verwendet
n	-	allgemein als Exponent verwendet

XVI

NO _x	gNO ₃ -N/d	Fracht an produziertem Nitrat
OVN	mgO ₂ /l/h	Stickstoffatmung = Sauerstoffverbrauch zufolge der Oxidation von Ammonium zu Nitrat
P	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Produkt
Q _{RW}	m ³ /s	Regenwettermenge des Kläranlagenzulaufes
Q _{TW}	m ³ /s	Trockenwettermenge des Kläranlagenzulaufes
Q _{ÜS}	m ³ /d	Überschußschlammmenge
RARA		Regionale-Abwasser-Reinigungs-Anlage
rS _{NO3}	gNO ₃ -N/m ³ /d	Nitratbildungsrate
rS _{O2}	gO ₂ /m ³ /d	Sauerstoffverbrauchsrate
S	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Substrat
SF	-	allgemein als Sicherheitsfaktor verwendet
SF _{ausw}	-	Sicherheitsfaktor gegen Auswaschen
SF _{st}	-	Sicherheitsfaktor gegen kurzfristige Stoßbelastungen
SF _ü	-	Sicherheitsfaktor gegen Überlastung
S _{INH}	gCSB/m ³	gelöster Inhibitor
S _{NH4}	gNH ₄ -N/m ³	Konzentration an Ammonium
S _{NO3}	gNO ₃ -N/m ³	Konzentration an Nitrat
S _{O2}	gO ₂ /m ³	Konzentration an gelöstem Sauerstoff
S _S	gCSB/m ³	leicht abbaubares Substrat
t	h (d)	Zeit
TS	g/l	Trockensubstanzgehalt
TS _{BB}	g/l	Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken
t _{TS}	d	Schlammalter
t _{TS_{aer}}	d	aerobes Schlammalter

v	-	In Reaktionsschemata Abkürzung für Zufuhr- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit
v_a		Abfuhrgeschwindigkeit von Produkt
v_z		Zufuhrgeschwindigkeit von Substrat
v_1		Bildungsgeschwindigkeit des Enzym-Substrat-Komplexes
v_{-1}		Zerfallsgeschwindigkeit des Enzym-Substrat-Komplexes in Enzym und Substrat
v_2		Zerfallsgeschwindigkeit des Enzym-Substrat-Komplexes in Enzym und Produkt
v	mg/l/h	Umsatzgeschwindigkeit
VA1		Versuchsanlage 1
VA2		Versuchsanlage 2
V_{BB}	m^3	Belebungsbeckenvolumen
V_D	m^3	anoxisches Belebungsbeckenvolumen
v_I	mg/l/h	gehemmte Umsatzgeschwindigkeit
$v_{I,i}$	mg/l/h	gehemmte Umsatzgeschwindigkeit bei einer gewissen Verdünnung/Konzentration des untersuchten Abwassers
v_{max}	mg/l/h	maximale Umsatzgeschwindigkeit
V_N	m^3	aerobes Belebungsbeckenvolumen
V_{NK}	m^3	Nachklärbeckenvolumen
XA	gCSB/ m^3	Konzentration an nitrifizierender Biomasse im Belebungsbecken
X_E	-	Inhibitorhydrolyse katalysierendes Enzym
X_H	gCSB/ m^3	Heterotrophe Mikroorganismen des Belebtschlammes
X_{INH}	gCSB/ m^3	Inhibitor abbauende heterotrophe Mikroorganismen
Y_A	gCSB/gN	Zellertrag der nitrifizierenden Mikroorganismen
Y_{INH}	$gX_{INH}/gCSB$	Ausbeutekoeffizient für Inhibitorabbau

1. MOTIVATION UND ZIEL

Die Anforderungen an die Reinigung kommunaler Abwässer sind zur Zeit durch die Forderung nach weitgehender Entfernung der Nährstoffe Stickstoff und Phosphor geprägt. Speziell die Vorgaben nach biologischer Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation dominieren die notwendigen Erweiterungen bzw. Neubauten kommunaler Kläranlagen. Die biologische Oxidation des Ammoniums zu Nitrat (Nitrifikation), als notwendige Vorstufe für die eigentliche Stickstoffentfernung über Denitrifikation, ist zur Zeit als der Leitprozeß in der biologischen Abwasserreinigung anzusehen.

Eine vollständige Nitrifikation des Ammoniums ist einerseits notwendige Voraussetzung für eine biologische Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation, andererseits kann dieser Prozeß beim Belebungsverfahren auch als Kennzeichen für einen weitgehenden Abbau organischer Verbindungen und gleichzeitig auch als Indikator für ein ökotoxikologisch weitgehend unbedenkliches gereinigtes Abwasser herangezogen werden. Das bedeutet, daß eine nitrifizierende/denitrifizierende Kläranlage, neben den gestellten Anforderungen nach Stickstoffentfernung, auch als Biomonitor gegenüber ökotoxikologisch bedenklichen Einleitungen in den Vorfluter gesehen werden kann.

Neben anderen Problemen wie Beeinträchtigung der Klärschlammqualität, negativer Beeinflussung der Schlammabsetzeigenschaften etc. gewinnt die Beeinträchtigung der Nitrifikation durch industrielle/gewerbliche Abwässer aufgrund der relativ hohen Sensibilität der nitrifizierenden Mikroorganismen immer mehr an Bedeutung.

Ziel der vorgelegten Arbeit war die Entwicklung einer Vorgehensweise und von Methoden zur Identifikation, Bewertung und Risikoabschätzung von Einleitungen nitrifikations-hemmender Abwasserströme, sowie deren Berücksichtigung bei Bemessung und Betrieb von kommunalen Kläranlagen zur biologischen Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation.

2. EINLEITUNG; HEMMUNG DER NITRIFIKATION (EIN ZEITLICHER ABRISS)

Die Erforschung der Nitrifikation und der dafür verantwortlichen Mikroorganismen war immer auch mit der Erforschung der Einflüsse unterschiedlichster chemischer Verbindungen auf die Stoffwechselaktivität der Nitrifikanten verbunden.

In den Jahren 1877 bis 1879 veröffentlichten Schloëssing und Muntz eine Reihe von Untersuchungen an mit Abwasser beschickten Bodensäulen, die die mikrobiologische Natur der Oxidation des Ammoniums bestätigten. Mit Anfang der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts gelang es drei unabhängig arbeitenden Forschern, Frankland und Frankland, 1891; Warington, 1891 und Winogradsky, 1890 und 1891, die dazu befähigten Mikroorganismen zu isolieren (zit. in QUASTEL und SCHOLEFIELD, 1951).

Erste grundlegende und systematische Untersuchungen zum *"Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien (Beeinflussung der Atmung durch chemische Substanzen)"* - im Sinne einer Hemmung - wurden von MEYERHOF durchgeführt und in den Jahren 1916 und 1917 veröffentlicht. Es wurden darin umfangreiche Untersuchungen zur Abhängigkeit der *"Atmung"* der *"Nitritbildner"* und *"Nitratbildner"* von Substratangebot, Sauerstoffkonzentration, pH-Wert und Temperatur aber auch von verschiedensten Verbindungen und Substanzen durchgeführt. Es war damit eine erste naturwissenschaftliche Basis für weitere Untersuchungen gelegt.

Die Erforschung der Nitrifikation ist, neben den rein mikrobiologischen Fragestellungen, immer auch ein Gebiet der angewandten Naturwissenschaften und hier vor allem der *"Agrar"*- und *"Umwelt"*wissenschaften.

Die *"Agrar"*wissenschaften beschäftigen sich mit der zentralen Fragestellung der Erhöhung der Pflanzenproduktion durch verstärkte Düngung der Böden. Dabei kommt der Untersuchung des mikrobiologischen Stickstoffumsatzes im Boden und im speziellen der Nitrifikation eine große Bedeutung zu. Dies vor allem deshalb, da die - ungewollte - Nitrifikation eingesetzter Ammoniumdünger einerseits zu Stickstoffverlusten über Denitrifikation und andererseits zu Verlusten über die erhöhte Mobilität des Nitrats im Boden führt (BELSER und SCHMIDT, 1978). Einer der Schwerpunkte der Forschung lag dabei auf der gezielten und langandauernden Unterbindung (Hemmung) der Nitrifikation im Boden (LEES, 1946, 1948; QUASTEL und SCHOLEFIELD, 1951; JENSEN und SÖRENSEN, 1952; GORING, 1962a, 1962b; CAMBPELL und ALEEM, 1965a,b; BELSER und SCHMIDT, 1978; POWELL, 1986).

Auf dem Gebiet der *"Umwelt"*wissenschaften beschäftigte die Nitrifikation vor allem

die Disziplinen die sich mit dem Schutz der Oberflächengewässer vor direkt bzw. indirekt sauerstoffzehrenden (eutrophierenden) Substanzen bzw. deren Verhalten und Auswirkungen in der aquatischen Umwelt befassen. Auch hier kam dem Stickstoff, seinen Umsetzungen im Gewässer und damit auch der Nitrifikation, eine zunehmend zentrale Rolle zu (RHEINHEIMER, 1988; NOWAK, 1996).

Bereits zur Jahrhundertwende war bekannt, daß in Abläufen von schwachbelasteten Tropfkörpern Nitrat vorhanden sein kann, daß also eine Nitrifikation stattfand. Auch für die Erfinder des Belebungsverfahrens Arden und Lockett war im Jahre 1913 das Erreichen eines vollständig nitrifizierten Abwassers der Maßstab für die vollständige Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe (v.d.EMDE, 1964). Die Bedeutung der Nitrifikation für den Gewässerschutz wurde allerdings erst später erkannt.

So schreibt der bekannte Schweizer Abwasserfachmann WUHRMANN (1953) *"Je nach Betriebsweise kann auch der Ammoniakstickstoff zu Nitrat oxydiert werden, wie dies in Vollreinigungsanlagen vielfach noch üblich ist. Wir stellen, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, ausdrücklich fest, dass die letztere Reaktion für den Gewässerschutz unnötig ist und lediglich zu erhöhten Betriebskosten führt"*. Ebenso hebt IMHOFF (1963) die Schädlichkeit von Nitraten im Ablauf einer Kläranlage hervor, *da sie Krautwachstum und Überdüngung des Gewässers begünstigen*.

Mit diesem Aspekt des zur damaligen Zeit als notwendig erachteten Gewässerschutzes - Unterbindung des heterotrophen Wachstums im Vorfluter - im Hintergrund, führten die grundlegenden Untersuchungen von WUHRMANN (1953) zu - im Vergleich zu den bestehenden, vielfach schwach belasteten und dadurch ungewollt nitrifizierenden Belebungsanlagen - einer Verkleinerung neu gebauter Belebungsanlagen. Es wurden daher in Folge in Europa sehr viele hochbelastete Belebungsanlagen zur Oxidation der organischen Kohlenstoffverbindungen, unter bewußter Ausschaltung der Nitrifikation gebaut, die damit wiederum konkurrenzfähig zu den ebenfalls neu entwickelten hochbelasteten Tropfkörpern wurden (v.d.EMDE, 1964).

Die Nitrifikation war zu diesem Zeitpunkt in der Abwassertechnik also sehr wohl bekannt. Der grundsätzliche Einfluß verschiedenster Umweltbedingungen wie Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Substratangebot, Temp. etc. war ebenfalls erkannt, jedoch fehlten noch grundlegende kinetische Zusammenhänge, um die Nitrifikation in einer Belebtschlammanlage gesichert implementieren zu können. Nachdem in den 50-iger und 60-iger Jahren dieses Jahrhunderts in England von den "River Boards" vermehrt die Forderung nach einer Nitrifikation von Abwasser in Kläranlagen gestellt wurde, die nach dem damaligen Wissensstand geplanten Kläranlagen jedoch nur bedingt diese Forderungen erfüllen konnten, war eine starke Notwendigkeit gegeben, diese Fragestellung in Angriff zu nehmen. Man sah das Erfordernis eine Theorie zu entwickeln, die es erlaubt, praktisch auftretende Probleme bei der Nitrifikation hin-

sichtlich ihrer Ursachen gegeneinander abgrenzen zu können. Im speziellen sollte damit zwischen unzureichenden Betriebsparametern und externen Einflüssen, wie z.B. Einleitung nitrifikationshemmender Abwässer, unterschieden werden können. DOWNING *et al.* (1964a, 1964b) gelang es, die von MONOD (1950) entwickelte Beziehung von Wachstumsrate und Substratkonzentration auf die Nitrifikation im Belebungsverfahren umzulegen, und damit zu zeigen, daß eine "minimale Belüftungszeit" - dem heutigen Verständnis nach ein minimales aerobes Schlanmalter - notwendig ist, um eine gesicherte Nitrifikation zu erreichen. In dieser Veröffentlichung von DOWNING *et al.* (1964a) wird auch bereits auf den großen Einfluß von Inhibitoren im Abwasser auf das Erreichen einer stabilen Nitrifikation hingewiesen. Parallel zu diesen Untersuchungen wurde von DOWNING *et al.* (1964c) und den an der selben Institution arbeitenden TOMLINSON *et al.* (1966) intensiv an der Untersuchung von Inhibitoren (überwiegend organische Verbindungen) und deren Wirkung auf die Nitrifikation in kommunalen Kläranlagen gearbeitet. Aus diesen grundlegenden Untersuchungen ging hervor, daß vor allem industrielle Abwässer bei der gemeinsamen Reinigung mit kommunalen Abwässern Hemmungen der Nitrifikation hervorrufen.

Parallel zur Erforschung der Nitrifikation in Abwasserreinigungsanlagen kam die Erkenntnis in der Abwasseranalytik, daß durch Nitrifikationserscheinungen der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) verfälscht bzw. mißinterpretiert werden kann (Ruchhoft *et al.*, 1948 und Sawyer und Bradney, 1946; zit. in BUSWELL *et al.*, 1954). Erste Versuche zur Unterbindung der Nitrifikation wurden mit Pasteurisierung, Chlorung, Ansäuerung der Proben und Wiederbeimpfung durchgeführt. All diese Probenbehandlungen waren sehr zeitaufwendig und erforderten ein gut ausgebildetes und erfahrenes Personal. So wurde daher die Suche nach einfacheren chemischen Methoden der Nitrifikationshemmung durchgeführt. Von Abott (zit. WOOD und MORRIS, 1966) wurde 1948 die Zugabe von Methylenblau vorgeschlagen. Dieser Zusatz bewährte sich nicht, da er sowohl die Bestimmung des Restsauerstoffgehaltes wie auch den Gehalt an oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen beeinflusste. Von LEES (1952) wurde gezeigt, daß Thioharnstoff wie auch Allylthioharnstoff die Nitritbildung durch *Nitrosomonas* im Boden hemmen. PAINTER und JONES (1963) nutzten Thioharnstoff, um bei Messungen mit Belebtschlamm zwischen dem Sauerstoffverbrauch für Kohlenstoffabbau bzw. Nitrifikation unterscheiden zu können. Es lag daher der Gedanke nahe, diese beiden Substanzen auch in der BSB₅ Bestimmung zur Unterdrückung - Hemmung - der Nitrifikation einzusetzen. WOOD und MORRIS (1966) und MONTGOMERY und BORNE (1966) zeigten in parallel durchgeführten Untersuchungen, daß mit einer Konzentration von 0,5 mg/l ATH eine sichere Hemmung der Nitrifikation über zumindest 5 Tage gegeben ist. Untersuchungen von "Langzeit"-BSB-Bestimmungen zeigten allerdings, daß die Wirkung der Zugabe von 0,5 mg/l ATH nach 7 - 9 Tagen (WOOD und MORRIS, 1966) nachließ, und wiederum eine Nitrifikation in den

Probenansätzen auftrat.

Die Suche nach langwirkenden Nitrifikationshemmern für den Agrarbereich, führten 1962 zur Entwicklung von 2-chloro-6-(trichlormethyl)pyridin - N-Serve®, TCMP - (GORING, 1962a, 1962b). Im Neutralbereich und bei Temperaturen von 21 °C konnte damit eine Hemmwirkung auf die Nitrifikation im Boden von über 24 Wochen nachgewiesen werden. Sowohl zunehmende pH-Werte wie auch steigende Temperaturen führten zu einer Abnahme der Wirkungsdauer (YOUNG, 1969). Diese, im Vergleich zu ATH, offensichtlich höhere Persistenz veranlaßten YOUNG (1969, 1973) zu untersuchen, inwieweit TCMP für die Hemmung der Nitrifikation bei der BSB-Messung eingesetzt werden könnte. Seine Untersuchungen erbrachten die generelle Anwendbarkeit für die BSB Bestimmung. Diese Untersuchungen (YOUNG, 1973) zeigten aber auch die verlängerte Wirkung von ATH, wenn mit höheren Konzentrationen (2 mg/l) gearbeitet wird. Der offenbaren Beständigkeit von TCMP steht dessen langsame und geringe Löslichkeit in Wasser gegenüber, die eine Präparation genau definierter Lösungen erschwert. In der Abwassertechnik setzte sich letztendlich ATH als Nitrifikationshemmer bei der BSB-Bestimmung durch. TCMP fand aber weiterhin im Agrarbereich seine Anwendung.

Schon zur Jahrhundertwende und davor wurden in Europa Versuche zur biologischen Reinigung der Abwässer aus der eisen - stahlproduzierenden Industrie durchgeführt. Besonders die bekannt toxischen Inhaltsstoffe der in dieser Industrie anfallenden Kokereiabwässer, führten dabei zur Notwendigkeit einer Reinigung. Neben der Forderung der Reduktion von Cyaniden, Phenolen etc. trat in den 60-iger Jahren dieses Jahrhunderts in Großbritannien und in den 70-iger Jahren in den USA, die Forderung nach einer Reduktion des ebenfalls sehr hohen Stickstoffgehaltes dieser Abwässer (EPA, 1973). Diese Forderung bewirkte einen erneuten Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der Nitrifikation bzw. deren Hemmung. So zeigten erste Untersuchungen von COOPER und CATHPOLE (1973) mit einer einstufigen Laborbelebungsanlage, daß Kokereiabwässer mit relativ geringen Ammoniumgehalten von 200 mg/l und trotz Anwesenheit von Phenolen und Cyaniden nitrifizierbar sind. Nahezu parallel dazu führte die EPA (EPA, 1973) Versuche mit einer dreistufigen Belebungsanlage (C-Entfernung, Nitrifikation, Denitrifikation) zur biologischen Reinigung von Kokereiabwässern, incl. Nitrifikation und Denitrifikation durch. Auch diese Versuche zeigten die prinzipielle Nitrifizierbarkeit von Kokereiabwässern in diesem dreistufigen Reinigungssystem. In Folge wurde eine Reihe von Untersuchungen zur Nitrifizierbarkeit von Kokereiabwässern bzw. zum hemmenden Einfluß von phenolischen Verbindungen und Cyaniden durchgeführt (ADAMS, 1974; STAFFORD, 1974; BEGERT und KANDLER, 1977; HOCKENBURY und GRADY, 1977; OLTHOF, 1979; NEUFELD *et al.*, 1980; GREENFIELD und NEUFELD, 1981; NUTT *et al.*, 1982; NEUFELD *et al.*, 1986).

Abgesehen von den grundlegenden Untersuchungen von DOWNING *et al.* (1964c) und TOMLINSON *et al.* (1966) finden sich in Folge in der Fachliteratur wenige Hinweise (JACKSON und BROWN, 1970; SHAPLAND, 1986; PANTEA-KISER *et al.*, 1990) auf das Problem der Nitrifikationshemmung bei der Reinigung von kommunalen Abwässern. Erst mit fortschreitender Verbreitung nährstoffentfernender kommunaler Kläranlagen, und hier überwiegend in Europa, tritt das Problem der Nitrifikationshemmung wieder verstärkt auf. So wurde aufgrund durchgeführter Pilotversuche zur Erweiterung bestehender kommunaler Kläranlagen einerseits in Österreich (KROISS *et al.*, 1992) auf akute Nitrifikationshemmeinflüsse und andererseits in Dänemark auf unvollständige Nitrifikation (HANSEN und NIELSEN, 1992) aufgrund z.T. massiver Hemmungseinflüsse (GRÜTTNER *et al.*, 1994) hingewiesen. Aus Schweden (JÖNSSON *et al.*, 1996) und Dänemark (LAURSEN und JANSEN, 1995) wurde von nitrifikationshemmenden Einflüssen auf Großanlagen berichtet. Diese jüngsten Veröffentlichungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Verursacher dieser Nitrifikationshemmung nicht bekannt waren und erst ermittelt werden mußten. Hinsichtlich der Berücksichtigung bei der Neu- bzw. Erweiterungsplanung wurden von NOWAK *et al.* (1994) und SCHWEIGHOFER *et al.* (1996) bzw. SINKJÆR *et al.* (1994) unterschiedliche - noch zu diskutierende - Ansätze (vgl. Kap. 4.5) gewählt.

Hinsichtlich potentieller nitrifikationshemmender Verbindungen existiert eine Anzahl, mitunter sehr umfangreicher, Veröffentlichungen (QUASTEL und SCHOLEFIELD, 1951; DOWNING *et al.*, 1964c; TOMLINSON *et al.*, 1966; HOOPER und TERRY, 1973; SHARMA und AHLERT, 1977; HOCKENBURY und GRADY, 1977; WOOD *et al.*, 1981; RICHARDSON, 1985; BÉDARD und KNOWLES, 1989; WAGNER und KAYSER, 1990; BLUM und SPEECE, 1991).

Die Übertragbarkeit der in der obigen Literatur angeführten Hemmwirkungen auf konkrete Fragestellungen z.B. in der kommunalen Abwassertechnik ist nur beschränkt möglich, da die Ergebnisse aus Versuchen mit unterschiedlichsten Kulturen (suspendierten Reinkulturen, angereicherten Belebtschlämmen, nitrifizierenden Bodensäulen oder nitrifizierenden Belebtschlämmen) stammen. Es finden sich dabei kaum Angaben über das Zusammenwirken mehrerer Hemmstoffe, wie sie in komplexen Abwässern aus der Industrie durchaus vorkommen. Hilfreich sind diese Untersuchungen natürlich, wenn schon im Vorfeld einer neuen Anwendung potentielle Umweltrisiken erfaßt werden sollen, oder wenn in einer als nitrifikationshemmend identifizierten Produktion die für die Nitrifikationshemmung verantwortliche Substanz bestimmt werden soll. Vielfach wird es aber notwendig sein, gezielte Untersuchungen am konkreten Problemfall durchzuführen.

Diese vorliegende Arbeit soll einen möglichen Lösungsansatz der Problemerkennung und -lösung bei nitrifikationshemmenden Einflüssen in der kommunalen Abwasserreinigung darlegen.

3. GRUNDLAGEN (LITERATURSTUDIE)

3.1. Biochemische Grundlagen der Nitrifikation

Es gibt im Vergleich zur Fülle der heterotrophen, der ammonifizierenden, der denitrifizierenden Mikroorganismen verschiedenster Gattungen, vergleichsweise wenige Bakteriengattungen die zur Nitrifikation befähigt sind. Das Hauptaugenmerk der mikrobiologischen Forschung liegt dabei auf den chemo-lithoautotrophen aeroben Bakteriengruppen, da sie nach momentanen Wissensstand (FOCHT und VERSTRAETE, 1977; BOCK, 1988) quantitativ die überragende Rolle spielen. Neben diesen chemo-lithoautotrophen aeroben Nitrifikanten gibt es noch eine große Anzahl heterotropher aerober nitrifizierender Mikroorganismen (FOCHT *et al.*, 1977) die aber, wie bereits erwähnt, einen quantitativ untergeordneten Anteil an der Nitrifikation stellen. Es wird daher auf diesen Weg der Nitrifikation nicht näher eingegangen.

Zur chemo-lithoautotrophen Nitrifikation sind nach (z.B. FOCHT und VERSTRAETE, 1977; PAINTER, 1977; SCHMIDT, 1978; BOCK, 1988) verschiedene Bakteriengattungen befähigt (Tabelle 3-1). Es sind dabei zwei streng spezialisierte, phylogenetisch nicht näher verwandte Bakteriengruppen - lithoautotrophe Ammoniumoxidanten und lithoautotrophe Nitritoxidanten - beteiligt.

Die angeführten 5 Gruppen der Ammoniumoxidanten (*Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*) können nur NH_4^+ als alleinige Energiequelle nützen und sie verwenden ausschließlich CO_2 zur Synthese von Zellsubstanz, sie sind daher als obligat chemo-lithoautotroph einzustufen. Die Einteilung in einzelne Gattung erfolgt aufgrund morphologischer Kriterien. Physiologische Unterschiede wurden bisher nur in geringen Ausmaßen festgestellt.

Von den vier angeführten lithoautotrophen Nitritoxidanten (*Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospina*, *Nitrospira*) gibt es zwei Arten *Nitrobacter* - *Nitrobacter winogradsky* und *Nitrobacter hamburgensis* - die nicht nur NO_2^- als alleinige Energiequelle nutzen. Diese beiden Arten können sowohl mixo- wie auch heterotroph wachsen (BOCK, 1988a).

Tab. 3-1: Bekannte Arten der Nitrifikanten (aus SCHILLING *et al.*, 1989)

a) lithoautotrophe, aerobe Ammoniumoxidanten

Gattung	Art(en)	Vorkommen
<i>Nitrosomonas</i>	<i>europaea</i> ; 7 weitere genetisch getrennte Arten	Boden, Flüsse, Seen, Ozeane, Abwasser
<i>Nitrosococcus</i>	<i>nitrosus, oceanus, mobilis</i>	Boden, Seen, Brackwasser, Abwasser
<i>Nitrospira</i>	<i>briensis</i> , 4 weitere genetisch getrennte Arten	Boden, Flüsse, Seen
<i>Nitrosolobus</i>	<i>multiformis</i> , 1 weitere genetisch getrennte Art	Boden
<i>Nitrosovibrio</i>	<i>tenuis</i> , 1 weitere genetisch getrennte Art	Boden

b) lithoautotrophe, aerobe Nitritoxidanten

Gattung	Art(en)	Vorkommen
<i>Nitrobacter</i>	<i>winogradsky</i> <i>hamburgensis</i>	Boden, Flüsse, Seen, Ozeane, Abwasser
<i>Nitrococcus</i>	<i>mobilis</i>	Ozeane
<i>Nitrospina</i>	<i>gracilis</i>	Ozeane
<i>Nitrospira</i>	<i>marina</i>	Ozeane

Wie aus der obigen Tabelle entnommen werden kann, konnte man bisher von den Ammoniumoxidanten nur *Nitrosomonas* und *Nitrosococcus* aus allen Biotopen terrestrischer und aquatischer Natur isolieren. *Nitrospira* wurde bisher in marinen Biotopen noch nicht nachgewiesen. *Nitrosolobus* und *Nitrosovibrio* hingegen wurden bisher nur aus Böden isoliert.

Von den Nitritoxidanten konnte nur *Nitrobacter* in allen terrestrischen und aquatischen Biotopen nachgewiesen werden. Die anderen bekannten Gattungen *Nitrococcus*, *Nitrospina* und *Nitrospira* wurden bisher nur aus marinen Biotopen isoliert.

FOCHT und VERSTRAETE (1977) führen aus, daß die "sekundären Nitrifikanten" (alle Gattungen der lithoautotrophen Nitrifikanten außer *Nitrosomonas* und *Nitrobacter*) vermutlich in wesentlich geringerer Anzahl vorkommen. Als Hinweis dafür nehmen sie ihre wesentlich engeren Temperatur- und pH-Wert-Bereiche für deren Wachstum.

Im Gegensatz dazu erwähnt WALKER (1978) eigene Untersuchungen über ammoniumoxidierende Bakterien in Böden, die eine Dominanz von *Nitrosolobus* gegenüber *Nitrosomonas* erbrachte. Und er sieht auch zunehmende Hinweise für ein Dominanz von *Nitrosolobus* in landwirtschaftlich genutzten Böden. Gleichzeitig führt er aus, daß *Nitrosomonas* nicht nur in Böden, die ausschließlich mit menschlichen Ausscheidungen in Kontakt gekommenen sind, auftritt. Aufgrund der Form angewandter Isolationstechniken und eingesetzter Inhibitoren schließt PAINTER (1977), daß die Nitrifikation in Abwässern überwiegend durch *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* erfolgt.

Aus den obigen Ausführungen kann gefolgert werden, daß die Nitrifikation in Abwasser überwiegend durch *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* erfolgt.

3.1.1. Die Nitrifikation als enzymatisch katalysierter biologischer Prozeß

Die Biochemie des Stoffwechsels der Nitrifikanten - Ammonium- wie auch Nitrit-oxidanten - ist intensiv untersucht worden und weitgehend geklärt. Die Untersuchungen zur Biochemie der lithotropen Ammoniumoxidanten wurden dabei überwiegend mit Stämmen von *Nitrosomonas europaea* und *Nitrobacter winogradsky* durchgeführt und die vorhandenen Modellvorstellungen sind davon abgeleitet.

3.1.1.1. Enzymatisch katalysierte Teilreaktionen

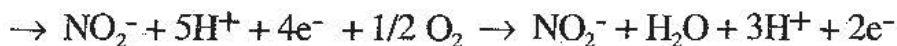
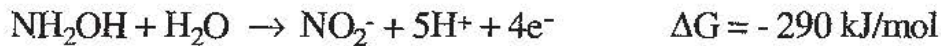
Oxidation des Ammoniums zu Nitrit

Es wird davon ausgegangen (WOOD, 1986; BOCK, 1988b), daß die Oxidation von Ammonium zu Nitrit in zumindest 2 Hauptschritten abläuft. Wobei es allerdings noch nicht gesichert ist, daß nachfolgendes Stoffwechselkonzept für alle Arten der Gruppe gilt.

In einem ersten Teilschritt, wird Ammonium resp. Ammoniak durch eine Monoxygenase zu Hydroxylamin oxidiert (WOOD, 1986; BÉDARD und KNOWLES, 1989). Dabei wird von molekularem Sauerstoff durch die **Ammonium-Monoxygenase** ein Sauerstoffatom in das Hydroxylmolekül eingebaut, während das zweite Sauerstoffatom zu Wasser reduziert wird. Durch die Erhöhung der Oxidationsstufe des Stickstoffs von -3 auf -1, verbraucht die gesamte Reaktion dabei zwei zusätzliche Elektronen.



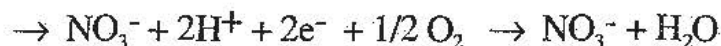
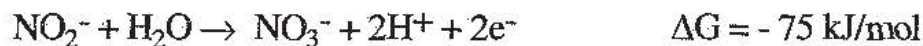
Dieser Schritt ist also eine endotherme Reaktion, die + 17 kJ/mol bedarf. Diese Energie wird durch den eigentlichen energiegewinnenden Teilschritt, die Oxidation von Hydroxylamin zu Nitrit zur Verfügung gestellt. Das katalysierende Enzym ist dabei die **Hydroxylamin-Oxidoreduktase** (WOOD, 1986; BÉDARD und KNOWLES, 1989). Die Herkunft des eingebauten Atoms Sauerstoff war aufgrund des rapiden Austausches zwischen Nitrit und Wasser lange Zeit nicht eindeutig geklärt. Andersson und Hooper konnten jedoch zeigen, daß dieses Atom Sauerstoff vom Wasser stammt (zit. in WOOD, 1986).



HOOPER (1978), NICHOLAS (1978) führen dafür einen Energiegewinn von - 290 kJ/mol an. Netto wird aus der Ammoniumoxidation - 273 kJ/mol Energiegewinn gezogen und steht damit zur CO₂ Fixierung für das Wachstum zur Verfügung. Die Oxidation von Hydroxylamin setzt also 4 Elektronen frei - die Oxidationsstufe von Stickstoff wird von -1 auf +3 angehoben - wovon zwei Elektronen für die Oxidation von Ammoniak zu Hydroxylamin verwendet werden. Die restlichen 2 werden nach WOOD (1988) über die Atmungskette auf die terminale Oxidase übertragen und für die "Biosynthese" verwendet.

Oxidation des Nitrits zu Nitrat

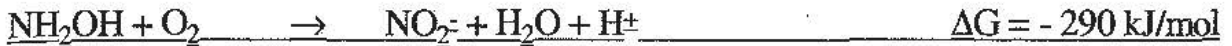
Die Untersuchungen zur Biochemie der lithotropen Nitritoxidanten wurden überwiegend mit Stämmen von *Nitrobacter winogradsky* durchgeführt und die gängigen Modell-vorstellungen davon abgeleitet. Die Oxidation von Nitrit zu Nitrat wird dabei durch die membrangebundene **Nitrit-Oxidoreduktase** (FOCHT und VERSRAETE, 1977; NICHOLAS, 1978; WOOD, 1986, BOCK, 1988) katalysiert. Ein detailliertes Modell der Elektronenübertragung bei der Oxidation von Nitrit unter Beteiligung von Cytochrom a₁, aa₃ und c ist bei BOCK (1988b) angeführt.



Das dabei gebundene Sauerstoffatom stammt nicht aus molekularem Sauerstoff sondern aus Wasser (ALEEM, 1965; zit. in BOCK, 1988b; FOCHT und VERSTRAETE, 1977). Nach NICHOLAS (1978) werden dabei -75 kJ/mol (-17,8 kcal/mol) Energie für die CO₂ Assimilation gewonnen.

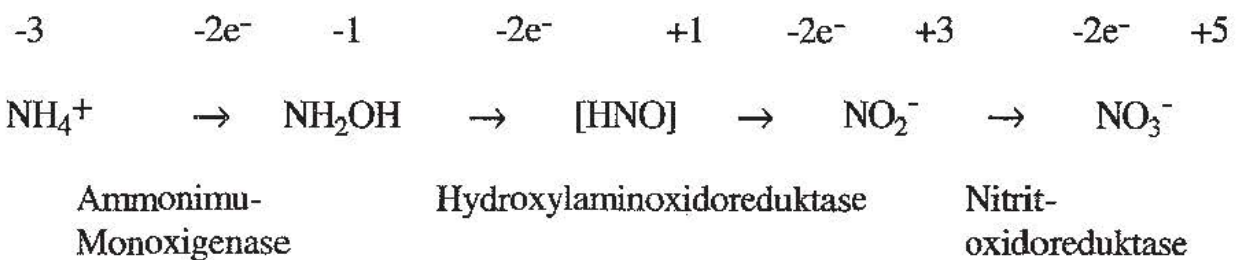
3.1.2. Stöchiometrie der Nitrifikation

Die stöchiometrischen Teilreaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen:



Der Reaktionsweg für die enzymatisch katalysierte lithoautotrophe Nitrifikation kann unter Berücksichtigung der Oxidationsstufen des Stickstoffes wie folgt dargestellt werden:

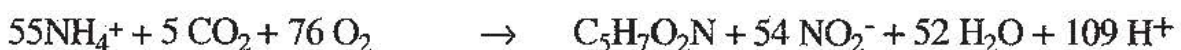
Oxidationsstufen des Stickstoffes



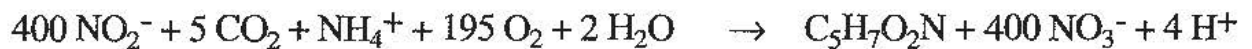
Die CO₂ Fixierung erfolgt sowohl bei *Nitrosomonas* wie auch bei *Nitrobacter* durch den Calvin-Cyclus. Als Schlüsselenzym wird dabei die Ribulose-1,5-Biphosphat-carboxylase/Oxidase angesehen.

Biomassebildung - CO₂ Assimilation

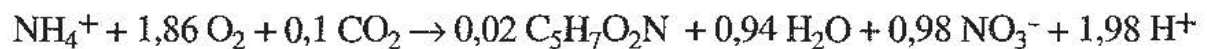
Ammoniumoxidanten



Nitritoxidanten



Die Gesamtreaktion der Nitrifikation eines Mols NH_4^+ unter Berücksichtigung der CO_2 Assimilation und Biomassebildung und der dabei stattfindenden Sauerstofffreisetzung wird in folgender Gesamtreaktion (nach SCHILLING *et al.*, 1989) zusammengefaßt:



Entsprechend dieser Gesamtreaktion und entgegen einer rein stöchiometrischen Betrachtung, wo 4,57 g O_2 für die Oxidation von 1g $\text{NH}_4\text{-N}$ notwendig sind, sind für die Oxidation von 1 g $\text{NH}_4\text{-N}$ 4,25 g O_2 erforderlich.

Auch MONTGOMERY und BORNE, (1966) führten bereits aus, daß unter Berücksichtigung der CO_2 Assimilation bei der Biomassebildung Sauerstoff freigesetzt werden müßte. Dabei kalkultierten sie für die Bildung von 1g Nitrit einen Sauerstoffverbrauch von 3,23 g und für die nachfolgende Bildung von 1g Nitrat einen Sauerstoffverbrauch von 1,12 g, in Summe also 4,35 g O_2 pro gebildetem Gramm Nitrat. WEZERNAK *et al.* (1969) führen eigene Messungen aus dem Jahr 1967 an, wo sie aus einer Fülle von 120 Messungen in BSB5 Flaschen schlossen, daß für die biologische Oxidation von Ammonium zu Nitrit 3,22 Teile Sauerstoff, bzw. vom Nitrit zu Nitrat 1,11 Teile Sauerstoff, in Summe also 4,33 Teile Sauerstoff pro oxidiertem Gramm Ammonium notwendig wären.

In all diesen Betrachtungen ist nicht berücksichtigt, daß die Mineralisation abgestorbener Nitrifikanten einen zusätzlichen indirekten Sauerstoffbedarf der Nitrifikation darstellt. Entsprechend der gebildeten Biomasse (0,02 mol Biomasse pro mol $\text{NH}_4^+ \cong 0,1$ mol O_2 für die Oxidation der Biomasse pro mol $\text{NH}_4^+ \cong 0,2$ g O_2 Sauerstoffbedarf für die vollständige Oxidation). Der gesamte Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation, unter Berücksichtigung der Mineralisation der gebildeten Biomasse wird daher um etwa 0,1 - 0,15 g O_2 höher liegen.

3.1.3. Die Nitrifikation beeinflussende Umweltbedingungen

Das Wachstum der chemo-lithoautotrophen Bakterien wird von einer großen Zahl physikalischer und chemischer Umweltfaktoren beeinflusst, die in vielfältiger Weise mit- und gegeneinander wirken. Speziell die Nitrifikanten weisen vergleichsweise enge Bandbreiten für bestimmte Umweltbedingungen (z.B. pH-Wert, Temperatur etc.) auf. Allerdings besitzen sie auch die Fähigkeiten sich an bestimmte standortspezifische Umweltbedingungen in einem gewissen Maße anzupassen. So weisen

(BOCK, 1988a; KAPLAN, 1983) darauf hin, daß einzelne aus marinen Biotopen isolierte Nitrifizierer obligat halophil wachsen. Als charakteristisch wird auch die Fähigkeit des langen - mitunter mehrjährigen - Überlebens unter ungünstigen Bedingungen (Hunger- oder Trockenperioden) beschrieben. Dabei vermutet BOCK (1988a), daß beobachtete Zellaggregationen von *Nitrosomonas* und *Nitrosococcus* mit einer ausgeprägten gemeinsamen Schleimhülle das Überstehen solcher Phasen begünstigen. Im gleichen Zusammenhang erwähnt VERSTRAETE (1981) Untersuchungen verschiedenster Autoren, die zeigen, daß die Nitrifikanten verhältnismäßig variable Toleranzen gegenüber maximalen Konzentrationen an Substrat, maximalen Konzentrationen an Endprodukten, anorganischen Salzen, Schwermetallen, verschiedenen organischen Substanzen und Temperaturen entwickeln können.

Diese genannten Beispiele der Anpassung an bestimmte Umweltbedingungen werden als Indizien dafür genommen, daß generell eine Angabe von möglichen bzw. optimalen Bereichen für das Gedeihen von Nitrifikanten möglich ist. Im Einzelfall sind aber durchaus abweichende Verhaltensweisen denkbar. Für die Angabe von Untersuchungen mit nitrifizierenden Bakterien erscheint es daher notwendig, eine Beschreibung der wesentlichsten Wachstums- bzw. Umweltbedingungen der verwendeten Kulturen anzuführen.

Für die Nitrifizierer relevante Umweltbedingungen sind:

- Sauerstoffgehalt
- Temperatur
- pH-Wert
- Substrate - Produkte (Ammonium vs. Ammoniak, Nitrit vs. salpetrige Säure)
- Mikronährstoffe und Spurenelemente
- Hemmstoffe organisch - anorganisch, Licht

Hinsichtlich zusammenfassender Beschreibung erforderlicher bzw. tolerierbarer, allgemeiner Umweltbedingungen bzw. kinetischer Parameter der Nitrifikation wird an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur (z.B. FOCHT und VERSTRAETE, 1977; PAINTER, 1970, 1977; BOCK, 1978, 1988; ABELING, 1994; NOWAK, 1996) verwiesen. In dieser Arbeit wird auf eine detaillierte Darstellung verzichtet.

3.1.4. Hemmung der Nitrifikation

3.1.4.1. Vorbemerkungen

Für diese Arbeit ist die Hemmwirkung synthetischer Verbindungen auf die Nitrifikation von vorrangiger Bedeutung. Auf die Hemmwirkung anorganischer Stickstoffverbindungen, die in der Abfolge der Oxidationskette von Ammonium zu Nitrat auftreten, wird vollständigheitshalber, aber nur relativ kurz eingegangen.

3.1.4.2. Hemmung durch anorganische Stickstoffverbindungen

Daß der Oxidationsvorgang der Nitrifikanten, oder wie MEYERHOF bereits 1916 und 1917 ausführte, die "Atmung der nitrifizierenden Bakterien" durch anorganische Stickstoffverbindungen gehemmt wird, ist demnach schon relativ lange bekannt. Wobei MEYERHOF bereits richtig erkannte, daß die undissoziierte Form des Ammoniums Ammoniak sowohl auf die "Nitratbildner" und im stärkeren Maße auch auf die "Nitritbildner" hemmend wirkt. Hinsichtlich der Hemmwirkung von Nitrit bzw. dessen anorganischer Salze, wie z.B. NaNO_2 , kommt MEYERHOF aufgrund seiner Messungen zu dem Ergebnis, daß *...die Nitrite stärker hemmen als die indifferenten anorganischen Salze, so dass die Hemmung zum Teil für NO_2^- spezifisch ist.* Erst ANTHONISEN *et al.* (1976) konnten zeigen, daß jeweils die undissoziierten Formen von Ammonium und Nitrit, Ammoniak (NH_3) resp. salpetrige Säure (HNO_2) hemmend auf *Nitrosomonas* bzw. *Nitrobacter* wirken.

Wie NOWAK (1996) darlegte, wurden durch diese Arbeit *die Vorstellungen über die maßgebenden Hemmwirkungen bei der Reinigung von Abwässern mit hohem Ammoniumgehalt in der Fachwelt nachhaltig geprägt.* Der Autor führt auch einen Vergleich von Literaturangaben durch, *die eine enorme Bandbreite hinsichtlich der Angaben über die Hemmwirkung von Ammonium bzw. Ammoniak und Nitrit bzw. salpetrige Säure auf Ammonium- und Nitritoxidation zeigen und folgert aufgrund der Beobachtungen von SUWA et al. (1994), daß eine Adaptation der Nitrifikation an höhere Konzentrationen von NH_3 resp. HNO_2 möglich sein könnte.* Die von ANTHONISEN *et al.* (1976) veröffentlichten Ergebnisse erscheinen daher nicht in jedem Falle direkt anwendbar zu sein.

Ein weiteres Zwischenprodukt der Oxidation von Ammonium zu Nitrit, Hydroxylamin (NH_2OH) wirkt vor allem auf *Nitrobacter* (STÜVEN *et al.*, 1992; YANG und ALLEMAN, 1992) hemmend, hemmt aber auch in höheren Konzentrationen die eigene Produktion durch die Ammonium-Monooxygenase von *Nitrosomonas* (ANDERSON, 1965). HYMAN und WOOD (1983) sehen darin einen zell-internen Regulationsmechanismus von *Nitrosomonas*, der die Akkumulation von Hydroxylamin in der Zelle, aufgrund einer möglichen Hemmung der Hydroxylamin-Oxidoreduktase, verhindern soll. Die Hydroxylamin-Oxidoreduktase wird z.B. durch die anorganische Stickstoffverbindung Hydrazin (N_2H_4) stark gehemmt, da es als alternatives Substrat für Hydroxylamin-Oxidoreduktase dient und daher als kompetitiver Inhibitor wirkt. Aufgrund seiner, im Vergleich zu Hydroxylamin höheren Beständigkeit in wässrigen Lösungen, wird Hydrazin bei biochemischen Untersuchungen bevorzugt als Substrat für den Nachweis der Aktivität von Hydroxylamin-Oxidoreduktase verwendet (KEENER und ARP, 1993, JULIETTE *et al.*, 1993a).

3.1.4.3. Nitrifikationshemmer

Wie bereits im Kapitel 2 angeführt, wurden im Laufe der Zeit eine Fülle von synthetischen Verbindungen und ihre Wirkung auf die Nitrifikation untersucht. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Hemmung der Ammonium-Monooxygenase zu. Die Auswertung der spezifischen Fachliteratur zeigt, daß hinsichtlich der Empfindlichkeit gegenüber Hemmstoffen, die Ammonium-Monooxygenase (AMO) signifikant stärker beeinträchtigt wird, als die im Ablauf der Stickstoffoxidation nachfolgende Hydroxylamin-Oxidoreduktase (HAO) (TOMLINSON *et al.*, 1966; HOOPER und TERRY, 1973; BÉDARD und KNOWLES, 1989). So sind nur wenige Verbindungen bekannt, die die Hydroxylamin-Oxidoreduktase stärker als die Ammonium-Monooxygenase bzw. überhaupt ausschließlich hemmen. Aufgrund der mit der Hydroxylamin-Oxidoreduktase vergleichbaren biochemischen Natur der Nitrit-Oxidoreduktase (NO), wird auch die Nitratation (Oxidation von NO_2^- zu NO_3^-) durch vergleichsweise wenige Verbindungen beeinflusst. Auch für die Nitrit-Oxidoreduktase sind kaum exklusive Hemmer bekannt. Man kann daher zu recht die Ammonium-Monooxygenase als das Schlüsselenzym der Nitrifikation bezeichnen. Nachdem bei einer ungestört ablaufenden Oxidation von Ammonium resp. Ammoniak über Hydroxylamin, (Nitroxyl) und Nitrit keine Akkumulation dieser Zwischenprodukte auftritt, ist im Sinne einer enzymatischen Kettenreaktion, die AMO - als erstes Enzym in dieser Kette - auch als geschwindigkeitsbestimmendes Enzym anzusehen. Eine im Stoffwechsel einer Zelle (Mikroorganismus) sinnvolle Einrichtung, da dadurch generell eine Akkumulation von Zwischenprodukten vermieden wird. Vor allem die Akkumulation des als mutagen bekannten Hydroxylamin (WOOD, 1988) liefert förmlich einen zwingenden biochemischen Grund für die geschwindigkeitsbestimmende Funktion der AMO. KINZEL (1989) beschreibt diesen generellen Regulationsmechanismus sehr anschaulich: *"Würde die Schleuse an das Ende gesetzt, dann müßte bei einer Schließung derselben und gleichbleibendem Zufluß das ganze System mit Zwischenprodukten » überschwemmt« werden."*

Die Ammonium-Monooxygenase ist im Sinne der Enzymkinetik ein Enzym, welches 3 Substrate hat; Ammonium resp. Ammoniak, Sauerstoff und einen Reduktanten (Wasserstoff) (WOOD, 1988). Die Untersuchungen von KEENER und ARP (1993) unterstützen das Modell eines aktiven Zentrums mit mindestens zwei substratbindenden Stellen, einer sauerstoffbindenden und einer Elektronen transportierenden Stelle für die AMO.

Die Hemmung eines Enzyms kann entsprechend der klassischen Enzymkinetik (Nähere Erläuterungen siehe Kap. 3.2.2.2)

- reversibel
- kompetitiv
 - nicht kompetitiv
- oder irreversibel
- (chemische Modifikation des Enzyms)

erfolgen .

Hinsichtlich ihrer Hemmechanismen sind nur wenige Substanzen im Detail untersucht worden. Die überwiegende Anzahl der Untersuchungen gibt eine rein quantitative Hemmung der Umsatzgeschwindigkeiten an. Angesichts der Fülle an hemmenden Substanzen ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, auf alle Substanzen im Detail einzugehen. Anhand einiger weniger - z.T. klassischer - nitrifikationshemmender Verbindungen, werden die zuvor angeführten Hemmformen exemplarisch besprochen.

Kompetitive Hemmung

Die kompetitive Hemmung eines Enzyms kann per Definition (Kap. 3.2.2.2) nur durch alternative Substrate des jeweiligen Enzyms bewirkt werden. Es ist bekannt, daß die AMO kein obligat Ammoniak spezifisches Enzym ist. Einige, vor allem organische Verbindungen, können von der AMO hydroxyliert werden. So wird z.B. Methan (CH_4) zu Methanol (CH_3OH), Methanol (CH_3OH) zu Formaldehyd (CH_2O), Ethylen (C_2H_4) zu Ethylenoxid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), Benzene (C_6H_6) zu Phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), (WOOD, 1988; BÉDARD und KNOWLES, 1989), Ethan (C_2H_6), Methylchlorid (CH_3Cl), Kohlenmonoxid (CO), Methanol (CH_3OH) (KEENER und ARP, 1993) und Acetylen (C_2H_2) (HYMAN und WOOD, 1983) oxidiert.

Auch von einigen schwefelhaltigen Verbindungen - Dimethylsulfid und einige Thioether (JULIETTE, 1993a), sowie Allylsulfide (JULIETTE *et al.* 1993a, 1993b) - ist bekannt, daß sie von AMO als alternatives Substrat oxidiert werden.

Von den angeführten Verbindungen wirken nur Methan und Ethylen als klassische kompetitive Inhibitoren (KEENER und ARP, 1993). Andere untersuchte organische Verbindungen, die ebenfalls oxidiert wurden, zeigten überwiegend nicht kompetitive Hemmuster bzw. davon abweichende Hemmformen. Die Tatsache, daß diese Verbindungen (z.B. Ethan, Propan) wohl oxidiert werden, aber ein typisches nicht kompetitives Hemmuster zeigten, führten KEENER und ARP (1993) zu ihrem vorgeschlagenen Modell der AMO, mit einem aktiven Zentrum und zwei substratbindenden Stellen in diesem aktiven Zentrum.

Irreversible Hemmung

Zwei der zuvor erwähnten Verbindungen Acetylen (C_2H_2) (HYMAN und WOOD, 1983), und Allylsulfid (JULIETTE *et al.* 1993a, 1993b), werden von AMO als alternatives kompetitives Substrat genutzt. Beide Verbindungen resp. ihre reaktiven Zwischenprodukte führen durch kovalente Bindungen an Polypeptidketten im aktiven Zentrum der AMO jedoch zu einer irreversiblen Hemmung der AMO. Eine Regeneration der Aktivität von *Nitrosomonas europaea* konnte nur durch eine erneute Enzymsynthese erreicht werden.

Nicht kompetitive Hemmung

Von der Mehrheit der bekannten Nitrifikationshemmer muß angenommen werden, daß sie in nicht kompetitiver Weise wirken. Selbst Alternativsubstrate für AMO wirkten in überwiegender Anzahl (KEENER und ARP, 1993) in nicht kompetitiver Weise bzw. zeigten überhaupt davon abweichende Hemmuster.

LEES (1952) zeigte, daß Thioharnstoff (CH_4N_2S) und Allylthioharnstoff ($C_4H_8N_2S$) potente Nitrifikationshemmer sind. Eine Erholung der Aktivität konnte nur durch die Zugabe von Kupfer erreicht werden (TOMLINSON *et al.*, 1966, HOOPER und TERRY, 1973). Es lag daher die Vermutung nahe, daß Kupfer in der Oxidation von Ammonium resp. Ammoniak eine zentrale Rolle spielt.

Aufbauend auf dem bekannten katalytischen Zyklus von Tyrosinase und der Rolle des Kupfers wurde 1985 von Shear und Wood (WOOD, 1986) eine Modellvorstellung hinsichtlich der Rolle des Kupfers in der AMO entwickelt. Dieses Modell geht davon aus, daß im aktiven Zentrum der AMO zwei Kupferatome den katalytischen Zyklus bewirken, indem einwertiges Kupfer Cu (I) durch Oxidation in zweiwertiges Cu(II) übergeführt wird, die AMO sich damit im aktiven Zustand befindet und durch einen 2-Elektronen Transfer wieder reduziert wird. Aufgrund der hohen Affinität von Thioharnstoff (TH) und Allylthioharnstoff (ATH) zu Cu(I) und dessen Komplexierung wird die AMO im reduzierten - inaktiven - Zustand gehalten. Die nicht kompetitive Hemmwirkung von TH und ATH kann durch Waschen wieder rückgängig gemacht werden. TH und ATH wirken selektiv nur auf die AMO, Hemmwirkungen auf die Hydroxyl-Oxidoreduktase resp. Nitrit-Oxidoreduktase konnten bislang nicht festgestellt werden.

Nachdem die nicht kompetitive Hemmwirkung von 2-chlor-6-(trichlormethyl)-pyridin (N-Serve®, TCMP) ebenfalls durch die Zugabe von Cu(II) rückgängig gemacht werden kann, wird angenommen (CAMPBELL und ALLEM, 1965a,b; BÉDARD und KNOWLES, 1989), daß TCMP ähnlich wie TH und ATH den Elektronenfluß über Kupfer blockiert. Entgegen TH und ATH hemmt TCMP jedoch -

allerdings in wesentlich höheren Konzentrationen - sowohl die Oxidation von Hydroxylamin (CAMPBELL und ALLEM, 1965a) als auch die von Nitrit (CAMPBELL und ALLEM, 1965b).

Freies Cyanid (CN^-) ist ein starker Nitrifikationshemmer, der bereits in geringen Konzentrationen wirkt. Es werden dabei sowohl Ammonium-Monooxygenase, Hydroxyl-Oxidoreduktase und Nitrit-Oxidoreduktase gehemmt (TOMLINSON *et al.* 1966; HOOPER und TERRY, 1973). Die Hemmwirkung von Cyanid beruht dabei auf der hohen Affinität zu Metallen, die offensichtlich dazu führt, daß Kupfer in Ammonium-Monooxygenase, bei Hydroxyl-Oxidoreduktase und Nitrit-Oxidoreduktase die entsprechenden "Atmungsenzyme" Cytochrome komplexiert werden.

Ausgesprochen stark nitrifikationshemmend wirken Verbindungen, die SN-Gruppen enthalten (JENSEN und SÖRENSEN, 1952). Neben Thiohamstoff werden z.B. Diethyldithiocarbamat, Cystein angeführt. Auch hier dürfte die Hemmwirkung in der hohen Affinität zu den in den Enzymen vorliegenden Metallen beruhen.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

- Als Schlüsselenzym in der Oxidationskette von Ammonium zu Nitrat ist die Ammonium-Monooxygenase (AMO) anzusehen
- Rein kompetitive Hemmwirkungen auf die AMO konnten bis jetzt nur für wenige Substrate (Methan und Ethylen) nachgewiesen werden.
- Ebenso sind z.Z. wenige, die AMO irreversibel hemmende Verbindungen (Acetylen und Allylsulfid), bekannt.

Daraus wird geschlossen:

- daß, aufgrund der komplexen Struktur von AMO synthetische Hemmstoffe überwiegend auf die AMO wirken,
- daß die Hemmwirkungen vorwiegend nichtkompetitiver Natur
- und reversibel sind.

3.2. Enzymatisch katalysierte Reaktionen

3.2.1. Vorbemerkungen

In diesem Kapitel wird auf das klassische Forschungsgebiet der Biochemie, die Enzymforschung nur so weit eingegangen, wie es für die Interpretation der später durchgeführten Untersuchungen und den daraus abgeleiteten reaktionskinetischen Ansätzen notwendig ist. Es werden nachfolgend die grundsätzlichen Aufgaben sowie

das allgemeine Verhalten von Enzymen und deren Veränderbarkeit sowie die daraus resultierende Reaktionskinetik dargestellt.

Enzyme sind Proteine, die darauf spezialisiert sind, biologische Reaktionen zu katalysieren. So sind sie an allen grundlegenden metabolischen Zyklen der Zelle beteiligt. Stark verallgemeinert kann ausgeführt werden, daß Enzyme das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes "exergonischer" Reaktionen beschleunigen, indem sie die notwendige Aktivierungsenergie herabsetzen. Der Gleichgewichtszustand, dem diese Reaktion zustrebt, wird dabei nicht verschoben, sondern nur schneller erreicht. Eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes könnte nur durch die Zufuhr von Energie (z.B. Temperatur) erreicht werden.

Entsprechend ihrer chemischen Natur gehören die Enzyme zu den Eiweißstoffen, zu den Proteinen. Diese bestehen aus langen Polypeptidketten, die zu sehr spezifischen hochgeordneten Strukturen zusammengedreht und -gefaltet sind. Es bilden sich bis zur Einbindung in die Zellstruktur (z.B. Membran) verschiedene Ordnungen der Strukturen (KINZEL, 1989) aus. Z.B. können sich mehrere Enzymmoleküle zu einer sogenannten Quartärstruktur zusammenfügen.

Die Wirkung der Enzyme erfordert einen engen molekularen Kontakt mit der Substanz, deren Umsetzung katalysiert wird. Diese Bindung kann auf unterschiedliche Art und Weise zustande kommen. Strukturuntersuchungen ergaben, daß viele Enzyme eine vorgebildete Stelle in Form eines Hohlraumes oder Spalte besitzen (aktives Zentrum) in die das Substrat genau hineinpaßt. Manche Enzyme besitzen hingegen eigene Wirkungsgruppen, die die Bindungen bewerkstelligen.

3.2.2. Veränderung der Enzymaktivitäten

Nach KINZEL (1989) stehen einer Zelle drei Möglichkeiten zur Verfügung, die Aktivität eines Enzymes zu ändern.

- Es kann die Synthese dieses Enzyms in Gang gebracht oder eingestellt werden.
- Es kann die Gestalt (Konformation) bereits vorliegender Enzymmoleküle verändert werden.
- Es können an Enzymmolekülen chemische Reaktionen stattfinden, welche ihre Eigenschaften (irreversibel) verändern.

Enzymaktivitäten können, wie im ersten Beispiel angeführt, generell durch vermehrtes Bereitstellen (Synthese) eines bestimmten Enzymes erhöht werden.

Demgegenüber kann durch direkte Veränderungen an bestehenden Enzymen, deren Aktivität verändert werden.

Die Interpretation von Regulationsvorgängen, um solche handelt es sich meist bei der Veränderung von Enzymaktivitäten, geht davon aus, daß die "Enzymmoleküle ihre Gestalt - die Form des aktiven Zentrums - verändern" können (KINZEL, 1989). Zur Deutung dieser Gestaltveränderungen (Konformation) gibt es mehrere Gedankenmodelle, zwei wesentliche lauten:

- Die Enzymmoleküle können spontan zwischen verschiedenen Zuständen hin- und herschwanken.
- Die Enzymmoleküle liegen bei Abwesenheit von Substrat in identischen Zuständen vor. Erst durch den Kontakt mit den Substratmolekülen werden sie zum Übergang in die optimale Paßform (Substrat - Enzym) "induced fit model" veranlaßt.

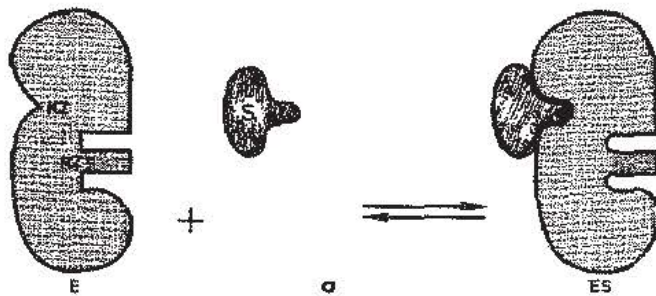
Die nachfolgenden (aus KINZEL, 1989, entnommenen) Modellvorstellungen zur Veränderung der Enzymaktivität durch Gestaltveränderungen am aktiven Zentrum, sind am "induced fit model" abgeleitet. Es wird dabei die Möglichkeit, die Gestalt des aktiven Zentrums verändern zu können, als *Konformation* der Enzymmoleküle bezeichnet. Ergänzend muß erwähnt werden, daß Enzyme mitunter mehrere aktive Zentren besitzen können. Es gibt aktive Zentren, die direkt mit dem Substrat zum reaktionsbereiten Enzym-Substratkomplex reagieren, die sogenannten katalytischen Zentren. Daneben kann es eine Reihe anderer Zentren geben, die mit unterschiedlichsten Substanzen (Effektoren) reagieren. Dadurch kommt es zu Veränderungen der Konformation der Enzymmoleküle und damit auch zu einer Veränderung der Eigenschaften des katalytischen Zentrums. Diese aktiven Zentren werden ob ihres "regulatorischen" Einflusses auf das katalytische Zentrum regulatorische Zentren genannt.

Die Konformation kann unterschiedliche Wirkungen haben (siehe Abb. 3-1). Entsprechend der Modellvorstellung des "induced fit models" ist sie notwendig, um den engen Kontakt zwischen Substrat und Enzym herzustellen, damit enzymatisch katalysierte Reaktionen überhaupt ablaufen können.

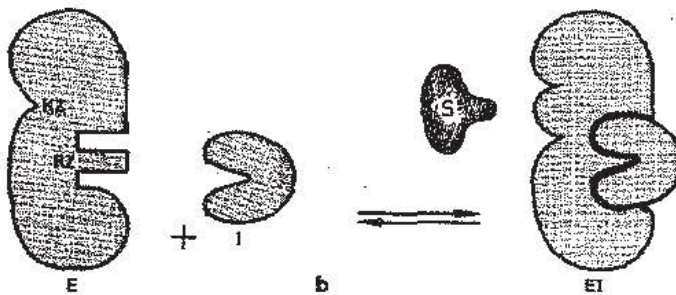
Im Vergleich dazu kann sich ein Aktivator an ein regulatorisches Zentrum binden und dadurch das katalytische Zentrum und dessen Gestalt so verändern, daß die Anlagerung des Substrates erleichtert wird.

In gleicher Weise kann sich eine Inhibitor an ein regulatorisches Zentrum anlagern, so daß dadurch das katalytische Zentrum seine Gestalt soweit verändert, daß ein Kontakt Substrat -Enzym erschwert oder überhaupt unmöglich wird.

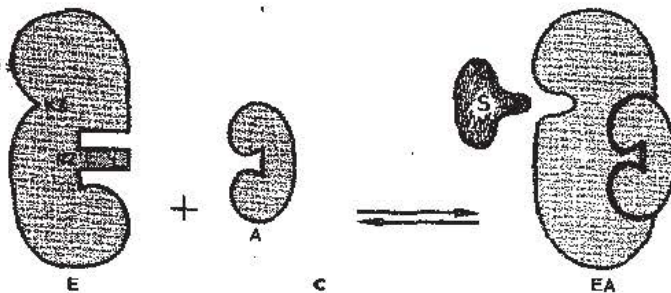
Entsprechend den obigen Ausführungen werden direkte Veränderungen am katalytischen Zentrum als isosterische, diejenigen Vorgänge, die durch die Besetzung eines regulatorischen Zentrums auf das katalytische Zentrum rückwirken, als allosterische Effekte bezeichnet.



a. Substrat (S) lagert sich an das katalytische Zentrum (KZ) des Enzyms (E) an. Das kat. Zentrum nimmt erst die passende Gestalt an - Induced fit



b. Ein Inhibitor (I) lagert sich an das regulatorische Zentrum (RZ) an. Das kat. Zentrum verändert seine Gestalt derart, daß die Anlagerung des Substrats erschwert wird.



c. Ein Aktivator (A) lagert sich an das regulatorische Zentrum an. Das kat. Zentrum verändert seine Gestalt derart, daß die Anlagerung des Substrats erleichtert wird.

Abb. 3-1: Ein einfaches Modell für allosterische Effekte (aus KINZEL, 1989)

Zu den Effekten am einzelnen Enzymmolekül kommt noch ein Effekt, der bei Enzymmolekülen mit einer Quartärstruktur eine besondere Ausformung erhält. Nach dem "induced fit model" findet durch den Kontakt des Substrates mit dem Enzym erst die letztendliche Ausformung (Konformation) des katalytischen Zentrums statt, so daß die Reaktion ablaufen kann. Diese Konformationsänderung kann sich durch ein ganzes Enzymmolekül fortpflanzen, und bei Enzympartikeln mit Quartärstruktur kommt es sogar vor, daß diese Veränderungen von einer Unterstruktur auf eine andere Unterstruktur überspringen kann und somit auf das zu erwartende Substrat

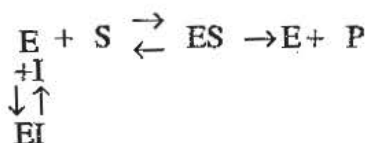
vorbereitet. Dieser "Informationsfluß" wird als Kooperativität bezeichnet. Diese Kooperativität kann nun dazu führen, daß die Bindung weiterer Moleküle des gleichen Substrates an katalytische Zentren anderer Untereinheiten erleichtert wird. Die Affinität zum Substrat steigt (positive Kooperativität). Genauso können negative Einflüsse auf ein katalytisches Zentrum anderer Untereinheiten weitergegeben werden, die Affinität zum Substrat sinkt (negative Kooperativität).

3.2.2.1. Negative Veränderungen der Enzymaktivität - Hemmung

Kompetitive Hemmung

Es gibt eine Reihe von Enzymen, die nicht nur ein, sondern mehrere Substrate verarbeiten können. Stehen nun mehrere solcher Substrate zur Verfügung, so kommt es zu einer Konkurrenzsituation um das katalytische Zentrum des Enzyms. Dieser isosterische Effekt wird als Konkurrenzhemmung oder kompetitive Hemmung bezeichnet.

Die Wirkung eines kompetitiven Inhibitors hängt nun vom Verhältnis Inhibitor zu Substrat ab. Je mehr Inhibitor zugegeben wird, um so mehr Enzym wird blockiert und die Umsetzung des Substrats geht zurück. Bei gleichbleibender Inhibitor-konzentration und steigender Substratkonzentration, wird hingegen immer mehr Inhibitor vom katalytischen Zentrum verdrängt und die Umsatzgeschwindigkeit steigt. Wird das Verhältnis Substrat zu Inhibitor sehr groß, steht nahezu alles Enzym für das Substrat zur Verfügung und die maximale Umsatzgeschwindigkeit wird erreicht.



Nicht-kompetitive Hemmung

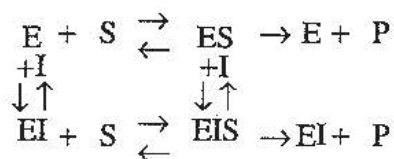
Bei der nicht-kompetitiven Hemmung konkurrieren Substrat und Inhibitor nicht gemeinsam um das katalytische Zentrum. Hier greift der Inhibitor an einem regulatorischen Zentrum des Enzyms an, ohne dabei in der Regel weiter umgesetzt zu werden. Diese Inhibitoren ändern die molekulare Gestalt, die Konformität des Enzyms, und infolgedessen auch die Form des katalytischen Zentrums. Es gibt nun mehrere Möglichkeiten wie ein nicht kompetitiver Inhibitor wirkt.

Das katalytische Zentrum wird so stark verändert (Konformation), daß eine Reaktion mit dem Substrat unmöglich wird. Eine bestimmte Menge des Inhibitors bindet dabei

eine bestimmte Menge des Enzyms. Durch eine Steigerung der Substratkonzentration kann der Inhibitor hier nicht vom Enzym verdrängt werden, aber die verbleibende freie Menge an Enzym kann völlig unbeeinflusst mit dem Substrat reagieren. In diesem Falle wird der Absolutwert der Umsatzgeschwindigkeit verringert, die Affinität des Enzyms zum Substrat nicht beeinflusst (V-Typ der Hemmung).

Eine andere Modellvorstellung für einen V-Typ der nicht kompetitiven Hemmung gibt WEBB (1963). Er geht dabei davon aus, daß das aktive Zentrum nicht beeinträchtigt wird, d.h. die Bindung eines Enzym-Substrat (ES)-Komplexes so wie eines Enzym-Substrat-Inhibitor (ESI)-Komplexes möglich ist, daß aber durch die Bindung des Inhibitors an ein regulatorisches Zentrum, der Zerfall des Enzym-Substrat-Inhibitor-Komplexes in Enzym-Inhibitor und Produkt verhindert wird. Wird in einem solchen Fall nur das Substrat gemessen, so können hier unter Nichtbeachtung des tatsächlich produzierten Produktes entsprechende Fehlinterpretationen hervorgerufen werden.

Wird durch die Bindung eines nicht-kompetitiven Inhibitors an ein regulatorisches Zentrum das katalytische Zentrum nicht so stark abgeändert, daß es zu Bindung des Substrates vollständig untauglich wird, sondern nur soweit, daß seine Affinität zum Substrat verkleinert wird, so ist die Bildung eines Enzym-Substrat-Inhibitor-Komplexes (ESI) möglich. Ist die Geschwindigkeit der Weiterreaktion zu EI und P nicht gleich groß wie die Zerfallsgeschwindigkeit ES zu E und P, so kann es in diesem Falle bei Inhibitorüberschuß zu einem Hemmverlauf kommen, der kaum von dem einer kompetitiven Hemmung zu unterscheiden ist (K-Typ der Hemmung). In anderen Fällen kann sowohl die maximale Umsatzgeschwindigkeit sowie die Affinität zum Substrat vermindert werden (unkompetitive Hemmung).



Substratüberschußhemmung

Bei manchen enzymatischen Reaktionen kann beobachtet werden, daß mit steigender Substratkonzentration die Umsatzgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Maß zunimmt, und bei weiterer Erhöhung wieder sinkt. Lt. KINZEL (1989) kann man annehmen, daß das Substrat nicht nur in das katalytische Zentrum, sondern auch in ein regulatorisches Zentrum paßt. Umgesetzt wird dabei nur das an das katalytische Zentrum gebundene Substrat und das an das regulatorische Zentrum gebundene Substrat beeinflusst das katalytische Zentrum so, daß die Affinität zum Substrat herabgesetzt wird.

Irreversible Hemmung

Bestimmte Substanzen oder auch Reaktionsprodukte können ein Enzym dermaßen modifizieren, so daß eine permanente Veränderung eintritt. Es werden dabei funktionelle Gruppen, die für den katalytischen Zyklus gebraucht werden, kovalent gebunden und dadurch irreversibel inaktiviert. Diese Form der Hemmung kann mit der klassischen Enzymkinetik nach Michaelis-Menten nicht behandelt werden, da diese eine reversible Ausbildung des Inhibitor-Enzym-Substratkomplexes voraussetzt (LEHNINGER, 1987).

3.2.3. Reaktionskinetik von enzymatisch katalysierten Reaktionen

Nach der allgemeinen Betrachtung der wichtigsten Eigenschaften enzymatisch katalysierter Reaktionen soll nun auf die wesentlichsten Ableitungen der enzymatischen Reaktionskinetik eingegangen werden.

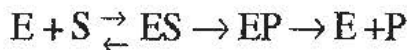
Die allgemeine Theorie der Enzymwirkung und Enzymkinetik wurde bereits 1913 von Michaelis und Menten entwickelt und später (1925) von Briggs und Haldane erweitert (LEHNINGER, 1987; KINZEL, 1989; WEBB, 1963). Wobei Michaelis und Menten eine phänomenologische Beschreibung des Geschwindigkeitsgesetzes über die Ähnlichkeit von gemessenen Reaktionsverläufen mit der Adsorptionsisotherme anwandten. Briggs und Haldane hingegen leiteten das Geschwindigkeitsgesetz unter dem realitätsnäherem Gedankenmodell des Fließgleichgewichtes ab (KINZEL, 1989). Wobei das formale Endergebnis ihrer Betrachtung das gleiche wie von Michaelis und Menten ist.

Obwohl es in der Enzymforschung seit diesen grundlegenden Überlegungen natürlich große Fortschritte gegeben hat, ist diese ermittelte Geschwindigkeitsbeziehung immer noch von großem Nutzen bei der Beurteilung experimentell gewonnener Ergebnisse. Es wird daher nachfolgend noch auf die Ableitung dieses Geschwindigkeitsgesetzes und den dabei getroffenen Vereinfachungen eingegangen.

3.2.3.1. Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes einer enzymatisch katalysierten Reaktion (Michaelis-Menten Gleichung)

Die nachfolgenden Ableitungen stützen sich überwiegend auf die Ausführungen von KINZEL (1989) und WEBB (1963). Streng genommen gelten die folgenden Ausführungen nur für ein Enzymmolekül und ein Substrat, eine Vereinfachung, die vielfach angewandt und anerkannt wird, da sie ein anschauliches Erklärungsmuster für enzymatische katalysierte Reaktionen bietet.

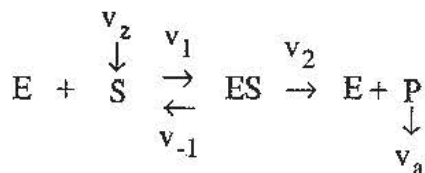
Allgemein formuliert bedeutet das, daß in einem ersten Schritt das Substrat (S) vorübergehend eine Bindung mit dem Enzym (E) eingeht und einen sogenannten Enzym-Substratkomplex (ES) bildet. In diesem Komplex (ES) erfährt das Substrat eine Umwandlung zum Reaktionsprodukt (EP) und wird nachfolgend aus der Bindung mit dem Enzym entlassen. Das freigewordene Enzym steht nunmehr wieder für eine weitere Reaktion zur Verfügung.



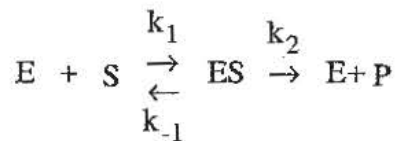
Aus der Anschreibung dieser Reaktionsgleichung ist ersichtlich, daß die Umwandlung des Substrates in das eigentliche Produkt und der letztendliche Zerfall in Enzym und Produkt als einseitige Reaktionen angegeben werden. Nur die Reaktion des Enzyms mit dem Substrat und die Bildung des Enzym-Substratkomplexes wird als zweiseitige Reaktion angegeben. Es wird ferner angeführt, daß sich das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Enzym und Substrat sehr rasch einstellt, und daß die nachfolgenden Reaktionsschritte - die Umwandlung des Substrates in das Produkt sowie der Zerfall in Enzym und Produkt die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen und vergleichsweise langsam sind. Es kann aber offensichtlich nicht immer eindeutig erfaßt werden, welcher der beiden letzten Schritte als der wirklich geschwindigkeitslimitierende Schritt anzusehen ist. Es wird vermutet, daß die Bildung des Produktes maßgeblich ist. In der weiteren Ableitung werden daher die beiden letzten Schritte zu einem Schritt zusammengefaßt, so daß die obige Gleichung unter Berücksichtigung der daran beteiligten Geschwindigkeiten vereinfacht dargestellt werden kann.



Unter der Voraussetzung eines Fließgleichgewichtes muß die Zufuhrgeschwindigkeit v_z des Substrates gleich der Abfuhrgeschwindigkeit v_a des Produktes sowie der Zerfallsgeschwindigkeit v_2 des Enzym-Substratkomplexes sein. Daraus folgt, daß v_1 der Summe aus v_{-1} und v_2 entspricht



Die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen laufen dabei proportional zu den Konzentrationen der daran beteiligten Ausgangsstoffe ab.



Ausformuliert stellen sich die einzelnen Teilgeschwindigkeiten wie folgt dar:

$$v_1 = k_1 * [E] * [S]$$

$$v_{-1} = k_{-1} * [ES]$$

$$v_2 = k_2 * [ES]$$

Die eingeführten Parameter k_i (k_1 , k_{-1} und k_2) geben die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten der betroffenen Reaktionen an. Unter Voraussetzung eines stationären Gleichgewichtszustandes, wurde von BRIGGS und HALDANE (1925) die nachfolgende Geschwindigkeitsbeziehung abgeleitet.

$$v = v_{\max} * \frac{(S)}{\left[\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right] + (S)} \quad (\text{Glg. 3-1})$$

Mit

$$k_M = \left[\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right] \quad (\text{Glg. 3-2})$$

wird aus Glg. 3-1 die bekannte Michaelis-Menten Beziehung

$$v = v_{\max} \frac{(S)}{k_M + (S)} \quad (\text{Glg. 3-3})$$

Dieser Ableitung der Geschwindigkeitsbeziehung nach Michaelis-Menten wurden dabei mehrere Vereinfachungen und Bedingungen zugrunde gelegt. WEBB (1963) geht ausführlich darauf ein. Im nachfolgenden werden diese Voraussetzungen zusammengefaßt.

- Bildung eines Enzym-Substratkomplexes
- Die Substratkonzentration ist nie limitierend.
- Augenblickliches Freisetzen des gebildeten Produktes vom EP-Komplex. Ein langsames Freisetzen kann kaum erkannt und von der üblichen kompetitiven Hemmung nicht unterschieden werden.

- Die Gesamtreaktion ist nicht umkehrbar. Zerfall von ES (EP) ist irreversibel.
- Konzentrationen von Reaktionspartnern werden anstatt Aktivitäten verwendet.
- Der Zerfall von EP ist langsamer als die Bildung von ES und daher geschwindigkeitslimitierend, und langsamer als die Rückreaktion ES zu E und S. Je nach tatsächlichen Größenordnungen der vorliegenden Geschwindigkeitskonstanten erhält die Michaelis-Menten Konstante k_M unterschiedliche Bedeutungen:

$k_{-1} \approx k_2$	$k_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$	Michaelis-Menten Konstante
$k_{-1} \gg k_2$	$k_M = k_S = k_{-1}/k_1$	Substratdissoziationskonstante
$k_{-1} \ll k_2$	$k_M = k_2/k_1$	Kinetische Konstante

- Ein Substratmolekül ist an ein aktives Zentrum gebunden.

Falls mehrere Substrate gebunden werden, ändert sich die Michaelis-Menten-Gleichung

$$v = v_{\max} \frac{(S)^n}{k_M + (S)^n} \quad (n > 2 \text{ wird als unwahrscheinlich angesehen})$$

Die bekannte Michaelis-Menten-Geschwindigkeitsbeziehung für enzymatisch katalysierte Reaktionen wurde also unter vielen Vereinfachungen hergeleitet. Das kinetische Verhalten der meisten enzymatisch katalysierten Reaktionen ist wesentlich komplizierter als in der zuvor angeführten einfachen und idealisierten Ein-Substrat-Reaktion. Vielfach sind daran mehrere Reaktanden, die über verschiedene intermediäre Zwischenprodukte laufen beteiligt. Eine exakte Geschwindigkeitsanalyse solcher Reaktionen ist mit der einfachen Michaelis-Menten-Beziehung nicht mehr möglich. Wie jedoch z.B. von LEHNINGER (1987) anführt: *bleibt die Michaelis-Menten-Beziehung der Startpunkt für alle Kinetiken aller enzymatischen Reaktionen.*

3.2.3.2. Geschwindigkeitsgesetz bei Kooperativität

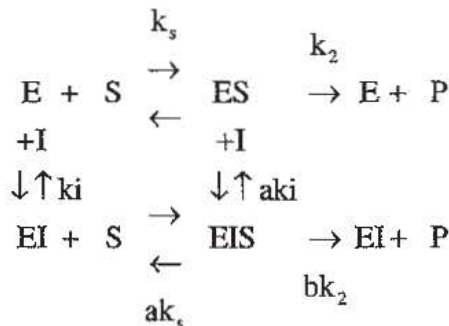
Der Geschwindigkeitsverlauf bei positiver Kooperativität sieht ähnlich dem einer klassischen Michaelis-Menten-Beziehung aus, jedoch weist er im ansteigenden Kurvenast einen gekrümmten, übersteilten (sigmoiden) Verlauf auf. KINZEL (1989) führt an, daß durch eine einfache Modifikation der Michaelis-Menten-Gleichung eine Beschreibung möglich wird. Je nach Anzahl der sich gegenseitig beeinflussenden aktiven Zentren ist die Substratkonzentration (S) zur n-ten Potenz zu erheben:

$$v = v_{\max} \frac{(S)^n}{k_M + (S)^n} \quad (\text{Glg. 3-4})$$

Dieser reaktionskinetische Ansatz ist ident mit dem von WEBB (1963) angeführten Ansatz, wenn sich mehr als ein Substratmolekül an ein aktives Zentrum bindet. Für zwei unterschiedliche Mechanismen wird also eine reaktionskinetische Formulierung verwendet.

3.2.3.3. Geschwindigkeitsgesetze reversibel gehemmter enzymatisch katalysierter Reaktionen

Ausgehend von dem einfachsten Fall, einem Enzym, einem Substrat und einem Inhibitor können nach WEBB (1963) folgende Reaktionsgleichungen kombiniert werden. Darin kann der Faktoren α als die Affinität des Inhibitors einen Enzym-Substrat-Inhibitor-Komplex zu bilden und der Faktor β als die Veränderung im Zerfall des Enzym-Substrat-Inhibitor-Komplexes interpretiert werden.



wobei folgende Dissoziationskonstanten verwendet werden:

$$k_s = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{(E)(S)}{(ES)} \quad k_2 = \frac{(E)(P)}{(EP)}$$

$$ki = \frac{(E)(I)}{(EI)} \quad \alpha k_s = \frac{(EI)(S)}{(EIS)}$$

$$\alpha ki = \frac{(ES)(I)}{(ESI)} \quad \beta k_2 = \frac{(EI)(P)}{(EIP)}$$

Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz für diese oben angeführten Reaktionen kann nach WEBB (1963) entsprechend folgender Beziehung angeschrieben werden:

$$v_i = v_{\max} \frac{(S)[\alpha ki + \beta(I)]}{(S)(I) + \alpha[ki(S) + kM(I) + kM \cdot ki]} \quad (\text{Glg. 3-5})$$

Der Sonderfall $I = 0$ liefert wiederum die ungehemmte Geschwindigkeitsgleichung nach Michaelis und Menten.

Kompetitive Hemmung

Der Inhibitor wird vollständig an das Enzym gebunden und verhindert dadurch die alleinige Kombination von Substrat und Enzym durch die Verlagerung des Schwerpunkts der Bindung auf den EI-Komplex ($\alpha = \infty$). Wenn $\alpha \rightarrow \infty$ werden die Produkte von $\beta \cdot I$ und $S \cdot I$ sehr klein, und die obige Beziehung kann daher wie nachfolgend angeschrieben werden

$$v_i = v_{\max} \frac{(S) \cdot a \cdot k_i}{a[k_i(S) + k_M(I) + k_M \cdot k_i]} \quad (\text{Glg. 3-6})$$

unter Kürzung von a und k_i folgt:

$$v_i = v_{\max} \frac{(S)}{(S) + \frac{k_M(I)}{k_i} + k_M} \quad (\text{Glg. 3-7})$$

bzw.

$$v_i = v_{\max} \frac{(S)}{(S) + k_M \left[1 + \frac{(I)}{k_i} \right]} \quad (\text{Glg. 3-8})$$

Nicht kompetitive Hemmung

Der Inhibitor beeinflusst die Bindung des Substrates nicht, verhindert jedoch den Zerfall des EIS-Komplexes ($\alpha = 1$ und $\beta = 0$), damit folgt nachfolgende Gleichung:

$$v_i = v_{\max} \frac{(S) \cdot k_i}{(S)(I) + k_i(S) + k_M(I) + k_M \cdot k_i} \quad (\text{Glg. 3-9})$$

mit $(S)(I) + k_i(S) + k_M(I) + k_M \cdot k_i = (S + k_M) \cdot (I + k_i)$ folgt:

$$v_i = v_{\max} \frac{(S)}{(S) + k_M} \cdot \frac{k_i}{(I) + k_i} \quad (\text{Glg. 3-10})$$

Neben diesen klassischen Formen der Hemmkinetik gibt es noch eine Reihe anderer Möglichkeiten bzw. Mischformen von Hemmungen. So führt WEBB (1963) eine partielle kompetitive Hemmung an, wo der Inhibitor nur teilweise eine Bindung des Substrates an das Enzym konkurrenziert und der Zerfall des dabei entstehenden EIS-Komplexes nicht beeinflusst ist ($\infty > \alpha > 1$ und $\beta = 1$).

Ferner eine teilweise nichtkompetitive Hemmung, bei der die Bindungen des Substrates an das Enzym nicht beeinflusst wird, aber der Zerfall des EIS-Komplexes langsamer als der Zerfall des ES-Komplexes ist ($\alpha = 1$ und $0 < \beta < 1$).

Sowie eine Mischform, bei der die Affinität des Enzyms für das Substrat durch die Anwesenheit des Inhibitors verringert wird und der Zerfall des EIS-Komplexes allerdings unterbunden ist ($\infty > \alpha > 1$ und $\beta = 0$). Eine Sonderform dieser gemischten Hemmung stellt lt. WEBB (1963) die sogenannte unkompetitive Hemmung dar, wo vorausgesetzt wird, daß der Inhibitor nur mit dem ES-Komplex und nicht mit dem Enzym alleine reagiert. In diesem Falle wird sowohl die maximale Geschwindigkeit v_{\max} wie auch der k_s -Wert negativ beeinflusst.

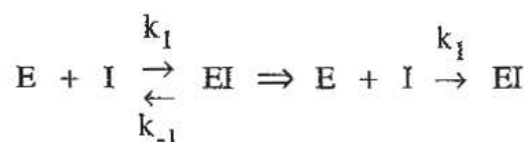
Effekte von mehreren Inhibitoren an einem Enzym - multiple Hemmung

Um komplexere Reaktionen als ein Enzym, ein Inhibitor und ein Substrat darzustellen, müssen weitere Vereinfachungen und Einschränkungen getroffen werden. So leitet WEBB (1963) für ein Gemisch von einem Enzym und zwei Inhibitoren ein Geschwindigkeitsgesetz ab, wobei er voraussetzt, daß - im Gegensatz zu den bisherigen Ableitungen - das Produkt nur aus dem Enzym-Substratkomplex hervorgehen kann. Dafür werden unterschiedlichste Kombinationen von Hemmwirkungen (kompetitiv, nicht kompetitive bzw. unkompetitive) reaktionskinetisch abgeleitet.

Voraussetzung dieser Ableitungen sind dabei bekannte Hemmwirkungen und Konstanten der Inhibitoren. Sich verstärkende (Summation, Synergismus) bzw. abschwächende (Antagonismus) Wechselwirkungen zwischen den Inhibitoren wurden dabei vernachlässigt.

3.2.3.4. Geschwindigkeitsgesetz irreversibler gehemmter enzymatisch katalysierter Reaktionen

Durch eine irreversible Inaktivierung eines Enzyms, wird der enzymatisch katalysierten Reaktion laufend das katalysierende Enzym entzogen ($k_{-1}=0$).



Die Abnahme des Enzyms kann entsprechend

$$\frac{-d(E)}{dT} = k_1(E)(I)$$

formuliert werden. Die Integration der einfachen Differentialgleichung liefert

$$(E) = (E_0) e^{-k_1(I)t} \quad (\text{Glg. 3-11})$$

Wobei E_0 der Anfangsgehalt des Enzym ist. Ist das Enzym substratgesättigt, so kann für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (v) gesetzt werden

$$v = v_0 e^{-k_1(I)t} \quad (\text{Glg. 3-12})$$

3.2.4. Zusammenfassung - Schlußfolgerungen

Sind die Hemmechanismen zwischen einem Enzym und einem Inhibitor bekannt, so kann mit Hilfe der klassischen Hemmkinetik (kompetitiv, nicht kompetitiv, unkompetitiv) eine Beschreibung der Reaktionskinetik vorgenommen werden. Sind z.B. mehrere Hemmstoffe gleichzeitig vorhanden, so wird die Beschreibung der möglichen Hemmuster rasch komplizierter. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß auch die Mechanismen im Detail bekannt sind.

In dieser vorliegenden Arbeit wurden überwiegend Abwässer industrieller Herkunft, mit i.d.R. unbekannter Zusammensetzung untersucht. Es wurde daher der Schluß gezogen, daß aufgrund der weitgehend unbekanntem Hemmstoffe und Hemm- bzw. Wechselbeziehungen in den untersuchten Abwässern, eine multiple Hemmung mit all ihren Bindungsmöglichkeiten und Abhängigkeiten, nicht im Detail mit einer begründeten reaktionskinetischen Beziehung dargestellt werden kann. Es wurde daher der anwendungsorientierte Weg gegangen, eine Reaktionskinetik - formal auf bekannten Hemmwirkungsweisen beruhend - zu ermitteln, die eine quantitative Erfassung und Beschreibung gewonnener Meßwerte erlaubte.

4. ENTWICKLUNG VON STRATEGIEN UND METHODEN ZUR IDENTIFIKATION, RISIKOABSCHÄTZUNG UND BEWERTUNG VON EINLEITUNGEN NITRIFIKATIONSHEMMENDER ABWASSERSTRÖME SOWIE DEREN BERÜCKSICHTIGUNG BEI BEMESSUNG UND BETRIEB VON KLÄRANLAGEN ZUR BIOLOGISCHEN STICKSTOFFENTFERNUNG.

4.1. Erkennen von nitrifikationshemmenden Einflüssen als Ursache unzureichender Nitrifikation

Für ein zielgerichtetes Vorgehen bei unzureichender Nitrifikation ist es Voraussetzung zu erkennen, ob entweder

- veränderte Umweltbedingungen - pH-Wert, Temperatur, Belastungssteigerung, etc.
- bzw. suboptimale Betriebsparameter einer Kläranlage
- oder externe Einflüsse - z.B. nitrifikationshemmende Substanzen im Abwasser dafür verantwortlich sind.

Grundsätzlich kann die Nitrifikation kurzfristig - Stunden oder Tage - oder längerfristig (permanent) beeinträchtigt sein. Bei kurzfristigen Beeinträchtigungen - es wird dabei eine Nitrifikation über einen längeren davor liegenden Zeitraum vorausgesetzt - ist zu überprüfen, ob ein adäquater Betrieb der Anlage vorlag, d.h. ob ausreichend belüftet wurde, die Schlammrückführung ausreicht etc., oder ob ein kurzfristig gesunkener pH-Wert bzw. Temperatur, Ursache für die festgestellten erhöhten Ablaufwerte ist. Daneben ist natürlich die Belastung der Anlage und die Bewirtschaftung der anlageninternen Rückflüsse (Trüb-, Pressenwässer etc.) zu erfassen. Können aufgrund dieser Aufnahme des aktuellen Kläranlagenbetriebes zudem temporär gestiegene Belastungen ausgeschlossen werden, so kann auf kurzfristige hemmende Einleitungen geschlossen werden.

Bei längerfristig beeinträchtigter Nitrifikation in kommunalen Kläranlagen spielt vor allem ein gesichert hohes aerobes Schlammalter die zentrale Rolle gegenüber dem Auswaschen der Nitrifikanten aus dem Belebtschlamm.

4.1.1. Nachweis eines ausreichenden aeroben Schlammalters

International wird bei der Bemessung von kommunalen Kläranlagen zur Stickstoffentfernung davon ausgegangen, daß das aerobe Schlammalter tTS_{aer} um ein gewisses Maß größer sein muß, als der Kehrwert der maximalen "Netto"wachstumsrate μA_{netto} der Nitrifikanten (Glg. 4-1) (BARNARD, 1991; BOON und ANDERSON, 1991; ECKENFELDER, 1991; La Cour JANSEN, 1991; KAYSER, 1983; ATV, 1991). Durch diesen Bemessungsansatz wird entsprechend der zugrunde gelegten Modellvorstellungen eine Sicherheit gegenüber Ausschweben der Nitrifikanten bei gleichmäßiger Belastung beschrieben. Auf unterschiedliche "Sicherheits"konzepte bei der Bestimmung des erforderlichen aeroben Schlammalters wird im Kap. 4.5.1.1. noch näher eingegangen.

$$tTS_{\text{aer}} \geq SF * \frac{1}{\mu A_{\text{netto}}} \quad (\text{Glg. 4-1})$$

Die in Gleichung 4-1 eingesetzte "Netto"wachstumsrate errechnet sich dabei aus der Differenz Wachstum abzüglich Zerfall

$$\mu A_{\text{netto}} = \mu A - bA \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-2})$$

Für μA_{netto} ist nach ATV (1991) bei 10 °C mit 0,29 (1/d) zu setzen. Es wird dafür eine Temperaturabhängigkeit von $f_T = 1,103^{(T-15)}$ angegeben.

Die Mitglieder einer Hochschulgruppe deutschsprachiger Universitäten (ABELING *et al.*, 1991) empfehlen für die maximale Wachstumsrate μA 0,32 (1/d) sowie eine Zerfallsrate bA von 0,03 (1/d), bei jeweils 10 °C und für beide Raten einen Temperaturfaktor von $f_T = 1,103^{(T-15)}$. Die daraus errechnete "Netto"wachstumsrate μA_{netto} von 0,29 (1/d) bei 10 °C entspricht dabei der von der ATV (1991) empfohlenen.

Im Vergleich dazu führen die Autoren des "Activated Sludge Models No. 1" (HENZE *et al.*, 1986) maximale Wachstumsraten von $\mu A = 0,3$ (1/d) bei 10 °C und 0,8 (1/d) bei 20 °C an ($f_T = 1,103$). Für die Zerfallsrate werden von der Temperatur unabhängige Werte aus der Literatur, im Bereich von $bA = 0,05$ bis 0,15 (1/d) angeführt. In der Veröffentlichung des "Activated Sludge Models No. 2" (HENZE *et al.*, 1995) führen die Autoren geänderte Werte für die maximale Wachstumsrate $\mu A = 1,0$ (1/d) bei 20 °C und 0,35 (1/d) bei 10 °C ($f_T = 1,111$) an. Die Zerfallsrate wird mit $bA = 0,15$ bei 20°C und $bA = 0,05$ bei 10 °C ($f_T = 1,116$) als typisch angegeben.

Es gibt Hinweise (NOWAK, 1996), daß auch in anoxischen Bereichen ein (verminderter) Zerfall der Nitrifikanten auftritt. So erbrachten die Arbeiten von

SALZER (1992) und WAGNER (1994), daß die aerobe Zerfallsrate bA_{aer} etwa 0,2 (1/d) und die anoxische Zerfallsrate bA_{anox} ca. 0,1 (1/d) bei 20 °C beträgt. NOWAK, 1996 stellt in diesem Zusammenhang fest, daß mit der Annahme, daß bei kommunalen Kläranlagen zur Stickstoffentfernung rund 50 % des Belebungsbeckenvolumens anoxisch betrieben werden, so entspricht die Zerfallsrate nach diesen Ergebnissen im Mittel etwa dem Wert von 0,15 (1/d), der für den Parameter bA bei 20 °C für das "Activated Sludge Model No. 2" als typisch angegeben wird.

Entsprechend den zugrunde gelegten Modellvorstellungen können die zuvor erwähnten kinetischen Parameter wie folgt zusammengefaßt werden.

Tab. 4-1: In den verschiedenen Modellen verwendete kinetische Parameter der Nitrifikation

μ_A 20 °C	$fT-\mu_A$	bA_{aer} 20°C	$fT-bA_{\text{aer}}$	bA_{anox} 20 °C	$fT-bA_{\text{anox}}$	Autor
"netto" 0,77	1,103	-	-	-	-	ATV, 1991
0,85	1,103	0,08	1,103	-	-	ABELING <i>et al.</i> , 1991
0,8	1,105	0,05-0,15	unabh.	-	-	HENZE <i>et al.</i> , 1986
1,0	1,111	0,15	1,116	-	-	HENZE <i>et al.</i> , 1995
0,96	1,1	0,2	1,1	0,1	1,1	NOWAK, 1996

Die zuvor besprochenen "kinetischen" Modelle für die Nitrifikation unterscheiden sich vorwiegend in ihrer Detailliertheit der Reaktionskinetik. Generell ist ihnen gemein, daß von einem Wachstum und einem Zerfall der Nitrifikantenpopulation ausgegangen wird.

Für stationäre Verhältnisse wird anhand der differenziertesten Modellvorstellung (NOWAK, 1996), das mindestens erforderliche aerobe Schlammalter abgeleitet. Als Ausgang dient dafür die allgemeine Bilanzgleichung für die Nitrifikanten in einer aerob/anoxisch betriebenen Belebtschlammanlage, wobei angenommen wird, daß sich weder im Zu- noch im Ablauf Nitrifikanten finden, und daß im aeroben Beckenteil V_N ein maximales Wachstum stattfindet. Aufgrund der letzten Annahme, des nicht limitierten Wachstums, muß für einen stabilen Betrieb mit geringen Ablaufkonzentrationen das erforderliche aerobe Schlammalter um ein gewisses Maß höher gewählt werden. Daneben gibt es noch andere Einflüsse, die ein höheres notwendiges aerobes Schlammalter erfordern (vgl. Kap. 4.5.1.1.).

$$V_{BB} * \frac{dXA}{dt} = \mu A * XA * V_N - bA_{aer} * XA * V_N - bA_{anox} * XA * (V_{BB} - V_N) - Q_{üs} * XA \quad (\text{Glg. 4-3})$$

$$tTS_{aer} = \frac{1}{\mu A - bA_{aer} - bA_{anox} * \frac{(V_{BB} - V_N)}{V_N}} \quad (\text{d}) \quad (\text{Glg. 4-4})$$

$$tTS_{aer} \geq \frac{1}{\mu A - bA_{aer} - bA_{anox} * \frac{(V_{BB} - V_N)}{V_N}} \quad (\text{d}) \quad (\text{Glg. 4-5})$$

Die Gleichung 4-5 stellt entsprechend der zuvor angeführten drei Modellvorstellungen die allgemeinste Form des erforderlichen aeroben Schlammalters dar. Je nach verwendetem Modell und den dafür angegebenen kinetischen Parametern kann sie einfach an das jeweilige Modell angepaßt werden. Für die korrekte Anwendung sind einerseits die jeweiligen kinetischen Parameter und andererseits ein Betriebsparameter, das Schlammalter erforderlich. Falls keine eigenen Messungen vorhanden sind, empfiehlt es sich, die benötigten kinetischen Parameter entsprechend der angeführten Literatur zu wählen. Die Bestimmung des einzigen Betriebsparameters, des aeroben Schlammalters, erfordert eine genaue und hinsichtlich ihrer Plausibilität überprüfte Auswertung der Betriebsdaten. Es empfiehlt sich dafür die konsequente Anwendung der Bilanzierung von CSB und Phosphor (SCHWEIGHOFER, 1994). Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung des tatsächlichen aeroben Schlammalters, z.B. bei Anlagen mit simultaner Nitrifikation/Denitrifikation nur näherungsweise vorgenommen werden kann (FRANZ, 1996). Sind die kinetischen Parameter gewählt/bestimmt und ist der Betriebsparameter aerobes Schlammalter ermittelt, so kann untersucht werden, ob ein ausreichend hohes Schlammalter vorliegt.

Bei andauernd erhöhten Ammonium-Ablaufwerten kann von einer "gehemmten" Nitrifikation ausgegangen werden, wenn

- das ermittelte aktuelle aerobe Schlammalter größer als das erforderliche aerobe Schlammalter nach (Glg. 4-4) ist.

4.2. Identifikation

4.2.1. Allgemeines

Sind externe Einflüsse als Ursache für eine beeinträchtigte/gehemmte Nitrifikation als wahrscheinlich anzusehen, stellt sich die Frage nach der Identifikation der Verursacher.

Diffus, z.B. über das Grundwasser (Fremdwasser), eingetragene Nitrifikationshemmer aus der Landwirtschaft, können nach dem momentanen Wissensstand ausgeschlossen werden. So ist von den hauptsächlich in der Landwirtschaft eingesetzten Nitrifikationshemmern Dicyandiamid (SCHEFFER, 1994) und TCMP (YOUNG, 1969) bekannt, daß sie im Laufe der Zeit ihre Wirkung verlieren. Die in der Literatur dokumentierten Fälle von Nitrifikationshemmung wurden ausschließlich durch punktförmige Einleitungen in das Kanalnetz kommunaler Kläranlagen verursacht.

Das Lokalisieren von punktförmigen Einleitungen in einem Kanalnetz ist durch die Möglichkeit der lagemäßigen Streuung und zeitlichen Varianz bestimmt. Prinzipiell empfiehlt sich ein systematisches Untersuchen (Screening) aller verdächtiger Proben auf Nitrifikationshemmung. Diesem Screening können nun alle gezogenen Proben, unabhängig davon ob es sich um Proben aus Haupt-, Teilströmen oder verdächtigen Einzeleinleitungen handelt, auf einmal unterzogen werden. Oder man geht in einer modifizierten Weise vor, indem gezielt nur Teilströme aus bereits als nitrifikationshemmend erkannten Hauptströmen weiterverfolgt werden. In diesem Fall der Upstream-Suche werden aufgrund der Verdünnung von Teilströmen oder Einzeleinleitungen in größeren Abwasserströmen, i.d.R. nicht alle Einleitungen erfaßt. Für beide Vorgehensweisen finden sich Beispiele in der aktuellen Literatur.

Die zentrale Frage bei der Identifikation von nitrifikationshemmenden Einleitungen stellt jedoch die verwendete Methodik dar. In der Fachliteratur finden sich hierzu die meisten Veröffentlichungen, die ein breites Spektrum der angewandten Methoden zeigen. Für die Entwicklung bzw. Anwendung dieser Methoden ist grundsätzlich zu klären, ob die Reproduzierbarkeit (Standardisierung) oder die Aussagefähigkeit/Interpretierbarkeit (Übertragbarkeit auf eine konkrete Problemstellung) im Vordergrund stehen. NUSCH (1986) führt an, *wenn eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gefordert wird, diese nur durch weitgehende Abstraktion von den realen Umweltsituationen erreicht werden kann. Eine gesteigerte Aussagefähigkeit der Ergebnisse geht dagegen zu Lasten der Reproduzierbarkeit.*

Für die Entwicklung der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methoden stand vor allem deren Aussagekraft für konkrete Problemstellungen im Vordergrund.

Trotz der angestrebten hohen Aussagekraft und Problemnähe mußten bei den für diese Arbeit entwickelten Testmethoden gewisse Abstraktionen der Wirklichkeit vorgenommen werden. Für die Anwendung der erhaltenen Ergebnisse bedeutet das, daß immer ein mehr oder minder großes Maß an Interpretation notwendig war. Die erzielten Ergebnisse wurden vor allem hinsichtlich ihrer naturwissenschaftlich-technischen Bedeutung für die jeweilige Problemstellung verwendet und nur in zweiter Linie wurde versucht die naturwissenschaftlich-biologischen Mechanismen zu ergründen. Generell wurde angestrebt, das Ausmaß der Extrapolation möglichst gering zu halten.

4.2.2. Vorgehensweisen zur Identifikation

4.2.2.1. Literaturvergleich

Wie bereits unter Kapitel 2 angeführt, gibt es nicht viele bekannte und veröffentlichte Beispiele für eine gehemmte Nitrifikation in kommunalen Belebtschlammanlagen. So wurden die kommunalen Kläranlagen der Stadt Indianapolis, in Indiana, USA, seit ihrer Inbetriebnahme immer wieder von teilweiser oder vollständiger Nitrifikationshemmung betroffen (PANTEA-KISER *et al.*, 1990). Nachdem unzureichender Betrieb der Anlagen ausgeschlossen werden konnte, stand man vor der Notwendigkeit der Identifikation der Verursacher. Ausgehend von der Hypothese, daß die Einleitung der Nitrifikationshemmer punktuell erfolgt, wurden im gesamten Kanalnetz Probenahmestellen eingerichtet. Die Probenahmestellen waren so angelegt, daß ein Eingrenzen der Verursacher durch Ausschluß negativ beurteilter Teileinzugsgebiete - repräsentiert über die Abwassermenge im jeweiligen Sammler - möglich war. Nachdem die Beeinträchtigungen der Kläranlage hauptsächlich für kurze Zeiträume erfolgte, wurden alle Stellen permanent in Form von Tagesmischproben beprobt. Die Proben selbst wurden für 4 Tage durch Einfrieren konserviert. Trat innerhalb dieses Zeitraumes ein Hemmereignis auf, so wurden die Proben der zurückliegenden Tage bezüglich Nitrifikationshemmung untersucht. Durch dieses Vorgehen konnten abwasserableitende Industriebetriebe als Verursacher erkannt werden.

Die erste in Schweden für biologische Stickstoffentfernung ausgelegte kommunale Kläranlage von Helsingborg - Öresundverket - ging 1992 in Betrieb. Mehrmalige kurzfristige Störungen der Nitrifikation führten hier zu einem intensiven Untersuchungsprogramm, das zeigte, daß einerseits ein erhöhtes Schlammalter für den Erhalt einer gesicherten Nitrifikation notwendig war, und daß andererseits kurzfristige Totaleinbrüche in der Nitrifikation auftreten, die nicht mit unzureichendem Betrieb der Anlage erklärt werden konnten (JÖNSSON *et al.*, 1996). Es wurde von Anfang an vermutet, daß die im Einzugsgebiet der Kläranlage angesiedelte Industrie für diese Nitrifikationshemmung verantwortlich sei. Das daraufhin gestartete Unter-

suchungsprogramm beruhte auf der direkten Beprobung und Untersuchung der in Frage kommenden Industrie. Es wurde hier also eine klassische "Screening" Routine durchgeführt. Es zeigte sich in dieser Untersuchung, daß alle untersuchten Sparten (Chemie, Lebensmittel, Pharmazie, Druckerei) - in unterschiedlichem Ausmaße - hemmende Abwässer einleiteten. Von dieser Erfahrung ausgehend wurde von der Schwedischen Umweltschutzbehörde (S.E.P.A., 1995) eine Screening-Methode zur Identifikation nitrifikationshemmender Einleiter erarbeitet.

Ausgehend von Erfahrungen in Dänemark (HANSEN und NIELSEN, 1992) und in Schweden (JÖNSSON, 1996) wurden in Dänemark die Zuläufe von 37 kommunalen Kläranlagen hinsichtlich Nitrifikationshemmung untersucht (LAURSEN und JANSEN, 1995). Es wurden dabei die Kläranlageneinzugsgebiete selbst nicht näher untersucht, vereinzelt wurden Industrieabwässer miterfaßt. Die Untersuchung erbrachte für 50 % der Kläranlagenzuläufe nitrifikationshemmende Wirkungen. Auf die Ermittlung der Verursacher wurde verzichtet.

Während Pilotversuchen zur Anpassung der zwei Kläranlagen von Kopenhagen wurde eine permanent reduzierte Nitrifikationskapazität der untersuchten Belebtschlämme festgestellt (HANSEN und NIELSEN, 1992). In nachfolgenden Untersuchungen zeigte sich, daß neben der andauernd reduzierten Aktivität der Nitrifikanten auch kurze Zeiträume mit noch weitgehender bzw. vollständiger Reduktion der Nitrifikationsaktivität auftraten (GRÜTTNER *et al.*, 1994). Auffällig war zudem noch, daß in Zeiten mit urlaubsbedingten Produktionsstillständen in der Industrie, eine Erholung der Nitrifikationsaktivität beobachtet werden konnte. Diese Hemmuster führten GRÜTTNER *et al.* (1994) zur Annahme, daß die Einleitung von Nitrifikationshemmern punktuell und stoßartig erfolgt. Die jedoch in den Pilotanlagen festgestellte permanente Reduktion der Nitrifikationshemmung wurde durch ein Verflachen und Vermischen der Einzeleinleitungen zu einer permanenten Grundbelastung erklärt. Über das Ausmaß der Grundbelastung hinausgehende Hemmereignisse wurden auf besonders starke, stoßweise Einzeleinleitungen (Unfälle) einzelner Industriebetriebe zurückgeführt. Zur Identifikation wurde ebenfalls eine modifizierte Screening-Methode angewandt. Diese Vorgehensweise beruht auf der Untersuchung von Abwasserproben aus verschiedenen Teileinzugsgebieten. Wurden in einem Einzugsgebiet erhöhte Hemmwirkungen festgestellt, so wurden die einleitenden Industriebetriebe in diesen Teileinzugsgebieten untersucht. An verursachenden Industrien wurden Lackeproduzenten, oberflächenveredelnde Industrie und Textilfärbereien identifiziert.

4.2.2.2. Eigene Vorgehensweise

Ziel der eigenen Vorgehensweise war das rasche und umfassende Lokalisieren und Identifizieren der Verursacher von nitrifikationshemmenden Einleitungen in kommunale Kanalnetze.

Die Vorgehensweise für sich stellt eine Upstream-Suchstrategie ähnlich wie bei PANTEA-KISER (1990) und GRÜTTNER *et al.* (1994) dar. Dabei wird, beginnend mit der Summe aller Abwässer, das Kanalnetz "stromauf" untersucht. Negative Ergebnisse scheiden die jeweiligen Teilströme (Teileinzugsgebiete) aus, positive Ergebnisse führen zu einer weiteren Aufspaltung der Teilströme. Mit diesem Ausscheidungsprinzip werden die positiven Teilstränge "Upstream" bis an die Quelle der Hemmung verfolgt.

Ausgehend von einer (festgestellten) vollständigen und permanenten Nitrifikationshemmung wurde der Ablauf der Beprobung so konzipiert, daß sowohl der Einsatz an Probenahmegeräten und Mengenmeßeinrichtungen minimiert werden kann. Im Gegensatz zu GRÜTTNER *et al.* (1994) wurde im vorliegenden Fall davon ausgegangen, daß eine permanente Nitrifikationshemmung überwiegend durch andauernde Einleitung nitrifikationshemmender Stoffe bewirkt wird. Die Identifikation baut daher auf der Suche nach Permanenteinleiter auf. Entsprechend dieser Hypothese kann die Beprobung (auch) in einer zeitlichen Abfolge durchgeführt werden. Die zeitliche Variabilität innerhalb mittelfristiger Zeiträume (einige Wochen bis zu einem Monat) wird als vernachlässigbar vorausgesetzt, es ist daher nur mehr die lokale Identifikation maßgeblich. Nachdem nicht alle Teileinzugsgebiete und verdächtigen Industrien gleichzeitig beprobt werden müssen, wird der Einsatz von Probenahmegeräten minimiert. Da in diesem ersten Schritt nur die Identifikation angestrebt wurde, wurden alle untersuchten Abwasserproben in der gleichen Konzentration untersucht, was für diesen Schritt eine Mengenerfassung hinfällig macht. Erst für den weiterführenden Schritt, die Bewertung, ist die Kenntnis der Abwassermenge notwendig. Der Einsatz von Mengenerfassungen kann daher auf das absolut notwendige Maß reduziert werden.

Werden jedoch überwiegend einzelne kurzfristige Hemmereignisse festgestellt, so kann die zeitliche Variabilität nicht mehr außer Acht gelassen werden, und es ist die Beprobung/Untersuchung gleichzeitig für alle Verzweigungspunkte und Indirekt-einleitungen durchzuführen. Der Aufwand für die Probenahme ist dabei dementsprechend größer. Diese Vorgehensweise entspricht der von PANTEA-KISER *et al.* (1990) vorgeschlagenen Strategie.

4.2.3. Methoden zur Bestimmung der akuten Nitrifikationshemmung

Die zentrale Fragestellung bei der Identifikation von nitrifikationshemmenden Einleitungen, wie auch bei der Bewertung der Relevanz der identifizierten Einleitungen (Kap. 4.3), ist die anzuwendende Methodik zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung.

Hinsichtlich des nitrifikationshemmenden Potentials synthetischer Verbindungen existiert eine Anzahl, mitunter sehr umfangreicher Untersuchungen und Veröffentlichungen (QUASTEL und SCHOLEFIELD, 1951; DOWNING *et al.*, 1964c; TOMLINSON *et al.*, 1966; HOOPER und TERRY, 1973; HOCKENBURY und GRADY, 1977; WOOD *et al.*, 1981; RICHARDSON, 1985; BÉDARD und KNOWLES, 1989; WAGNER und KAYSER, 1990; BLUM und SPEECE, 1991). Es sind somit die generellen nitrifikationshemmenden Eigenschaften vieler Verbindungen bekannt. Die Verwendung dieser Ergebnisse ist für eine Identifikation resp. Bewertung (vgl. Kap. 4.3) allerdings nur beschränkt möglich, da:

- diese Ergebnisse aus Versuchen mit unterschiedlichsten Kulturen (suspendierten Reinkulturen, angereicherten Belebtschlämmen, nitrifizierenden Bodensäulen, nitrifizierenden Erdsuspensionen oder nitrifizierenden Belebtschlämmen) stammen und dadurch eine Übertragung auf andere Biozönosen (Belebtschlämme) nur mit Einschränkungen möglich ist.
- diese Ergebnisse überwiegend auf Untersuchungen mit Einzelsubstanzen beruhen, die keine Information über synergistische oder antagonistische Summenwirkungen beinhalten. Eine Übertragung/Hochrechnung der Wirkungen von Einzelstoffen auf Stoffmischungen, wie sie vor allem Abwässer aus Industriebetrieben darstellen, ist somit nur beschränkt möglich.

Neben diesen prinzipiellen Überlegungen zur Übertragbarkeit bekannter Hemmwirkungen von Einzelstoffen spricht auch der hohe analytische Aufwand einer Einzelstoffanalytik gegen eine indirekte Beschreibung der Nitrifikationshemmung über bekannte Hemmwirkungen. Hilfreich sind diese Untersuchungen ohne Frage, wenn schon im Vorfeld einer neuen Anwendung potentielle Umweltrisiken erfaßt werden sollen, oder wenn in einer als nitrifikationshemmend identifizierten Produktion die für die Nitrifikationshemmung verantwortliche Substanz bestimmt werden soll.

Bei der Konzeption einer Meßmethodik zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung sind zwei Punkte maßgebend:

- Es ist zu entscheiden, ob die Reproduzierbarkeit oder die Interpretierbarkeit im Vordergrund steht. Die Wahl des Rezeptors hängt davon ab.
- Es ist festzulegen, wie die Aktivität und damit die Hemmung der nitrifizierenden Mikroorganismen bestimmt wird.

4.2.3.1. Literaturvergleich

Von PANTEA-KISER *et al.* (1990) wurde für die Identifikation eine im Labor angereicherte Nitrifikantenkultur verwendet. Diese angereicherte Nitrifikantenkultur stammte aus Belebtschlamm einer der betroffenen Kläranlagen. Die Aktivität der Nitrifikanten wurde durch eine Sauerstoffzehrungsmessung in einem Respirometer ermittelt. Dabei wurde in den Testansätzen Ammonium in einer Konzentration von 10 mg/l vorgelegt, der pH-Wert bei 8 gehalten und die untersuchten Abwässer/Verbindungen in verschiedenen Verdünnungen /Konzentrationen zugegeben. Es finden sich keine näheren Angaben zur Versuchstemperatur, sowie zur Inkubationsdauer vor den Aktivitätsmessungen, ebenso wurde eine mögliche heterotrophe Aktivität in den angereicherten Nitrifikantenkulturen nicht bestimmt und bei den durchgeführten Sauerstoffzehrungsmessungen nicht berücksichtigt.

GRÜTTNER *et al.* (1994) verwendeten zur Identifikation nitrifizierenden Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage, welche überwiegend mit häuslichem Abwasser beschickt wird. Damit wurde offensichtlich eine erhöhte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse angestrebt. Zur Identifikation wurden die Abwässer in einer einzigen Verdünnung (500 ml/l) untersucht. Es wurde dabei die von ARVIN *et al.* (1994) beschriebene Testmethode angewandt.

In Schweden (S.E.P.A., 1995; JÖNSSON *et al.* 1996) wird eine leicht modifizierte Form der Testmethode von ARVIN *et al.* (1994) verwendet. Dabei wurden von S.E.P.A. (1995) und JÖNSSON *et al.* (1996) hinsichtlich des zu verwendenden Rezeptors Untersuchungen mit Belebtschlämmen unterschiedlicher Herkunft durchgeführt. Es wurde dabei untersucht, inwieweit eine Akklimatisation von Belebtschlämmen an Industrieabwassereinleitungen auftritt. Das Ergebnis war, daß eine gewisse Akklimatisation auftritt, die allerdings nur bei geringeren Hemmwirkungen offensichtlich wird und bei starken Hemmwirkungen nicht mehr eindeutig gegeben ist. Auf diese Beobachtung wird im Kapitel 4.3 noch näher eingegangen. Es wird von JÖNSSON *et al.* (1996) allerdings nicht näher ausgeführt, welcher Schlamm zu verwenden sei. Die Schwedische Umweltschutz Behörde (S.E.P.A., 1995) empfiehlt die Verwendung sowohl von akklimatisierten wie auch von unakklimatisierten Belebtschlämmen, um weitere Informationen über die Hemmwirkung der untersuchten Abwässer zu erhalten - vor allem deshalb, um eine mögliche Abbaubarkeit der Nitrifikationshemmer mit zu erfassen. Generell wird eine Konzentration der Abwässer im Versuchsansatz von 50 - 80 % als zielführend angegeben. Für die Untersuchung von Industrieabwässern hat sich ein Anteil von 20 % als aussagekräftig herausgestellt.

Von ARVIN *et al.* (1994) wird eine Ausgangskonzentration an Belebtschlamm von ca. 10 g TS/l empfohlen. 250 ml dieses eingedickten Belebtschlammes werden mit

Trinkwasser auf etwa 500 ml aufgefüllt. Der verwendete Belebtschlamm soll eine Nitrifikationsaktivität von 1-2 mgN/gTS/h aufweisen. Zur Pufferung wird Natriumbicarbonat (10 mM/l) zugegeben. Der pH-Wert dieser Belebtschlamm suspension wird auf 7,5 eingestellt. Von dieser Belebtschlamm suspension werden 5 ml in ein Teströhrchen von 15 ml pipettiert. Dazu werden 1 ml (verdünnte) Probe und 200 µl Ammonium- oder Nitritlösung zugegeben, so daß die Konzentration in der gesamten Mischung 30 mg/l N beträgt. Die Teströhrchen werden verschlossen und auf eine rotierende Vorrichtung gegeben. Durch die Rotation quer zur Längsachse werden die Testansätze durch die im Röhrchen befindliche Luft belüftet. Nach zwei Stunden Kontaktzeit, werden die Proben filtriert und die NO_x-Gehalte bestimmt. Aus dem Vergleich Referenz- zu Testansatz errechnet sich das Ausmaß der Hemmung.

Die von der Schwedischen Umweltschutzbehörde erarbeitete Vorschrift (S.E.P.A., 1995) ist eine Modifikation der von ARVIN *et al.* (1994) vorgeschlagenen Methode. Es werden dabei größere Teströhrchen verwendet (30 ml), in die maximal 10 ml Testansatz (5 ml Schlamm suspension und max. 5 ml Abwasserprobe) zugegeben werden. Im Normalfall wird mit höheren Ammoniumgehalten von 50 mg/l im Testansatz gearbeitet, wobei im Maximum 100 mg/l erlaubt werden. Die einzusetzende Schlammkonzentration ist so zu wählen, daß nach zwei Stunden Versuchsdauer noch 3 mgNH₄-N/l vorhanden sind. Um eine Sauerstofflimitierung zu vermeiden, dürfen in der Abwasserprobe maximal 400 mg/l leicht abbaubarer CSB vorhanden sein.

4.2.3.2. Gewählte Methode zur Messung der akuten Nitrifikationshemmung

Entsprechend der Anforderung einer umfassenden Identifikation nitrifikationshemmender Abwassereinleitungen wird als Rezeptor "unakklimatisierter" nitrifizierender Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage verwendet, die hauptsächlich mit häuslichem Abwasser beschickt wird. Es wird dabei von der Hypothese ausgegangen, daß überwiegend häusliches Abwasser ohne signifikanten Industrieabwasseranteil vernachlässigbare Frachten an Nitrifikationshemmern enthält, und daß somit eine eventuelle Akklimatisation und ein damit verbundener Sensitivitätsverlust der nitrifizierenden Belebtschlamm biozönose gegenüber nitrifikationshemmenden Stoffen nicht gegeben ist. Auf den Punkt der "Adaptation/Akklimatisation" bzw. Wahl des Rezeptors wird im Kapitel 4.3.1.2. noch näher eingegangen.

Durch die Wahl einer nitrifizierenden Belebtschlamm biozönose werden neben dem Stoffabbau auch Vorgänge wie Adsorption, Biosorption und Strippung miteinfaßt. Letztendlich spiegelt die gemessene Wirkung das Verhalten der gesamten Biozönose Belebtschlamm wider.

Als Maß für die Aktivität der Nitrifikanten wird die maximale Sauerstoffzehrung unter Substrat(Ammonium)-gesättigten Bedingungen herangezogen. Durch die Erfassung der Sauerstoffzehrung wird indirekt die Aktivität der Enzyme, die für die Oxidation von Ammonium, Hydroxylamin und Nitrit verantwortlichen sind, und dadurch die Energie für die Zellsynthese liefern, gemessen. Entsprechend der Zusammenfassung des Kap. 3.1.3 wird von der Annahme ausgegangen, daß vorwiegend die Ammonium-Monooxygenase und damit die Oxidation des Ammoniuns zu Hydroxylamin/Nitrit gehemmt wird. Implizit wird vorausgesetzt, daß eine strikte Koppelung von Energiestoffwechsel und Zellsynthese besteht.

Da bekannt ist, daß viele Einzelstoffe eine gewisse Zeit benötigen, um ihre volle Hemmwirkung zu "entfalten", wird eine gewisse Kontaktzeit der Abwässer mit dem Belebtschlamm vorgegeben. Wie bereits angeführt, kann es bereits nach relativ kurzen Kontaktzeiten zu einer Abschwächung der Hemmwirkung durch Ad-/Biosorption, Strippung, Abbau von Hemmstoffen kommen. Innerhalb dieser gegenläufigen Vorgänge wird die Kontaktzeit von 30 min gewählt. Konzentrations-/Verdünnungsangaben geben daher nicht die tatsächliche Wirkkonzentration/-verdünnung hinsichtlich der Nitrifikanten wider, sondern können nur als rechnerischer Wert gesehen werden. Ein Faktum, welches in vielen Untersuchungen, die mit Belebtschlamm als Rezeptor arbeiten, nicht berücksichtigt wird.

Respirationsmessung

Die Messung der Sauerstoffzehrung ist eine vielfach eingesetzte Methodik (PAINTER und JONES, 1963; KAYSER, 1967; KROISS *et al.*, 1992; NOWAK, 1996). Auf eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaues wird an dieser Stelle verzichtet.

Prinzipiell wird eine sauerstoffgesättigte Belebtschlamm suspension in ein luftdicht verschließbares Reaktionsgefäß gefüllt. Durch eine Rührvorrichtung wird das Sedimentieren unterbunden. Mittels einer in das Reaktionsgefäß eingeführten Sauerstoffelektrode wird die Sauerstoffkonzentrationsabnahme über die Zeit aufgezeichnet. Durch kleine Öffnungen ist während der Messung die direkte Zugabe von Substrat oder Hemmstoffen in das Reaktionsgefäß möglich.

Im Gegensatz zu den Methoden von ARVIN *et al.* (1994), GRÜTTNER *et al.* (1994), JÖNSSON *et al.* (1996), bei denen die Aktivitätsbestimmung auf der Messung der Produkte Nitrit und Nitrat, nach einer bestimmten Inkubationsdauer beruht, und somit die summarische Wirkung über die Zeit darstellt, stellt die angewandte Respirationsmessung eine Momentaufnahme dar. Da die Dauer der Messung durch den Sauerstoffgehalt der Belebtschlamm suspension im Testgefäß begrenzt ist - meist 5 bis 15 min - kann mit einer einmaligen Messung keine Aussage über den zeitlichen

Verlauf einer Hemmwirkung gemacht werden. Somit kann dadurch nur ein Punkt in einem Koordinatensystem von Zeitdauer, Konzentration und Aktivität betrachtet werden. Die zeitliche Entwicklung der Nitrifikationsaktivität kann z.B. durch die von SVARDAL (1994) beschriebene Methode der "gewissermaßen" kontinuierlichen Respirationsmessung verfolgt werden.

Durchführung

Der Belebtschlamm wird mit dem jeweiligen Abwasser 1+1 gemischt. In der Mischung sollte die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration bei 20 mg/l und der pH-Wert zwischen 7,5 und 8,0 liegen. Bei der Versuchstemperatur von 20 ± 2 °C liegen etwa 1,5 - 4 % des Ammoniums in der undissoziierten Form Ammoniak (0,3 - 0,8 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$) vor. Es wird davon ausgegangen, daß dadurch keine Hemmung von *Nitrosomonas* resp. *Nitrobacter* gegeben ist. Falls notwendig wird mit Ammoniumsulfat aufgestockt und mit Natriumhydrogenkarbonat gepuffert. Ergibt sich bei einer Mischung 1+1 eine höhere Konzentration als 20 mg Ammoniumstickstoff pro Liter, so ist das Abwasser zusätzlich in einer solchen Verdünnung zu untersuchen, damit die Konzentration von 20 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ eingehalten wird. (Dazu ist es notwendig, die Ammonium-Konzentration der jeweiligen Abwasserprobe zu bestimmen.) Generell sind 20 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ ausreichend, um bei einer Inkubationszeit von 30 min und einer maximalen "Stickstoffatmung" OVN_{max} von bis zu 80 mg/l/h O_2 , substratgesättigte Bedingungen von > 10 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ für die eigentliche Respirationsmessung zu gewährleisten. Damit kann entsprechend der Michaelis-Menten-Kinetik und eines für nitrifizierenden kommunalen Belebtschlammes oft beobachteten $k_{\text{NH}_4\text{-N}}$ Wertes von kleiner 0,5 mg/l mit mehr als 95 % der maximalen Enzymaktivität gerechnet werden.

Als Referenzprobe wird eine Mischung 1+1 aus Belebtschlamm und Leitungswasser verwendet, wobei $\text{NH}_4\text{-N}$ ebenfalls auf 20 mg/l in der Mischung aufgestockt wird.

Eine erforderliche pH-Wert-Regulierung erfolgt durch direkte NaHCO_3 -Zugabe in den Batch-Versuch, oder durch vorheriges Neutralisieren der basischen Proben, um eine lokale Schädigung der Mikroorganismen durch direkte Zugabe von Säure zu vermeiden.

Nach 30 Minuten Inkubation mit pH-Wert Kontrolle wird die Stickstoffmaximalatmung bestimmt. Zur Bestimmung des Anteils der Stickstoffoxidation am gesamten gemessenen Sauerstoffverbrauch ist es erforderlich, die jeweiligen Anteile der hetero- bzw. autotrophen Atmung zu bestimmen. Entsprechend der Hypothese, daß *Nitrosomonas* stärker als *Nitrobacter* gehemmt werden - es erfolgt demnach keine Nitritanreicherung - genügt es für die vollständige Bestimmung der Sauerstoffzehrung für die Ammoniumoxidation, die Atmung von *Nitrosomonas* zu hemmen. Es wird dazu ATH in einer Konzentration von 10 mg/l eingesetzt. Wie

eigene Erfahrungen und auch Messungen von FORSTHUBER (1992) zeigen, ist diese Zugabe an ATH ausreichend, um innerhalb weniger Minuten (5 min) eine vollständige Hemmung von *Nitrosomonas* zu erreichen, wenn die Zugabe zu einem Zeitpunkt maximaler Enzymaktivität erfolgt. Eine Beeinträchtigung der heterotrophen Aktivität konnte nicht beobachtet werden.

Wird jedoch entgegen der vorherigen Annahme eine Nitritanreicherung festgestellt, so kann durch die alleinige ATH Zugabe keine vollständige Trennung der Sauerstoffverbräuche zufolge heterotropher resp. autotropher Atmung vorgenommen werden. Wie die Erfahrung von NOWAK (1996) zeigten, kann durch eine Zugabe von bis zu 8 mM/l Chlorat (ClO_3^-) eine Unterdrückung der Nitritoxidation bei Belebtschlämmen aus kommunalen Kläranlagen erreicht werden.

In allen Fällen sind Voruntersuchungen notwendig, die die tatsächlich wirksamen Konzentrationen von ATH und Chlorat auf den verwendeten Schlamm untersuchen. Die Erfahrung zeigt, daß vor allem Schlämme aus Industriekläranlagen bzw. aus Anlagen mit hohem Industrieanteil, deutlich veränderte Empfindlichkeiten gegenüber den erwähnten Hemmstoffen aufweisen können.

Nachdem die Größe des O_2 -Verbrauches der Mikroorganismen sowohl von ihrer Aktivität als auch von ihrer Anzahl abhängt, und diese Anzahl respektive deren maximale Respiration als Vergleichsbasis dient, muß dieser Anteil für vergleichende Versuche innerhalb einer Meßreihe konstant sein. Ausgehend von der Annahme, daß sich die Mikroorganismendichte, im speziellen die Dichte der Nitrifikanten im Belebtschlamm, innerhalb des Zeitraumes eines Arbeitstages (8h) nicht signifikant ändert, wird das eingesetzte Belebtschlammvolumen für Meßreihen innerhalb eines Tages, immer gleich groß gehalten, und nur das Abwasser verdünnt, bzw. die Abwassermenge erhöht.

Von jeder Probe - Test wie Referenz - wird zumindest ein Doppelansatz getestet. Bei Unterschieden in der Atmung der einzelnen Ansätze von mehr als 5 mg O_2 /l/h, wird dieser Ansatz wiederholt.

Auswertung

Die Auswertung beruht auf dem Vergleich der Mittelwerte der maximalen Stickstoffatmungen der Testansätze mit denen der Referenzansätze. Die Hemmung der jeweiligen Testansätze errechnet sich zu:

$$\text{INH} = \left(1 - \frac{v_I}{v_{\max}} \right) * 100 \quad (\%) \quad (\text{Glg. 4-6})$$

INH Hemmung (%)

v_{\max} Mittelwert der maximalen Stickstoffatmung OVN_{\max} der Referenzansätze
($\text{mgO}_2/\text{l/h}$)

v_I Mittelwert der maximalen Stickstoffatmung OVN_{\max} der Testansätze
($\text{mgO}_2/\text{l/h}$)

Beträgt der Unterschied des Mittelwertes der Atmungen der Probe zu dem der Referenzprobe mehr als 20 % (EC 20) wird das Ergebnis als hemmend beurteilt und das entsprechende Teileinzugsgebiet näher untersucht.

Trotz der Wahl eines sensiblen Rezeptors - "unakklimatisierter" Belebtschlamm - bei der Identifikation, kann es durch die gewählte Methode der Upstream-Verfolgung von Hemmwirkungen, zu einem Nicht-Erkennen hemmender Einleitungen kommen. Die Ursache liegt darin, daß einzelne Einleitungen in den untersuchten Teilströmen bereits so verdünnt vorliegen können, so daß eine Erfassung nicht mehr gegeben ist. Die eingesetzte Suchstrategie beinhaltet daher implizit bereits eine Bewertung. Die Identifikation wird daher nicht vollständig sein. Für eine vollständige Erfassung aller nitrifikationshemmenden Einleitungen ist ein Screening aller verdächtigen Einleiter durchzuführen.

4.2.4. Vorgehen im Falle einer Großstadt

Das Beispiel der Stadt Linz und die Lösung der hier angestandenen und anstehenden Anforderungen an die Abwasserreinigung ist ein ausgezeichnetes Beispiel, anhand dessen das Wechselspiel von Anforderungen, den dadurch entstehenden Fragestellungen (Problemen) und deren Lösung im Zusammenarbeit Kommune, Indirekteinleiter und Behörde dargestellt werden kann.

Ende der 60-er Jahre wurde von der Österr. Donaukraftwerke AG (DOKW) ein Rahmenplan für den wasserkrafttechnischen Ausbau der Donau für die Strecke Aschach-Ybbs vorgelegt. Dieser Plan sah die Errichtung eines Kraftwerkes im Bereich der Stadt Linz vor. Durch dieses geplante Kraftwerk bei Abwinden-Asten wurde das zu dieser Zeit bestehende Entwässerungssystem der Stadt-Linz und das der hier angesiedelten Großindustrie der freien Vorflut beraubt. Nach umfangreichen Untersuchungen wurde 1974 von den Stadtbetrieben Linz (SBL) ein

Lösungsvorschlag vorgelegt, der einen Umleitungskanal für alle Linzer Abwässer und eine Einleitung nach biologischer Reinigung in das Unterwasser des Kraftwerkes Abwinden-Asten vorsah. Diese Entwässerung des Linzer-Großraumes in freier Vorflut wurde aus Sicherheitsgründen (Einstaufreiheit des Entwässerungssystems) gewählt und hat sich bestens bewährt.

Neben dieser grundsätzlichen Entscheidung für die freie Vorflut des Entwässerungssystems, stellte sich auch die prinzipielle Frage, wie die Reinigung der in der Großindustrie anfallenden Abwässer vorzunehmen ist.

Die Anforderungen an die Abwasserreinigung zu diesem Zeitpunkt sahen eine weitgehende Reduktion der organischen Substanzen (BSB₅ und CSB) im Abwasser vor. Es war also die Frage zu beantworten, ob und unter welchen Bedingungen die Abwässer der im Großraum Linz angesiedelten Industrie, entweder für sich alleine oder gemeinsam gereinigt werden könnten.

Generell waren für die zu betrachtenden Industriebetriebe, Chemiewerk, Stahlwerk und Zuckerfabrik folgende Varianten zu betrachten:

- Voll(biologische) Reinigung der Abwässer in einer betriebseigenen Kläranlage und direkte Einleitung in den Vorfluter.
- Teil(biologische) Reinigung der Abwässer in einer betriebseigenen Kläranlage und Einleitung in die Regionalkläranlage.
- Ableitung der Abwässer in die Regionalkläranlage und gemeinsame Reinigung mit den kommunalen Abwässern.

Aufgrund grundlegender Überlegungen zur gemeinsamen Reinigung (gesamthaft ökonomisch günstigeren Kosten, stoffausgleichende Wirkung und erhöhte Sicherheit für den Vorfluter bei Abwasserstößen aus der Industrie, v.d.EMDE, 1980) und den Ergebnissen intensiver Voruntersuchungen (BEGERT, 1978a,b, BEGERT u. KANDLER, 1977) kam man zum Entschluß, das Konzept der gemeinsamen Reinigung von industriellen und kommunalen Abwässern umzusetzen. Dazu waren bei den einzelnen Industrien gewisse Maßnahmen notwendig:

Chemiewerk:

Bau getrennter Kanalsysteme für die Sammlung der organisch belasteten und nicht belasteten Abwässer. Bau eines Fließmischbeckens zur Neutralisation und eines Puffer- und Rückhaltebeckens, sowie Einbindung in den neu zu bauenden Umleitungskanal.

Stahlwerk:

Auflassung der Entphenolungsanlage, Beibehaltung der Stripper- und Schwefelsäureanlage, permanente Abgabe von 10 % unbehandelten Abwassers zur Adaptation des Belebtschlammes sowie Bau einer Druckrohrleitung direkt in den Zulauf zur biologischen Stufe der Regionalkläranlage.

Zuckerfabrik:

Bau einer anaerob-aeroben Vorbehandlungsanlage sowie Bau einer Druckrohrleitung direkt zur Regionalkläranlage.

Bemessung der Regionalkläranlage

Der Bemessung der zu bauenden biologischen Stufe (nach Vorklärung) wurde eine Belastung von 44 tBSB₅/d zugrunde gelegt und sie wurde auf Kohlenstoffabbau (ohne gezielte Nährstoffentfernung) ausgelegt ($B_R\text{-BSB}_5 = 1,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$). Die Anteile der Industrie wurden dabei mit 6 tBSB₅/d für das Chemiewerk, mit 3 tBSB₅/d für das Stahlwerk und während der Kampagne 8 tBSB₅/d für das biologisch vorgereinigte Abwasser der Zuckerfabrik angesetzt. Die Kommune selbst, wurde mit ca. 27 tBSB₅/d ermittelt. Als Ablaufwerte sind 20 mg BSB₅/l im Jahresmittel und 25 mg BSB₅/l in 85 % der Fälle einzuhalten. Die Regionalkläranlage Linz-Asten (RARA) ging im Jahre 1982 vollständig in Betrieb.

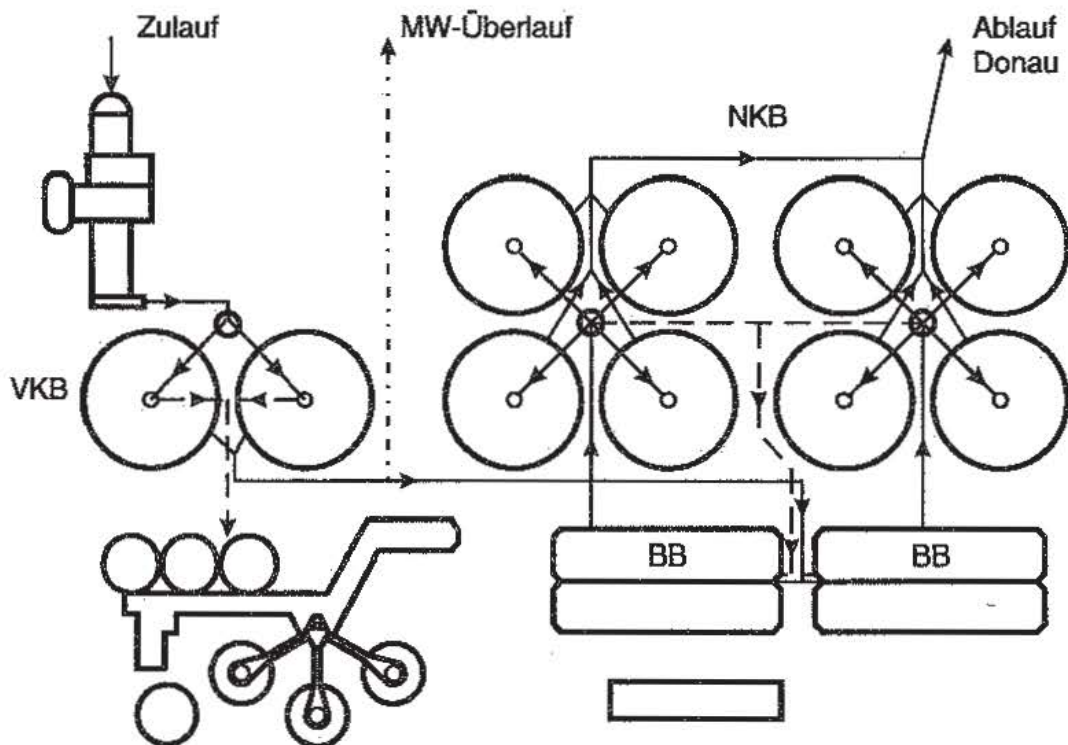


Abb. 4-1: Lageplan der Regionalkläranlage Linz-Asten (RARA)

Tab. 4-2: Die wesentlichsten technischen Daten der Regionalkläranlage Linz-Asten (RARA)

Bemessungsgrößen		
Abwassermengen		
Q _{TW}		2,2 m ³ /s
Q _{RW}		8,8 m ³ /s
Q-Biologie		4,4 m ³ /s
Schmutzfracht		
BSB ₅		44 tBSB ₅ /d
Bauwerke		
Vorklärung	2 * 6.900 m ³	13.800 m ³
Belebungsbecken	4 * 11.000 m ³	44.000 m ³
Nachklärbecken	8 * 6.875 m ³ Ø 50 m	55.000 m ³
Schlammeindicker	3 * 1.500 m ³	4.500 m ³
Faultürme	3 * 10.400 m ³	31.200 m ³
Belüftungseinrichtung		66.000 Nm ³ /h

Die Indirekteinleiterstruktur änderte sich im Laufe der Zeit. So fiel die Zuckerfabrik weg, zusätzlich wurde eine saisonweise Fruchtsaftproduktion, eine nahegelegene Papierfabrik, ein Lackeproduzent sowie weitere Nachbargemeinden mit eingebunden.

Konsensüberschreitungen des Chemiewerkes führten dazu, daß mit dem Jahre 1989 dem Chemiewerk eine eigene innerbetriebliche biologische Vorreinigungsanlage (BAV) zum Abbau der organischen Kohlenstoffverbindungen vorgeschrieben wurde. Diese Vorreinigungsanlage ging im Jahre 1991 in Betrieb.

Eine Analyse der Belastungsverhältnisse für das Jahr 1988 der Regionalkläranlage Linz-Asten zeigte, daß der wasserrechtliche Konsenswert für die BSB₅ Fracht im Zulauf der biologischen Stufe von 44 t/d nie, aber die genehmigten Abwassermengen von 150.000 m³/d überschritten wurden. Die wasserrechtlich geforderten Ablaufwerte konnten dabei nicht nur gesichert eingehalten sondern deutlich unterschritten werden. Das gewählte Abwasserkonzept der gemeinsamen Behandlung von kommunalen und industriellen Abwässern hatte sich somit bewährt.

Sieben Jahre nach Inbetriebnahme der Regionalkläranlage wurde im Jahre 1989 dem Betreiber der Regionalkläranlage Linz-Asten von der Wasserrechtsbehörde vorge-

schrieben, ein Projekt hinsichtlich Anpassung an die technisch wasserwirtschaftliche Entwicklung vorzulegen. Diese Anforderungen zielten speziell auf die damals noch neuen Anforderungen bezüglich Stickstoffentfernung ab.

Aufgrund der vom üblichen kommunalen Abwasser abweichenden Zusammensetzung des Linzer Abwassers wurde beschlossen, direkt vor Ort auf der Regionalkläranlage Linz-Asten halbtechnische Pilotversuche zur "Anpassung der Regionalkläranlage Linz-Asten an die technischen wasserwirtschaftlichen Anforderungen" durchzuführen. Entsprechend der Anforderungen nach einer gesicherten Nitrifikation und ganzjähriger Stickstoffentfernung lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung dieser Fragestellungen. Die Versuche wurden mit Herbst 1990 begonnen. Zum Zeitpunkt der Versuche lag nachfolgend dargestellte Einleitesituation der maßgeblichen Industriebetriebe vor.

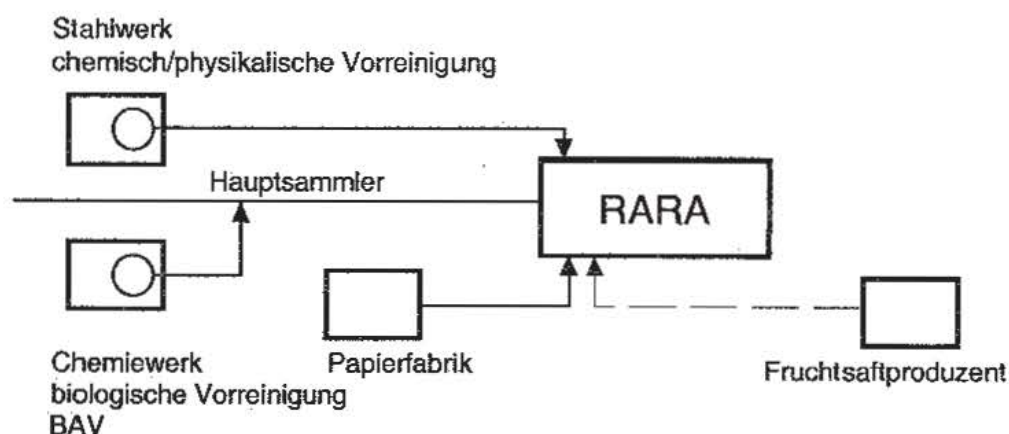


Abb.4-2: Zum Zeitpunkt der Versuche vorliegende Indirekteinleitesituation.

Es wurden zwei Versuchsanlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation, jede mit insgesamt $18,7 \text{ m}^3$ Belebungsbeckenvolumen, parallel betrieben. Jede Versuchsanlage war in 7 Kaskaden unterteilt. Dabei waren die Kaskaden 5 und 6 permanent belüftet, die Kaskade 7 diente als "Sauerstoffzehrungskaskade", um die Sauerstoffrückfuhr in die anoxischen Kaskaden zu minimieren. Kaskade 3 und 4 konnten wahlweise anoxisch/aerob betrieben werden, wobei eine Belüftungsregelung über den Ammoniumgehalt in der Kaskade 7 möglich war. Die beiden ersten Kaskaden 1 und 2 wurden immer anoxisch gefahren. Der Überschussschlammabzug erfolgte bei beiden Anlagen zeitgesteuert und gewissermaßen kontinuierlich aus der Kaskade 6. Interne Rezirkulation, Rücklaufschlamm und Zulauf wurden in die Kaskade 1 eingeleitet.

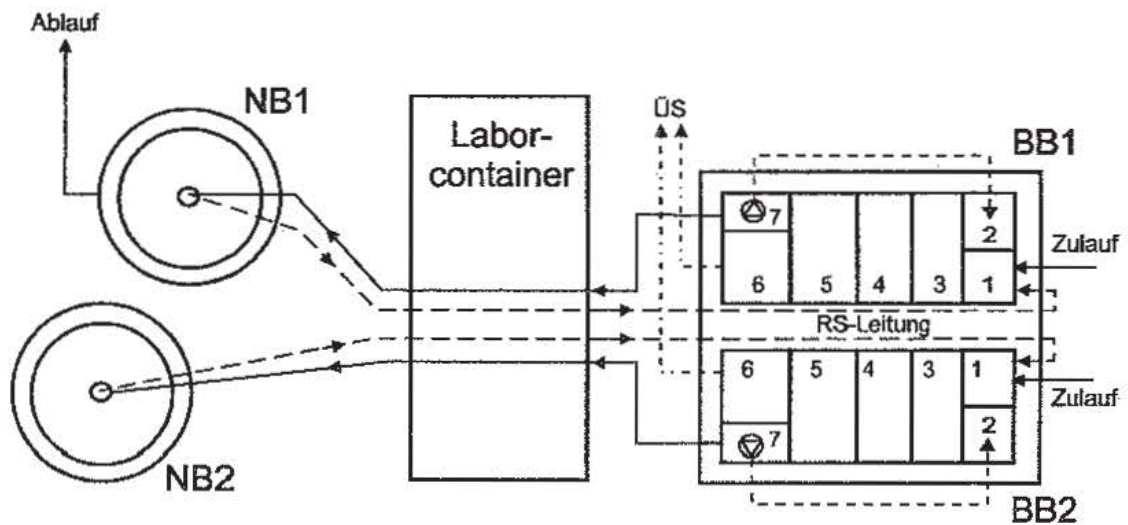


Abb. 4-3: Grundriß und Verfahrensschema der Versuchsanlagen VA 1 und 2.

Tab. 4-3: Technische Daten der Versuchsanlagen

Kaskade		
1	1,55 m ³	anoxisch
2	1,55 m ³	anoxisch
3	3,1 m ³	anoxisch/aerob
4	3,1 m ³	anoxisch/aerob
5	4,7 m ³	aerob
6	3,6 m ³	aerob
7	0,9 m ³	aerob
V _{BB}	18,7 m ³	
V _{NK}	8,4 m ³	
A _{NK}	4,9 m ²	

Die Versuchsanlagen VA 1 und VA 2 wurden im November 1990 in Betrieb genommen. Bis April 1991 konnte trotz optimaler Betriebsbedingungen, bei einem aeroben Schlammalter > 20 d, Temperaturen zwischen 10 und 14° C, ausreichend Alkalität, sowie durchgeführten Beimpfungsversuchen mit nitrifizierendem Belebtschlamm aus einer benachbarten kommunalen Kläranlage, keine Nitrifikation erreicht werden.

Es war offensichtlich, daß eine ausgeprägte permanente Nitrifikationshemmung vorlag. Angesichts dieser Tatsache war es notwendig, Strategien und Methoden zur Identifikation und Bewertung nitrifikationshemmender Einleitungen zu entwickeln. Die Untersuchungen im Kanalnetz der Stadt Linz erfolgten im Zeitraum Februar bis April 1991.

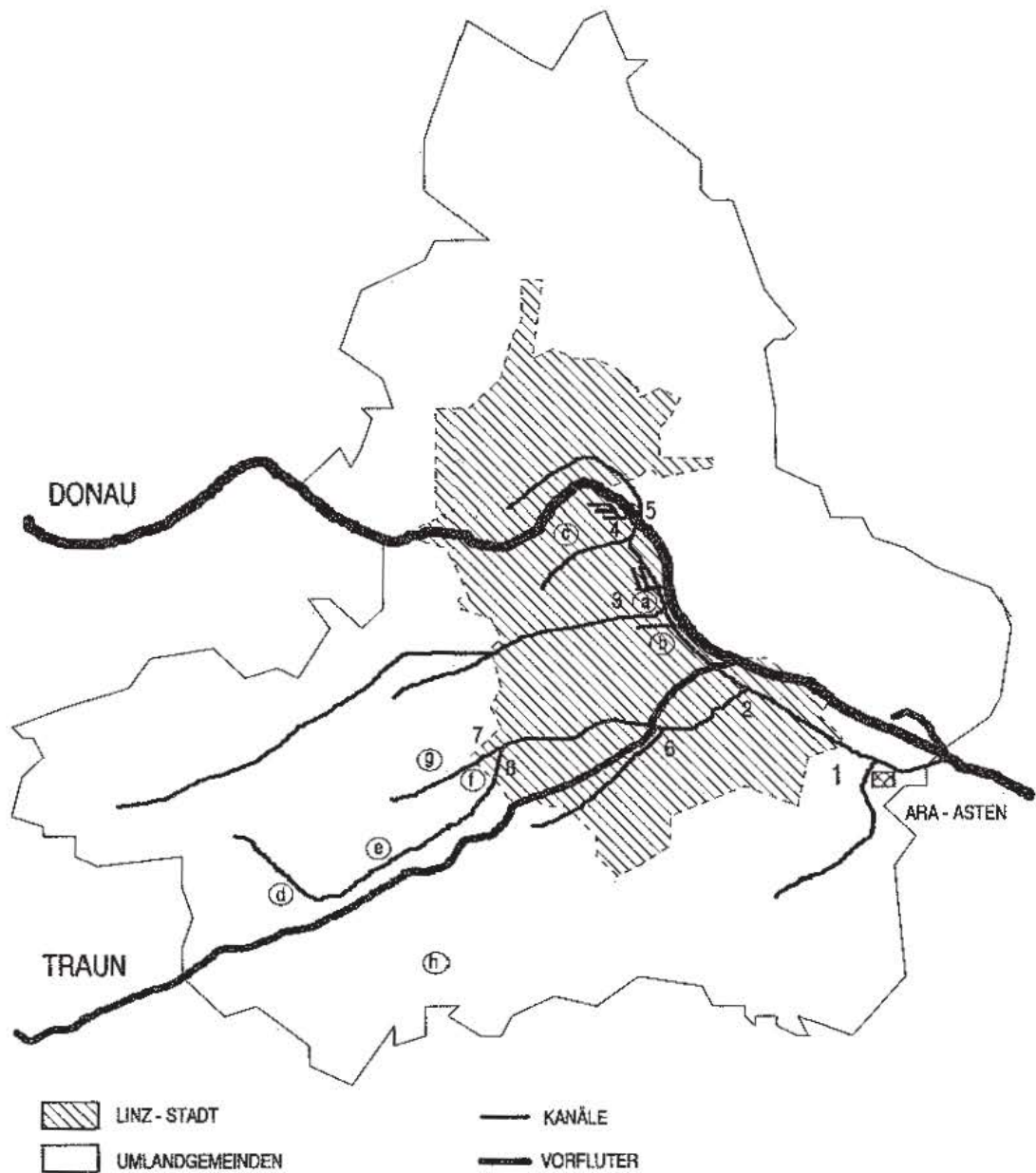


Abb. 4-4: Einzugsgebiet der Regionalkläranlage Linz-Asten, mit den gekennzeichneten Probenahmestellen an den Hauptkanälen (1 - 8) bzw. die Lage der untersuchten Industrie- und Gewerbebetriebe (a - h)

Das Einzugsgebiet der Regionalkläranlage LINZ-ASTEN umfaßte zum Untersuchungszeitpunkt etwa das in der nachfolgenden Abbildung dargestellte Gebiet. Der Hauptanteil des Abwassers kommt dabei aus dem Linzer Stadtgebiet und aus den linksufrigen Gemeinden entlang der Traun, wo sich auch ein großräumiges Gewerbe- und Industriegebiet erstreckt. Im direkten Stadtbereich liegen ein Chemiewerk und ein Stahlwerk, wobei das Abwasser des Stahlwerkes in einer eigenen Leitung auf das Kläranlagengelände geleitet wird und hier direkt in den Zulaufkanal der biologischen Stufe eingebunden wird. Das Chemiewerk leitet unmittelbar in den Hauptsammelkanal des Linzer Kanalnetzes ein. Entsprechend der zugrunde gelegten Vorgehensweise wurden in einem ersten Schritt die vier Hauptsammler (2, 3, 4, 5) an ihren Einmündungsstellen in den Hauptsammler (1) beprobt und untersucht. Parallel dazu wurden die beiden größten Indirekteinleiter, das Chemie- (a) und das Stahlwerk (b), gesondert beprobt.

Um die erhaltenen Meßwerte zu überprüfen, wurde vor allem der Hauptsammler (2) und seine Zubringer (6, 7, 8) und die, sich in diesem Einzugsgebiet befindlichen bekannten Indirekteinleiter (d, e, f, g, h) untersucht. Das in der Innenstadt gelegene Zentralkrankenhaus (c) wurde in diese Untersuchungen mit einbezogen.

Ergebnis der Untersuchung

Das Ergebnis der Bestimmung der akuten Nitrifikationshemmwirkung der Abwässer aus den Teileinzugsgebieten, bzw. des Chemie- und Stahlwerkes, zeigte ein eindeutiges Bild. Das Abwasser aus den Hauptsammlern 2, 3, 4 und 5 bewirkten in den Kurzzeitversuchen keine signifikante Nitrifikationshemmung. Die gemessenen Abweichungen lagen im Bereich der Meßgenauigkeit. Völlig anders hingegen die Ergebnisse der Messungen mit den Abwässern des Chemie- bzw. Stahlwerkes. Hier wurde jeweils eine vollständige Hemmung der Nitrifikation festgestellt. Es ist noch anzumerken, daß beide Industrieabwässer etwa in der doppelten Konzentration untersucht wurden, in der sie im Gesamtabwasser vorkommen (Tab. 4-4).

Dieses erste und eindeutige Ergebnis wurde noch durch weitere Untersuchungen - vor allem im Teileinzugsgebiet (2) - abgesichert (Tab. 4-5) Wie bereits angeführt, wird dadurch ein relativ großes Industrie- und Gewerbegebiet entwässert. Es wurden daher die Sammler (6 bis 8) und in einem Screening die Abwässer der Betriebe (d bis g) sowie das Krankenhaus (c) und eine Papierfabrik (h) untersucht.

Tab. 4-4: Ergebnis des ersten Teilschrittes der Identifikation nitrifikationshemmender Abwassereinleitungen im Kanalnetz der Regionalkläranlage Linz-Asten.

Sammler	Referenz	Probe	INH
	OVN _{max}	OVN _{max}	
	(mgO ₂ /l/h)	(mgO ₂ /l/h)	(%)
2	13,0	13,1	-0,3
3	13,2	12,2	7,1
4	13,1	12,3	5,8
5	11,7	12,5	-6,5
Betrieb			
a	9,6	(-0,1)	100
b	9,8	0,5	95,1

Tab. 4-5: Ergebnis der zusätzlich untersuchten Sammler und des Screenings der Betriebe

Sammler	Referenz	Probe	INH
	OVN _{max}	OVN _{max}	
	(mgO ₂ /l/h)	(mgO ₂ /l/h)	(%)
6	8,1	8,4	-3,3
7	13,0	8,0	38,4
7	8,7	5,8	33,5
8	8,3	9,0	-8,6
Betrieb			
c	13,8	14	-1,0
d	13,8	15,9	-14,9
e	9,9	9,9	0
f	8,3	8,8	-6,1
g	7,5	7,9	-5,3
h	11,0	11,5	-4,6

Die ergänzenden Untersuchungen bestätigten das Ergebnis der ersten Untersuchung sowie die Art des Vorgehens. Keiner der im zusätzlichen Screening untersuchten Betriebe bewirkte eine meßbare Nitrifikationshemmung. Damit wird die im ersten Durchgang ermittelte untergeordnete Bedeutung des Abwassers im Sammler 2 bestätigt. Im Sammler 7 wurde eine signifikante Hemmung gemessen und in einer zweiten Messung erneut bestätigt. Beide in den Sammler 7 einleitenden Betriebe (f und h) bewirkten im Screeningtest keine Hemmung. Auffällig am Abwasser des Sammlers 7 war der ausgeprägte Geruch nach Knoblauch, vielleicht ein Hinweis auf die in den knoblauchartigen Gewächsen vorkommende, nitrifikationshemmende Verbindung Allylsulfid, die wie die Untersuchungen von JULIETTE *et al.* (1993a, 1993b) zeigten, hemmend wirkt. Die Quelle des Knoblauchgeruchs konnte nicht ermittelt werden.

Zusammenfassung

- Die gewählte Vorgehensweise und Meßmethodik brachte bereits in einem ersten Meßdurchgang die Identifikation der dominanten Einleiter nitrifikationshemmender Abwässer. Als stark hemmend erwiesen sich die Abwässer aus einem Chemie- (100%) und einem Stahlwerk (95,1%).
- Zusätzliche, verifizierende Messungen von Abwässern aus Teileinzugsgebieten und darin einleitenden Betrieben bestätigten die im ersten Meßdurchgang erhaltenen Ergebnisse und die angewandte Vorgehensweise. Dabei wurde das Abwasser eines relativ kleinen Teileinzugsgebietes als wenig hemmend (38,4 bzw. 33,5 %) erkannt.

4.2.5. Vorgehen im Falle des Chemiebetriebes

4.2.5.1. Abwasseranfall/zusammensetzung

Generell ist die Abwasserzusammensetzung durch den, für einen Chemiebetrieb charakteristischen, oftmaligen Wechsel in den unterschiedlichen Produktionen und damit auch der abgeleiteten Abwässer bestimmt. Das Abwasser selbst ist durch relativ hohe organische Verschmutzung, stark wechselnde Stickstoffbelastung und geringen Phosphorgehalt gekennzeichnet (Tab. 4-6). Entsprechend der Natur eines Chemiebetriebes kann der pH-Wert in einem weiten Bereich schwanken, über weite Zeiträume fällt das Abwasser jedoch aufgrund organischer Säuren sauer an.

Die Abwasseranfallstellen können drei unterschiedlichen Bereichen A, B und C zugeordnet werden:

Wobei aus dem Bereich der C die überwiegende Abwassermenge (ca. 70 %) kommt.

Die beiden anderen Bereiche liefern dementsprechend geringere Anteile (B ca. 25 %, C ca. 5 %).

Tab. 4-6: Für das Abwasser des Chemiewerkes typische Schwankungsbereiche

Parameter		
CSB	(mg/l)	3000 - 6000
BSB ₅	(mg/l)	300 - 1600
TKN	(mg/l)	200 - 1300
NO _x -N	(mg/l)	50 - 100
Ges.P	(mg/l)	40 - 50
Temp.	(°C)	15 - 25
pH	(-)	5 - 9

4.2.5.2. Abwassersammlung/behandlung

In einem innerbetrieblichen Kanalnetz werden alle anfallenden Abwässer gesammelt und zur weiteren Behandlung geleitet. Die Abwässer aus dem Bereich A und dem Bereich B können getrennt erfaßt werden. Aufgrund der gewachsenen Struktur des Betriebes, können die Abwässer aus dem Bereich C nicht eindeutig einem räumlichen Bereich zugeordnet werden.

Zum Zeitpunkt der Identifikation der Einleiter nitrifikationshemmender Abwässer in das Kanalnetz der Regional-Abwasser-Reinigungs-Anlage (RARA) wurde vom Chemiewerk eine biologische Abwasservorreinigungsanlage (BAV) in Betrieb genommen. Es liegt zu jeder Zeit ein mehr oder minder großer Stickstoffüberschuß vor. Der zweite essentielle Nährstoff, Phosphor, muß durch eine externe Dosierung zugeführt werden. Diese Anlage (siehe Tab. 4-7) wurde für eine Entfernung der Kohlenstoffverbindungen konzipiert. Ausgelegt wurde die Anlage als eine zwei-straßige Belebungsanlage, mit vorgeschalteter Neutralisation und Phosphordosierung, wobei der anfallende Überschussschlamm in die Kanalisation zur Regionalkläranlage abgegeben wird. Während der erwähnten Untersuchung wurde diese Anlage im Fermenterbetrieb gefahren, da die Nachklärbecken noch nicht fertiggestellt waren.

Tab. 4-7: Auslegungs- und Anlagenkenndaten der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage des Chemiewerkes

Q	(m ³ /d)	6900
Q _{max}	(m ³ /h)	350
CSB-Fr	(t/d)	30
BSB ₅ -Fr	(t/d)	15
T	(°C)	20 - 30
t _{TS}	(d)	2,5
B _{R-CSB}	(kg/m ³ /d)	6,0
TS _{BB}	(kg/m ³)	4,0
η-CSB	(%)	70
V _{BB}	(m ³)	5000
A _{NK}	(m ²)	300
V _{NK}	(m ³)	800
Neutralisation	(m ³)	125

4.2.5.3. Identifikation der relevanten Anfallstellen

Für die innerbetriebliche Zuordnung der Anfallstellen von Nitrifikationshemmern wurde die rasche Erfassung der relevanten Verursacher angestrebt. Es war somit in diesem Schritt bereits eine erste Bewertung vorzunehmen. Die Untersuchungsmethodik nach Kap. 4.2.2.2 wurde daher dahingehend modifiziert, daß die Abwässer in zwei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht wurden. Eine Konzentration wurde so gewählt, daß sie im Testansatz dem Anteil des jeweiligen Abwasserteilstromes im Gesamtabwasser des Chemiewerkes, und im zweiten Testansatz dem Anteil im Gesamtabwasser der Regionalen Abwasserreinigungsanlage RARA entsprach. Damit wurde eine erste Gewichtung der Meßwerte erhalten. Die Meßmethodik für sich blieb unverändert. Als Rezeptor wurde nicht akklimatisierter Belebtschlamm verwendet.

Das im Falle der Kommune angewandte Ausschließungsprinzip über die Hemmwirkung verschiedener Teileinzugsgebiete, konnte für das Chemiewerk nur bedingt angewandt werden. So ließen sich nur die Abwässer aus dem Bereich A und dem Bereich B separat erfassen. Die Vielzahl der Anfallstellen des Bereiches C wurden über ein Screening erfaßt. Im Gegensatz zur Kommune, wo man von einem dauerhaften Anfall der relevanten Einleitungen von Nitrifikationshemmern ausging, und die zeitliche Variabilität als vernachlässigbar einschätzte, mußte im Chemiewerk die zeitliche Variabilität verschiedener Produktionen und die des Abwasseranfalls bei der

Vorgehensweise berücksichtigt werden. So wurden Produktionsstätten, welche nur ein Produkt bearbeiten, nur einmal beprobt. Zeitlich wechselnde Produktionen, wurden entsprechend der Produktwechsel beprobt. In jedem Fall wurde die Probenahme über zumindest 3 Tage durchgeführt.

Ergebnis der Untersuchung

Bezogen auf die Gesamtabwassermenge des Chemiewerkes (INH 1) zeigten nur wenige Proben keine relevante Hemmwirkung (< 20%). In der Verdünnung des Gesamtabwassers (INH 2) bewirkten 4 Abwasserproben signifikante (> 20 %) Hemmungen. Dominierend war die Hemmwirkung des Abwassers aus dem Bereich B, sowie des Abwassers der Produktion im Bau 9. Die Abwässer aus den Anlagen Bau 4 und Bau 5 bewirkten bei bestimmten Produktionen ebenfalls deutliche Hemmungen.

Tab. 4-8: Ergebnis des 1. Screeningschrittes im Chemiewerk

$$Q_{mi} \text{ RARA} = 140.000 \text{ m}^3/\text{d}, Q_{mi} \text{ Chemie} = 5.500 \text{ m}^3/\text{d}$$

Anfallstelle	Bemerkungen	max. Q	INH 1	INH 2
		(m ³ /d)	(%)	(%)
Bau 1	Bereich A	359	28	n.n.
Bau 2	Bereich B	1232	100	90
Bau 3	Bereich C	99	33	3
Bau 4	Bereich C, Produktserie 4.1	377	100	44
	Bereich C, Produktserie 4.2	436	85	17
	Bereich C, Produktserie 4.3	358	75	n.n.
Bau 5	Bereich C, Produktserie 5.1	307	100	38
	Bereich C, Produktserie 5.2	265	40	n.n.
	Bereich C, Produktserie 5.3	368	11	n.n.
Bau 6	Bereich C	170	n.n.	n.n.
Bau 7	Bereich C	490	52	5
Bau 8	Bereich C	632	n.n.	n.n.
Bau 9	Bereich C	231	100	67
Bau 10	Bereich C	36	5	n.n.

Für die Untersuchung des Bereiches B war eine weitere Aufspaltung notwendig. Von den 5 vorhandenen Produktionen arbeiten 2 abwasserfrei. In der nachfolgenden Tabellen sind die erhaltenen Meßwerte angeführt.

Tab. 4-9: Ergebnis des 2. Screeningschrittes im Bereich B des Chemiewerk.

Anfallstelle	Bemerkungen	max. Q	INH 1	INH 2
		(m ³ /d)	(%)	(%)
Bau 2.1	Anfallstellen 2.1.1 + 2.1.7. (1:10)	30	87	67
	Anfallstelle 2.1.7	27	62	48
Bau 2.2	Produkt 2.2	130	30	n.n.
Bau 2.3	Produkt 2.3	300	100	48

Von den drei untersuchten Produktionsstätten bewirkten zwei signifikant hohe (> 20%) Hemmwirkungen.

Nachdem sich das Abwasser von Bau 2.1 wiederum aus mehreren Anfallstellen zusammensetzt, wurde eine weitere Aufspaltung auf die einzelnen Abwasserteilströme vorgenommen.

Tab. 4-10: Ergebnis des 3. Screeningschrittes der Abwässer des Baues 2.1.

Anfallstelle	Bemerkungen	max. Q	INH 1	INH 2
		(m ³ /d)	(%)	(%)
Bau 2.1.1		2,4	n.n.	n.n.
Bau 2.1.2		6,0	n.n.	n.n.
Bau 2.1.3		24,0	n.n.	n.n.
Bau 2.1.4		24,0	n.n.	n.n.
Bau 2.1.5		6,0	n.n.	n.n.
Bau 2.1.6		28,8	92	14
Bau 2.1.7		125,0	87	15

Von den untersuchten 7 Anfallstellen wurde nur für zwei eine - allerdings signifikant hohe - Hemmwirkung nachgewiesen.

Zusammenfassung

In drei Screeningschritten wurden die bedeutendsten Anfallstellen von Nitrifikationshemmern bestimmt. Als ausschlaggebend wurde eine Hemmwirkung von > 20 % nach 30 Minuten Kontaktzeit auf unakklimatisierten Belebtschlamm und in der aktuellen Verdünnung im Gesamtabwasser der RARA angesehen.

Tab. 4-11: Zusammenfassung der Identifikation der relevanten Anfallstellen von Nitrifikationshemmern im Chemiewerk. IHN1 entsprechend Verdünnung auf Gesamtabwasser Chemiewerk. IHN 2 entsprechend Verdünnung auf Gesamtabwasser RARA.

BE-REICH	BAU	INH1 (%)	INH2 (%)	BAU	INH1 (%)	INH2 (%)	BAU	INH1 (%)	INH2 (%)
A	1	28	n.n.						
B	2	100	90	2.1	62-87	48-67	2.1.1	n.n.	n.n.
							2.1.2	n.n.	n.n.
							2.1.3	n.n.	n.n.
							2.1.4	n.n.	n.n.
							2.1.5	n.n.	n.n.
							2.1.6	92	14
							2.1.7	87	15
				2.2	30	n.n.			
				2.3	100	48			
C	3	33	3						
	4	75 - 100	n.n. - 44						
	5	11 - 100	n.n. - 38						
	6	n.n.	n.n.						
	7	52	5						
	8	n.n.	n.n.						
	9	100	67						
	10	5	n.n.						

In einem ersten Screeningschritt wurde das Abwasser aus dem Bereich A als nicht hemmend beurteilt. Das gesammelte Abwasser aus dem Bereich B, sowie 3 von 8 Abwasserteilströmen aus dem Bereich C mußten als signifikant bzw. stark hemmend beurteilt werden. Unter diesen drei Anfallstellen befanden sich zwei Mehrzweckproduktionsstätten, wobei nicht alle untersuchten Produktionen hemmende Abwässer lieferten. In weiteren Aufsplittungen und Screeningschritten konnten im Bereich B drei wesentliche Quellen für Nitrifikationshemmer identifiziert werden.

Insgesamt wurden 6 Produktionen mit hohen nitrifikationshemmenden Wirkungen ermittelt. Wobei drei dieser Anfallstellen dem Bereich B (Bau 2.3, Bau 2.1 mit Bau 2.1.7 und Bau 2.1.8) zuzuordnen sind. Im Bereich C konnten in zwei Mehrzweckanlagen (Bau 4 und Bau 5) Produktionen und eine Einzelproduktionsstätte (Bau 9) mit nitrifikationshemmenden Abwässern erfaßt werden.

Zusätzlich wurden noch 3 Produktionsbereiche mit nitrifikationshemmenden Abwässern erfaßt, deren Relevanz allerdings als untergeordnet einzustufen ist, da sie erst in höheren Konzentrationen, die der jeweilig aktuellen Konzentration im Gesamtabwasser des Chemiewerkes entspricht, signifikant hemmend wirkten.

4.2.6. Vorgehen im Falle des Stahlwerkes

4.2.6.1. Abwasseranfall/Abwasserbehandlung

Aus früheren Versuchen (BEGERT, 1978a) war die grundsätzlich nitrifikationshemmende Wirkung des Abwassers aus dem Stahlwerk bekannt. Eine Identifikation im obigen Sinne war nicht notwendig, da es im Normalbetrieb nur zwei maßgebliche Abwasserströme gibt. Der überwiegende Anteil der Abwässer stammt dabei aus der werkeigenen Kokerei. Das bei der Aufbereitung der Kokereigase anfallende Abwasser wird in einer letzten Reinigungsstufe in einem alkalischen -Stripper - Abtreiber genannt - weitgehend von NH_3 und H_2S sowie teilweise von HCN und CN^- befreit. Die dabei anfallenden "Schwaden" - sie enthalten die ausgetriebenen Verbindungen - werden der sogenannten Schwefelsäureanlage zugeführt und weiter gereinigt. Im Ablauf des Abtreibers verbleiben gewisse Restgehalte an NH_3 , CN^- , Phenol und Rhodanide.

Der zweite permanente Abwasserteilstrom ist das sogenannte Kohlewasser. Beide Abwässer, Ablauf Stripper und Kohlewasser, werden zur RARA geleitet.

Bei revisionsbedingtem Stillstand der Schwefelsäureanlage - etwa 4 Wochen pro Jahr - werden die kondensierten Schwaden, das sogenannte Starkwasser, nach einem Mengenausgleich in einem Ausmaß von $2 \text{ m}^3/\text{h}$ dem Ablauf Stripper und damit der

RARA zugeführt.

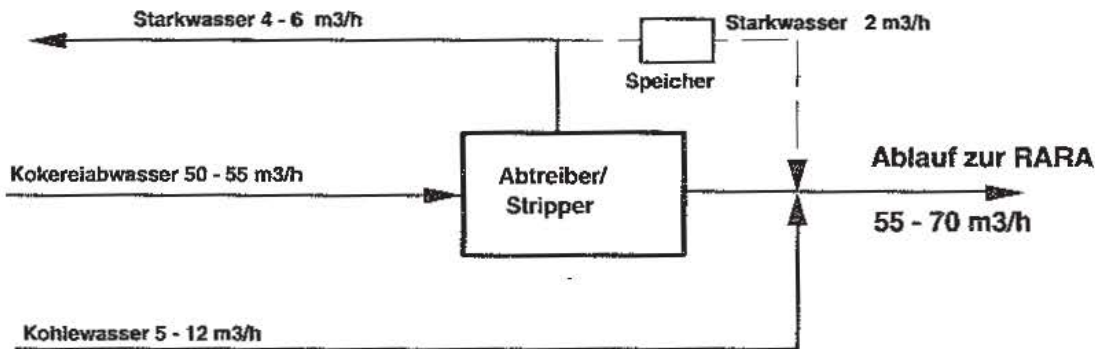


Abb. 4-5: Übersichtsschema der Abwasserlinie des Stahlwerkes

Tab. 4-12: Typische Beschaffenheit des Ablauf Strippers, Kohle- bzw. Starkwassers

	CSB (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	CN ⁻ (mg/l)
Abl. Stripper	3.000		1.500	90
Kohlewasser	60.000		5.000	400
Starkwasser	5.500	70.000	130.000	4.000

Die drei angeführten Abwasserteilströme sind in ihrer grundsätzlichen Beschaffenheit sehr ähnlich, wobei es allerdings sehr große Konzentrationsunterschiede hinsichtlich der einzelnen Verbindungen gibt. Die hohen Konzentrationen an CN⁻ und Phenol lassen eine hohe nitrifikationshemmende Wirkung erwarten.

4.2.7. Diskussion der Vorgehensweise und angewandten Methodik

Die bei der Identifikation im Kanalnetz der Stadt Linz angewandte Upstream-Suchstrategie erbrachte mit wenigen Messungen ein eindeutiges Ergebnis. So wurden zwei Industriebetriebe als relevante Einleiter und das Abwasser eines Nebensammlers als minder hemmend identifiziert. Durchgeführte Kontrolluntersuchungen von verdächtigen Indirekteinleitern in bereits als negativ bewerteten Teileinzugsgebieten bestätigten diese Beurteilung und damit die gewählte Vorgehensweise. Nachdem in den Pilotanlagen eine permanente Hemmwirkung vorlag, und man von zu suchenden

Dauereinleitern ausging, diese auch in den beiden Industriebetrieben fand, war auch das zeitlich gestaffelte Vorgehen bei der Beprobung zulässig. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß die anderen, stichprobenartig beprobten Indirekteinleiter zeitweise Nitrifikationshemmer einleiten, und durch diese Vorgehensweise nicht erfaßt wurden. Können solche Ereignisse nicht ausgeschlossen werden, so muß eine gleichzeitige und mehrmalige Beprobung und Untersuchung durchgeführt werden. Dieses Screening wird, was die Probenahme und Untersuchung der Proben angeht, wesentlich aufwendiger. Im Sinne eines möglichst wirtschaftlichen Vorgehens in der Praxis ist aufgrund der jeweiligen Industrie- und Gewerbestruktur (z.B. viele Mittelbetriebe oder einige wenige Industriebetriebe) die geeignetste Vorgehensweise zu bestimmen. So wurden im Chemiewerk in mehreren Screeningschritten die ausschlaggebenden Anfallstellen bestimmt.

Mit der Verwendung eines nitrifizierenden Belebtschlammes aus einer überwiegend mit kommunalem Abwasser belasteten Kläranlage wurde ein sensitiver Rezeptor verwendet. In den durchgeführten Parallel- und Mehrfachmessungen zeigte sich eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse.

Durch die Wahl eines nitrifizierenden Belebtschlammes wird die generelle Reproduzierbarkeit verringert, die Aussagekraft hinsichtlich der Biozönose Belebtschlamm jedoch erhöht. Die nach einer gewissen Kontaktzeit erhaltenen Meßwerte sind bereits durch biotische und abiotische Vorgänge beeinflusst. Eine Übertragung auf eine reale Anlage sind nur unter Beachtung dieser Gesichtspunkte möglich.

Die angewandte Respirationsmessung ist bei geringen Probenanzahlen eine rasche und vor allem sehr direkte Methode der Aktivitätsbestimmung. Fehlansätze sowie sinnvolle Verdünnungsbereiche von zu untersuchenden Proben werden damit rasch erkannt. Mit der angewandten Methode, die Nitrifikation durch die alleinige Zugabe von ATH vom Kohlenstoffabbau zu trennen, werden eventuelle höhere Hemmwirkungen auf *Nitrobacter* nicht erfaßt. Kann das nicht ausgeschlossen werden sind zusätzliche Messungen mit Hemmung von *Nitrobacter* durch Chloratzugabe, oder die analytische Bestimmung von Nitrit durchzuführen. Aufgrund des hohen apparativen Aufwandes (O_2 -Sonde, Rührgefäß, Registriereinheit) ist eine Automatisierung nur mit größerem Aufwand möglich. Wird ein hoher Probendurchsatz angestrebt, und sollen die einzelnen Stufen der Nitrifikation gesondert erfaßt werden, so erscheint die Bestimmung der Nitrifikationsaktivität über die gebildeten Oxidationsprodukte Nitrit und Nitrat leichter automatisierbar. Dabei steigt der Aufwand für Probenahme und Probehandlung (es sind zumindest 2, besser noch 3 Proben aus einem Testansatz zu ziehen und aufzubereiten). Die Analytik der gewonnenen Proben ist weitgehend automatisierbar. Wird die Bestimmung von Nitrit verlangt, ist eine sofortige Analytik erforderlich.

4.3. Bewertung der identifizierten Einleiter hinsichtlich ihrer Relevanz

4.3.1. Vorbemerkungen

Neben Identifikation und allgemeiner Dokumentation ist die Bewertung der Relevanz der erfaßten Einleitungen notwendig, um ein weiteres zielgerichtetes Vorgehen zu ermöglichen. Ziel dieser Untersuchungen ist es, eine Prioritätenreihung zu veranlassender und eine Beurteilung getroffener Maßnahmen vorzunehmen.

Die angestrebte Prioritätenreihung und die Beurteilung getroffener Maßnahmen verlangt eine Interpretation der Ergebnisse, die unter Berücksichtigung der realen Verhältnisse erfolgen muß.

Das grundlegende Problem bei der Konzeption von Methoden zur Bewertung des Einflusses von einzelnen identifizierten nitrifikationshemmenden Einleitungen auf die zukünftige oder vorhandene Belebtschlamm-Biozönose besteht in der Simulation der zukünftigen bzw. der vorhandenen Biozönose oder Verfahrenstechnik.

4.3.2. Methoden

4.3.2.1. Literaturvergleich

Um die Wirksamkeit verschiedener Verbindungen vergleichen zu können, werden vor allem in der Mikrobiologie, aber auch bei Ökotoxizitätstests die Wirkungen in Abhängigkeit von der Konzentration angegeben. Gebräuchlich sind Konzentrationsangaben, die einem bestimmten Effekt zugeordnet werden. Allgemein formuliert werden sie als EC_x bezeichnet, wobei EC für Effective Concentration und der Index x für das Ausmaß des Effekts in Prozent steht. Bekannt sind z.B. LC_{50} - Lethal Concentration - bei der eine Abtötung von 50- % der eingesetzten Testorganismen eintritt.

Für die Beurteilung der Hemmwirkung wird allgemein der IC_x -Wert - Inhibition-Concentration - verwendet. So bestimmten BLUM und SPEECE (1991) von annähernd 150 Verbindungen den IC_{50} -Wert für unterschiedlichste Testorganismen, darunter für *Nitrosomonas europaea*. TOMLINSON *et al.* (1966) vergleichen in Batch-Versuchen die Hemmwirkung einiger Verbindungen (darunter Guanidine, Cyanide, Aceton, Strychnin) auf nitrifizierenden Belebtschlamm mit den von MEYERHOF (1917) für eine Reinkultur von *Nitrosomonas europaea* gemessenen Werten. Als Darstellungsform wird dabei die Hemmwirkung in Abhängigkeit der eingesetzten Stoffkonzentration gewählt. Auch PAGGA (1981) wählt für die Darstellung der Atmungshemmung von kohlenstoffabbauenden Belebtschlämmen, Hemm- bzw. *Atmungskurven*. Aus diesen *Atmungskurven* werden auf graphischem

Wege die EC_{20} -, EC_{50} - und EC_{80} - Werte abgelesen. WAGNER und KAYSER (1990) berücksichtigen in ihrer Untersuchung von 26 handelsüblichen Chemikalien, mit aus Belebtschlamm angereicherten Nitrifikantenkulturen, neben dem Einfluß der Konzentration auch die Abhängigkeit der Hemmwirkung von der Zeit. Es ergeben sich hier dreidimensionale "Hemmwirkflächen".

EILERSEN *et al.* (1994) ermitteln für anaerob vorgereinigte Abwässer aus der Lebensmittel verarbeitenden Industrie (Fisch, Kartoffel, Zwiebel) Grenzverdünnungen I_k , ab denen in den verwendeten Batch-Versuchen mit nitrifizierenden Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage, keine Nitrifikation mehr feststellbar war. Für die Anwendung/Übertragung dieser Ergebnisse wird gefolgert, daß - wenn eine Nitrifikation erreicht werden soll - die untersuchten Abwässer unter diese Grenzverdünnung verdünnt werden müßten.

Zur Erfassung des Anteils der industriellen Abwassereinleitungen an der festgestellten Nitrifikationshemmung im gesamten Abwasser eines Industriegebietes der Stadt Kopenhagen werden von GRÜTTNER *et al.* (1994) "Hemmeinheiten" für eine 20 %-ige Hemmung errechnet. Die Hemmeinheiten entsprechen dabei der notwendigen Verdünnung, bei der der Effekt von 20 % Hemmung erreicht wird. Durch die Multiplikation mit der dazugehörigen Wassermenge, wird die "Fracht" an Hemmeinheiten für dieses Abwasser bestimmt. Unter Vernachlässigung möglicher synergistischer Effekte und der Voraussetzung, daß die Hemmwirkungen additiv wirken, wird die Summe aller "Hemmfrachten" berechnet. Aus dem angeführten Beispiel geht hervor, daß die festgestellte "Hemmfracht" im Abwasser des gesamten Industriegebietes sich zum Großteil aus der Summe der "Teilfrachten" aller Industrieabwässer ergibt. Erfahrungen aus Schweden (MAGNUSSON, 1996; S.E.P.A., 1995) mit dieser Methode der Berechnung der gesamten Hemmwirkung zeigen, daß damit der Einfluß der einzelnen Einleitungen überschätzt wird.

Die anderen, bereits bei der Identifikation nitrifikationshemmender Einleitungen in kommunale Kanalnetze erwähnten Veröffentlichungen (PANTEA-KISER, 1990; JÖNSSON *et al.*, 1996; LAURSEN und JANSEN, 1995; S.E.P.A., 1995), gehen auf eine nachfolgende Bewertung der erfaßten Einleitungen nicht ein.

Es wurde in dieser Arbeit der Versuch unternommen, Methoden/kriterien zu erarbeiten, die eine erste Bewertung der Relevanz und eine Prioritätenreihung ermöglichen.

4.3.2.2. Eigene Methode/Vorgehensweise

Die eigenen angewandten Methoden (KROISS *et al.* 1992, SCHWEIGHOFER 1992, SCHWEIGHOFER 1995) beruhen

- auf der Bestimmung der akuten Hemmwirkung in Abhängigkeit der Verdünnung der Abwässer - Aufnahme von Hemmschwellendiagrammen
- und auf der Veränderung (Minderung) der akuten Hemmwirkung durch verschiedene Formen der (biologischen) Vorbehandlung.

Damit ist in Abhängigkeit der tatsächlichen Mischungsverhältnisse sowie der angewandten Vorbehandlung eine Beurteilung der prinzipiellen biologischen Abbaubarkeit möglich, bzw. eine erste Bewertung von Einleitungen vornehmbar. Die größten Schwierigkeiten liegen dabei in der Interpretation der Messungen in bezug auf die realen Verhältnisse.

Bestimmung von Hemmschwellendiagrammen - Test auf effektive Konzentrationen

Für die Untersuchung der einzelnen Abwässer wurden aufgrund ihrer einfachen und ökonomischen Handhabung Kurzzeit-Batch-Versuche mit einer 1/2 Stunde Inkubationszeit angewandt. Damit einher geht vor allem eine Veränderung des dynamischen Verhaltens im Vergleich zu kontinuierlich durchflossenen Systemen. Durch die einmalige Zugabe von Abwässern/Stoffen zu dem Batch-Versuch wird eine, vom zeitlichen Ablauf her, extreme Stoßbelastung simuliert, die in einem kontinuierlichen System, aufgrund des völlig anderen Mischungsverhaltens, nur eingeschränkt - z.B. bei extremer Kaskadierung - in dieser Form auftreten kann.

Setzt man einen nicht abbaubaren gelösten Hemmstoff voraus, so kann mit einem Batch-Versuch, jede beliebige Hemmstoffkonzentration rasch simuliert werden, welche in einem kontinuierlichem System erst durch langsames Aufkonzentrieren entsprechend des hydraulischen Verhaltens erreichbar wäre. Die Übertragung hinsichtlich der kurzfristigen Auswirkungen ist gegeben. Handelt es sich um langsam bzw. schwer abbaubare Hemmstoffe, so gilt im Prinzip gleiches wie zuvor, jedoch muß aufgrund der prinzipiellen Abbaubarkeit und der kurzen Kontaktzeit im Batch-Versuch, mit zu hohen Werten gerechnet werden. Handelt es sich um einen leicht abbaubaren Hemmstoff, wird sich dieser Effekt in Kurzzeitversuchen noch verstärken. Es wird mit steigender Abbaubarkeit der Hemmstoffe und steigender Testkonzentration zu einer zunehmenden Überbewertung der festgestellten Hemmwirkungen durch die Kurzzeit-Batch-Versuche kommen.

Sind zusätzliche mutagene Wirkungen vorhanden, so wird diese Wirkung in den Kurzzeit- Batch-Versuchen nicht erfaßt. In diesem Falle sind langfristige Durchlaufversuche notwendig (vgl. Kap. 4.4).

Durchführung

Die Durchführung der Bestimmung der Hemmwirkung der einzelnen Verdünnungsstufen erfolgt ident zu der im Punkt 4.2.2.2. dargestellten Vorgehensweise.

Auswertung

Die Auswertung der einzelnen Verdünnungsstufen beruht auf dem Vergleich der Mittelwerte der maximalen Stickstoffatmungen der jeweiligen Testansätze mit denen der Referenzansätze. Die Hemmung der Testansätze errechnet sich zu:

$$\text{INH}_i = \left(1 - \frac{v_{L,i}}{v_{\max}} \right) * 100 \quad (\%) \quad (\text{Glg. 4-7})$$

INH_i Hemmung (%) der jeweiligen Testverdünnung-/konzentration

v_{\max} Mittelwert der maximalen Stickstoffatmung OVN_{\max} der Referenzansätze (mgO₂/l/h)

$v_{L,i}$ Mittelwert der gehemmten maximalen Stickstoffatmung OVN_{\max} der Testansätze i (mgO₂/l/h)

Die Darstellung der ermittelten Hemmwirkungen über dem Logarithmus der Konzentrationen ergibt ein Hemmschwellendiagramm, anhand dessen die jeweiligen IC_x ermittelt werden können.

Berechnung von Ausgleichskurven - Bestimmung von EC/IC - Hemmkinetik

Für die Auswertung wurde von der Hypothese ausgegangen, daß nur die Ammonium-oxidation gehemmt wird, und daß nicht-kompetitive Hemmformen vorherrschen. Bestätigt wurden diese Annahmen einerseits durch den Betrieb von Versuchsanlagen (Kap. 4.4), bei dem nie erhöhte Nitritablaufkonzentrationen verzeichnet wurden, und andererseits durch niedrige Halbsättigungs-konzentrationen für Ammonium im Bereich von 0,3 bis 0,4 mg NH₄-N/l, die kompetitive Hemmwirkungen ausschließen.

Die Beschreibung der Wirkung in Abhängigkeit der Verdünnung/Konzentration wird durch die Anpassung bekannter enzymatischer Geschwindigkeitsgesetze vorgenommen.

Die direkte Anwendung von Geschwindigkeitsgesetzen enzymatisch katalysierter Reaktionen, die lt. Definition nur für ein Enzym, ein Substrat und einen Inhibitor gelten, auf eine heterogene Biozönose, wie Belebtschlamm sie darstellt, und eine so komplexe Matrix wie ein Industrieabwasser es ist, ist nur bedingt möglich. Durch die vielfältigen abiotischen und biotischen Mechanismen und Vorgänge im Belebtschlamm, sowie der verschiedenen potentiellen Hemmstoffe in den Abwässern, wie auch deren denkbaren synergistischen Wirkungen, ist die direkte Anwendbarkeit der klassischen enzymatischen Geschwindigkeitsgesetze nur bedingt zu erwarten.

Anwendung der nicht kompetitiven Hemmung auf die Meßwerte.

Die maximale Umsatzgeschwindigkeit (v_I) in Gegenwart eines nicht kompetitiven Inhibitors errechnet sich wie folgt:

$$v_I = v_{\max} * \frac{S}{k_S + S} * \frac{k_I}{k_I + I} \quad (\text{Glg. 4-8})$$

Unter Substratsättigung ($S \gg k_S$) und Berechnung der relativen verminderten Umsatzgeschwindigkeit (v_I/v_{\max}) errechnet sich die Hemmwirkung zu:

$$\text{INH}_i = \frac{I}{k_I + I} * 100 \quad (\text{Glg. 4-9})$$

Die Anwendung dieser, auf der nicht kompetitiven Hemmung beruhenden Beschreibung der Hemmung auf die Versuchsergebnisse mit Hilfe der minimierten Fehlerquadratsumme, erbrachte keine zufriedenstellende Beschreibung der Meßwerte. Es war offensichtlich, daß durch die Kinetik der normalen nicht kompetitiven Hemmung, die Wirksamkeit der überwiegenden Anzahl der untersuchten Abwässer nicht progressiv genug beschrieben wird.

Denkbar sind zwei Erklärungsmodelle:

- Eine Ursache liegt in der Versuchsanordnung selbst begründet. Durch die Verwendung von Belebtschlamm und einer bestimmten Kontaktzeit (30 min) werden durch die vorhandenen abiotischen (Adsorption, Strippung, etc.) und biotischen Vorgänge (Abbau, Biosorption) vor allem die geringeren Ausgangskonzentrationen, im Vergleich zu den höheren Ausgangskonzentrationen, relativ stärker vermindert. Die gemessene, einer Ausgangskonzentration zugeordnete Wirkung, beruht daher auf einer i.d.R. geringeren tatsächlich wirkenden Konzentration. Dadurch kommt es im Vergleich zu einer rein nicht kompetitiven Hemmwirkung, zu einer "scheinbaren" Übersteilung der beobachteten Hemmwirkung.

- Andererseits können mehrere Moleküle eines Inhibitors bzw. mehrere Inhibitoren auf ein Molekül eines Enzyms wirken. In beiden Fällen können ebenfalls verstärkte Wirkungen von Inhibitoren auftreten. In Analogie zur "positiven" Kooperativität (KINZEL, 1989; LEHNINGER, 1987) mancher Enzyme für ein Substrat, die zu einem sigmoiden Verlauf und damit in einem gewissen Konzentrationsbereich zu einer beschleunigten Aktivitätszunahme eines Enzyms führt, ist auch eine "negative" Kooperativität eines Enzyms für einen Inhibitor vorstellbar, die in gewissen Konzentrationsbereichen zu einer verstärkten Hemmwirkung führt.

Speziell im Falle von Industrieabwässern, mit i.d.R. unbekannter Zusammensetzung, ist es nicht zu unterscheiden, welcher der zuvor angeführten Mechanismen zu den übersteilten Hemmkurven führt. Eine Beschreibung der Meßwerte durch eine ursächlich begründete Hemmkinetik ist daher nicht möglich. Man muß sich deshalb darauf beschränken, eine möglichst flexible Ausgleichsfunktion zu benutzen.

Literaturvergleich

NEUFELD *et al.* (1980) können nur durch die Erweiterung der nicht kompetitiven Hemmkinetik mit einem zusätzlichen Exponenten für den Inhibitor - in diesem Falle Phenol - eine Beschreibung ihrer Meßwerte erreichen. Sie ermittelten den Exponenten zu 0,5, was entsprechend voriger Ausführung allerdings einer Verringerung der Hemmwirkung entspricht.

$$v_I = v_{\max} * \frac{k_I}{k_I + I^{0,5}} \quad (\text{Glg. 4-10})$$

KINZEL (1989) gibt für den sigmoiden (übersteilten) Verlauf der positiven Kooperativität folgenden Reaktionskinetik an:

$$v_I = v_{\max} * \frac{S^n}{k_s + S^n} \quad (\text{Glg. 4-11})$$

Je nach Anzahl der sich gegenseitig beeinflussenden katalytischen Zentren, die Substratkonzentration zur n-ten Potenz erhoben wird, wobei $n \geq 1$ ist. In Analogie dazu kann die "negative" Kooperativität für einen nicht kompetitiven Inhibitor mit

$$v_I = v_{\max} * \frac{S}{k_s + S} * \frac{k_I}{k_I + I^n} \quad (\text{Glg. 4-12})$$

beschrieben werden.

HAN und LEVENSPIEL (1988) entwickeln eine erweiterte Monodfunktion, die auf der Hypothese beruht, daß ab einer gewissen Grenzkonzentration eines Inhibitors kein Wachstum mehr auftritt.

$$v_I = v_{\max} \left(1 - \frac{I}{I_k}\right)^n \frac{S}{S + k_S \left(1 - \frac{I}{I_k}\right)^m} \quad \text{mit } I < I_k \quad (\text{Glg. 4-13})$$

Je nach Größe der Exponenten n und m können alle bekannten Hemmformen (kompetitiv $n=0, m<0$; nicht kompetitiv $n>0, m=0$; unkompetitiv n und $m > 0$) beschrieben werden. Für den Fall einer nicht-kompetitiven Hemmung ($m=0$), nimmt die Glg. 4-13 folgende Form an:

$$v_I = v_{\max} \left(1 - \frac{I}{I_k}\right)^n \frac{S}{k_S + S} \quad \text{mit } I < I_k \quad (\text{Glg. 4-14})$$

Sie entspricht damit nicht der klassischen, anhand der Enzymkinetik abgeleiteten nicht kompetitiven Hemmung. Offenbar wird hier unter nicht kompetitiv, die alleinige Verringerung der maximalen Umsatzgeschwindigkeit verstanden. Diese Kinetik hat nur für $I < I_k$ Gültigkeit. Eine geschlossene Beschreibung der Hemmwirkung ist aufgrund des zugrunde gelegten Formelapparates nicht möglich. Der Verlauf der Hemmung kann nur über eine Ungleichung beschrieben werden:

$$\text{Wenn } I \leq I_k; v_I = v_{\max} \left(1 - \frac{I}{I_k}\right)^n \frac{S}{k_S + S}; v_I = 0 \quad (\text{Glg. 4-15})$$

Für die Anpassung von Ausgleichskurven an Meßwerte wurde jedoch eine geschlossene Beschreibung angestrebt. Es wurde daher die Gleichung 4-11 verwendet (KROISS *et al.*, 1992; SCHWEIGHOFER *et al.* 1992). Die Hemmung INH errechnet sich daraus zu:

$$\text{INH} = \frac{I^n}{k_I + I^n} * 100 \quad (\text{Glg. 4-16})$$

Im Vergleich zur rein nicht-kompetitiven Hemmung, erbrachte diese "erweiterte" nicht kompetitive Hemmung eine deutlich bessere Beschreibung der Ausgleichskurven für die Hemmschwellendiagramme. Zu Vergleichszwecken wurde auch eine Beschreibung der Ausgleichskurve mit dem Ansatz von HAN und LEVENSPIEL (1988) vorgenommen. Nachfolgend sind exemplarisch zwei Hemmschwellendiagramme mit beiden Auswertungen dargestellt.

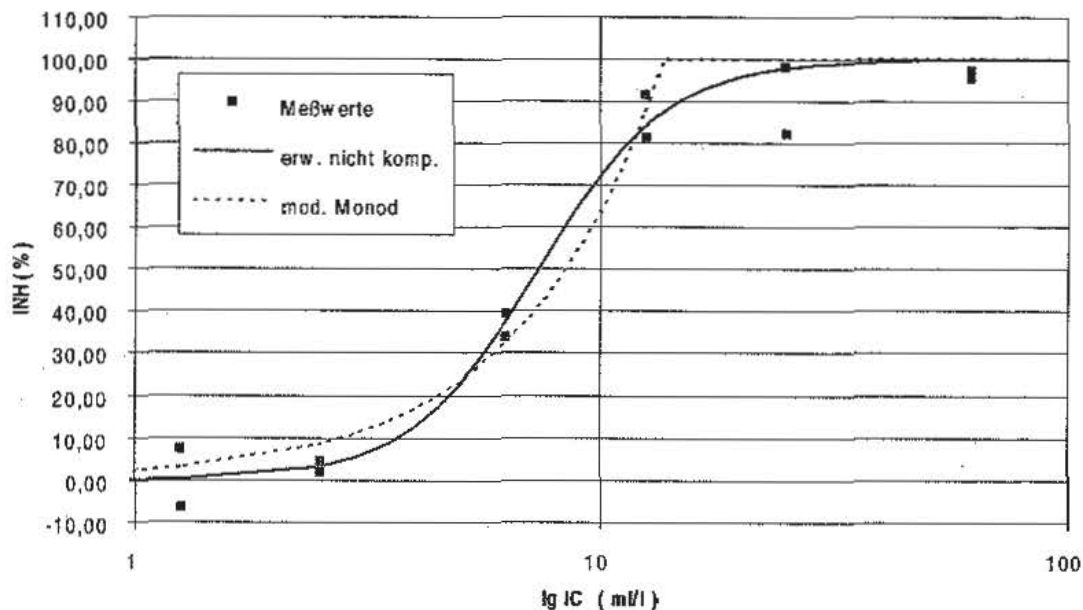


Abb. 4-6: Hemmschwellendiagramm für ein Industrieabwasser. Hemmwirkung in Abhängigkeit des Anteiles des Industrieabwassers am Gesamtabwasser. Ausgleichskurven nach erweiterter nicht kompetitiver Hemmkinetik bzw. modifizierter Monodfunktion (HAN und LEVENSPIEL, 1988).

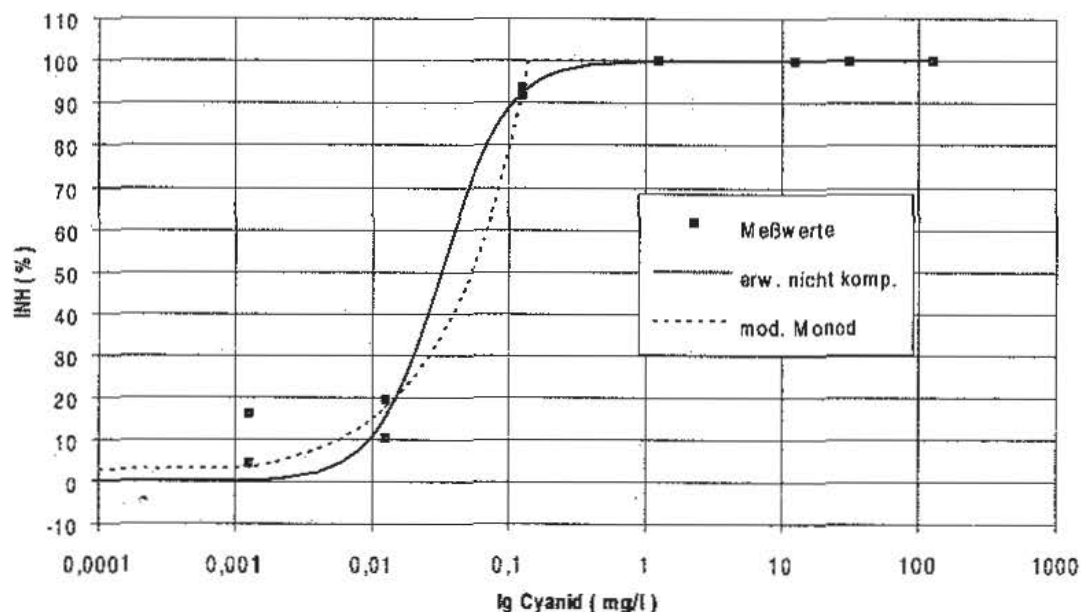


Abb. 4-7: Hemmschwellendiagramm für Cyanid (CN⁻). Hemmwirkung in Abhängigkeit der Cyanidkonzentration. Ausgleichskurven nach erweiterter nicht kompetitiver Hemmkinetik bzw. modifizierter Monodfunktion (HAN und LEVENSPIEL, 1988).

Die Auswertung aller aufgenommenen Hemmschwellendiagrammen mit beiden Ansätzen, zeigte keinen signifikanten Vorteil für einen der beiden Ansätze (Abb. 4-8). Angesichts der - aus statistischer Sicht - Gleichwertigkeit beider Ansätze wurde für die nachfolgenden Auswertungen die geschlossene Beschreibung über die erweiterte nicht-kompetitive Hemmung verwendet.

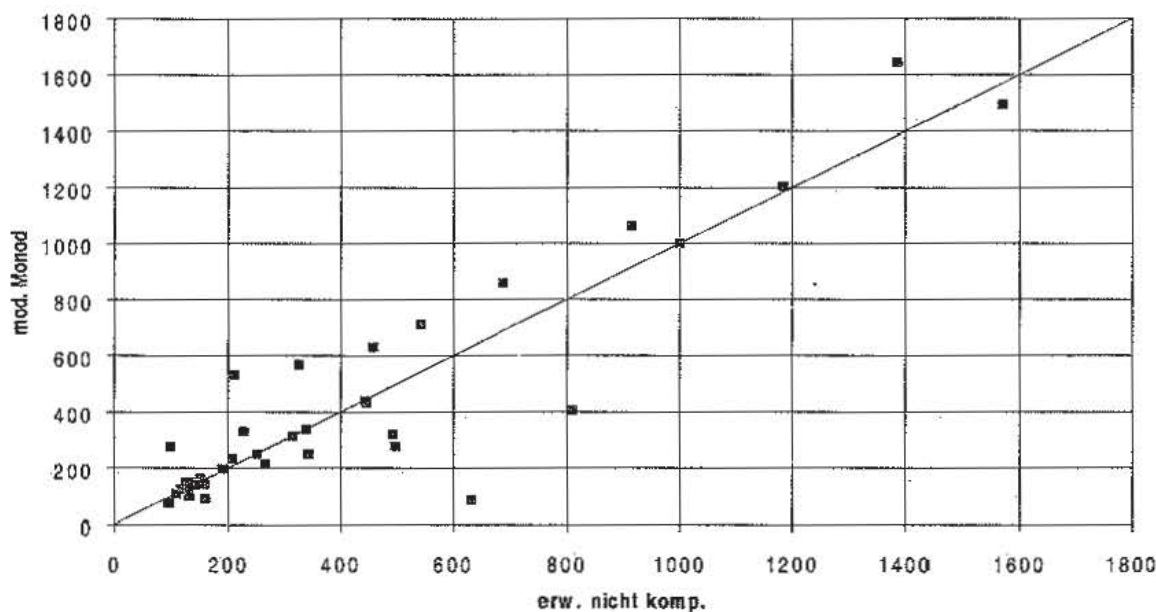


Abb. 4-8: Gegenüberstellung der Fehlerquadratsummen für die Anpassung der erweiterten nicht kompetitiven Hemmung bzw. des Ansatzes nach HAN und LEVENSPIEL (1988). Für die Ursprungsgerade ergibt sich eine Steigung von $k = 0,9957$, und Bestimmtheitsmaß r^2 von $0,83$.

NOWAK (1996), schlägt eine geringfügige Modifikation vor. So wird der Hemmbeiwert k_I ebenfalls mit dem Exponenten n versehen.

$$\text{INH} = \frac{I^n}{k_{I,\text{mod}}^n + I^n} * 100 \quad (\text{Glg. 4-17})$$

Diese Modifikation bewirkt, daß k_I der Verdünnung eines Abwassers bzw. Konzentration eines Stoffes entspricht, bei der eine 50-%ige Hemmung, unabhängig von der Größe des Exponenten n , gegeben ist. Der Parameter $k_{I,\text{mod}}$ gewinnt dadurch an Anschaulichkeit. Beide Ansätze sind mathematisch gleichwertig, wobei $k_{I,\text{mod}}$ der n -ten Wurzel aus k_I entspricht. In dieser modifizierten Form werden all die nachfolgenden Auswertungen vorgenommen.

Berechnung der Effektiven Konzentrationen EC/IC

Die einer gewissen Hemmung INH zugeordnete InhibitorKonzentration (effektive Konzentration) I (EC/IC) errechnet sich dabei zu:

$$I = \sqrt[n]{\frac{k_{\text{Imod}}^n * \text{INH}}{100 - \text{INH}}} \quad (\text{Glg. 4-18})$$

Wahl des Rezeptors/Belebtschlammes

Bereits im Kapitel 4.2.2.2 wurde auf die Bedeutung des Rezeptors hingewiesen. Dabei wurde für die weitgehende Erfassung aller relevanten Einleitungen von nitrifikationshemmenden Abwässern ein möglichst empfindlicher Rezeptor vorausgesetzt. Grundlage war vorerst die Annahme, daß ein überwiegend auf häuslichem Abwasser gewachsener nitrifizierender Belebtschlamm so ein sensitives - nicht adaptiertes -Medium sei. Auf den Begriff adaptiert wurde dabei zunächst nicht näher eingegangen.

In der Literatur finden sich verschiedene Darstellungen der Anpassung von Mikroorganismen an geänderte Umweltbedingungen oder neue Substrate. Beispielhaft werden nachfolgend einige dieser Modellvorstellungen angeführt.

Nach SCHLEGEL (1992) ist zwischen einer phänotypischen Veränderung und genotypischen Adaptation zu unterscheiden. Eine phänotypische Veränderung - Änderung der Erscheinung - machen alle Zellen einer Kultur durch, während eine genotypische Adaptation stets nur wenige Zellen einer Kultur betreffen. Die Veränderung des Phänotypus ist dabei von den Milieubedingungen abhängig, wohingegen die Veränderung des Genotypus, spontan und ungerichtet erfolgt.

Van der MEER *et al.* (1993) unterscheiden hinsichtlich der Anpassung von Mikroorganismen an Schadstoffe in der Umwelt und deren Abbaubarkeit zwischen biochemischer und genetischer Anpassung. Als biochemische Anpassung wird bezeichnet, wenn alle Gene für die Anpassung bereits vorhanden sind, und sie nur mehr noch aktiviert werden müssen. Sind zusätzliche oder neue genetische Informationen notwendig, so wird das als genetische Adaptation bezeichnet. Die genetische Adaptation kann z.B. durch Plasmidtransfer von einer Zelle zur anderen erfolgen, oder aber auch spontan auftreten. Van der MEER *et al.* (1993) sehen starke Hinweise dafür, daß bei erhöhtem Selektionsdruck vermehrte Mutationen auftreten, daß also genetische Veränderungen geradezu induziert werden und dadurch die Grundlage für einen Selektionsvorteil gelegt wird. Im Gegensatz dazu halten SCHLEGEL (1992), HECKER und BABEL (1988) und OBST (1989) an der Hypothese von Darwin fest, daß eine *milieuunabhängige zufallsbedingte* Mutation mit anschließender Selektion zu den am besten angepaßten Individuen führt.

Viel schwieriger ist die Anpassung einer komplexen Biozönose, wie Belebtschlamm sie darstellt, zu beschreiben. In solch einem heterogenen System können rein äußerlich unbemerkt Anpassungen stattfinden, indem z.B. eine Verschiebung im Artenspektrum, Erschließung neuer Stoffwechselwege, Ausbildung von Schutzmechanismen etc. auftreten, die alle letztendlich in einer Adaptation individueller Organismen(gruppen) begründet liegen. Eine klare Differenzierung der tatsächlich aufgetreten Mechanismen ist selten möglich, daher erscheint es in diesem Zusammenhang nicht zulässig zu sein, von einer Adaptation eines Belebtschlammes, im Sinne einer genetischen Veränderung, zu sprechen, vielmehr scheint die im anglikanischen Sprachgebrauch vielfach verwendete Bezeichnung *acclimatisation* (Akklimation) angebracht.

Hinweise in der Literatur auf Akklimationserscheinungen von Belebtschlämmen

In Zusammenhang mit dieser Arbeit sind vor allem Berichte über die Akklimation von nitrifizierenden Belebtschlämmen bzw. Anpassung von Nitrifikantenkulturen von vorrangigem Interesse. Die Anpassung von rein heterotrophen Belebtschlämmen und der damit erworbenen Fähigkeit neue Stoffe abzubauen, ist insofern von Bedeutung, da sie als Hinweis für die Akklimation der heterotrophen Fraktion eines nitrifizierenden Belebtschlammes genommen werden können. Diese Akklimation der heterotrophen Bakterien kann durch die neu erworbene Fähigkeit einen Nitrifikationshemmer abzubauen, einen indirekten Schutz für die eigentlich betroffenen Nitrifikanten bedeuten.

Letztendlich ist jede Inbetriebnahme einer Kläranlage ein Akklimationsvorgang der im Abwasser enthaltenen Mikroorganismen an die neu entstandene Umwelt "Kläranlage".

Für die bekannte Akklimationsfähigkeit heterotropher Bakterien an neue Abwasserinhaltsstoffe sei nur beispielhaft eine Veröffentlichung von PAGGA (1981) angeführt. In dieser Arbeit werden die Hemmwirkungen verschiedenster Chemikalien einerseits auf kommunalen und andererseits auf Belebtschlamm aus einer Industriekläranlage untersucht. Es zeigte sich dabei deutlich, daß in Kurzzeit-respirationsversuchen der industrielle Belebtschlamm bis zu 10-fach höhere Toleranzen gegenüber den Testsubstanzen aufwies.

Belebungsanlagen zur Nitrifikation und Denitrifikation stellen eine Umwelt dar, in der stark substratlimitierende Bedingungen herrschen. Es ist daher anzunehmen, daß sich (heterotrophe) Mikroorganismen anpassen, die in der Lage sind schwer abbaubare (Hemm)stoffe abzubauen.

Selten sind die Hinweise auf eine mögliche Akklimatisation nitrifizierender Belebtschlämme. Die von ABELING (1994) und NOWAK (1996) zusammengefaßten Toleranzbereiche und Wachstumsoptima für die Nitrifikanten zeigen eine generell große Bandbreite. Dieses weite Spektrum der möglichen Wachstumsbedingungen deuten auf eine gewisse Anpassungsfähigkeit der Nitrifikanten hin. Hinsichtlich der Akklimatisation an Nitrifikationshemmer sind keine abgesicherten Untersuchungen bekannt.

DOWNING *et al.* (1964c) beobachteten in einem Fill-and-Draw-System mit nitrifizierendem Belebtschlamm eine Akklimatisation des Schlammes an 100 mg/l Thioharnstoff, die noch eine vollständige Nitrifikation erlaubten. Mit der gleichen Versuchsanordnung erzielten TOMLINSON *et al.* (1966) ebenfalls eine Akklimatisation des Belebtschlammes an Thioharnstoff, jedoch war in dieser Untersuchung die Konzentration von Thioharnstoff bei etwa 50 mg/l, um noch eine vollständige Nitrifikation zu erreichen. Diese Konzentrationen lagen allerdings deutlich über denen in Kurzzeitversuchen festgestellten Konzentrationen ($IC_{75} = 0,076$ mg/l) für unakklimatisierten Belebtschlamm. Beide Gruppen konnten zeigen, daß Thioharnstoff biologisch abgebaut wurde. Die Akklimatisation beruhte daher offensichtlich auf einer Fähigkeit der heterotrophen Bakterien diesen abzubauen.

In derselben Veröffentlichung bringen TOMLINSON *et al.* (1966) Ergebnisse von Akklimatisationsversuchen mit Belebtschlamm an Merkaptobenzothiazol (MBT). Trotz der Persistenz von MBT gegenüber einem biologischen Abbau wurde eine deutlich verringerte Hemmwirkung von MBT auf damit belasteten Belebtschlamm, im Vergleich zu einem unbelasteten Kontrollschlamm festgestellt. Die IC_{75} erhöhte sich dabei von ca. 2,0 mg/l auf bis zu 50 mg/l für den akklimatisierten Belebtschlamm. Nachdem MBT nicht abgebaut wurde, wurde gefolgert, daß sich offensichtlich adaptierte Nitrifikanten gebildet hatten. Ähnliche Reaktionen wurden auf die Dosierung gewisser Metalle beobachtet.

Bei vergleichenden Untersuchungen zur Wirkung von ATH auf nitrifizierende Belebtschlämme in Kurzzeitrespirationmessungen wurde von FORSTHUBER (1992) festgestellt, daß für die vollständige Hemmung der Nitrifikation eines, auf überwiegend kommunalem Abwasser gewachsenen Schlammes, etwa 4 mg/l ATH und daß für einen Schlamm, der aus einer stark mit industriellem Abwasser belasteten Kläranlage stammte, mindestens 10 mg/l ATH notwendig waren.

SCHWARZ (1996) führte Untersuchungen zur Frage der Hemmwirkung von Cyanid, Phenol und Thioharnstoff auf unterschiedlich akklimatisierte Belebtschlämme durch. Beide verwendeten Belebtschlämme stammten aus den selben kommunalen Kläranlagen wie bei den Untersuchungen von FORSTHUBER (1992). Ein wesentlicher Unterschied zu den Untersuchungen von Forsthuber bestand darin, daß

der Belebtschlamm aus der Kläranlage mit hohem industriellen Abwasseranteil, nicht bzw. vernachlässigbar nitrifizierte. Als akklimatisierter Belebtschlamm wurde in dieser Untersuchung, eine Mischung beider Belebtschlämme benannt. Als akklimatisiert kann daher nur die heterotrophe Fraktion des Schlammgemisches bezeichnet werden.

Cyanid, Phenol und Thioharnstoff wurden deshalb gewählt, da bekannt war, daß der akklimatisierte Belebtschlamm mit diesen Verbindungen - aufgrund von Industrieleitungen - belastet ist. Die Konzentrationen im Gesamtabwasser der Kläranlage beträgt ca. 5 mg/l Phenol, 1-2 mg/l Cyanid und 0,05-0,1 mg/l Thioharnstoff. Es wurde daher die Hypothese aufgestellt, daß der akklimatisierte Belebtschlamm höhere Toleranzen gegenüber diesen Stoffen aufweisen würde.

Tab. 4-13: Ergebnisse der Untersuchungen von SCHWARZ (1996). Auswertung von Hemmschwellenbestimmungen entspr. Glg. 4-17

	Cyanid		Phenol		Thioharnstoff	
	unakkli.	akkli	unakkli.	akkli.	unakkli.	akkli.
k_I (mg/l)	0,14	0,39	3,85	48,4	0,19	0,22
n (-)	2,42	2,35	2,1	3,2	1,63	2,72

Mit der Ausnahme von Thioharnstoff wurden signifikant unterschiedliche Wirkungen der eingesetzten Hemmstoffe gemessen. Im Falle von Phenol konnte SCHWARZ (1996) zeigen, daß die Differenz der bestimmten k_I -Werte für Phenol ($48,4 - 3,85 = 44,55$ mg/l) nach einer halben Stunde Kontaktzeit, etwa mit der ebenfalls bestimmten maximalen Abbaugeschwindigkeit von 102,8 mg/l/h des akklimatisierten Belebtschlammes übereinstimmt. Die beobachtete scheinbare Akklimatisation der Nitrifikanten ist in diesem Falle auf die erworbene Fähigkeit der heterotrophen Bakterien zurückzuführen, Phenol abzubauen. Die heterotrophen Mikroorganismen des nicht akklimatisierten Belebtschlammes zeigten hingegen hinsichtlich einer Phenolzugabe ein vollkommen indifferentes Verhalten. In diesem Falle sind tatsächliche Wirkkonzentrationen von Phenol auf die Nitrifikanten bestimmt worden.

Für Cyanid wurde für den akklimatisierten Schlamm ebenfalls eine signifikant geringere Empfindlichkeit des akklimatisierten Belebtschlammes festgestellt. Der direkte Nachweis des Cyanidabbaues wurde nicht geführt. Aufgrund der bekannten Abbaubarkeit von Cyanid (BEGERT, 1978a) kann diese Eigenschaft auch für den akklimatisierten Schlamm angenommen werden.

Vor allem aufgrund der Ergebnisse von TOMLINSON (1966) - die eine Abbaubarkeit für Thioharnstoff zeigten - war die nahezu idente Hemmwirkung von Thioharnstoff auf beide Schlämme nicht zu erwarten. Dieses Verhalten legt die Annahme nahe, daß die im Abwasser vorhandenen Thioharnstoffkonzentrationen bereits unter einem Abbauschwellenwert lagen. Es konnte sich daher keine Akklimatisierung der heterotrophen Fraktion des Belebtschlammes einstellen. Im Kap. 4.3.3.3 wird auf diese Frage noch einmal näher eingegangen.

Untersuchungen in Schweden (JÖNSSON *et al.*, 1996; S.E.P.A., 1995) beschäftigen sich mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten verschieden akklimatisierter, nitrifizierender Belebtschlämme. Die Gegenüberstellung der gemessenen Hemmwirkungen (Abb. 4-9) führte zum Schluß, daß geringe Hemmstoffkonzentrationen deutlich unterschiedlich wirken können, daß jedoch höhere Hemmstoffkonzentrationen nahezu ident wirken. Diese Unterschiede wurden auf verschiedene Akklimatisierungen zurückgeführt.

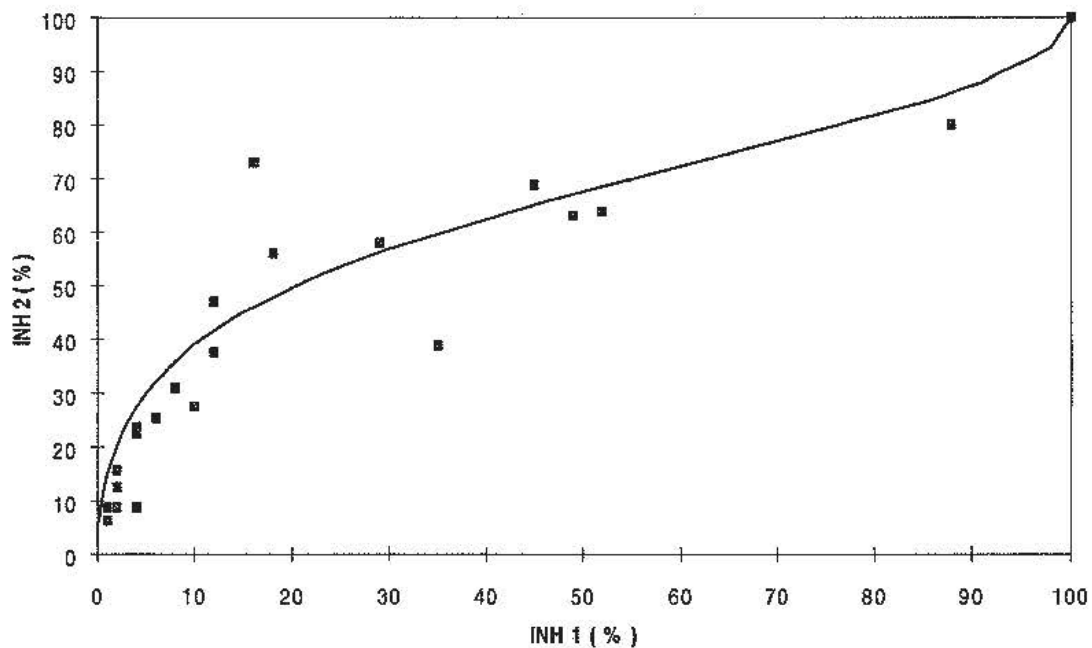


Abb. 4-9: Gegenüberstellung von Nitrifikationshemmwirkungen auf unterschiedliche Belebtschlämme (nach S.E.P.A., 1995), ergänzt um eine Ausgleichskurve.

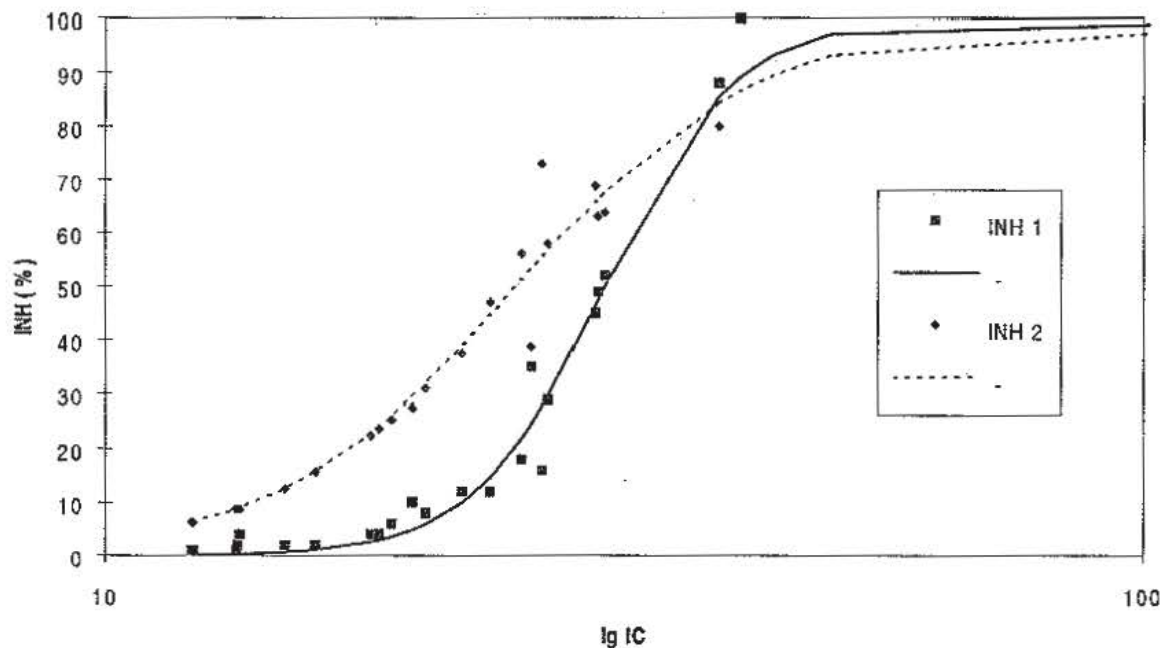


Abb. 4-10: Eine (mögliche) Rekonstruktion der Hemmschwellen unterschiedlicher Belebtschlämme, die der Darstellung von S.E.P.A. (1995) (Abb. 4-9) zugrunde liegen.

Dieser beobachtete Unterschied in den Empfindlichkeiten läßt sich einfach durch verschieden steile Hemmschwellenkurven mit unterschiedlichen k_1 Werten erklären. So zeigt sich bei geringen Konzentrationen eine unterschiedliche Hemmwirkung, die sich mit steigender Konzentration immer mehr annähert, bis beide Schlämme vollständig gehemmt werden. Eine Rekonstruktion von möglichen, der Abbildung 4-9 zugrunde gelegten Hemmschwellen zeigt die Abbildung 4-10.

Zusammenfassend kann festgehalten werden:

- Eine Akklimatisation von nitrifizierenden Belebtschlämmen an nitrifikationshemmende Abwasserinhaltsstoffe ist generell möglich und sogar wahrscheinlich. Vor allem deshalb, weil ein Großteil der als nitrifikationshemmend erkannten Verbindungen organischer Natur sind, und aus diesem Grunde ein Abbau aufgrund einer Akklimatisation der heterotrophen Mikroorganismen, von überwiegend schwach belasteten (nitrifizierenden) Belebtschlämmen zu erwarten ist.
- Die für die generelle Identifikation vorausgesetzte höhere Sensibilität eines überwiegend mit häuslichem Abwasser belasteten Belebtschlammes, kann als gesichert angenommen werden.

- Für die Durchführung von Hemmtests mit nitrifizierenden Belebtschlämmen ist daher die Kenntnis der Genese der eingesetzten Schlämme eine wesentliche Voraussetzung, um erhaltene Meßwerte richtig interpretieren zu können.
- Um möglichst realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten, sind nach Möglichkeit Belebtschlämme zu verwenden, die an das vorhandene Abwasser akklimatisiert sind. Sind generelle, vergleichende Aussagen (Hemmpotentiale etc.) gefordert, so sind möglichst unbeeinflusste Belebtschlämme zu verwenden.

Biologische Vorbehandlungsmethoden

Einen weiteren Schritt im Ablauf der Beurteilung einer als nitrifikationshemmend erkannten Einleitung stellt die Bestimmung der Hemmwirkung/Hemmschwellen nach erfolgter Vorbehandlung dar. Für diese Arbeit wurden unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden - vorwiegend biologische - angewandt. Vorrangiges Ziel war es, erste Aussagen über prinzipielle Unterschiede der einzelnen untersuchten Abwässer zu ermitteln, und in zweiter Linie Aussagen über die Auswirkung großtechnischer Vorbehandlungen der diversen Abwässer treffen zu können.

Die Form der Vorbehandlung - gewähltes Inokulum (akklimatisiert, unakklimatisiert), Kontaktzeit, Trennung oder Weiterverwendung des Inokulums - wurde jeweils entsprechend den Anforderungen und Verhältnissen gewählt, daher wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung der angewandten Methoden verzichtet. Die Beschreibung erfolgt im Konnex mit der Darstellung der lokalen Besonderheiten und jeweiligen Anforderungen.

4.3.3. Durchgeführte Messungen - Vorgehen im Fall LINZ

4.3.3.1. Aufnahme von Hemmschwellendiagrammen der unbehandelten Abwässer - Vergleich mit aktuellen Konzentrationen

Um eine Prioritätenreihung des weiteren Vorgehens vorzunehmen, wurden zuerst von den als hemmend identifizierten Einleitungen (Chemiewerk und Stahlwerk) sowie vom weniger hemmenden Abwasser des Sammlers 7, Hemmschwellendiagramme der rohen unbehandelten Abwässer aufgenommen. Danach wurde die prinzipielle biologische Reduktion der nitrifikationshemmenden Wirkung durch biologische Vorbehandlung untersucht.

Ergebnisse

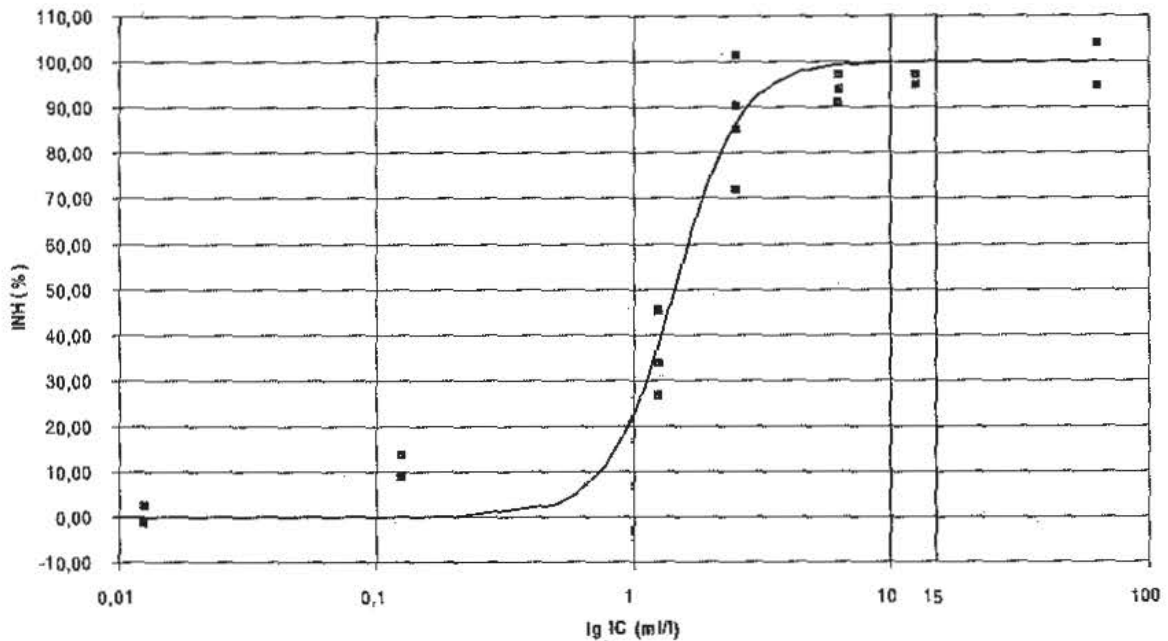


Abb. 4-11: Hemmkurve für das Abwasser des Stahlwerkes ($k_1 = 1,44$ ml/l, $n = 3,37$). Mit Angabe des aktuellen Konzentrationsbereiches (10 - 15 ml/l) im Gesamtabwasser

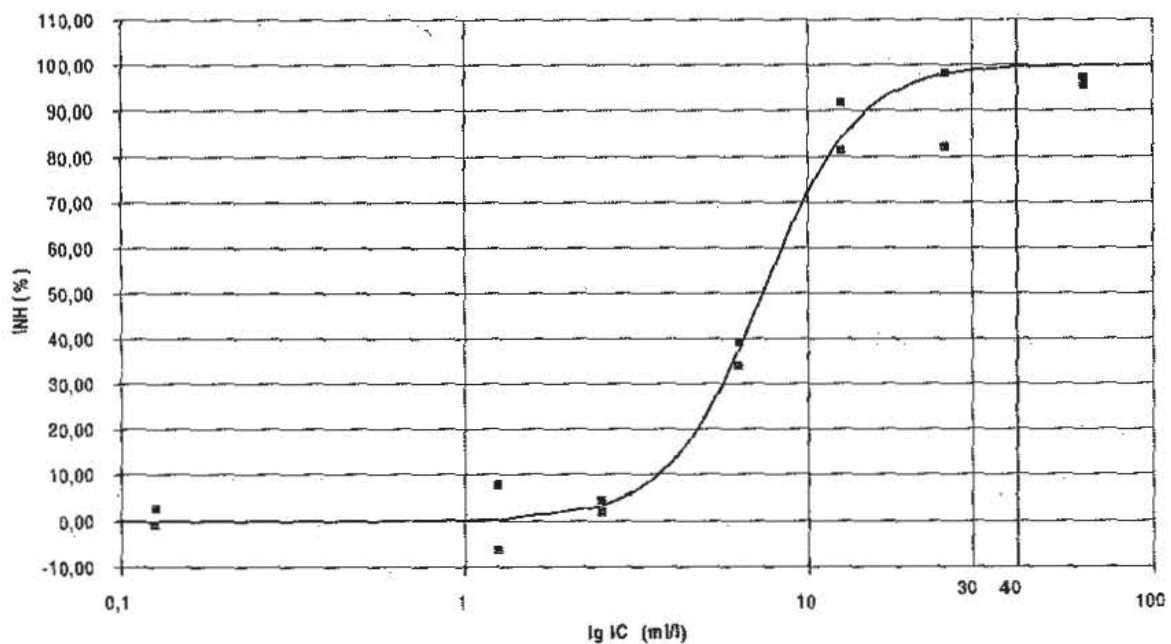


Abb. 4-12: Hemmkurve für das Abwasser des Chemiewerkes ($k_1 = 7,37$ ml/l, $n = 3,14$). Mit Angabe des aktuellen Konzentrationsbereiches (30 - 40 ml/l) im Gesamtabwasser

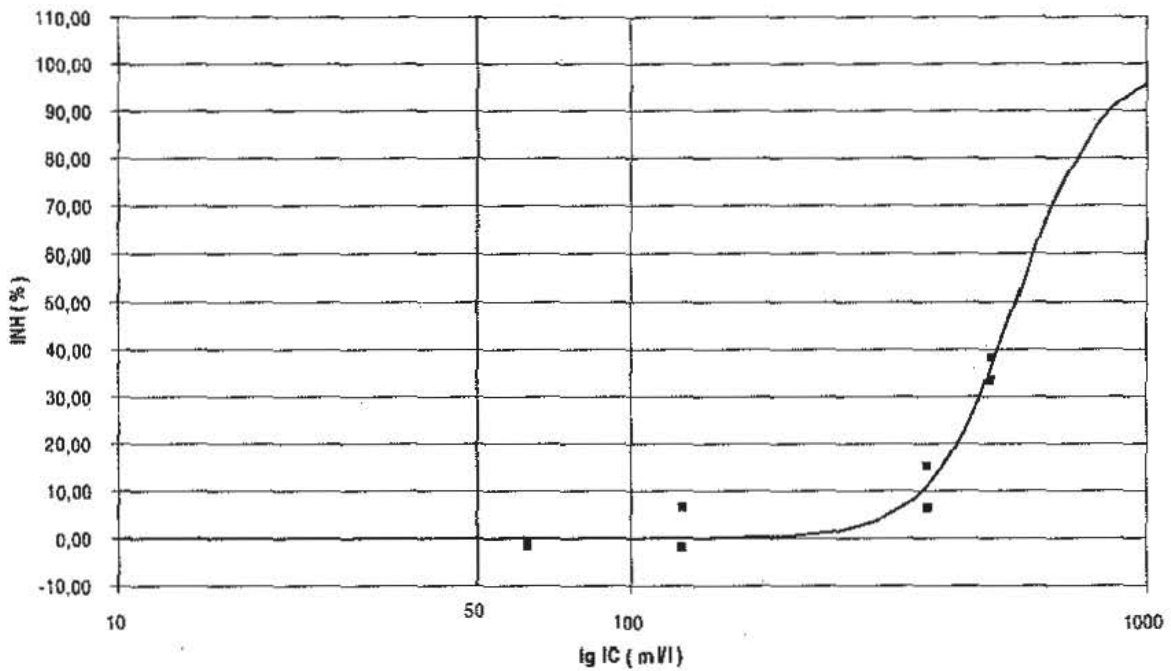


Abb. 4-13: Hemmkurve für das Abwasser des Hauptsammler 7
 ($k_1 = 558 \text{ ml/l}$, $n = 5,29$). Mit Angabe des aktuellen Konzentrationsbereiches (ca. 50 ml/l) im Gesamtabwasser.

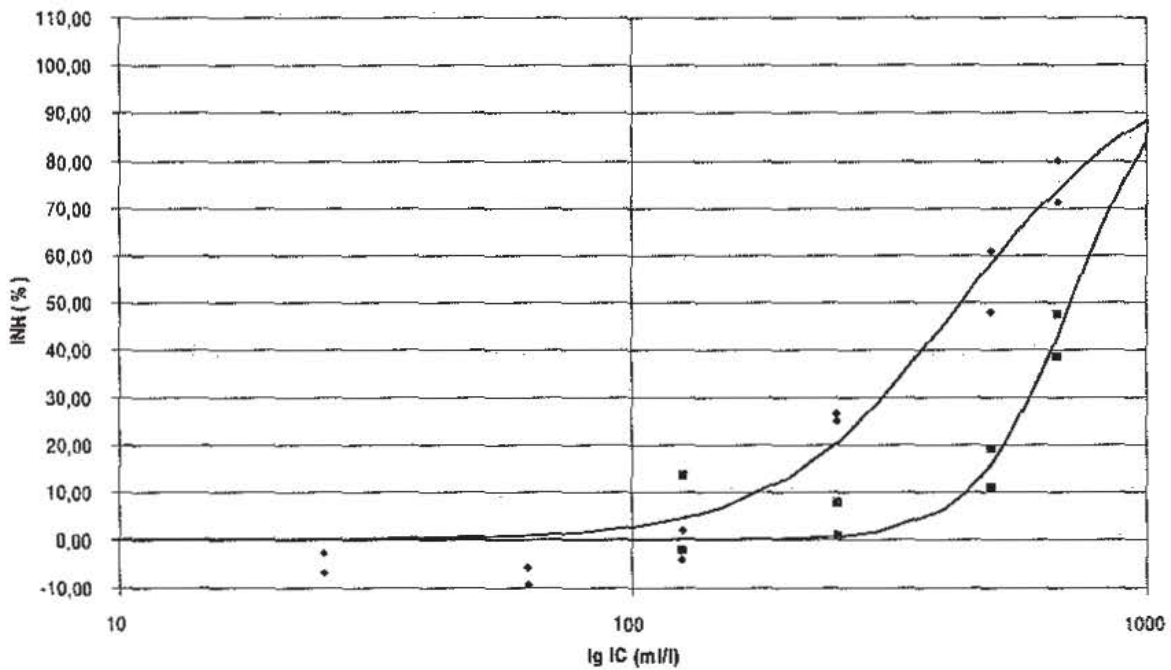


Abb. 4-14: Hemmkurven für den Zu- ($k_1 = 346 \text{ ml/l}$, $n = 2,44$) und Ablauf
 ($k_1 = 708 \text{ ml/l}$, $n = 4,79$) der RARA Linz-Asten.

Zusammenfassung

Der Vergleich der aufgenommenen Hemmkurven zeigt eindeutig die ausgeprägte Hemmwirkung der Abwässer aus dem Stahl- bzw. Chemiewerk, wobei das Abwasser aus dem Stahlwerk deutlich stärker als das Abwasser aus dem Chemiewerk hemmt. Der Vergleich mit den tatsächlichen Konzentrationen der Abwässer im Gesamtabwasser erbrachte für beide Abwässer eine ähnlich hohe und vollständige Hemmwirkung. Bezüglich der Hemmwirkung im Gesamtabwasser sind daher beide Abwässer vorerst als gleich stark zu bewerten.

Dem Abwasser des Sammlers 7 konnte im aktuellen Konzentrationsbereich keine meßbare Hemmwirkung zugeordnet werden. Bestätigt wird diese Messung dadurch, daß im Abwasser des aufnehmenden Sammlers 2, ebenfalls keine Hemmwirkung gemessen wurde.

Die hohe Hemmwirkung der beiden Industrieabwässer konnte durch die Messung der Hemmwirkung des Gesamtabwassers (Zulauf) nicht direkt bestätigt werden, da mit der verwendeten Meßmethodik, nicht mit 100 % der zu untersuchenden Abwasserprobe gearbeitet werden kann. Für die Bestimmung der Hemmwirkung des Gesamtabwassers ist daher eine Extrapolation notwendig, die zusätzliche Unsicherheiten einbringt. Die Extrapolation der Hemmwirkung des Zulaufes ergibt einen Wert für die akute Hemmwirkung von etwa 88 %.

Der Vergleich des Zulaufes mit dem Ablauf der Regionalen Abwasserreinigungsanlage (RARA) zeigt unterschiedliche Hemmuster. Durch die biologische Reinigung in der bestehenden RARA erfolgt eine gewisse Reduktion der Hemmwirkung im unteren Verdünnungsbereich. Die Extrapolation der Kurvenverläufe auf unverdünntes Abwasser, deutet jedoch auf eine ähnlich hohe Hemmwirkung (> 80 %) hin.

Für das weitere Vorgehen wurden folgende Schlüsse gezogen:

- Daß vorrangig die Abwässer aus den Industriebetrieben weiter zu untersuchen sind.
- Daß eine weitere Untersuchung des Einzugsgebietes des Sammlers 7 nachrangig ist.
- Daß nur eine begrenzte Verminderung der eingeleiteten Hemmstoffe durch die biologische Abwasserreinigung auf der RARA erfolgt, demnach eine reine end-of-pipe Lösung nicht erfolgreich sein kann.

4.3.3.2. Biologische Vorbehandlung

Für die weitere Abstufung der als maßgeblich nitrifikationshemmend erkannten Abwässer aus dem Stahl- und Chemiewerk wurde eine biologische Kurzzeitvorbehandlung mit an das Abwasser akklimatisiertem (nicht nitrifizierenden) Belebtschlamm aus der Versuchsanlage 2 durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war es zu erfassen, ob hinsichtlich einer möglichen biologischen Reduktion der Nitrifikationshemmung ein Unterschied zwischen den beiden Abwässern gegeben ist.

Beide Abwässer wurden in der doppelten aktuellen Konzentration mit der sie im Gesamtabwasser der RARA auftreten, untersucht. Sie wurden dabei mit akklimatisiertem Belebtschlamm gemischt, bei 20 °C zwei Stunden lang belüftet und auf einem pH-Wert um 7,5 gehalten. Die Belebtschlammkonzentration in den Ansätzen lag bei 3 gTS/l. Nach zwei Stunden Belüften wurde der Schlamm durch Sedimentation abgetrennt.

Von den so vorbehandelten Abwässern wurden Hemmkurven mit einem nicht akklimatisierten nitrifizierenden Belebtschlamm aufgenommen.

Der Vergleich der Hemmkurven für rohes bzw. vorbehandeltes Abwasser liefert einen ersten Hinweis für eine mögliche biologische Reduktion der Hemmwirkung.

Ergebnisse

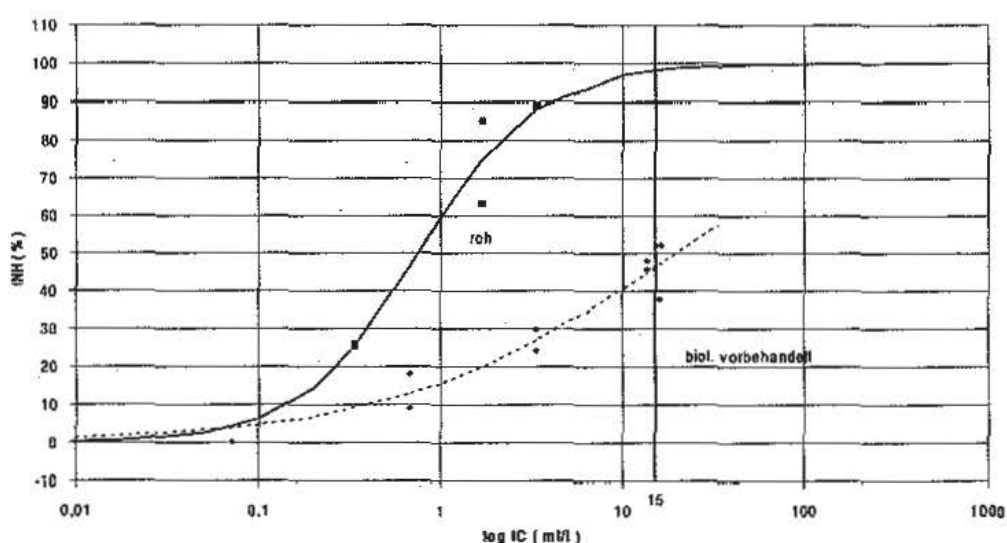


Abb. 4-15: Hemmkurven für rohes ($k_1 = 0,751 \text{ ml/l}$, $n = 1,34$) und biologisch vorbehandeltes ($k_1 = 20,15 \text{ ml/l}$, $n = 0,55$) Abwasser des Stahlwerkes.

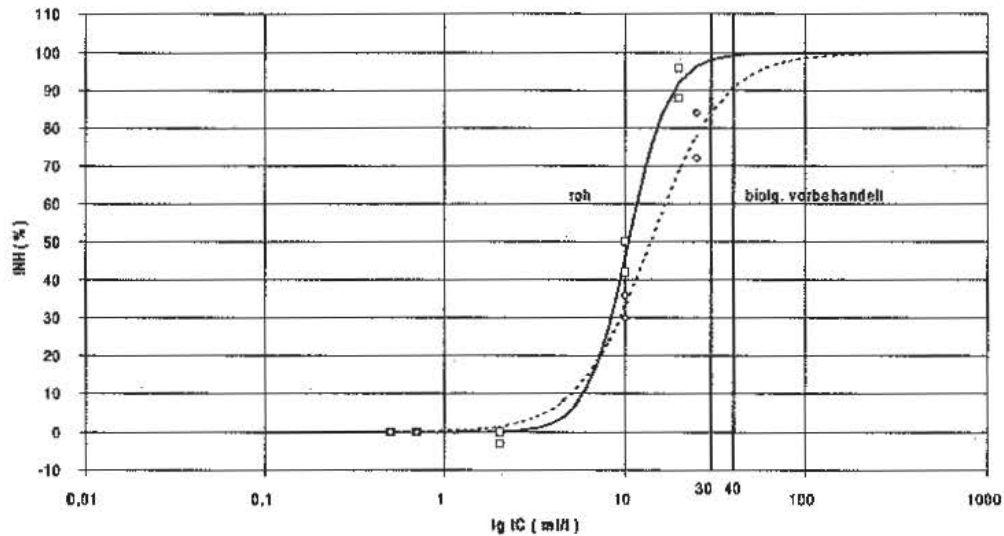


Abb. 4-16: Hemmkurven für rohes ($k_I = 10,44 \text{ ml/l}$, $n = 3,78$) und biologisch vorbehandeltes ($k_I = 13,89 \text{ ml/l}$, $n = 2,15$) Abwasser des Chemiewerkes.

Die Ergebnisse der biologischen Vorbehandlung mit akklimatisiertem (nicht nitrifizierenden) Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen sind in den obigen Abbildungen dargestellt. Als Maß der "Entgiftung" ist der Unterschied der Hemmkonstanten k_I zu nehmen.

Zusammenfassung

Mit zwei Stunden Kontaktzeit in einer simulierten biologischen Vorbehandlung konnte für das Abwasser des Chemiewerkes keine relevante Reduktion der Hemmwirkung erzielt werden. Im Gegensatz dazu wurde die Hemmwirkung des Abwassers aus dem Stahlwerk signifikant vermindert. So erhöhte sich der k_I -Wert des rohen Abwassers von $0,75 \text{ ml/l}$ um ca. das 25-fache auf $20,15 \text{ ml/l}$. Es spiegelt sich darin die bekannte biologische Abbaubarkeit der im Abwassers des Stahlwerkes enthaltenen nitrifikationshemmenden Stoffe Cyanid und Phenol (BEGERT, 1978a) wider. Auf den aktuellen Konzentrationsbereich von $10 - 15 \text{ ml/l}$ im Gesamtabwasser übertragen, reduziert sich die vollständige Hemmwirkung des behandelten Abwassers auf Werte unter 50% des unbehandelten Abwassers. Aufgrund der erkennbaren Persistenz des Chemieabwassers wurde für die angestrebte Prioritätenreihung gefolgert,

- daß weitere Untersuchungen vor allem bei dem Chemiewerk durchzuführen sind, und:
- daß erst in zweiter Linie das Stahlwerk näher untersucht werden muß.

4.3.4. Vorgehen beim Chemiewerk

4.3.4.1. Veränderung der Hemmwirkung des Gesamtabwassers durch die Behandlung in der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage.

Eine erste Bewertung der Relevanz der erfaßten Quellen für nitrifikationshemmende Anfallstellen im Chemiewerk wurde bereits bei der Identifikation vorgenommen, indem man die jeweiligen Abwässer in bestimmten Konzentrationen untersuchte (Kap. 4.2.4). In diesem ersten Schritt wurden 6 Anfallstellen als vordringlich eingestuft. Diese Abwasserströme wurden weiteren Untersuchungen unterzogen.

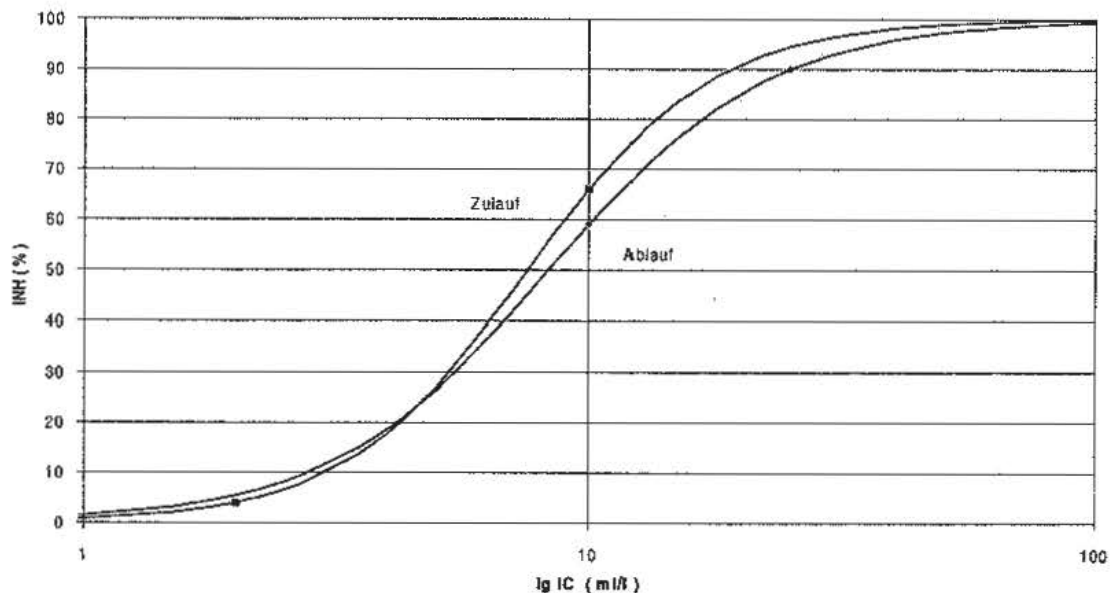


Abb. 4-17: Hemmkurven für Zu- ($k_I = 7,57 \text{ ml/l}$, $n = 2,39$) und Ablauf ($k_I = 8,3 \text{ ml/l}$, $n = 2,00$) der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage.

Zu diesem Zeitpunkt war die innerbetriebliche Vorreinigungsanlage bereits voll in Betrieb. Es mußte kein Fermenterbetrieb mehr gefahren werden. Trotz Schwierigkeiten in der Schlammbewirtschaftung, es war ein schlecht flockenbildender Belebtschlamm vorhanden, der in der Nachklärung nur zum Teil zurückgehalten werden konnte, wurde ein CSB-Abbau von etwa 70 % erreicht.

Die Bestimmung von Hemmkurven des Zu- und Ablaufes mit nicht akklimatisiertem, nitrifizierendem Belebtschlamm, bestätigten die ersten durchgeführten Messungen (Kap. 4.3.2.2.1), daß das Abwasser des Chemiewerkes durch die biologische (Vor)behandlung in der betrieblichen Vorreinigungsanlage kaum in seiner Hemmwirkung verringert werden kann (Abb. 4-17).

Aufgrund der Persistenz der Hemmwirkung des gesamten Abwasser war zu erwarten, daß die als hemmend erkannten Abwasserteilströme eine ebenfalls erhöhte Beständigkeit gegenüber einem biologischen Vorabbau aufweisen würden.

Bereits während der Identifikation stellte sich mehrfach heraus, daß vorwiegend die Abwässer aus dem Bereich B stark nitrifikationshemmend wirken. Hier vor allem die Abwässer aus den Bauten 2.1 (Bau 2.1.7, Bau 2.1.4) und Bau 2.3. Im Bereich C erwies sich das Abwasser des Baues 9 als stark nitrifikationshemmend. Zusätzlich handelt es sich dabei um Produktionen, welche über lange Zeiträume des Jahres gefahren werden und daher eine dauernde Grundbelastung mit Hemmstoffen bewirken. Im Vergleich dazu wurden in den Abwässern der Mehrzweckanlagen Bau 4 und Bau 5 nur etwa 1/3 aller Produktionen signifikante Hemmwirkungen registriert, und das bei Produktionen die über vergleichsweise kurze Zeiträume laufen. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher zuerst der Schwerpunkt auf die permanenten Produktionen im Bereich B bzw. auf die Produktion im Bau 9 (Bereich C) gelegt. Diese Abwässer wurden für eine weitere Differenzierung einer biologischen Vorbehandlung unterzogen.

Untersuchung einzelner Abwasserteilströme auf Reduktion der Hemmwirkung durch eine biologische Vorbehandlung.

Die Simulation dieser Vorreinigung erfolgte in Batch-Versuchen. Dabei wurde ein Volumeteil verdünnter Abwasserstrom über 10 h auf einen Volumeteil, auf 6 g/l eingedickten Belebtschlamm zugegeben, und anschließend weitere 10 h belüftet. Während des Versuches wurde die Temperatur auf 20 °C und einem pH-Wert im Neutralbereich gehalten. Die Verdünnung der Abwasserströme erfolgt derart, daß sie am Ende der Zugabe in der zweifachen Konzentration, in der sie im Gesamtabwasser anfallen, vorlagen. Anschließend wurde der Schlamm sedimentiert. Vom dekantierten und vorbehandelten Überstand wurde in der Folge die akute Hemmwirkung auf unakklimatisierten Belebtschlamm bestimmt.

Ursprünglich war es vorgesehen, die Vorbehandlung mit Schlamm aus der innerbetrieblichen Reinigungsanlage durchzuführen. Da eine Aufkonzentrierung des Schlammes für die Versuche nicht möglich war, mußte Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen der RARA verwendet werden. Die dabei im Gesamtabwasser der RARA vorhandene Hemmung wurde durch 3-maliges Sedimentieren auf ein Drittel des Ausgangsvolumens, Dekantieren des Überstandes und Auffüllen mit Trinkwasser ausgewaschen.

Ergebnis

Die Beurteilung der Ergebnisse erfolgt anhand der Veränderung der Hemmkonstanten k_I . Ein exemplarisches Beispiel für die Hemmkurven eines behandelten bzw. unbehandelten Abwasserteilstromes ist nachfolgend dargestellt.

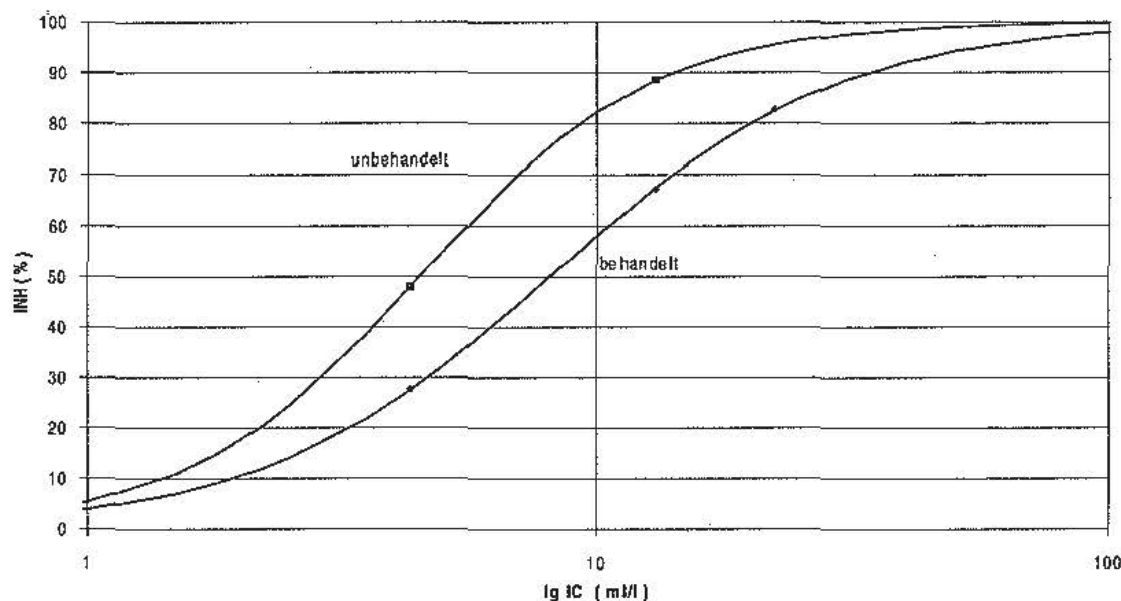


Abb. 4-18: Hemmkurven für das Abwasser des Baues 2.3 vor ($k_I = 4,48$ ml/l, $n = 1,191$) und nach ($k_I = 8,09$ ml/l, $n = 1,53$) biologischer Vorbehandlung.

Tab. 4-14: Ergebnisse der biologischen Vorbehandlung einzelner Abwasserteilströme

	unbehandelt		behandelt	
Bau 2.3	$k_I = 4,48$ ml/l	$n = 1,53$	$k_I = 8,09$ ml/l	$n = 1,191$
Bau 2.1.7	$k_I = 1,29$ ml/l	$n = 1,645$	$k_I = 2,245$ ml/l	$n = 1,616$
Bau 2.1.8	$k_I = 11,6$ ml/l	$n = 2,81$	$k_I = 10,66$ ml/l	$n = 2,11$
Bau 9	$k_I = 0,216$ ml/l	$n = 1,335$	$k_I = 0,341$ ml/l	$n = 1,715$

Im Vergleich der Akutwirkungen von biologisch unbehandelten und behandelten Abwässern bestätigt sich weitgehend die bereits für das Gesamtabwasser festgestellte

Persistenz der nitrifikationshemmenden Wirkung. Nach den einzelnen Abwasserteilströmen differenziert, lassen 2 der Abwasserteilströme eine Tendenz zur biologischen Reduktion der nitrifikationshemmenden Wirkung erkennen. Es handelt sich dabei um 2 Abwasserteilströme aus dem Bereich B, einerseits das Abwasser aus der Produktion des Baues 2.3 (unbeh. $k_I = 4,48$ ml/l, $n = 1,53$ und beh. $k_I = 8,09$ ml/l, $n = 1,191$) und das Abwasser einer Teilproduktion des Baues 2.1, Bau 2.1.7 (unbeh. $k_I = 1,29$ ml/l, $n = 1,645$ und beh. $k_I = 2,245$ ml/l, $n = 1,616$). Für das Abwasser aus der Produktion des Baues 2.1, Bau 2.1.8 konnte keine signifikante Veränderung in der Hemmwirkung festgestellt werden (unbeh. $k_I = 0,216$ ml/l, $n = 1,335$ und beh. $k_I = 0,341$ ml/l, $n = 1,715$). Das Abwasser aus der Produktion des Baues 9, läßt ebenfalls keine signifikante Veränderung der Hemmwirkung erkennen (unbeh. $k_I = 0,216$ ml/l, $n = 1,335$ und beh. $k_I = 0,341$ ml/l, $n = 1,715$).

Zusammenfassung

Insgesamt wurden 6 Produktionen mit relevanten Gehalten an nitrifikationshemmenden Abwasserinhaltsstoffen identifiziert. Drei dieser Anfallstellen sind dem Bereich B (Bau 2.3, Bau 2.1 mit Bau 2.1.7 und Bau 2.1.8) und drei dem Bereich C zuzuordnen. Zwei davon in Mehrzweckanlagen (Bau 4 und Bau 5) mit wechselnden Produktionen und eine Einzelproduktionsstätte (Bau 9).

Obwohl die Simulation der biologischen Vorreinigung in den angewandten Laborversuchen nicht mit akklimatisiertem Schlamm durchgeführt werden konnte, zeigte sich für zwei der als relevant erkannten Abwasserteilströme aus dem Bereich B, die Möglichkeit zur Reduktion der nitrifikationshemmenden Wirkung. Für den Hauptabwasserstrom aus dieser Produktion (Bau 2.1.8) konnte mit dieser Testmethodik keine erkennbare Reduktion der Hemmwirkung festgestellt werden. Für einen der Hauptabwasserproduzenten aus dem Bereich C, Bau 9, konnte mit obiger Methodik ebenfalls keine wesentliche Reduktion der Hemmwirkung erreicht werden. Generell wurde aber erwartet, daß ein akklimatisierter Belebtschlamm in der biologischen Vorreinigungsanlage eine deutlichere Reduktion der akuten Hemmwirkung, als der in den Versuchen eingesetzte Schlamm aus den Versuchsanlagen der RARA, bewirken würde. Die Abschätzung des Gefährdungspotentials über die Identifikation und Bewertung nach biologischem Vorabbau ergab folgendes Bild:

- Von den erwähnten sechs, während der Identifikation als relevant eingestuften Produktionen, wurden die Abwässer aus den Mehrzweckanlagen (Bau 4 und Bau 5), aufgrund ihrer geringeren Hemmwirkungen und wegen ihrer verhältnismäßig kurzen Produktionsperioden als minder dringend beurteilt.
- Zwei Abwässer aus dem Bereich B (Bau 2.3, Bau 2.1 mit Bau 2.1.7) zeigten bei Vorbehandlung mit nicht akklimatisiertem Belebtschlamm eine Reduktion der

akuten Hemmwirkung, was auf eine prinzipielle Möglichkeit der Verminderung der Hemmwirkung durch eine akklimatisierte, voll funktionsfähige Vorreinigungsanlage hindeutet. Vorerst wurden diese Produktionen als weniger dringend beurteilt.

- Die beiden Abwässer, die mit der angewandten biologischen Vorbehandlung nicht in ihrer Hemmwirkung reduzierbar waren, der Hauptabwasserstrom aus der Produktion Bau 2.1.8 und das Abwasser der Produktion Bau 9, wurden als vordringlich hinsichtlich zu treffender Maßnahmen bewertet.

4.3.4.2. Getroffene Maßnahmen, Bewertung der künftigen Entwicklung

Von der Seite des Chemiewerkes konnten nur bei einer der als dringlich bewerteten Anfallstellen, bei der Produktion im Bereich B (Bau 2.1, Bau 2.1.8) sofort Maßnahmen zur Hemmwirkungsreduktion ergriffen werden. Für die zweite als vordringlich eingestufte Anfallstelle (Bau 9) konnten keine solchen Umstellungen getroffen werden.

Daneben wurde der Betrieb der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage stabilisiert und optimiert.

Bereich B, Bau 2.1.8

In dieser Produktion werden CKW eingesetzt, die dabei z.T. in das Abwasser gelangen. Von der Wasserrechtsbehörde wurde daher eine Reduktion dieser Abwasserinhaltsstoffe verlangt. Durch betriebsinterne Entwicklungsarbeit konnte mittels eines Extraktionsschrittes, der Gehalt an CKW unter die geforderten Werte gebracht werden. Wie Untersuchungen des behandelten Abwassers erbrachten, ist damit auch eine deutliche Reduktion der Hemmwirkung verbunden. Offenbar war ein Teil der festgestellten Hemmwirkung von den CKW verursacht. Völlig nitrifikationshemmfrei war dieser Abwasserteilstrom dadurch aber nicht. Im aktuellen Konzentrationsbereich des Gesamtabwassers des Chemieabwassers (ca. 25 ml/l) war der behandelte Abwasserteilstrom auf nicht akklimatisierten Belebtschlamm weitgehend hemmwirkungsfrei.

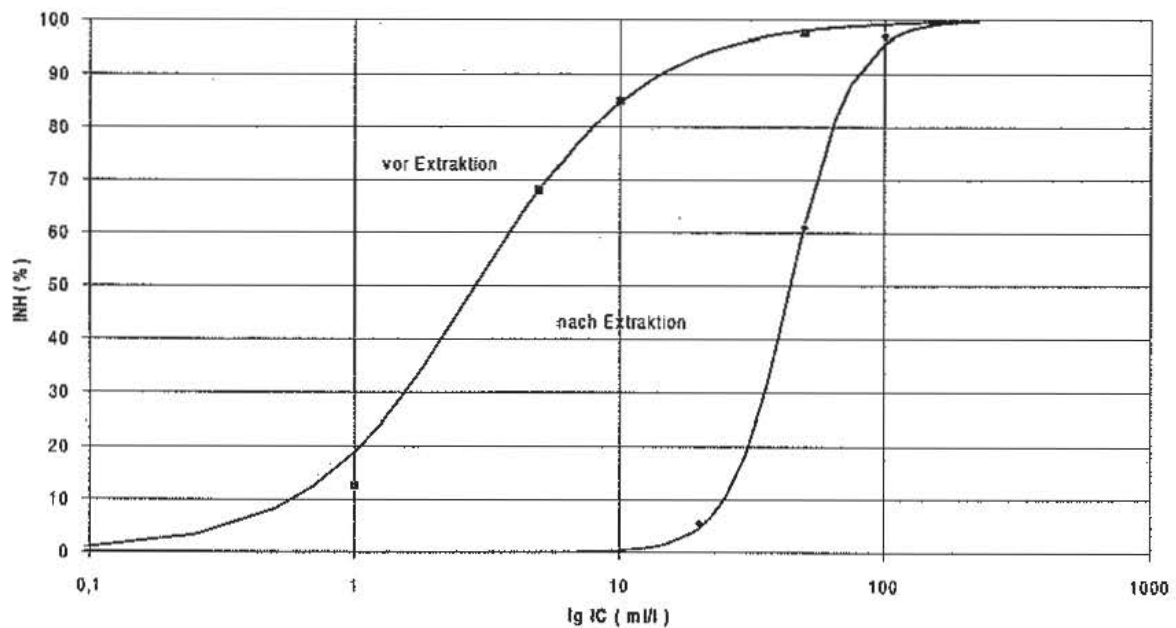


Abb. 4-19: Hemmkurven für das Abwasser des Baues 2.1.8 vor ($k_I = 2,88 \text{ ml/l}$, $n = 1,38$) und nach ($k_I = 44,28 \text{ ml/l}$, $n = 3,82$) Extraktion.

Innerbetriebliche Vorreinigungsanlage

Obwohl zum Zeitpunkt der ersten Untersuchungen die innerbetriebliche biologische Vorreinigungsanlage BAV keine wesentliche Reduktion der nitrifikationshemmenden Wirkung des Gesamtabwassers bewirkte (Abb. 4-17), wurde erwartet, daß bei optimalem Betrieb, eine Akklimatisation des Belebtschlammes eintritt und dadurch eine Reduktion der Hemmwirkung erreicht wird.

Dem Betreiber gelang es in Folge durch Verbesserung der Nährstoffdosierung und Optimierung des Überschussschlammabzuges, einen gut flockenbildenden Belebtschlamm und damit einen Rückhalt des Schlammes in der Anlage zu erreichen. Damit war die verfahrenstechnische Basis für eine Akklimatisation gelegt.

Messungen der akuten Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes in der Konzentration, in der das Chemieabwasser im Gesamtabwasser der RARA vorliegt (30 - 40 ml/l) zeigten im Laufe der Zeit eine zunehmende Reduktion der Hemmwirkung. Ein exemplarischer Verlauf der akuten Hemmwirkungen des Zu- und Ablaufes der BAV auf akklimatisierten Schlamm, ist in der nächsten Abbildung dargestellt.

INH (%)

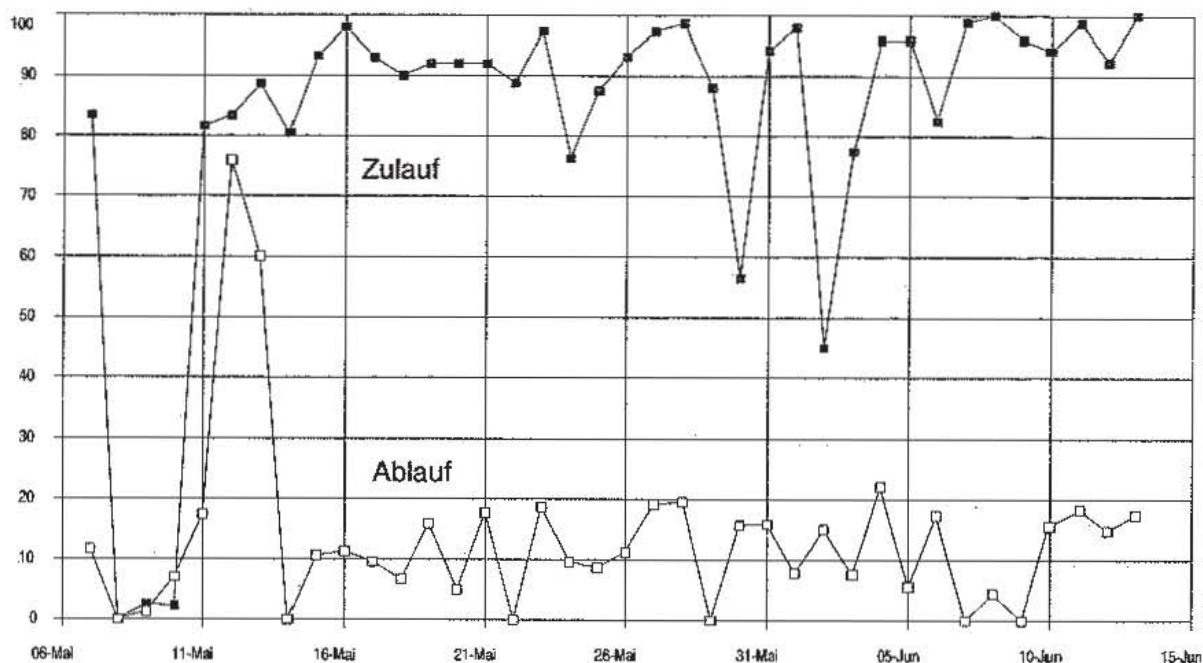


Abb. 4-20: Reduktion der akuten Hemmwirkung des Abwassers des Chemiewerkes durch die biologische Vorreinigungsanlage (BAV). Werte für die aktuelle Konzentration des Chemieabwassers im Gesamt-abwasser der RARA (30 ml/l). Bestimmt mit akklimatisiertem, nitrifizierendem Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen.

Aus der obigen Abbildung sind zwei wesentliche Zusammenhänge zu entnehmen.

- Einerseits erfolgt durch die Behandlung des Abwassers in der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage eine deutliche Reduktion der Hemmwirkung. Offenkundig hat sich der Belebtschlamm so weit akklimatisiert, daß er in der Lage ist, die Hemmwirkung zu reduzieren. Diese erkennbare Akklimatisation des Belebtschlammes in der BAV und die damit verbundene Reduktion der Hemmwirkung des Chemieabwassers bewirkte, neben steigenden Abwassertemperaturen, daß sich in den Versuchsanlagen auf der RARA eine Nitrifikation entwickelte. Es ist anzunehmen, daß sich auch der Belebtschlamm in den Versuchsanlagen an die - jetzt allerdings verringerte - Hemmwirkung akklimatisiert hatte. Als Tatsache bleibt bestehen, daß erst nach Stabilisierung des Betriebes der BAV eine Nitrifikation in den Versuchsanlagen möglich wurde.

- Als zweites können aus der obigen Abbildung 4-20 Informationen über die Dynamik der Reduktion der akuten Hemmwirkung in der BAV gewonnen werden. Für den Zeitraum um den 11. Mai ist vorerst eine deutliche Abnahme der Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes festzustellen. Nach einigen Tagen mit geringer Hemmwirkung steigen die Hemmwirkungen von Zu- und Ablauf rasch an, wobei in Folge die Hemmwirkung im Zulauf auf hohem Niveau bleibt, die im Ablauf jedoch innerhalb weniger Tage auf ein deutlich niedrigeres Niveau fällt.

Eine Analyse der zu diesem Zeitpunkt laufenden Produktionen erbrachte, daß sich dieser in der Hemmwirkung beobachtete Verlauf, mit der Produktion des Baues 9 deckte. In der nachfolgenden Abbildung ist der Zeitraum 7. - 21.5.1992 näher dargestellt, wobei in die Darstellung die Produktion des Baues 9 miteinbezogen wurde. Deutlich wird, daß parallel zur eingestellten Produktion die akute Hemmwirkung des Zulaufes und damit auch des Ablaufes abnimmt. Mit Wiederaufnahme der Produktion des Baues 9 erhöht sich die Hemmwirkung des Zu- wie auch des Ablaufes sprunghaft, wobei die Ablaufhemmung während der ersten Tage nur geringfügig unter der Zulaufhemmung liegt. Nach einer "Akklimationszeit" von 3 Tagen beginnt bei gleichbleibender Zulaufhemmung, die Hemmwirkung des Ablaufes wiederum zu fallen, um sich auf einem geringen Niveau einzupendeln.

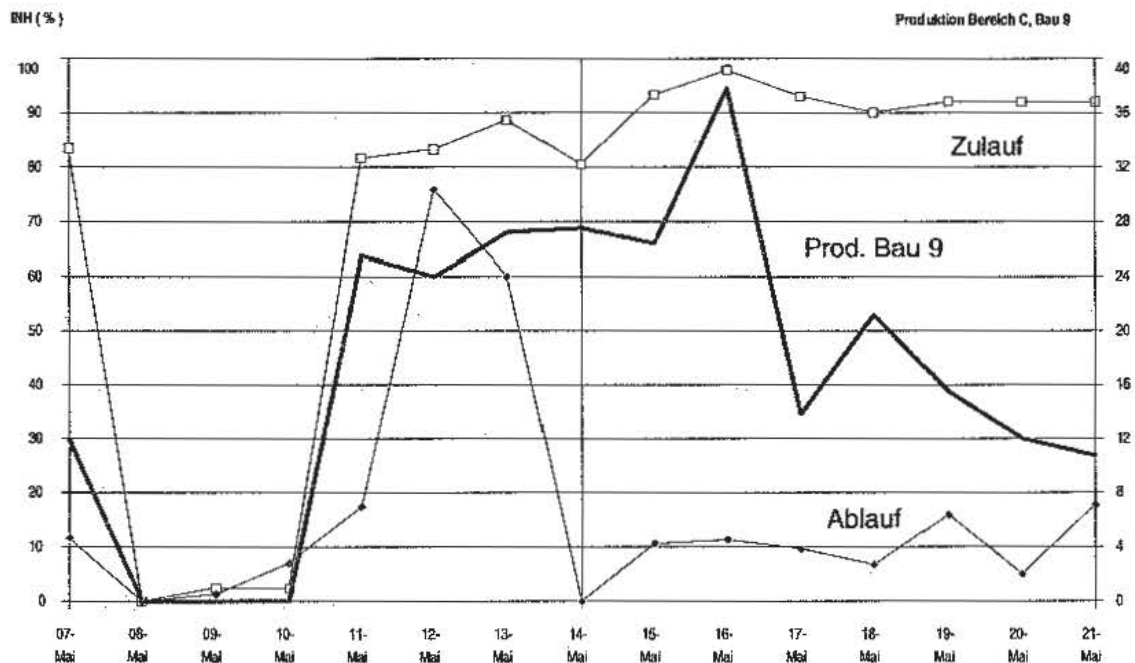


Abb. 4-21: Ganglinien der akuten Hemmwirkungen des BAV Zu- und Ablaufes in einer Verdünnung von 1/30 auf akklimatisierten Belebtschlamm, im Zusammenhang mit der Produktion des Baues 9.

Produktion des Baues 9

Bei der katalytischen Umlagerung einer Verbindung wird Thioharnstoff als Katalysator eingesetzt. Dabei sind maximal bis zu 300 kg/d an Thioharnstoff zu ergänzen. Dieser Thioharnstoffverlust gelangt zur Gänze in das Abwasser dieser Produktion. Bei einer Abwassermenge von etwa 230 m³/d ergibt das eine Konzentration von bis zu 1300 mg/l Thioharnstoff. Im Gesamtabwasser von 5500 m³/d, finden sich dann etwa 55 mg/l. Diese hohe Konzentration an Thioharnstoff erklärt die starke Hemmwirkung des Abwassers aus der Produktion des Baues 9.

Die offensichtliche Parallelität des Verlaufes der akuten Hemmwirkungen zu der Produktion des Baues 9 deutete auf die Bedeutung des Thioharnstoffverlust dieser Produktion hin. Es schien offensichtlich eine starke Dynamik hinter der "Abbaubarkeit" des Thioharnstoffes zu stehen. Verlust der Akklimatisation (Fähigkeit des Abbaus von Thioharnstoff) und erneute "Akklimatisation" traten sehr rasch auf.

Untersuchungen zur Dynamik des Thioharnstoffabbaues

Grundlage für diese Bearbeitungen waren die, im Rahmen einer detaillierteren Untersuchung der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage (KROISS und SCHWEIGHOFER, 1995) gewonnenen Daten. Es wurde dabei ein weiterer Zeitraum, mit abgestellter und wiederaufgenommener Produktion des Baues 9 untersucht. Im Rahmen einer Diplomarbeit (SCHWARZ, 1996) wurde dieser Zeitraum ausgewertet. Bestimmt wurden dabei die Thioharnstoffkonzentrationen (nach A.O.A.C., 1990), wie auch die akuten Hemmwirkungen des Zu- und Ablaufes. Zur Bestimmung der akuten Hemmwirkung wurde einerseits akklimatisierter und andererseits unakklimatisierter Belebtschlamm eingesetzt. Wobei der "akklimatisierte" Belebtschlamm aus einer Mischung aus akklimatisiertem, nicht nitrifizierendem Belebtschlamm der bestehenden Großanlage und unakklimatisiertem, nitrifizierendem Belebtschlamm bestand. Entsprechend der Verdünnung des Chemieabwassers im Gesamtabwasser der RARA (1:30) wurde mit einer Konzentration von 33 ml/l in den Testansätzen gearbeitet. Die Verläufe der bestimmten akuten Hemmwirkungen des Zu- und Ablaufes sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

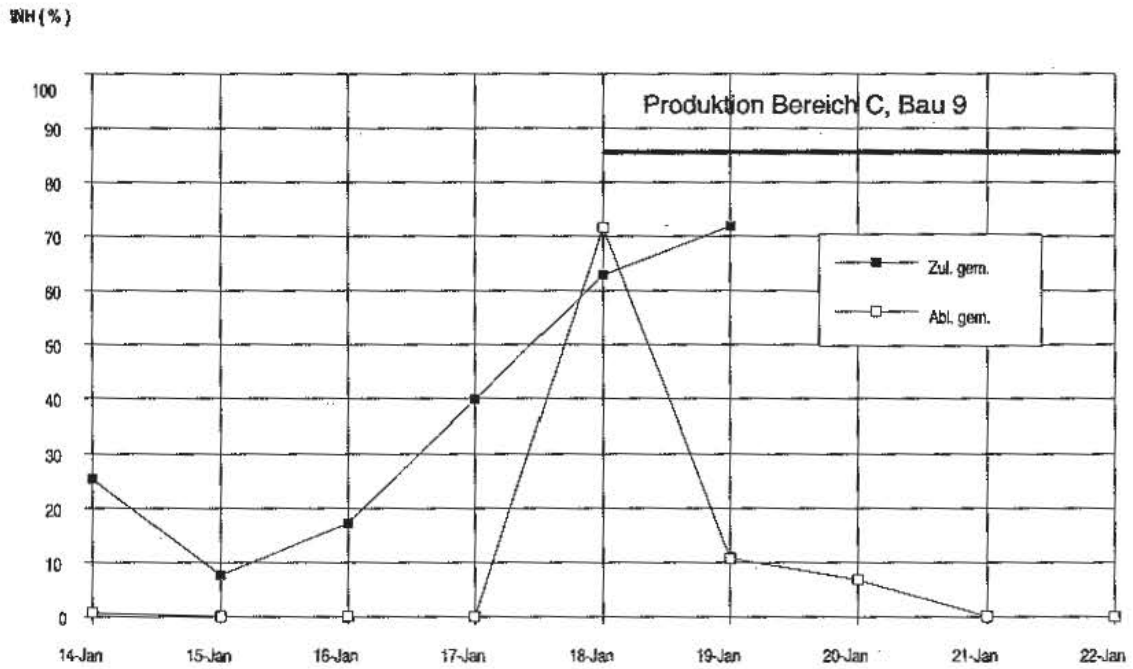


Abb. 4-22: Verlauf der akuten Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage auf "akklimatisierten" Schlamm; vor und nach Aufnahme der Produktion des Baues 9, bezogen auf die Konzentration im Gesamtabwasser der RARA (nach SCHWARZ, 1996)

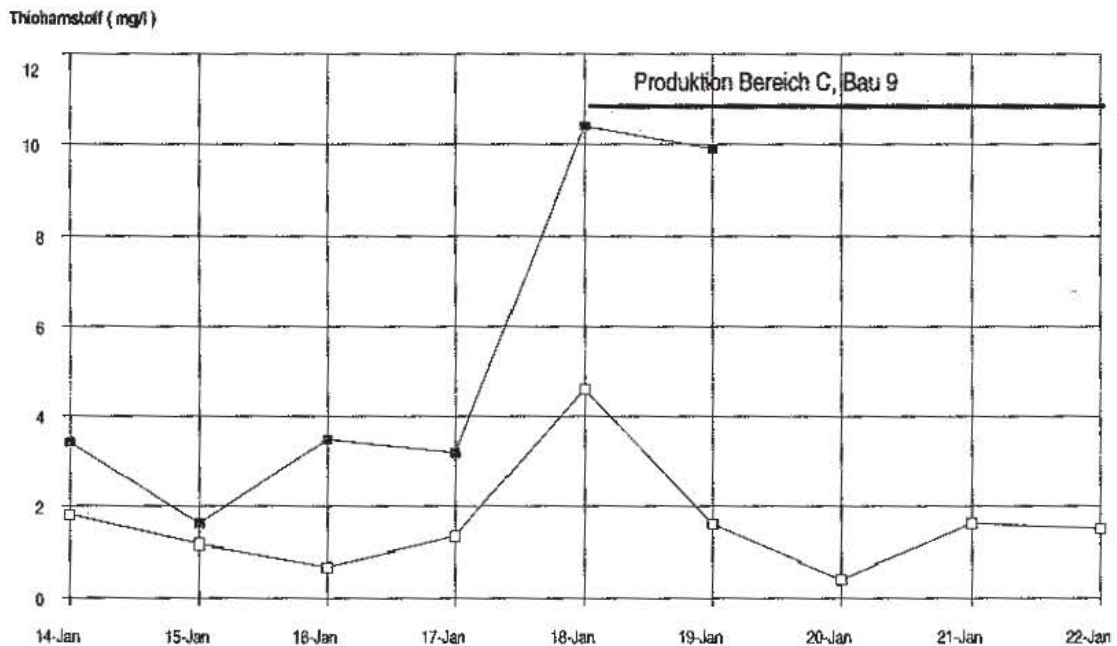


Abb. 4-23: Verlauf der Thioharnstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage; vor und nach Aufnahme der Produktion des Baues 9 (nach SCHWARZ, 1996)

Bei der Bestimmung der akuten Nitrifikationshemmung des Zu- und Ablaufes mit "akklimatisiertem" Belebtschlamm wurde ein nahezu identes Hemmuster (Abb. 4-22) wie bei der ersten Untersuchung (Abb. 4-21) gefunden. Die parallel bestimmten Thioharnstoffkonzentrationen (Abb. 4-23) bestätigen die zuvor angenommene Hypothese über die Dynamik des Thioharnstoffabbaues. So steigt mit zunehmender Thioharnstoffkonzentration des Zulaufes kurzfristig die Ablaufkonzentration an, um in Folge, bei gleichbleibender Zulaufkonzentration, wieder auf ein geringeres Maß zurück zu gehen.

SCHWARZ (1996) hat für die beiden verwendeten Belebtschlämme, die Hemmschwellen für die akute Hemmwirkung bestimmt. Obwohl der Belebtschlamm aus der Großanlage der RARA Thioharnstoff aus dem Chemieabwasser kennt, war hinsichtlich der Akklimatisation kein signifikanter Unterschied zu dem nicht akklimatisierten Schlamm feststellbar (Tab. 4-15). Es ist der Abbau in der biologischen Vorreinigungsanlage so weitgehend, daß in Kombination mit der Verdünnung im Gesamtabwasser der RARA, kein weiterer biologischer Abbau und dadurch keine Akklimatisation der heterotrophen Bakterien stattfinden kann. Es ist hier zu berücksichtigen, daß der Überschußschlamm aus der BAV mit dem vorgereinigten Abwasser zur kommunalen Kläranlage RARA abgeleitet wird. Es findet damit eine permanente Beimpfung der RARA mit akklimatisierten, heterotrophen Mikroorganismen statt.

Diese Mikroorganismen können aufgrund des, im Vergleich zur BAV (5-10 d bei 35 °C entspricht einem Vergleichsschlammalter von 16 - 32 d bei 18 °C ($5 - 10/1,072^{(18-35)}$) geringeren Schlammalters (15 - 20 Tage bei i.M. 18 °C) und der Verdünnung des Chemieabwassers im Gesamtabwasser (ca. 1/30), sowie der Abhängigkeit des Wachstums von der Substratkonzentration (Monod), keinen weiteren Abbau des Thioharnstoffes vornehmen. Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht diesen Zusammenhang.

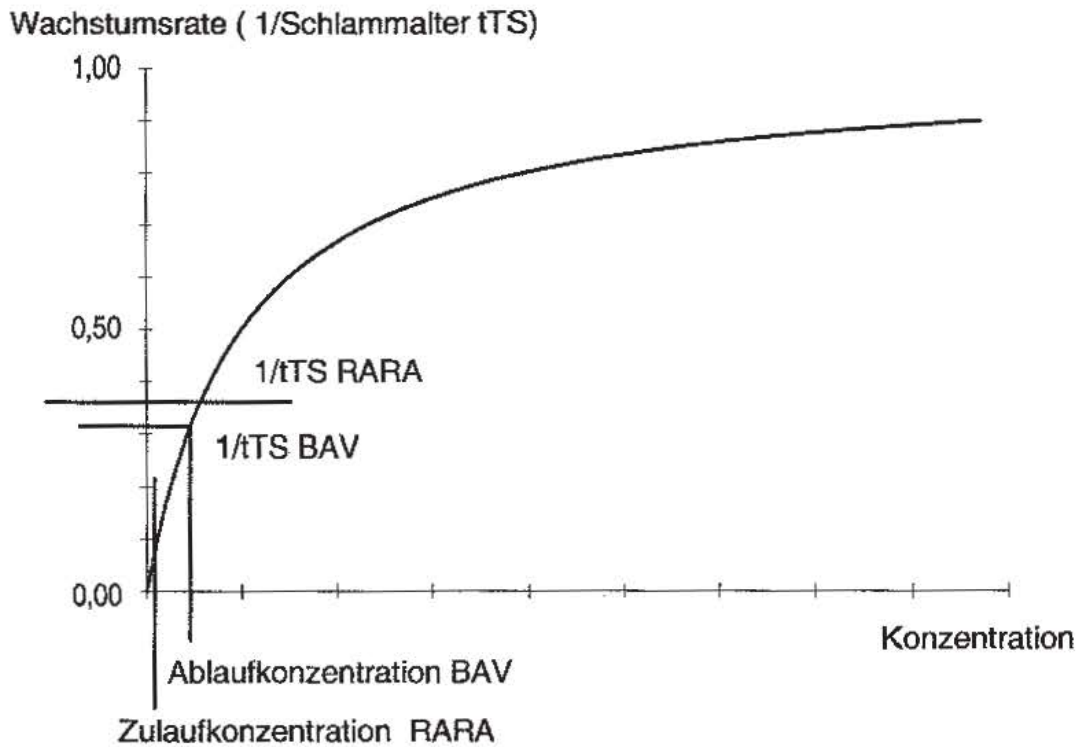


Abb. 4-24: Prinzipielle Darstellung der Abhängigkeit des Thioharnstoffabbaues vom vorhandenen Schlammalter.

Tab. 4-15: Für die unterschiedlich akklimatisierten Belebtschlämme bestimmten Parameter der erweiterten nicht kompetitiven Hemmung (aus SCHWARZ, 1996)

		akklimatisiert	unakklimatisiert
k_I	(mg/l)	0,19	0,22
n	(-)	1,63	2,72

Mit diesen Parametern wurden aufgrund der im Gesamtabwasser der RARA vorhandenen Thioharnstoffkonzentration, die zu erwartenden akuten Nitrifikationshemmungen errechnet und den gemessenen gegenüber gestellt.

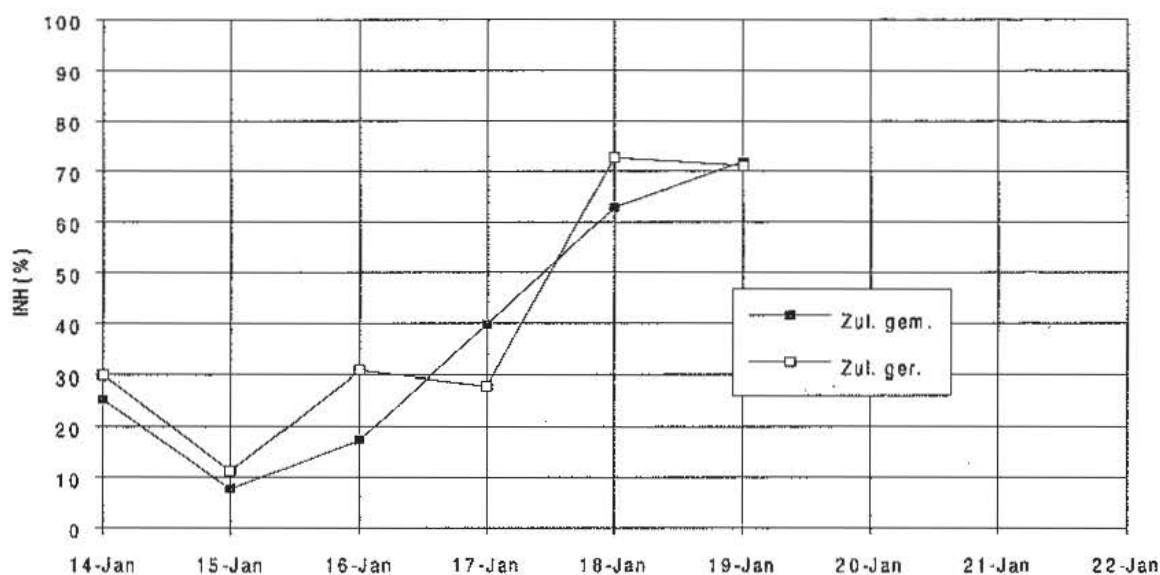


Abb. 4-25: Vergleich der mit akklimatisiertem Belebtschlamm gemessenen Hemmwirkung des Zulaufes zur BAV mit der, aus der vorhandenen Thioharnstoffkonzentration errechneten akuten Hemmwirkung (nach SCHWARZ, 1996)

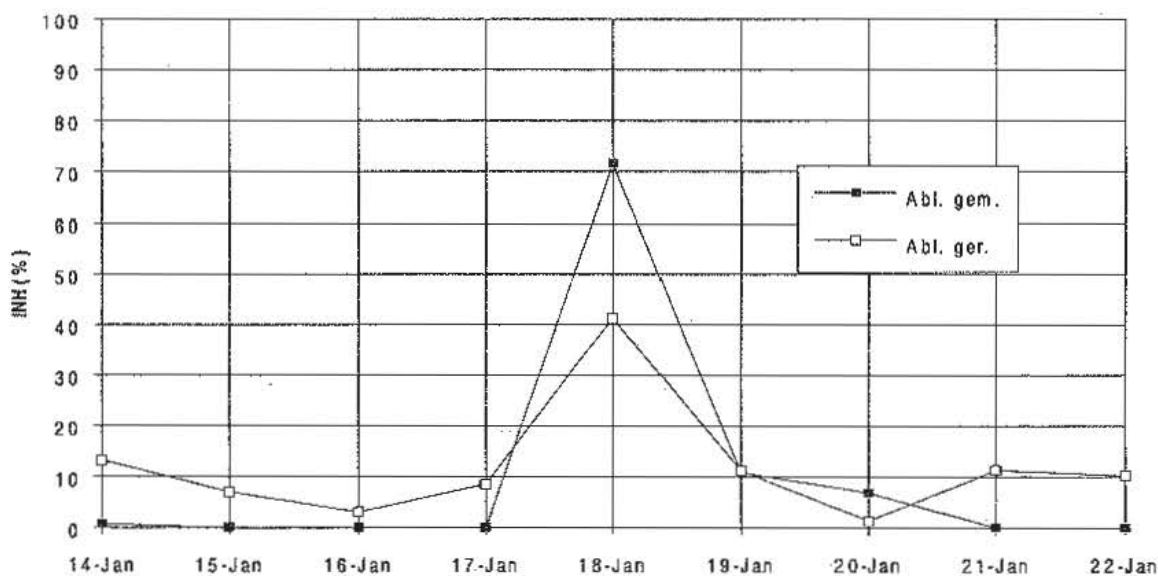


Abb. 4-26: Vergleich der mit akklimatisiertem Belebtschlamm gemessenen Hemmwirkung des Ablaufes der BAV mit der, aus der vorhandenen Thioharnstoffkonzentration errechneten akuten Hemmwirkung (nach SCHWARZ, 1996).

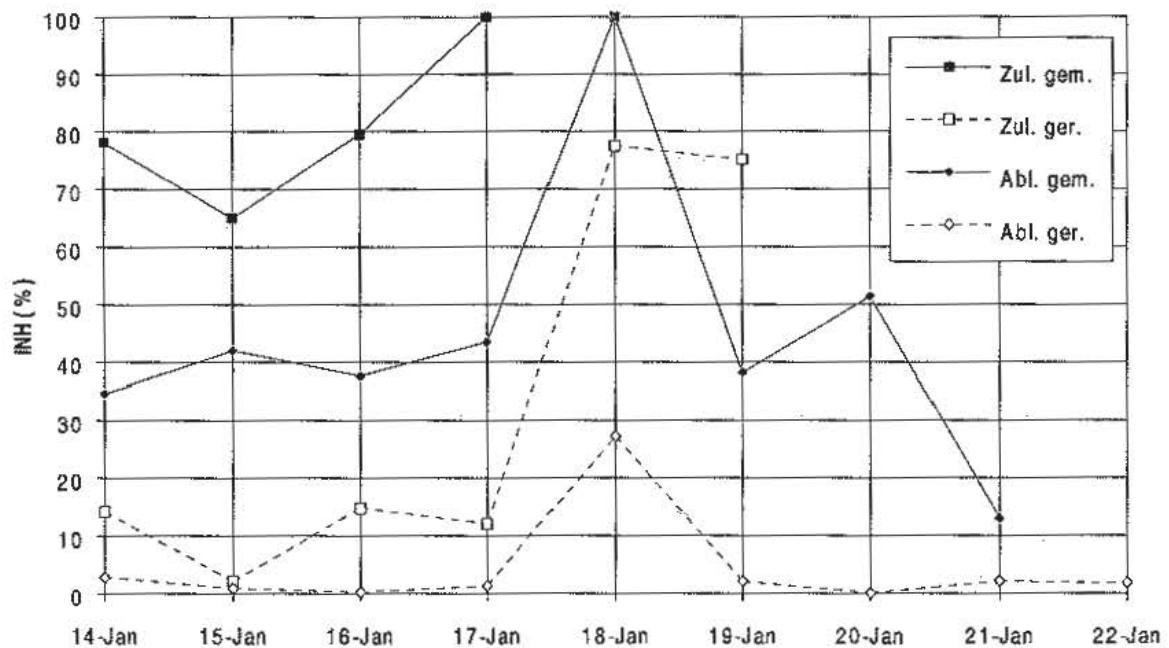


Abb. 4-27: Vergleich der mit nicht akklimatisiertem Belebtschlamm gemessenen Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes der BAV mit der, aus der vorhandenen Thioharnstoffkonzentration errechneten akuten Hemmwirkung (nach SCHWARZ, 1996)

Wie die Abbildungen 4-25 und 4-26 zeigen, war für den akklimatisierten Belebtschlamm eine weitgehende Übereinstimmung zwischen gemessenen und gerechneten akuten Hemmwirkungen für Thioharnstoff erkennbar. Für den nicht akklimatisierten Belebtschlamm wurden signifikant höhere Hemmwirkungen gemessen als errechnet (Abb. 4-27). Es läßt sich daraus ableiten, daß im rohen wie auch im vorgereinigten Abwasser immer noch Hemmstoffe enthalten sind, an deren akute Hemmwirkungen - mit Ausnahme der des Thioharnstoffes - sich der akklimatisierte Belebtschlamm, im Gegensatz zum nicht akklimatisierten Belebtschlamm, angepaßt hat. Diese Ergebnisse zeigen, daß der verbleibende Thioharnstoff im Ablauf der BAV noch eine gewisse Hemmung in der RARA bewirkt. Bei einem Verlust des Thioharnstoffabbaues in der BAV würde es zu starken Hemmwirkungen in der RARA kommen.

In diesen Ergebnissen zeigt sich einerseits die generelle Anpassungsfähigkeit komplexer Biozönosen, wie Belebtschlamm sie eine darstellt. Andererseits wird auch deutlich, welcher Dynamik diese Vorgänge bei höheren Abwassertemperaturen unterworfen sind.

Eine rückblickende Betrachtung der Messung der Hemmwirkungen des Zu- und Ablaufes der BAV zeigt, daß die Akklimation des Belebtschlammes in der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage nahezu ein Jahr bedurfte, um meßbare Reduktionen der akuten Hemmwirkung zu erbringen. Erste Untersuchungen der Hemmwirkung des Zu- und Ablaufes ließen keine Reduktion der Hemmwirkung erkennen (Abb. 4-17). Erst mit Stabilisierung des Anlagenbetriebes konnten die Rahmenbedingungen für eine Akklimation geschaffen werden, die auch durch eine deutliche Reduktion der Hemmwirkung sichtbar wurde (Abb. 4-20).

Im Vergleich zu häuslichem Abwasser sind die meisten der anfallenden Abwässer, aufgrund ihrer Herkunft aus technischen Produktionen und ihrer Beschaffenheit (Temperatur, pH-Wert, einseitige Zusammensetzung, hohe Stoffkonzentrationen) kaum mit Mikroorganismen kontaminiert. Die Zufuhr von neuem "Impfmaterial" ist daher gering; ein möglicher zusätzlicher Faktor für die Erklärung der langen Akklimationszeit.

Literaturhinweise zum Wirkungsverlust (Abbau) von Thioharnstoff

Erste Beobachtungen über die mit der Zeit geringer werdenden Hemmwirkung von Thioharnstoff erwähnen JENSEN und SÖRENSEN (1952), führen aber gleichzeitig eigene Untersuchungen mit Bodenkolumnen an, bei denen sich Thioharnstoff über sehr lange Zeiträume (Wochen) als weitgehend beständig in seiner Hemmwirkung zeigte. Weitere Berichte über einen Abbau von Thioharnstoff stammen von DOWNING *et al.* (1964c) und TOMLINSON *et al.* (1966).

Bei der Entwicklung der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) spielte der Einsatz von selektiven Nitrifikationshemmern eine entscheidende Rolle, wobei die Forderung nach einer selektiven Wirkung auf die Nitrifikanten im Vordergrund stand. So ist aus verschiedensten Untersuchungen zu diesem Fragenkomplex bekannt (MONTGOMERY, 1966; TOMLINSON *et al.*, 1966; YOUNG, 1969, 1973), daß Thioharnstoff mit der Zeit seine nitrifikationshemmende Wirkung verliert.

TOMLINSON *et al.* (1966) führen zwei denkbare grundlegende Mechanismen an. Einerseits könnte durch spezielle Mikroorganismen eine Oxidation erfolgen, andererseits könnte durch die Ausbildung eines neuen Stoffwechselweges vorhandener Mikroorganismen ein Abbau ermöglicht werden. YOUNG (1969) sieht nur in einer biologischen Oxidation des Thioharnstoffes die Ursache. Über die tatsächlichen Abbau/Stoffwechselwege bzw. über die Kinetik dieser Vorgänge finden sich keine weiteren Hinweise.

Eigene Erfahrungen und Messungen am Institut (FORSTHUBER, 1992) wie auch Berichte in der Literatur (BORTONE *et al.*, 1994) zeigen bei bestimmten Beleb-

schlänmen, daß eine mitunter erhöhte Konzentration für eine vollständige Nitrifikationshemmung notwendig ist, was als Zeichen für eine gewisse Akklimationisation genommen werden kann.

Modellvorstellungen zum Thioharnstoffabbau

Für die Entwicklung von Modellvorstellungen zum Abbau von Thioharnstoff, wurde im folgenden von den bereits von TOMLINSON *et al.* (1966) angegebenen zwei grundsätzlichen Akklimationisationsmöglichkeiten des Belebtschlammes ausgegangen. Einerseits die Ausbildung einer spezialisierten Biomasse, die selektiv nur auf Thioharnstoff wächst, und andererseits die Entwicklung eines speziellen Stoffwechselweges, der es heterotrophen Mikroorganismen erlaubt, Thioharnstoff abzubauen. Es werden einfache biochemische Modelle gebildet, die an die gegebenen Meßwerte angepaßt werden. Damit sollen die wesentlichsten Einflußfaktoren auf die beobachtete Dynamik des Thioharnstoffabbaues aufgezeigt werden, ohne Anspruch auf eine korrekte Beschreibung des Prozesses zu erheben.

Bei der Modellbildung wurde in Anlehnung zu den von HENZE *et al.* (1986, 1995) vorgestellten dynamischen Modellen ASM1 und ASM2 für das Belebtschlammverfahren vorgegangen. Die eigentlichen Modellierungen wurden mit dem von GUJER und HENZE (1991) vorgestellten Simulationsprogramm ASIM (Vers. 2.0) vorgenommen.

Modell BAV 1

Das erste Modell beruht auf der Annahme adaptierter, heterotropher Mikroorganismen, welche imstande sind, den vorliegenden gelösten Hemmstoff (Thioharnstoff) aerob abzubauen und exklusiv auf ihm als Substrat zu wachsen. Ein Nährstoffbedarf für das Wachstum, wie die Bildung inerte partikulärer Stoffe durch den Zerfall der Biomasse wurde nicht berücksichtigt. Die Wachstums- und Zerfallsrate der inhibitorabbauenden Biomasse wurde aus den im "Activated sludge Modell Nr. 2" (HENZE *et al.*, 1995) angegebenen Werten für die heterotrophen Mikroorganismen bei 20 °C ($\mu_{\max} = 6$ (1/d) und $b = 0,4$ (1/d)) und der angeführten Temperaturabhängigkeiten ($f_T = 1,072^{(T-20)}$) auf 35 °C hochgerechnet. Zur Kalibrierung des Modells an den Meßwerten stand also nur der Halbsättigungswert k_{INH} zur Verfügung. Für eine ausreichend genaue Beschreibung der Meßwerte mußte eine relativ hoher Halbsättigungswert k_{INH} von 35 mg/l gewählt werden.

Die Massenbilanzen für den gelösten Hemmstoff S_{INH} und den Inhibitor abbauenden Mikroorganismen X_{INH} lauten:

$$\frac{dS_{INH}}{dt} = \frac{Q \cdot S_{INH}}{V_{BB}} - \mu_{INH} \cdot \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{k_{INH} + S_{INH}} \cdot X_{INH} \cdot \frac{1}{Y_{INH}} - \frac{Q \cdot S_{INH}}{V_{BB}} \quad (\text{Glg. 4-19})$$

$$\frac{dX_{INH}}{dt} = \mu_{INH} \cdot \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{k_{INH} + S_{INH}} \cdot X_{INH} - b_{INH} \cdot X_{INH} - D_x \cdot X_{INH} \quad (\text{Glg. 4-20})$$

Tab. 4-16: Stöchiometrie und Prozeßraten des Modelles BAV 1

Prozeß	Stöchiometrie		
	S_{O_2}	S_{INH}	X_{INH}
X_{INH} - Wachstum	$1 - \frac{1}{Y_{INH}}$	$\frac{1}{Y_{INH}}$	1
X_{INH} - Zerfall			-1
Prozeß	Rate		
X_{INH} - Wachstum	$\mu_{INH} \cdot \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{k_{INH} + S_{INH}} \cdot X_{INH}$		
X_{INH} - Zerfall	$b_{INH} \cdot X_{INH}$		

S_{O_2}	gelöster Sauerstoff	(gO_2/m^3)
S_{INH}	gelöster Inhibitor	$(gCSB/m^3)$
X_{INH}	Inhibitorabbauende/akklimatisierte heterotrophe Mikroorganismen	$(gCSB/m^3)$
Y_{INH}	Ausbeutekoeffizient für Inhibitorabbau	0,67 $(gX_{INH}/gCSB)$
k_{O_2}	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff	0,1 (gO_2/m^3)
k_{INH}	Halbsättigungskonstante für Inhibitor	35 $(gCSB/m^3)$
μ_{INH}	Wachstumsrate für X_{INH} (35 °C)	17 (1/d)
b_{INH}	Zerfallsrate für X_{INH} (35 °C)	1,14 (1/d)

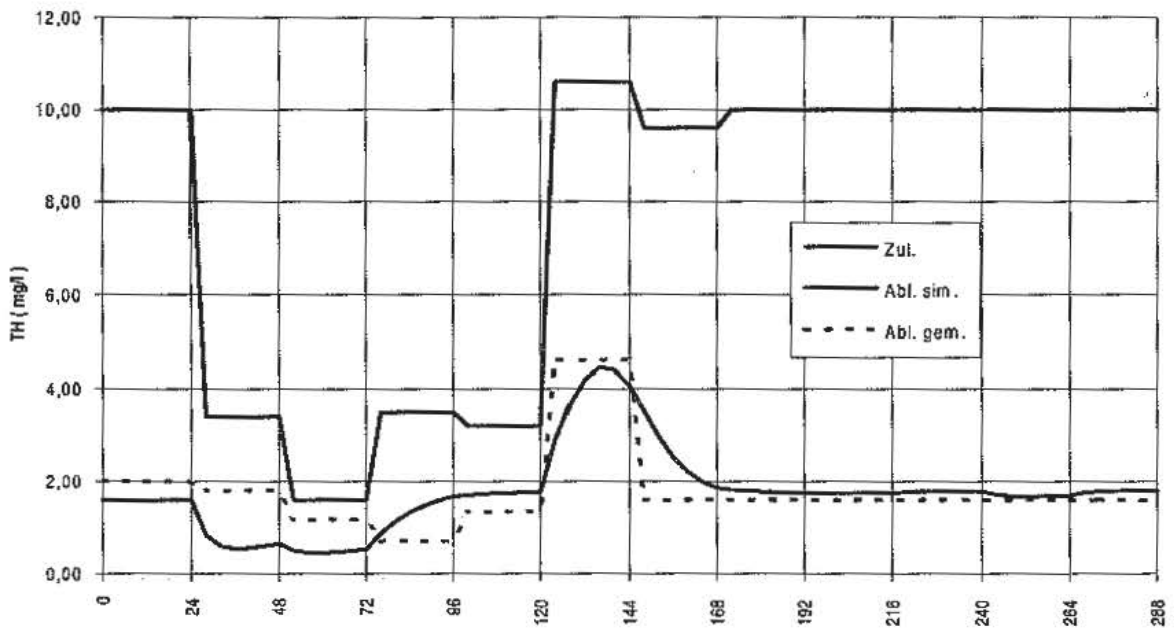


Abb. 4-28: Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Thioharnstoffkonzentrationen im Ablauf der BAV (Modell BAV 1)

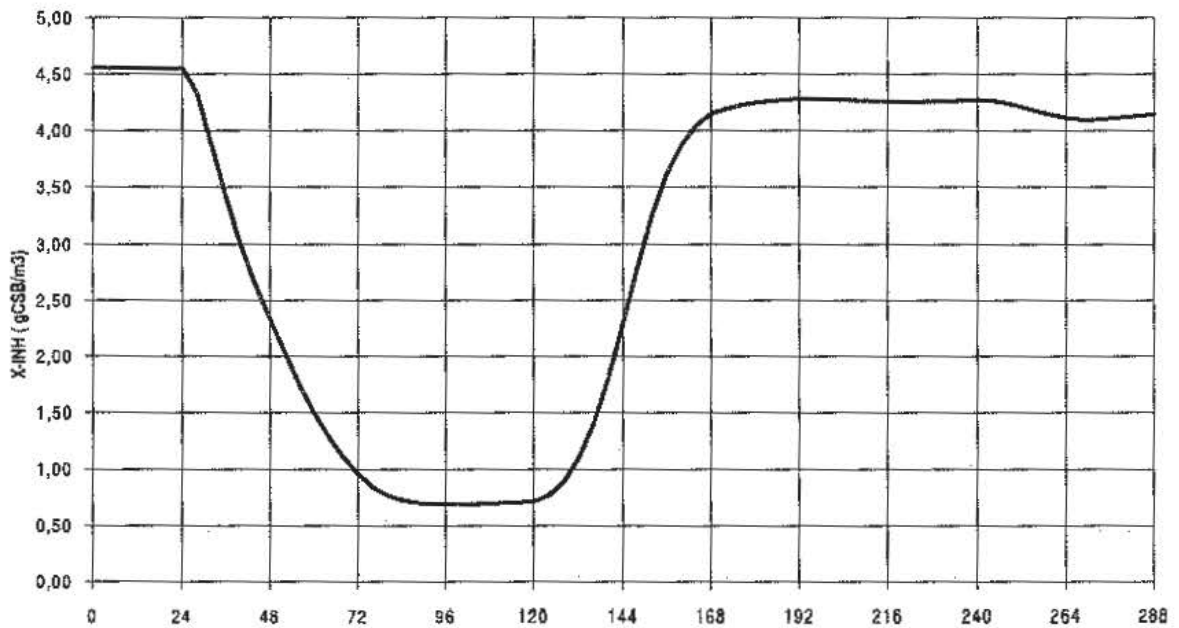


Abb. 4-29: Verlauf der Konzentration an Thioharnstoff abbauenden Mikroorganismen X_{INH} in der Belebung (Modell BAV1).

Modell BAV 2

Das zweite Modell beruht auf der Annahme der Akklimatisation, über die Ausbildung eines neuen Stoffwechselweges heterotropher Mikroorganismen. Diese Mikroorganismen synthetisieren in Anwesenheit des Inhibitors ein Enzym, welches für sich die Hydrolyse des Inhibitors katalysiert und damit den weiteren heterotrophen Abbau erlaubt. Der gelöste Inhibitor S_{INH} wird dabei in abbaubares Substrat S_S für die heterotrophen Mikroorganismen übergeführt. Entsprechend der Modellvorstellungen wird die Produktion des Enzyms zusätzlich durch die Belegung der heterotrophen Mikroorganismen mit Enzym beeinflusst. Das induzierte Enzym wird als Stoff in den Massenbilanzen nicht berücksichtigt, es ist vielmehr als eine virtuelle Komponente des Modells zu sehen, die einen Stoffwechsel katalysiert. Zur Kalibrierung des Modells stehen durch den komplexeren Modellansatz natürlich mehrere Parameter zur Verfügung, wobei die Zerfallsrate des Enzyms analog zur Zerfallsrate der heterotrophen Mikroorganismen gewählt wurde. Bei der Kalibrierung zeigte sich, daß vor allem die Enzyminduktion bzw. die Halbsättigungskonstante k_{INH} für die Induktion einen wesentlichen Einfluß auf die Güte der Anpassung haben. Es zeigte sich auch, daß der Zerfall nicht wesentlich erhöht werden kann, da ansonst der Verlust an Enzym in schwächer belasteten Zeiten zu groß werden würde, um den nachfolgenden Belastungsanstieg beschreiben zu können. Die zu wählende Induktionsrate lag bei 30 (1/d), und deckt sich durchaus in der Größenordnung mit Werten von anderen Autoren (WILD *et al.*, 1994).

Die Massenbilanzen für das Enzym X_E und den gelösten Inhibitor S_{INH} sind nachfolgend angeschrieben.

$$\frac{dX_E}{dt} = \rho_E \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{k_{INH} + S_{INH}} \cdot \frac{X_E/X_H}{k_H + X_E/X_H} \cdot X_H - b_E \cdot X_E - D_X \cdot X_E \quad (\text{Glg. 4-21})$$

$$\frac{dS_{INH}}{dt} = \frac{Q \cdot S_{INH, in}}{V_{BB}} - h_{INH} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{k_{INH} + S_{INH}} \cdot X_E - \frac{Q \cdot S_{INH}}{V_{BB}} \quad (\text{Glg. 4-22})$$

Tab. 4-17: Stöchiometrie und Prozeßraten des Modelles BAV 2

Prozeß	Stöchiometrie		
	S_S	S_{INH}	X_E
X_E - Induktion			1
X_E - Zerfall			-1
S_{INH} - Hydrolyse	1	-1	
Prozeß	Rate		
X_E - Synthese	$\rho_E \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{K_{INHS} + S_{INH}} \cdot \frac{X_E/X_H}{K_H + X_E/X_H} \cdot X_H$		
X_E - Zerfall	$b_E \cdot X_E$		
S_{INH} - Hydrolyse	$h_{INH} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{INH}}{K_{INH_H} + S_{INH}} \cdot X_E$		

S_{O_2}	gelöster Sauerstoff	(gO ₂ /m ³)
S_S	abbaubares Substrat	(gCSB/m ³)
S_{INH}	gelöster Inhibitor	(gCSB/m ³)
X_E	Inhibitorhydrolyse katalysierendes Enzym	(-)
X_H	Heterotrophe Mikroorganismen des Belebtschlammes	(gCSB/m ³)
K_{O_2}	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff	0,1 (gO ₂ /m ³)
K_{INHS}	Halbsättigungskonstante für Inhibitor bei Enzyminduktion	35 (gCSB/m ³)
K_{INH_H}	Halbsättigungskonstante für Inhibitorhydrolyse	5 (gCSB/m ³)
K_H	Halbsättigungskonstante für Enzymadsorption	1 (gCSB/m ³)
ρ_E	Induktionsrate für X_E	30 (1/d)
b_E	Zerfallsrate für X_E	1,14 (1/d)
h_{INH}	Hydrolyserate für S_{INH}	1 (1/d)

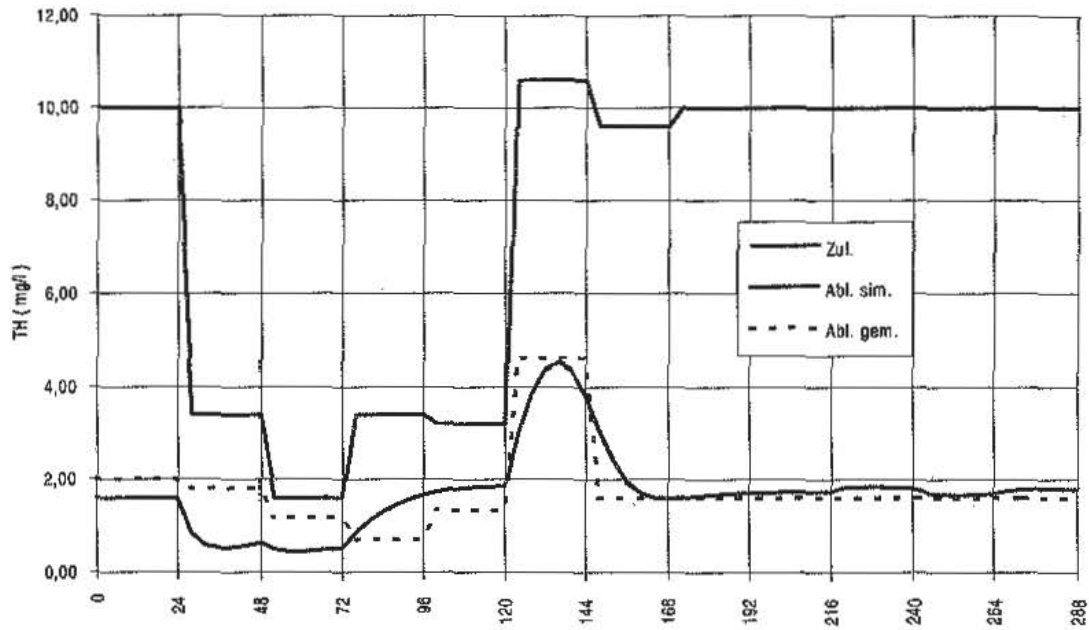


Abb. 4-30: Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Thioharnstoffkonzentrationen im Ablauf der BAV (Modell BAV 2)

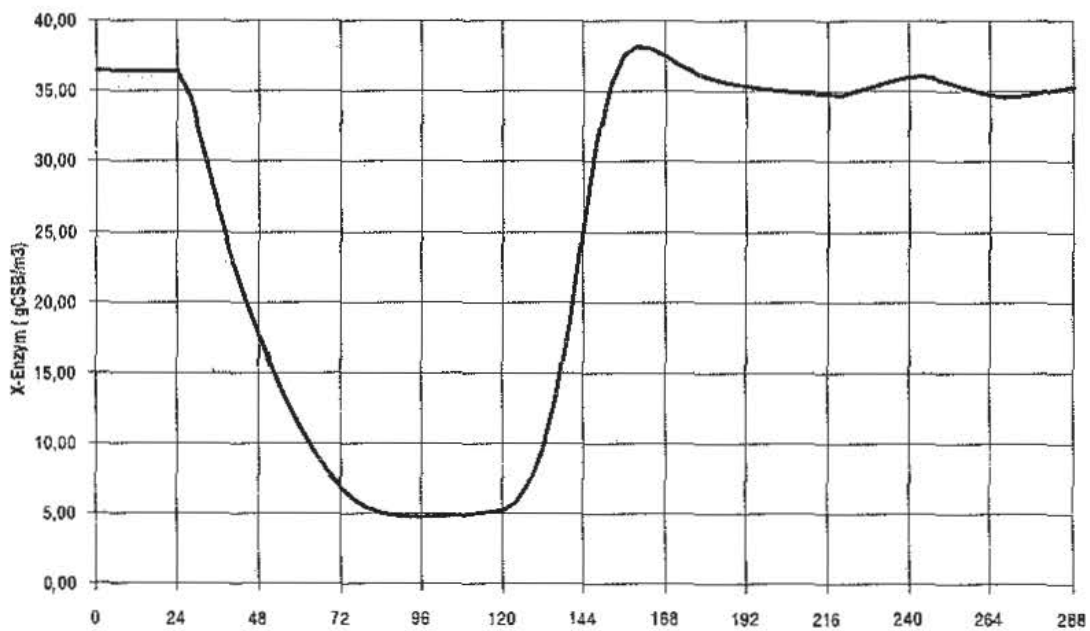


Abb. 4-31: Verlauf der Konzentration an speziell die Thioharnstoffhydrolyse katalysierendem Enzym X_E in der Belebung (Modell BAV 2).

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Es ist mit beiden stark vereinfachten Modellansätzen möglich, die vorgefundene Dynamik des Thioharnstoffabbaues nachzubilden. Für diese Arbeit war das Erkennen der innewohnenden Dynamik vorrangig gegenüber einer möglichst wirklichkeitsnahen Modellbildung. Ob nun die Synthese eines neuen Enzyms durch bestimmte oder durch alle heterotrophen bzw. die Ausbildung einer neuen Mikroorganismen tatsächlich auftritt, könnte nur durch mikrobiologische Untersuchungen im Detail geklärt werden und muß für diese Arbeit unbeantwortet bleiben.

Beiden Modellen ist gemein, daß aufgrund der hohen Temperatur (35 °C) ein hoher Umsatz an Biomasse bzw. an Enzym gegeben sein muß, damit die Meßwerte beschrieben werden können. So führt der Rückgang der Belastung mit Thioharnstoff zu einer raschen Ausdünnung und Absinken des Konzentrationsniveaus des Enzyms resp. der Mikroorganismen im Belebtschlamm. Einem verringerten Wachstum aufgrund geringerer Belastung, steht dabei eine konstant hohe Abnahme der Biomasse/des Enzyms gegenüber. Wobei diese Abnahme durch die, im Vergleich zum Schlammabzug, hohe Zerfallsrate dominiert wird. Aus dem Verhältnis von Zerfall b (1.14 1/d) zu Überschußschlammabzug D_x (0,1 - 0,2 1/d) wird dies deutlich. Die hohe Induktionsrate bzw. Wachstumsrate ermöglicht bei steigender Belastung eine rasche Neubildung, so daß die gestiegene Belastung wiederum schnell abgebaut/hydrolysiert wird.

Es findet sich darin der von NOWAK (1996) für die Nitrifikation bei hohen Temperaturen aufgezeigte Zusammenhang, daß *bei hohen Abwassertemperaturen der Ausdruck Schlammalter irreführend ist, weil er nämlich eine Lebenserwartung signalisiert*, die aufgrund des hohen Zerfalls nicht gegeben ist.

- Für den Betrieb von Anlagen mit derartig auf ein Substrat spezialisierten Mikroorganismen ist für einen stabilen Betrieb von entscheidender Bedeutung, daß die Schwankungen der Belastung gering gehalten werden.

4.3.4.3. Zusammenfassung der Untersuchungen im Chemiewerkes

Durch die angewandten Identifikations- und Bewertungsschritte gelang es, die Hauptverursacher innerhalb des Chemiewerkes zu identifizieren und eine Prioritätenreihung vorzunehmen. Aufgrund der bestimmten, akuten Hemmwirkungen wurden zwei Abwässer als besonders dominant erkannt. Für eines dieser Abwässer konnte gezeigt werden, daß durch eine neu entwickelte Vorbehandlungsmethode eine weitgehende Reduktion von dessen Hemmwirkung erreichbar ist. Das zweite als vordringlich bewertete Abwasser konnte noch keiner solchen In-Situ-Lösung

zugeführt werden. Bei der Auswertung der akuten Hemmwirkungen des Zu- und Ablaufes der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage wurde deutlich, daß es einen Zusammenhang zwischen dieser Produktion und eben diesen Hemmwirkungen gab. Nachfolgende Untersuchungen erbrachten, daß der durch diese Produktion abgeleitete Hemmstoff einem biologischen Abbau zugänglich ist. Hier kann durch Ausgleichsmaßnahmen und einer gleichmäßigen Belastung der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage eine Akklimation aufrecht erhalten werden. Generell konnte gezeigt werden, welche Bedeutung einem gesicherten Betrieb der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage bei der Reduktion der Hemmwirkung des Abwassers zukommt.

4.3.5. Vorgehen beim Stahlwerk

4.3.5.1. Bewertung der Hemmwirkung der einzelnen Abwasserteilströme durch Hemmschwellendiagramme

In einem ersten Schritt wurden für eine Bewertung der einzelnen Abwasserteilströme Hemmschwellendiagramme der rohen Abwässer mit nicht akklimatisiertem Belebtschlamm aufgenommen.

Die Ergebnisse spiegeln die für die einzelnen Abwässer, aufgrund der Abwasserzusammensetzung erwarteten Wirkungsunterschiede wider. So nimmt die Hemmwirkung vom Ablauf Abtreiber über das Kohlewasser zum Starkwasser um jeweils etwa eine Größenordnung zu, wobei es sich bereits beim Ablauf Abtreiber um ein außerordentlich stark hemmendes Abwasser handelt.

Sowohl der Ablauf Abtreiber wie auch das Starkwasser zeigen eine nahezu rein nicht-kompetitive Hemmwirkung, in beiden Fällen beträgt der Exponent n etwa 1. Das Kohlewasser ruft hingegen ein deutlich anderes, wesentlich steiler verlaufendes Hemmuster ($n = 3,5$) hervor.

Tab. 4-18: Kennwerte der Hemmschwellendiagramme der Abwasserteilströme des Stahlwerkes.

Abwasser	k_1 (ml/l)	n (-)
Ablauf Abtreiber	1,64	0,98
Kohlewasser	0,25	3,50
Starkwasser	0,015	0,89

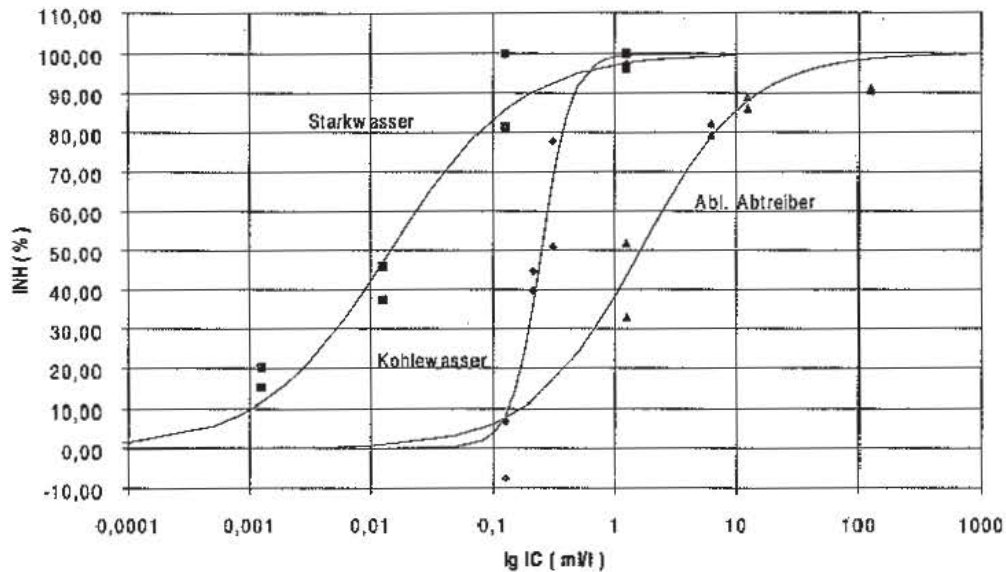


Abb. 4-32: Hemmschwellendiagramme für die unterschiedlichen Abwasserteilströme des Stahlwerkes.

Zusammenfassung

- Die Hemmschwellendiagramme der unterschiedlichen Abwasserteilströme zeigen eindeutig, daß der Ablauf des Abtreibers/Stripper die geringste Hemmwirkung hervorruft.
- Für die angestrebte Reduktion der Nitrifikationshemmwirkung ließ daher eine Führung aller Abwasserteilströme über den Abtreiber/Stripper eine deutliche Reduktion der Hemmwirkung erwarten.

4.3.5.2. Abgeleitete Maßnahmen, Bewertung der künftigen Entwicklung

Neben der Verringerung der nitrifikationshemmenden Wirkung des Abwassers wurde auch eine Reduktion der abgeleiteten Stickstofffrachten angestrebt. Erreichbar ist die Reduktion der Stickstofffrachten durch eine Erweiterung der Stripperanlage. Nachdem dadurch ebenfalls eine Verringerung der nitrifikationshemmenden Wirkung erreichbar ist - der bisherige Ablauf Abtreiber wies in Relation die geringste Hemmwirkung auf - wurde diese Lösung vom Stahlwerk weiterverfolgt.

Das neue Abwasserschema des Stahlwerkes sah vor, im Normalfall auch das Kohlewasser über den Stripper zu führen (Abb. 4-33). Um die Stickstoffentfernung weiter zu optimieren und die Redundanz zu erhöhen, wird der Bau eines zweiten Strippers vorgesehen. Im Revisionsfall der Schwefelsäureanlage, wird das gesamte

Starkwasser zwischengespeichert und nach Wiederinbetriebnahme wiederum der Stripperanlage zugeführt. Im Normalbetrieb soll dadurch eine weitgehende Reduktion der eingeleiteten Stickstofffrachten und im Revisionsfall der Schwefelsäureanlage eine stoßweise Belastung der RARA vermieden werden. Nur für besondere Störfälle wurde an eine weitere Ableitung des unbehandelten Kohlewassers wie auch des Starkwassers gedacht.

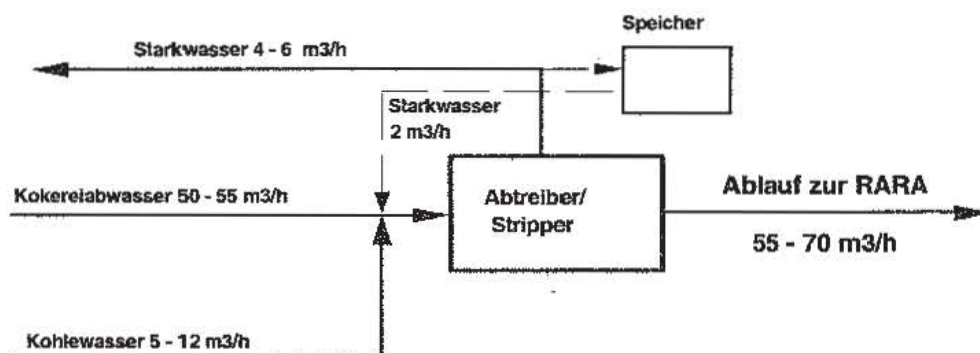


Abb. 4-33: Künftiges Abwasserschema des Stahlwerkes.

Beurteilung der geplanten Maßnahmen

Auf den bisherigen Messungen aufbauend kann für den Normalfall des künftigen Ablaufes der Stripperanlage durch die Umstellung des Abwasserschemas und der geplanten Erweiterung der Stripperanlage - neben der wesentlich verbesserten Stickstoffentfernung - auch eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der nitrifikationshemmenden Wirkung erwartet werden.

In einem Pilotversuch im technischen Maßstab wurde der geplante zukünftige Betrieb der Stripper simuliert, und das dabei anfallende Abwasser (Ablauf Stripper) hinsichtlich der Änderung der Nitrifikationshemmwirkung untersucht. Wie die Aufstellung in der Tabelle zeigt, sind alle wesentlichen Abwasserinhaltsstoffe deutlich verringert. Es ist daher auch eine reduzierte Hemmwirkung zu erwarten.

Tab. 4-19: Typische Abwasserzusammensetzung des Ablauf Abtreibers vor und nach der Erweiterung der Abtreiberanlage.

Abwasser	NH ₄ -N (mg/l)	CN ⁻ (mg/l)	Phenol (mg/l)
Ablauf Stripper alt	1500	90	700
Ablauf Stripper neu	150	20	600

Die Auswirkung der verbesserten Strippung auf die Nitrifikationshemmung wurde durch Hemmschwellendiagramme nach 1/2 h und 24 h Kontaktzeit (Ammonium wurde je nach Bedarf der unterschiedlichen Ansätze zw. 10 und 30 mg/l gehalten, T ca. 20 °C, pH 7,5 -8,0) erfaßt. Es wurde dafür akklimatisierter, nitrifizierender Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen verwendet.

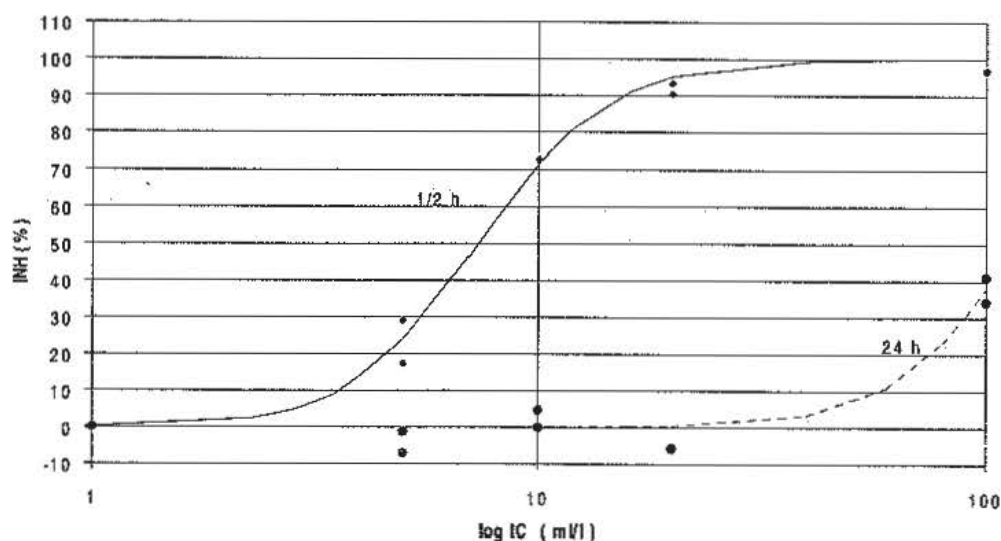


Abb. 4-34: Hemmschwellendiagramme für den zukünftigen Ablauf Abtreiber nach 1/2 h ($k_1 = 7,31$ ml/l und $n = 3,15$) bzw. 24 h ($k_1 = 116,9$ ml/l und $n_{\text{gewählt}} = 3,15$) Kontaktzeit. Bestimmt mit akklimatisiertem, nitrifizierendem Belebtschlamm aus den Versuchsanlagen.

Das Ergebnis zeigt für den aktuellen Konzentrationsbereich im Gesamtabwasser der RARA (10-15 ml/l) eine vollständige Reduktion der Nitrifikationshemmwirkung. Erst bei unrealistisch hohen Konzentrationen wurden erste Hemmwirkungen gemessen. Für den Normalbetrieb kann daher eine so weitgehende Reduktion der Hemmwirkung erwartet werden, daß von der Einleitung dieses Abwassers keine Gefährdung für die Nitrifikation in der künftigen Großanlage ausgeht. Durch diese Reduktion der Hemmwirkung muß allerdings auch eine verringerte Akklimatisation des künftigen Belebtschlammes erwartet werden. Notwendig ist daher, daß künftig jedwede plötzliche Einleitung von Starkwasser als auch Kohlewasser vermieden wird.

Untersucht wurden die akute Hemmwirkung der vom Stahlwerk vorgesehenen Stör-/Revisionsfälle, Ablauf Abtreiber und Kohlewasser, Ablauf Abtreiber und Starkwasser, sowie Ausfall eines Abtreibers, was dem momentanen Ablauf Abtreiber entsprechen würde. Die Mischung der Abwässer erfolgte dabei mengenproportional zu den jeweiligen Abwassermengen (Abl. Abtr. + Starkw. (29+1), Abl. Abtr. + Kohlewasser (2,84+1)).

Sowohl der akklimatisierte Schlamm aus den Versuchsanlagen als auch der unakklimatisierte Schlamm zeigten hinsichtlich der Mischung Ablauf Stripper mit Starkwasser ein nahezu identes Verhalten. Im Unterschied zu den beiden anderen Testansätzen, zeigte hier der akklimatisierte Belebtschlamm die gleiche Empfindlichkeit wie der unakklimatisierte Schlamm. Eine Akklimatisation an den Starkwasseranteil ist offensichtlich nicht gegeben.

Für die Mischung Ablauf Abtreiber mit Kohlewasser und Ablauf Stripper alleine, wurden deutliche Unterschiede in der Hemmwirkung auf akklimatisierten bzw. unakklimatisierten Schlamm festgestellt. Diese Unterschiede zwischen akklimatisiert und unakklimatisiert waren für den Ablauf des Strippers noch ausgeprägter. Je dominanter der Anteil des Ablauf Stripper in den Abwassermischungen wurde, desto deutlicher zeigte sich die Akklimatisation des verwendeten Belebtschlammes.

Für das neue Abwasserkonzept des Stahlwerkes wurde daraus abgeleitet,

- daß eine Akklimatisation des Belebtschlammes der zukünftigen RARA an eine konstant anfallende Abwassermenge des Ablaufes der Stripperanlage möglich ist.
- daß plötzliche und kurzfristige Einleitungen von Kohlewasser, aber vor allem von Starkwasser, zu verstärkten Hemmungen in der RARA führen würden, und daher zu vermeiden sind.
- Daraus folgte, daß das vorgesehene neue Abwasserschema des Stahlwerkes in jedem Fall sehr gleichmäßig und mit hoher Verfügbarkeit arbeiten muß. Die ursprünglich geplanten Ableitungen in Stör- bzw. Wartungsfällen sind zu unterlassen, und durch betriebsinterne Rückhaltemaßnahmen zu bewerkstelligen.

4.3.6. Diskussion der Ergebnisse und Methoden

Ziel war die problemorientierte Entwicklung eines einfachen und raschen Instrumentariums zur Beurteilung nitrifikationshemmender Abwässer und möglicher Maßnahmen zur Hemmungsreduktion.

Die Beschreibung der Hemmwirkung und ihrer potentiellen Reduktion erfolgte über die Aufnahme von Hemmschwellendiagrammen der akuten Nitrifikationshemmwirkung vor und nach einer Vorbehandlung der zu untersuchenden Abwässer.

Nachdem die tatsächlich vorhandene Hemmwirkung eines Stoffes resp. eines Abwasser nur in Langzeitversuchen feststellbar ist, stellt die gewählte Vorgangsweise über die Bestimmung der akuten Nitrifikationshemmung, den Kompromiß zwischen

Aussagekraft und Schnelligkeit der Ergebnisse dar. Es ist zweifellos so, daß die Bestimmung der akuten Hemmwirkung nur einen, wenn auch wichtigen Teil des tatsächlich möglichen Wirkungsspektrums eines Hemmstoffes/Abwassers wiedergibt.

Die Aussagekraft und Interpretierbarkeit der Untersuchungen kann durch die Kombination mit - vor allem biologischen - Vorbehandlungsschritten deutlich erhöht werden. So werden damit zusätzliche Einsichten in die tatsächliche Natur der vorgefundenen Hemmstoffe gewonnen. Für die Interpretation der Ergebnisse der angewandten biologischen Vorbehandlungsmethoden, sowie für die Wahl des Rezeptors bei der Bestimmung der Nitrifikationshemmung, ist die Unterscheidung zwischen akklimatisierten und nicht akklimatisierten Belebtschlämmen von großer Bedeutung.

Der Vergleich unterschiedlicher Abwasserteilströme erfolgt dabei anhand der Hemmwirkung in der Verdünnung, in der der Abwasserstrom im Gesamtabwasser vorliegt. Die Beurteilung der Reduktion der Hemmwirkung durch Vorbehandlungsmaßnahmen erfolgt anhand der Verschiebung des Hemm-schwellenverlaufs.

Durch diese Vorgehensweise und angewandten Methoden kann eine abgesicherte Prioritätenreihung der untersuchten Abwässer vorgenommen werden. In manchen Fällen fällt das Meßergebnis so eindeutig aus, daß eine Übertragung auf kontinuierliche Systeme weitgehend möglich ist. Im Großteil der Fälle ist das nicht oder nur unter Einschränkungen möglich, da die Unsicherheit hinsichtlich eventueller Langzeitwirkungen generell bestehen bleibt.

So konnte im untersuchten Fall der Stadt Linz eine eindeutige Gewichtung der zwei hauptverantwortlichen Einleiter von nitrifikationshemmenden Abwässern vorgenommen werden. Die in diesem ersten Untersuchungsschritt gefundene hohe Persistenz der Hemmwirkung des Chemieabwassers und die prinzipielle biologische Reduktion der Abwässer des Stahlwerkes bestätigte sich immer wieder in den nachfolgenden Untersuchungsschritten.

Für das Abwasser des Stahlwerkes konnte geschlossen werden, daß durch die Erweiterung der vorhandenen Stripperanlage eine deutliche Reduktion der Hemmwirkung erreicht wird. In Kombination mit der festgestellten Akklimatisation von nitrifizierendem Belebtschlamm an dieses Abwasser konnte aus den Untersuchungen gefolgert werden, daß bei kontinuierlicher Einleitung, unter Vermeidung von Stoßbelastungen aufgrund von Stör- und Wartungsfällen, eine gesicherte Nitrifikation in der gemeinsamen Regionalkläranlage möglich ist.

Im Falle des Chemiewerkes konnte eine Reihung und Dokumentation der Dringlichkeiten der verschiedensten Anfallstellen von nitrifikationshemmenden Abwässern vorgenommen werden. Für eine neu entwickelte Vorbehandlungsmaßnahme der

Abwässer eines Hauptverursachers konnte deren Wirksamkeit nachgewiesen werden. Die Messungen konnten die deutliche Reduktion der akuten Hemmwirkung durch die innerbetriebliche biologische Vorreinigungsanlage zeigen, und ließen den Stellenwert dieser Vorreinigungsanlage für das Abwasserkonzept von Linz erkennen. So zeigte sich, daß erst mit einem stabilen Betrieb der Vorreinigungsanlage eine Nitrifikation - wenn auch immer wieder beeinträchtigt - in den Versuchsanlagen auf der Regionalen Abwasserreinigungsanlage möglich wurde.

Ganz allgemein zeigten die Ergebnisse, die über einen Zeitraum von etwa 2 Jahren gewonnen wurden, daß Belebtschlammbiozönosen ein gewisses Maß an Akklimationsfähigkeit besitzen. So wurde im Laufe der Untersuchungen die Reduktion der Hemmwirkungen durch die innerbetriebliche biologische Vorreinigungsanlage zunehmend höher und trug so zur Stabilisierung der Nitrifikation in den Versuchsanlagen bei. Auch für das Auftreten der Nitrifikation in den Versuchsanlagen sind Akklimationserscheinungen als wahrscheinlich anzusehen.

Viele der durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Akklimation eines nitrifizierenden Belebtschlammes hauptsächlich in der Anpassung der heterotrophen Mikroorganismen begründet liegt.

4.4. "Aktuelle" maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten

4.4.1. Vorbemerkungen

Die Identifikation und Bewertung der Verursacher von nitrifikationshemmenden Einleitungen in das Linzer Kanalnetz konnte erfolgreich durchgeführt werden. Damit einhergehend wurde ein Problembewußtsein bei den Indirekteinleitern bewirkt, das zu ersten Sanierungsmaßnahmen führte. In einem zweiten wesentlichen Punkt dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob das Konzept der gemeinsamen Reinigung von kommunalen und industriellen Abwässern (Kap. 4.2.3.) auch zukünftig aufrecht erhalten werden kann, oder ob eine - partielle - Entflechtung notwendig ist. Der Betrieb von Versuchsanlagen auf der regionalen Kläranlage sollte dazu beitragen. Vorrangiges Ziel war die Quantifizierung der permanenten Reduktion der Aktivität der Nitrifikanten durch die Bestimmung der "aktuellen maximalen Wachstumsrate" der Nitrifikanten.

Neben der Identifikation der Verursacher von Nitrifikationshemmerscheinungen ist die Beurteilung der Stabilität des Nitrifikationsprozesses von besonderer Bedeutung. Dafür ist entsprechend der Ausführungen des Kapitels 4.1.1, neben dem vorhandenen Schlammalter resp. Schlammabzugsrate D_x , die Kenntnis der aktuellen kinetischen Größen, wie Wachstums- und Zerfallsrate der Nitrifikation erforderlich.

$$t_{TS_{aer}} \geq \frac{1}{\mu_A - bA_{aer} - bA_{anox} * \frac{(V_{BB} - V_N)}{V_N}} \quad (d) \quad (\text{Glg. 4-23})$$

4.4.2. Literaturvergleich

4.4.2.1. Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate aus Betriebsergebnissen

Für die Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate $\mu_{A_{max}}$ wurde von NOWAK und SVARDAL (1993) und NOWAK *et al.* (1994) eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, aus Betriebsdaten und einer einfachen zusätzlichen Messung, die vorhandene aktuelle maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten zu ermitteln. Annähernd zur gleichen Zeit wurde von SINKJÆR *et al.* (1994) eine vereinfachte Form dieser Berechnung veröffentlicht, die auf den selben Modellvorstellungen und Grundlagen aufbaut.

Sowohl NOWAK *et al.* (1994) als auch SINKJÆR *et al.* (1994) gehen dabei für die Rate der Nitratproduktion von der im ASM Nr.1 (HENZE *et al.*, 1986) verwendeten Reaktionskinetik aus:

$$rS_{NO_3} = \frac{1}{Y_A} * \mu_A * \frac{S_{NH_4}}{k_{NH_4} + S_{NH_4}} * \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} * XA \quad (\text{gNO}_3\text{-N/m}^3\text{/d}) \quad (\text{Glg. 4-24})$$

Beide Autoren bestimmen diese "maximale" Nitratproduktion in Kurzzeitbatchversuchen. SINKJÆR *et al.* (1994) verwenden für die Erfassung der Nitratproduktion die analytische Bestimmung des gebildeten Nitrats nach bestimmten Zeitintervallen. Unter Sauerstoff und Substrat gesättigten Bedingungen wird dadurch die maximale Nitratproduktion erhalten.

NOWAK *et al.* (1994) bestimmen die maximale Nitratproduktion über den in Kurzzeitatmungsversuchen erfaßten maximalen Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation.

$$OVN_{\max} = rS_{O_2} = -\frac{4,57 - Y_A}{Y_A} * \mu_A * \frac{S_{NH_4}}{k_{NH_4} + S_{NH_4}} * \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} * XA \quad (\text{gO}_2\text{/m}^3\text{/d})$$

(Glg. 4-26)

Unter substrat- und sauerstoffgesättigten Bedingungen gilt dafür:

$$OVN_{\max} = rS_{O_2} = -\frac{4,57 - Y_A}{Y_A} * \mu_A * XA \quad (\text{gO}_2\text{/m}^3\text{/d}) \quad (\text{Glg. 4-27})$$

Die maximale Nitratproduktion entspricht dabei:

$$rS_{NO_3} = \frac{rS_{O_2}}{4,57 - Y_A} = \frac{OVN_{\max}}{4,57 - Y_A} = \frac{1}{Y_A} * \mu_A * XA \quad (\text{gNO}_3\text{-N/m}^3\text{/d}) \quad (\text{Glg. 4-28})$$

Bei Kenntnis der aktuellen Konzentration an Nitrifikanten XA ist es möglich, aus den Kurzzeitmessungen die aktuelle maximale Wachstumsrate μ_A der Nitrifikanten zu errechnen.

$$\mu_A = \frac{rS_{NO_3} * Y_A}{XA} \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-29})$$

$$\mu_A = \frac{OVN_{\max} * Y_A}{(4,57 - Y_A) * XA} \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-30})$$

Bestimmung der aktuellen Nitrifikantenkonzentration

Beide Autoren (NOWAK *et al.*, 1994, SINKJÆR *et al.*, 1994) gehen bei der Ermittlung der Nitrifikantenkonzentration von der allgemeinen Massenbilanz für die Nitrifikanten in einer nitrifizierenden/denitrifizierenden Belebungsanlage, unter Vernachlässigung der Nitrifikanten im Zu- und Ablauf aus:

$$\frac{dXA}{dt} * V_{BB} = NO_x * Y_A - (bA + Dx) * XA * V_{BB} \quad (\text{Glg. 4-31})$$

$$\frac{dXA}{dt} = \frac{NO_x * Y_A}{V_{BB}} - (bA + Dx) * XA \quad (\text{Glg. 4-32})$$

SINKJÆR *et al.* (1994) legen ihrer Bestimmung der Nitrifikantenkonzentration stationäre Verhältnissen zugrunde. Die ursprüngliche Differenzialgleichung vereinfacht sich demzufolge zu:

$$\frac{dXA}{dt} = 0 = \frac{NO_x * Y_A}{V_{BB}} - (bA + Dx) * XA \quad (\text{Glg. 4-33})$$

$$XA = \frac{NO_x * Y_A}{V_{BB} * (bA + Dx)} \quad (\text{gCSB/m}^3) \quad (\text{Glg. 4-34})$$

Für die Berechnung der aktuellen Konzentration an Nitrifikanten werden dabei die gleitenden Mittelwerte der nitrifizierten Stickstofffrachten ($\text{gNO}_3\text{-N/d}$) und des Überschussschlammabzuges (Dx) über ein davor liegendes aerobes Schlammalter ($n = tTS$ in Tagen) verwendet. Damit wird eine gewisse Verzerrung der Ergebnisse in Kauf genommen, da in der Realität von Versuchen mit tatsächlich anfallendem Abwasser stationäre Bedingungen nur selten erreicht werden. Vor allem bei Anlagen mit Nitrifikationshemmungen kann es mitunter zu sich kurzfristig verändernden Verhältnissen kommen.

$$XA = \frac{\left(\sum_{i=1}^n NO_{xi} / n \right) * Y_A}{V_{BB} * \left(bA + \sum_{i=1}^n Dx_i / n \right)} \quad (\text{gCSB/m}^3) \quad (\text{Glg. 4-35})$$

NOWAK *et al.* (1994) hingegen lösen die Differentialgleichung auf:

$$\frac{dXA}{\frac{NO_x * Y_A}{V_{BB}} - (bA + Dx) * XA} = dt \quad (\text{Glg. 4-36})$$

Daraus folgt für die aktuelle Konzentration XA_t an Nitrifikanten:

$$XA_t = \frac{NO_x * Y_A}{(bA + Dx) * V_{BB}} * (1 - e^{-(bA + Dx) * t}) + XA_0 * e^{-(bA + Dx) * t} \quad (\text{gCSB/m}^3) \quad (\text{Glg. 4-37})$$

Dabei werden für die nitrifizierte Stickstofffracht ($gNO_3\text{-N/d}$) und für die Überschussschlammabzugsrate (Dx) die täglichen aktuellen Werte aus der Auswertung der Betriebsdaten der (Versuchs)anlagen verwendet. Diese Auswertung von "Tag zu Tag" hat den großen Vorteil, daß entsprechend der Herleitung keine stationären Verhältnisse vorhanden sein müssen, und daß schwankende Verhältnisse direkt berücksichtigt werden können und in die Berechnung mit eingehen.

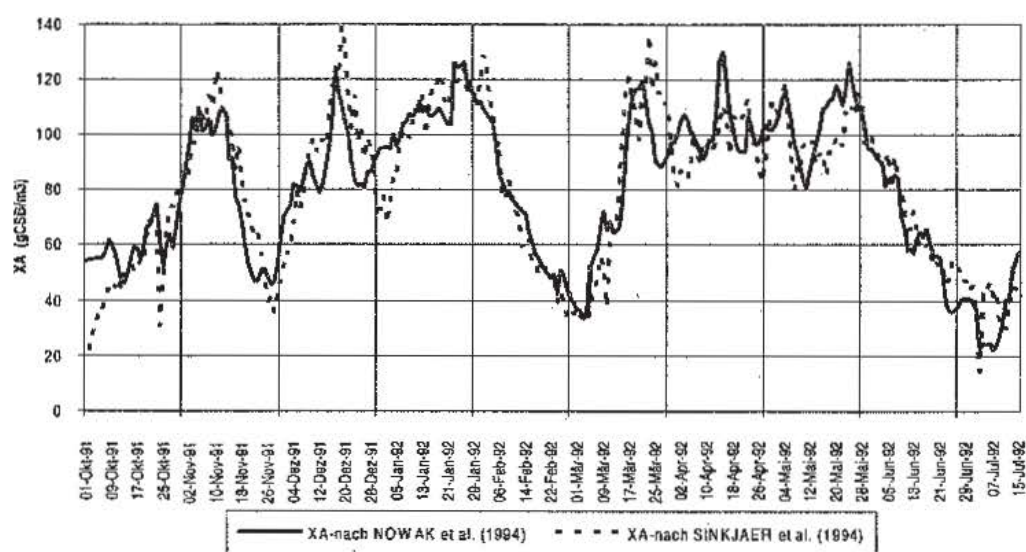


Abb. 4-35: Vergleich der errechneten Nitrifikantenkonzentrationen nach NOWAK *et al.* (1994) und SINKJÆR *et al.* (1994).

Im Vergleich der beiden Berechnungsmethoden für die Konzentration an vorhandenen Nitrifikanten zeigt sich, daß beide Methoden insgesamt nahezu parallel verlaufende Kurven ergeben. Im Detail sind allerdings größere Abweichungen vorhanden, die bei der Analyse kürzerer Zeiträume, wie Hemmereignisse sie oftmals dar-

stellen, durchaus unterschiedliche Ergebnisse erbringen können. Für die Abschätzung der Größenordnung der vorhandenen aktuellen Wachstumsrate, liefert der Ansatz von SINKJÆR *et al.* (1994) vergleichbare Ergebnisse. Sind jedoch detailliertere Aussagen erwünscht, so empfiehlt sich die Verwendung des Ansatzes von NOWAK *et al.* (1994).

Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate

Die aktuelle maximale Wachstumsrate errechnet sich nach SINKJÆR *et al.* (1994) demzufolge zu:

$$\mu_A = \frac{rS_{\text{NO}_3} * V_{\text{BB}} * \left(bA + \sum_{i=1}^n Dx_i / n \right)}{\sum_{i=1}^n \text{NO}_{x_i} / n} \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-38})$$

Und nach NOWAK *et al.* (1994) zu:

$$\mu_A = \frac{\text{OVN}_{\text{max}} * Y_A}{(4,57 - Y_A) * \left(\frac{\text{NO}_x * Y_A}{(bA + Dx) * V_{\text{BB}}} * (1 - e^{-(bA + Dx) * t}) + XA_o * e^{-(bA + Dx) * t} \right)} \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-39})$$

4.4.3. Eigene Methode

Aus der Tatsache heraus, daß für die Auswertung der eigenen Versuchsergebnisse relativ wenige Messungen der maximalen Nitratproduktion (über die maximale Stickstoffatmung) vorhanden waren, wurde ein anderer Ansatz für die Ermittlung der aktuellen maximalen Wachstumsrate gesucht.

Dazu boten sich mehrere längere Zeiträume mit erhöhten Ammoniumablaufwerten an. Es wurde davon ausgegangen, daß bei Ammoniumablaufkonzentrationen von größer als 5 mg/l in den Tagesmischproben, keine Substratlimitierung der Nitrifikanten über den Tag gegeben war, und daß daher, die aus den Betriebsdaten errechnete nitrifizierte Stickstofffracht, der maximal nitrifizierbaren Stickstofffracht entspricht. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß die ermittelten Halbsättigungskonzentrationen für Ammonium (Tab. 4-20) durchwegs bei 0,3 bis 0,4 mg/l lagen. Damit ist entsprechend der Monodkinetik, bei 5 mg NH₄-N/l mit etwa 94 % der maximalen Aktivität zu rechnen. Vielfach lagen die gemessenen Ammoniumwerte noch deutlich darüber, so daß gesichert von einer maximalen Aktivität ausgegangen werden kann.

Tab. 4-20: Über den Versuchszeitraum ermittelte $\text{kNH}_4\text{-N}$ -Werte

DATUM	ksi mg/l	MW ksi mg/l
23.7.1991	0,60	0,60
5.12.1991	0,40 0,31 0,30 0,22 0,50	0,35
30.1.1992	0,26 0,44	0,35
18.5.1992	0,342 0,384 0,343	0,36
18.6.1992	0,356 0,312 0,268	0,31
23.6.1992	0,357 0,349 0,202	0,30
30.6.1992	0,387 0,424 0,453	0,42

Als Ausgangsbasis für die Herleitung diente einerseits die von NOWAK *et al.* (1994) hergeleitete Beziehung für die aktuelle Konzentration an Nitrifikanten. Dabei wurde erweiternd berücksichtigt, daß sowohl unter aeroben (bA_{aer}) wie auch anoxischen (bA_{anox}) Bedingungen ein Zerfall der Nitrifikanten auftritt (NOWAK, 1996).

Dafür wurde die "Abnahmerate" der Nitrifikanten (Zerfall unter aeroben (bA_{aer}) und anoxischen (bA_{anox}) Bedingungen sowie die Überschußschlammabzugsrate Dx) mit

$$E_A = bA_{\text{aer}} * \frac{V_N}{V_{\text{BB}}} + bA_{\text{anox}} * \frac{V_{\text{BB}} - V_N}{V_{\text{BB}}} + Dx \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-40})$$

zusammengefaßt. Gleichung 4-37 nimmt daher folgende Form an:

$$XA_t = \frac{NO_x * Y_A}{E_A * V_{BB}} * (1 - e^{-E_A * t}) + XA_0 * e^{-E_A * t} \quad (\text{gCSB/m}^3) \quad (\text{Glg. 4-41})$$

Diese Beziehung wurde mit der unter substratgesättigten Bedingungen abgeleiteten Massenbilanz für das unlimitierte Wachstum in einem kontinuierlichem System kombiniert. Die Massenbilanz für die Nitrifikanten unter maximalem Wachstum kann für eine nitrifizierend/denitrifizierende Belebungsanlage - mit Vernachlässigung von Nitrifikanten im Zu- wie im Ablauf - wie folgt angeschrieben werden:

$$V_{BB} \frac{dXA}{dt} = (\mu A * V_N - bA_{aer} * V_N - bA_{anox} * (V_{BB} - V_N) - D_X * V_{BB}) * XA \quad (\text{Glg. 4-42})$$

Die Lösung dieser Differenzialgleichung liefert, ausgehend von einer vorhandenen Konzentration XA_0 , für die aktuelle vorhandene Nitrifikantenkonzentration XA_t :

$$XA_t = XA_0 * e^{(\mu A * \frac{V_N}{V_{BB}} - bA_{aer} * \frac{V_N}{V_{BB}} - bA_{anox} * \frac{V_{BB} - V_N}{V_{BB}} - D_X) * t} \quad (\text{gCSB/m}^3) \quad (\text{Glg. 4-43})$$

oder mit E_A

$$XA_t = XA_0 * e^{(\mu A * \frac{V_N}{V_{BB}} - E_A) * t} \quad (\text{gCSB/m}^3) \quad (\text{Glg. 4-44})$$

Davon ausgehend, daß unter substratgesättigten Bedingungen, die aufgrund der maximal nitrifizierten Stickstofffracht errechnete aktuelle Nitrifikantenkonzentration XA_t (Glg. 4-41) gleich der, aufgrund eines unlimitierten Wachstums erreichbaren (Glg. 4-44) entsprechen muß, kann durch die Kombination dieser beiden Gleichungen die aktuelle maximale Wachstumsrate der Nitrifikanten mit

$$\mu A = \left\{ \ln \left[1 + \frac{NO_x * Y_A}{E_A * V_{BB} * XA_0} * (e^{E_A * t} - 1) \right] \right\} * \frac{V_{BB} * 1}{V_N * t} \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-45})$$

errechnet werden.

Dieser Berechnung liegt zugrunde, daß die Ausgangskonzentration an Nitrifikanten XA_0 bekannt ist. XA_0 wird entsprechend der Ableitung von NOWAK *et al.* (1994) Glg. 4-37 aus den Werten des Vortages berechnet. Für den aktuellen Tag wird die aus den Betriebsergebnissen errechnete - maximal - nitrifizierte Stickstofffracht NO_x verwendet. Ferner wird davon ausgegangen, daß für den betrachteten Zeitraum - hier ein Tag - sowohl die Zerfallsraten (aerob wie anoxisch) als auch der Überschußschlammabzug konstant sind.

4.4.4. Pilotversuche

4.4.4.1. Versuche Oktober 1991 - Juli 1992

In den Abbildungen 4-37 und 4-39 ist für jede der beiden Versuchsanlagen der Zeitraum ab Anfang Oktober 1991 bis Juli 1992 ausgewertet. Für diesen Zeitraum sind die nach der eigenen Methode ermittelten "aktuellen" Wachstumsraten μ_A und die daraus errechneten Hemmungen (bezogen auf $\mu_{A_{max}}$ nach KNOWLES *et al.*, 1965) und ihr gleitendes 5 Tage Mittel, den im Ablauf gemessenen Ammoniumkonzentrationen gegenübergestellt. Als Basis der Auswertung diente dabei die Stickstoffanalytik und die wöchentlich bestimmten Stickstoffmaximalatmungen. Für das Schlammalter wurden die Werte aus der Berechnung der Feststoffbilanz herangezogen (KROISS und SCHWEIGHOFER, 1993).

Im nachfolgenden wird vorerst eine rein qualitative Beschreibung des Verhaltens der beiden Versuchsanlagen während des ersten Untersuchungszeitraumes von Oktober 1991 bis Juli 1992 vorgenommen. Und es werden, soweit es möglich ist, die Ursachen für auffällige Veränderungen im Verhalten der Versuchsanlagen angeführt.

Die Versuchsanlage VA 1 fungierte während der Versuche als Referenzanlage, die über den gesamten Versuchszeitraum weitgehend konstant beschickt wurde ($Q \approx 32 \text{ m}^3/\text{d}$). Belastungsschwankungen traten daher nur aufgrund sich ändernder Abwasserzusammensetzung auf. Dadurch konnte auch das Schlammalter über die gesamte Versuchszeit relativ konstant bei etwa 18 Tagen gehalten werden. Im Vergleich dazu wurde die Versuchsanlage 2 während des selben Zeitraumes mit drei unterschiedlichen Beschickungen resp. Belastungen betrieben (bis 15.1.1992 mit $Q \approx 42 \text{ m}^3/\text{d}$; 15.1.-4.4.1992 mit $Q \approx 61 \text{ m}^3/\text{d}$ und ab 4.4.1992 bis Versuchsende mit $Q \approx 26 \text{ m}^3/\text{d}$). Während der beiden ersten Beschickungszeiträume lag das Schlammalter in der VA 2 dementsprechend unter dem der VA 1 (ca. 12 d resp. 10 d). Mitte Mai verursachte eine defekter Überschußschlammabzug einen starken Anstieg des Schlammalters, um gegen Ende der Versuche mit 17 bis 20 d, über dem der VA 1 zu liegen.

Es ist offensichtlich, daß besonders die Hemmung in der VA 1 weitgehend parallel zu den gemessenen Ammoniumwerten im Ablauf verläuft. Der Anstieg des Ammoniums im Ablauf mit Mitte Oktober 1991 (16.10.1991), und dazu gleichlaufend der Hemmung, ist durch die Umstellung der Beschickung der Versuchsanlage 1, die bis dahin unter Ausschluß des Abwassers des Stahlwerkes beschickt wurde, auf die Beschickung mit Gesamtabwasser zurückzuführen. Der abrupte Rückgang des Ammoniums mit Ende Oktober (29.10.1991) erklärt sich aus einem durchgeführten Schlammaustausch zwischen den Versuchsanlagen. Dabei wurde der VA 1 bereits an das Gesamtabwasser akklimatisierter Belebtschlamm aus der VA 2

zugeführt. Durch diese vollständige Vermischung der beiden Belebtschlämme war auch in der VA 1 eine vollständige Nitrifikation möglich. Beginnend mit Mitte November bis Ende November 1991 kam es zu einem erneuten Anstieg des Ammoniums und daraus abgeleitet der Hemmung, dessen Ursache in einem instabilen Betrieb der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage des Chemiewerkes begründet lag. Mit Anfang Dezember verringerte sich sowohl das Ammonium im Ablauf als auch die Hemmung, um bis Anfang Februar 1992 konstant niedrige Ablaufwerte, auf niedrigem Hemmniveau (40-50 %), zu erlauben. Mit Anfang Februar stieg die Hemmung und damit die Ammoniumablaufwerte wieder an. Dieser neuerliche Hemmeinbruch dauerte nahezu bis Anfang März. Gut erkennbar am $\text{NH}_4\text{-N}$ im Ablauf und am Hemmungsverlauf. Die bis April 1992 folgenden Ammoniumspitzen konnten trotz der in der Tendenz fallenden Hemmung und steigenden Abwassertemperatur nicht aufgefangen werden. Eine mit Ende Mai 1992 auftretende Ammoniumspitze ging mit einer ebenfalls zunehmenden Hemmung einher. Mit Anfang Juni war ein deutlicher Anstieg der Hemmung, und daran gekoppelt, des Ammoniums zu verzeichnen, der mit Ende Juni in einer weitgehenden Hemmung der Nitrifikation gipfelte. In diesen nicht zuordenbaren Hemmanstieg kam ab Ende Juni (29.6.1991) die revisionsbedingte Einleitung von Starkwasser aus dem Stahlwerk (vgl. Kap. 4.3.3). Zu diesem Zeitpunkt auftretende Betriebsprobleme in der VA 1 - teilweise ausgefallene Rücklaufschlammförderung - führten zu den außerordentlich hohen Ammoniumablaufwerten. Nach erfolgter Reparatur kam es mit Anfang Juni zu einer raschen Erholung der Anlage.

Im wesentlichen lassen sich die für die Versuchsanlage VA 1 angeführten Ursachen - soweit sie zu ermitteln waren - auch in den Ergebnissen der parallel laufenden, aber unterschiedlich belasteten Versuchsanlage VA 2 wieder finden. Für den Zeitraum Dezember 1991 und Anfang Jänner 1992 ist kein so starker Rückgang der Hemmung wie in der VA 1 festzustellen. Die mit Mitte Jänner 1992, im Vergleich zur VA 1, deutlich früher ansteigenden Ammoniumablaufwerte in der VA 2, und die erst mit Mitte April fallenden Ablaufwerte, erklären sich aus der während dieser Zeitspanne deutlich höheren Belastung der VA 2. Obwohl mit Anfang April die Belastung der VA 2 unter der der VA 1 lag, zeigte die Versuchsanlage 2 im Mai und Juni 1992 ein instabileres Verhalten. Im wesentlichen findet sich aber auch darin das gleiche Muster wie in der VA 1. Der Einfluß der Starkwassereinleitung des Stahlwerkes ist in der VA 2 nur ein kurzfristiger, aber dafür ein um so deutlicherer. Im Ablauf wurden an diesen Tagen $\text{NH}_4\text{-N}$ Werte über 50 mg/l gemessen.

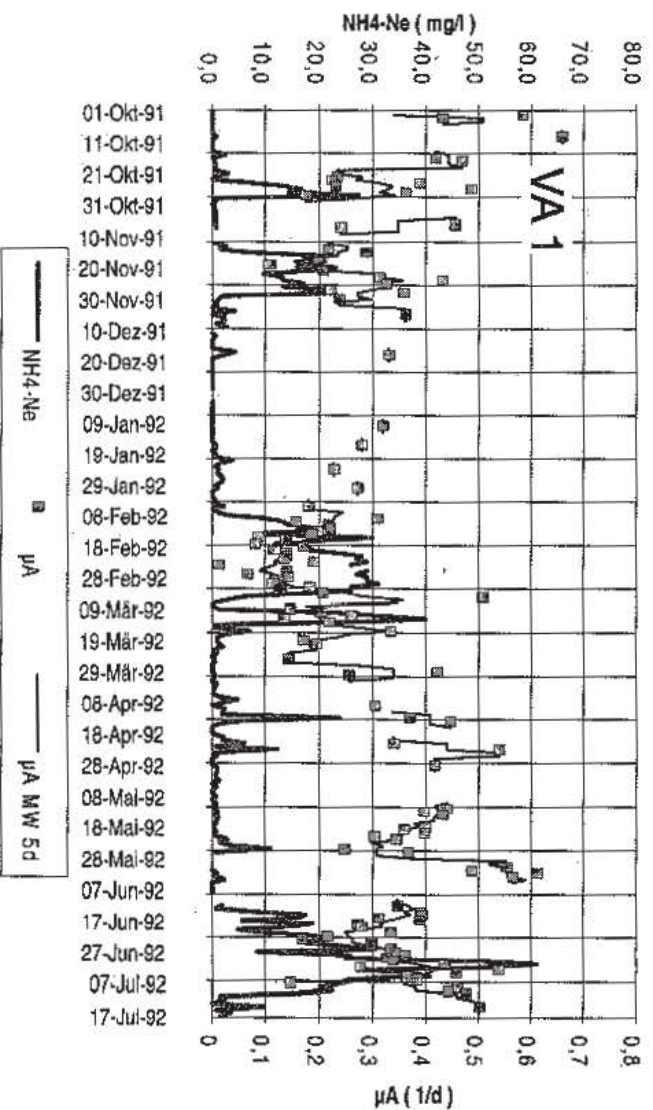


Abb. 4-36: Aktuelle max. Wachstumsraten (μA) für die Nitrifikanten in VA 1

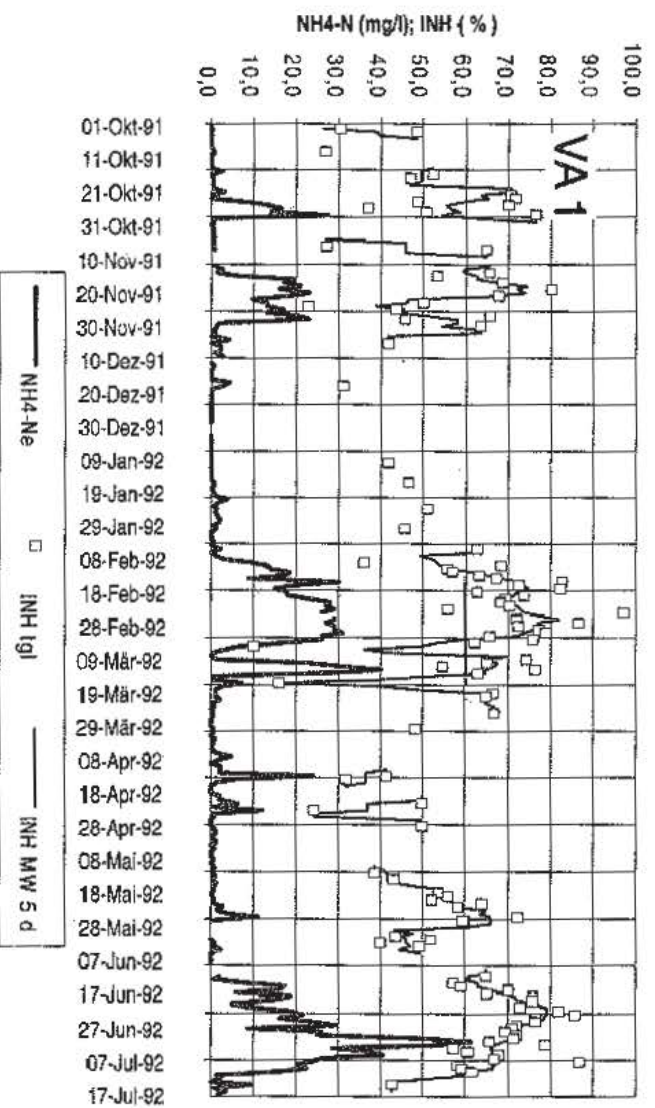


Abb. 4-37: Verlauf der Hemmung der max. Wachstumsraten für die VA 1.

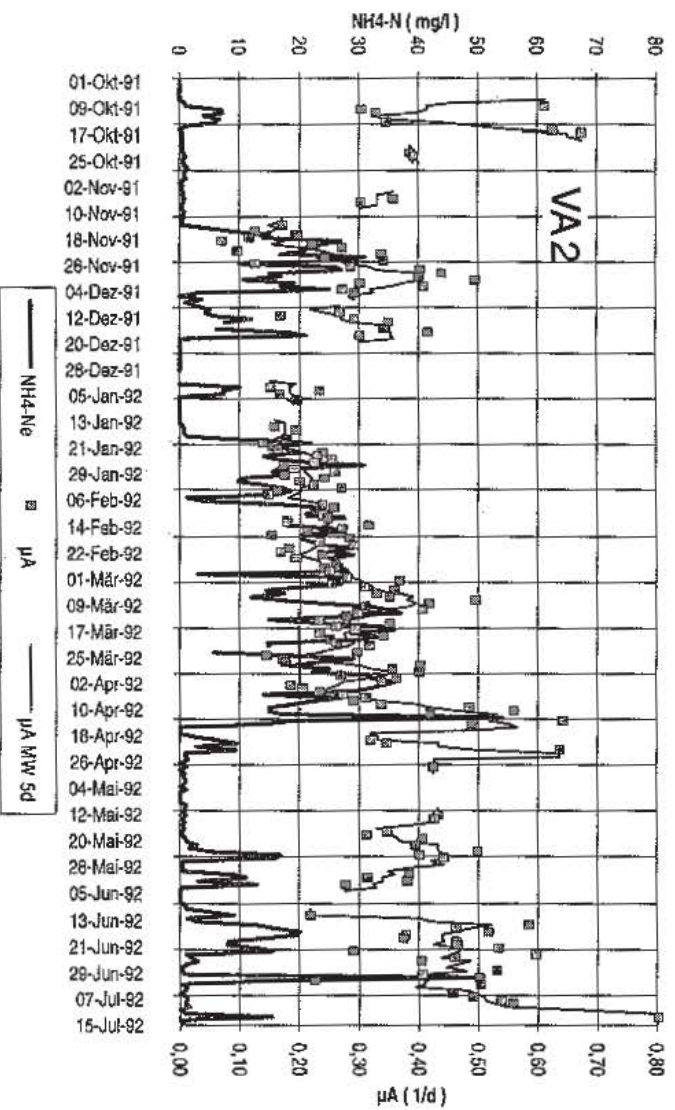


Abb. 4-38: Aktuelle maximale Wachstumsraten (μA) für die Nitrifikanten in der VA 2

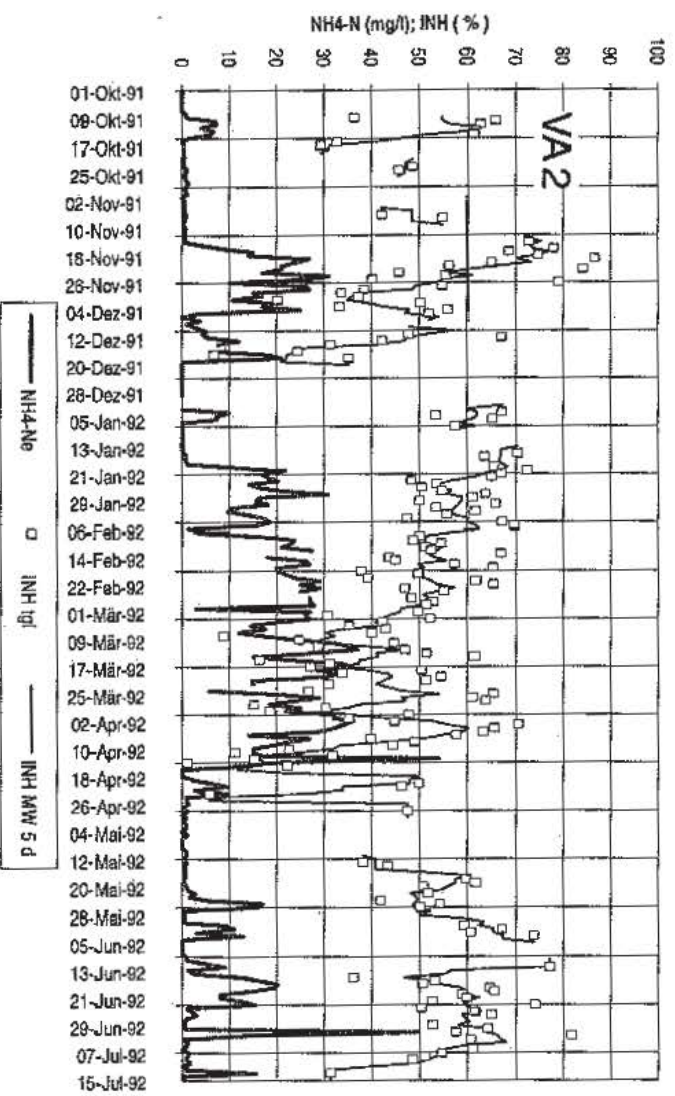


Abb. 4-39: Verlauf der Hemmung der aktuellen maximalen Wachstumsraten für die VA 2.

Zusammenfassung:

Im wesentlichen zeigten beide Versuchsanlagen über den ersten Versuchszeitraum von Oktober 1991 bis Juli 1992 weitgehend idente Hemmprofile. Die beobachteten Hemmereignisse können z.T. Ursachen zugeordnet werden, wie zum Beispiel eine Belastungserhöhung bzw. eine nachfolgende Belastungsreduktion bei der VA 2, oder dem offensichtlich negativen Einfluß von Instabilitäten im Betrieb der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage des Chemiewerkes, bzw. der Starkwasserabgabe des Stahlwerkes. Deutlich zeigte sich auch die positive Auswirkung der Beimischung von akklimatisiertem Schlamm auf die Nitrifikation.

Insgesamt zeigte sich für diesen Versuchszeitraum eine in weiten Grenzen schwankende Hemmwirkung, wobei es während einiger kurzer Zeiträume zu Hemmwirkungen von bis zu 80 % kam. Im überwiegenden Teil lag die errechnete Hemmwirkung zwischen 40 - 70 %, bezogen auf die, aus der Veröffentlichung von KNOWLES *et al.* (1965) errechnete Wachstumsrate von $\mu_{A_{max}} = 0,96$ (1/d) und 20 °C.

4.4.4.2. Versuche Juli 1993 - Februar 1994

In einem zweiten Versuchsabschnitt konnten nochmals mit dem gleichen Abwasser und den selben Versuchsanlagen, weiter Versuche gefahren werden (KROISS, FENZ und SCHWEIGHOFER, 1994). Der wesentlichste Unterschied dieser Versuche zu den ersten liegt darin, daß aufgrund der ersten Ergebnisse, die Versuchsanlage mit einem doch deutlich höheren Schlammalter betrieben wurde ($t_{TS} = 20$ bis 35 d). Dies geschah als Reaktion auf die in den ersten Versuchen festgestellten, z.T. massiven Hemmeinflüsse.

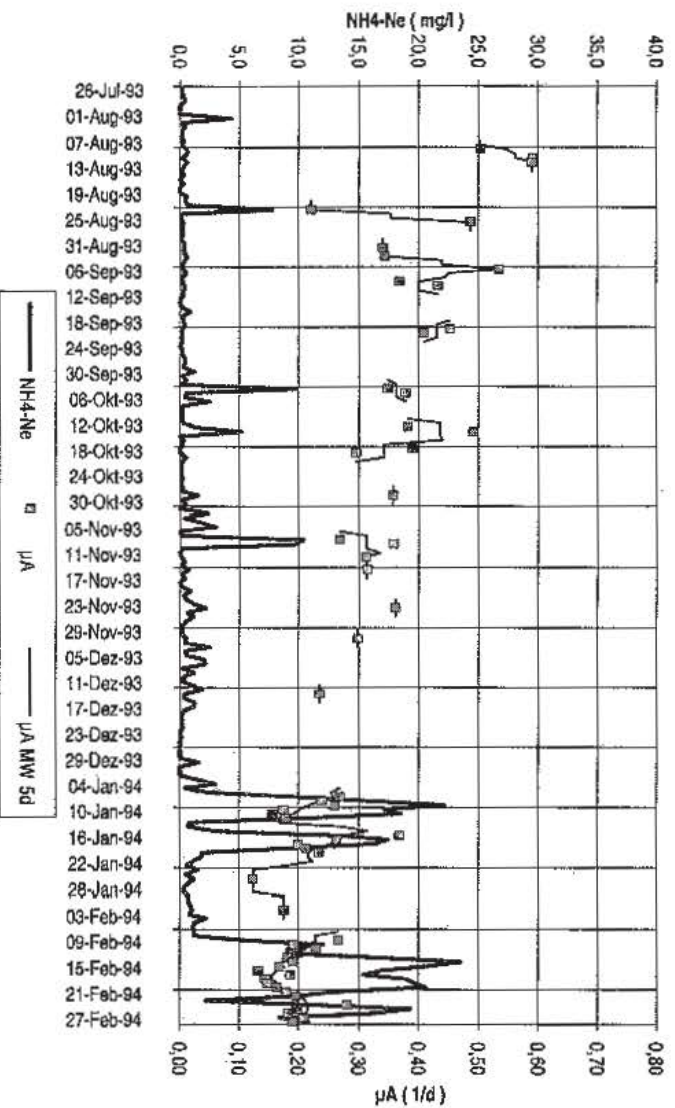


Abb. 4-40: Aktuelle maximale Wachstumsraten (μA) für die Nitrifikanten in der VA 2

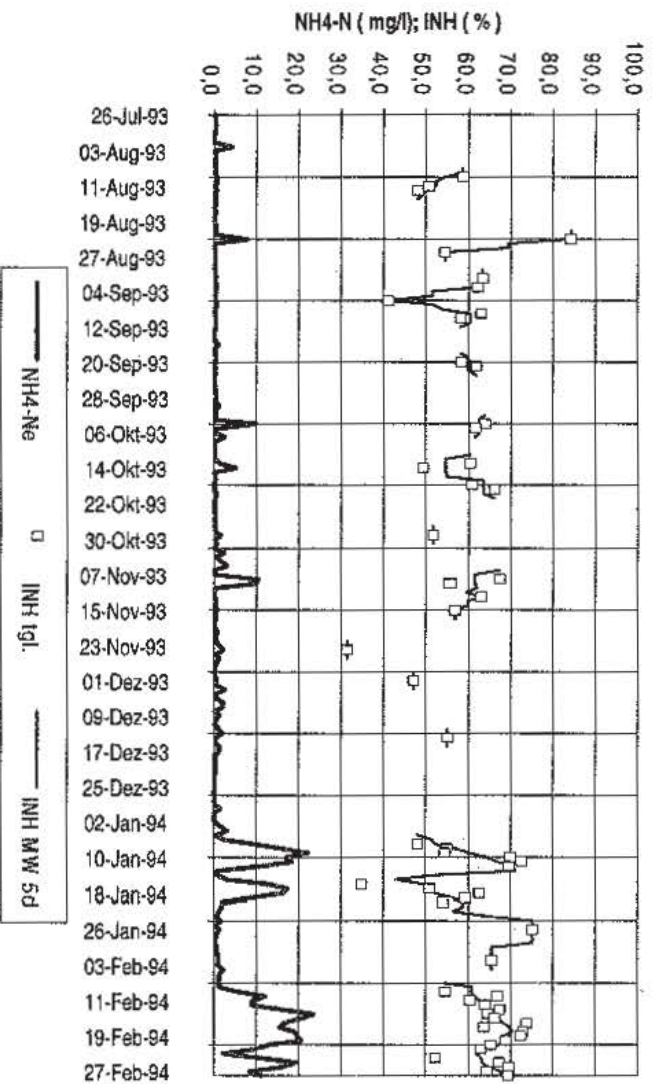


Abb. 4-41: Verlauf, der aus den aktuellen maximalen Wachstumsraten errechneten Nitrifikationshemmung.

Hinsichtlich der Einleiter nitrifikationshemmender Abwässer, Stahlwerk und Chemiewerk kam es zu zwei Änderungen. Das Stahlwerk minimierte die Revisionszeiten für die bestehende Stripperanlage und war dadurch in der Lage, das anfallende Starkwasser z.T. zurückzuhalten, und dadurch dosierter - entsprechend den Schlußfolgerungen und Empfehlungen (vgl. Kap. 4.3.4.2) - abzuleiten. Zum anderen war der Betrieb der innerbetrieblichen biologischen Vorreinigungsanlage des Chemiewerkes weitaus stabiler als in der ersten Versuchsphase. Insgesamt war bezüglich der Hemmbelastung eine Vergleichmäßigung zu erwarten. In den Abbildungen 4-40 und 4-41 sind die aus den Betriebsdaten der Versuchsanlage errechneten aktuellen maximalen Wachstumsraten μ_A für die Nitrifikanten und die daraus abgeleiteten Hemmungen dargestellt.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß eine Vergleichmäßigung der Hemmbelastung und damit der Hemmwirkungen erreicht wurde. Deutlich wurde aber auch, daß bis zu diesem Zeitpunkt noch keine wesentliche Reduktion der Hemmwirkung erreicht wurde. Es sind also noch weitere Maßnahmen bei den Einleitern von nitrifikationshemmenden Abwässern zu treffen, um zukünftig eine ökonomische Planung der zu erweiternden Großanlage und einen gesicherten Betrieb zu ermöglichen.

4.4.4.3. Interpretation und Diskussion der Versuchsergebnisse

Als grundlegende Größe für die Berechnung der aktuellen maximalen Wachstumsrate μ_A dient einerseits die aktuell maximal nitrifizierbare resp. maximal nitrifizierte Stickstofffracht, und andererseits die aktuell vorhandene Nitrifikantenkonzentration. Ferner beeinflussen der Betrieb der Anlage über den Überschußschlammabzug (ÜS-Abzugsrate = Dx) und die Aufteilung des Belebungsbeckens in aerob/anoxisch Zonen, den Gehalt an Nitrifikanten der Anlage. Unter Voraussetzung einer konstanten Zerfallsrate, bei weitgehend konstantem Anlagenbetrieb und sich langsam verändernder Temperatur, beeinflußt vor allem die nitrifizierte Stickstofffracht die vorhandene Nitrifikantenkonzentration.

Die in der Nitrifikantenkonzentration feststellbaren Veränderungen sind als Spiegel der Stickstoffbelastung einerseits und der aufgetretenen Hemmungen andererseits zu sehen. Beide Einflüsse geben den Rahmen für den nitrifizierbaren Stickstoff vor, und damit die vorhandene Nitrifikantenkonzentration/masse. Im Vergleich der Ergebnisse der Anlagen untereinander ist die vorhandene Nitrifikantenkonzentration/masse mitunter von entscheidender Bedeutung, da sie als Ausgangsbasis für eine Stickstoffstoßbelastung bzw. einer gestiegenen Hemmstoffeinführung dient.

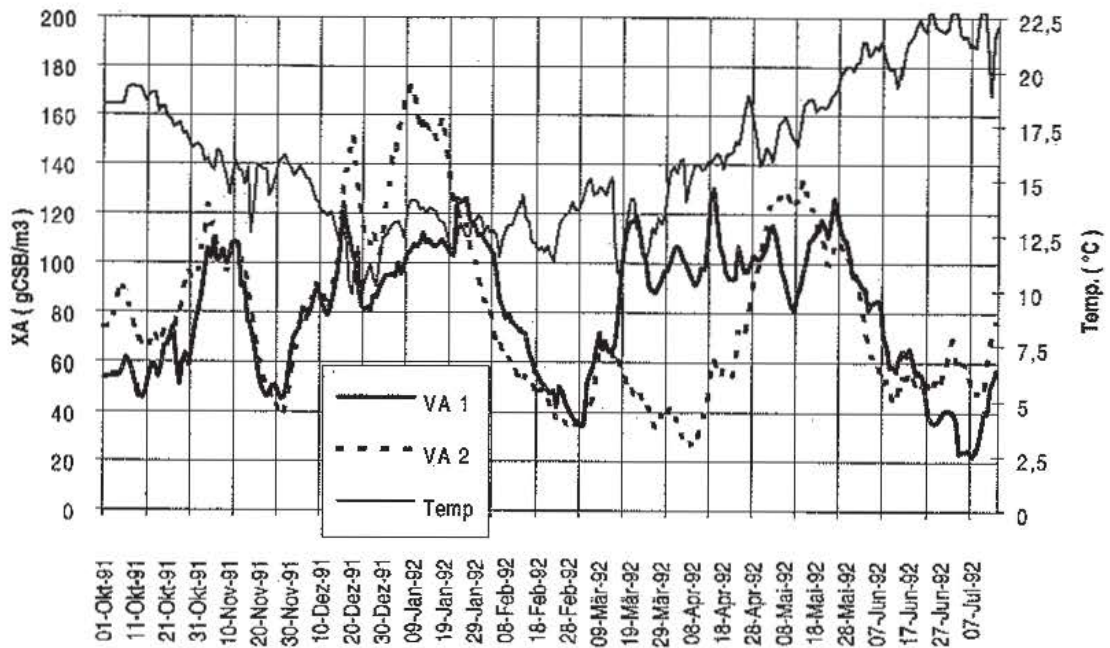


Abb. 4-42: Verlauf von Temperatur und der Nitrifikantenkonzentrationen in den beiden Versuchsanlagen VA 1 und VA 2, während des ersten Untersuchungszeitraumes (Okt. 1991 - Juli 1992).

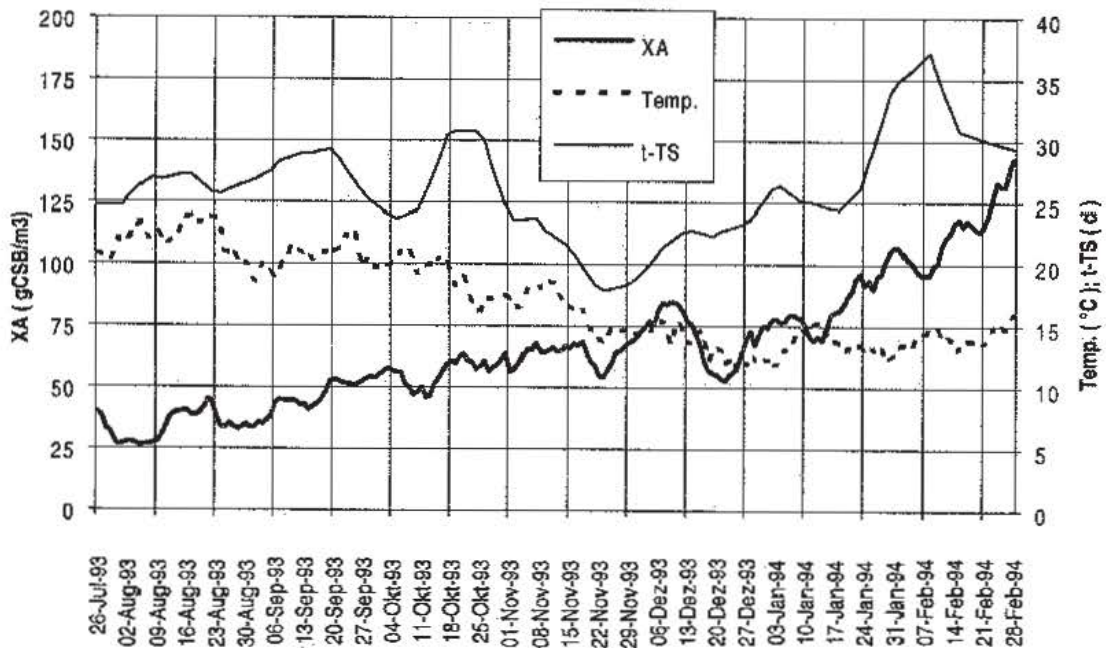


Abb. 4-43: Verlauf von Schlammalter, Temperatur und der Nitrifikantenkonzentration in der Versuchsanlage VA 1 während des zweiten Untersuchungszeitraumes (Juli 1993 - Feb. 1994).

Im Vergleich zum ersten Untersuchungszeitraum (Oktober 1991 - Juli 1992) zeigte sich für den zweiten Untersuchungszeitraum (Juli 1993 - Feb. 1994) ein wesentlich stetigerer Verlauf der Nitrifikantenkonzentration. Begründet liegt dies einerseits in einer gleichmäßigeren Stickstoffbelastung und in einem höheren Schlammalter, was über lange Zeiträume eine Kompensation der vorhandenen Hemmwirkung erlaubte. Erst nach dem "Weihnachtsloch" in der Belastung, und dem daraus resultierendem Rückgang der Nitrifikanten, kam es mit Jahresbeginn zu erhöhten Ammoniumablaufwerten (Abb. 4-43). Ursache dafür war einerseits eine gestiegene Stickstoffbelastung, in Kombination mit zunehmender Hemmung und reduzierter Nitrifikantenpopulation.

Aus den Versuchsergebnissen wird deutlich, daß eine vollständige Nitrifikation mit geringen Ammoniumwerten im Ablauf kein hinreichender Nachweis für eine ungehemmte Nitrifikation ist. Je nach vorhandener Temperatur und Schlammalter, kann ein gewisses Ausmaß an Hemmung kompensiert werden. Bei der Bestimmung des erforderlichen aeroben Schlammalters (Kap. 4.5.1.1.) wird darauf noch näher eingegangen.

Bei den festgestellten Aktivitätsverminderungen kann nicht unterschieden werden, ob es sich entweder um eine direkte Hemmung, oder eventuell um einen aktiven Schutzmechanismus der Nitrifikanten handelt. Für die weitere Verwendung der Ergebnisse ist diese Unterscheidung nicht notwendig.

Diskussion und Vergleich der verschiedenen Methoden zur Berechnung der aktuellen maximalen Wachstumsrate anhand der Versuchsergebnisse

Alle drei angeführten Methoden der Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate (NOWAK *et al.* 1994, SINKJÆR *et al.* 1994, und die eigene) beruhen auf der selben Modellvorstellung der Nitrifikation, wie sie im "activated sludge model No.: 1" (HENZE *et al.*, 1986) dargestellt wurde. Die Unterschiede liegen einerseits in den Voraussetzungen die für die Herleitung getroffen wurden - SINKJÆR *et al.* (1994) und NOWAK *et al.* (1994) bzw. die eigene Methode - und andererseits im Grad der Detailliertheit der mathematischen Formulierung.

So gehen NOWAK *et al.* (1994) und SINKJÆR *et al.* (1994) von einer stichprobenartig bestimmten maximalen Nitrifikationsrate aus, die auf die aktuell vorhandene Nitrifikantenkonzentration zu beziehen ist. Eine Vorgehensweise, die vor allem bei Anlagen die vollständig nitrifizieren sinnvoll ist. Es muß dazu in einem eigenen Versuch die maximale Nitrifikationsrate bestimmt werden. Die vorhandene Nitrifikantenkonzentration wird dabei aus den nitrifizierten Stickstofffrachten der davor liegenden Zeit errechnet.

Bei der eigenen Herleitung wurde von Zeiträumen ausgegangen, während derer mehr als 5 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ im Ablauf vorhanden sind. Die dabei maximal zuwachsbare, muß der, aufgrund der tatsächlich nitrifizierten Stickstofffracht gebildeten Nitrifikantenmasse entsprechen. Durch das Gleichsetzen der Nitrifikantenzuwächse, kann die aktuell vorhandene maximale Wachstumsrate errechnet werden. Es wird dabei eine, über einen Tag, gleichbleibende Wachstumsrate vorausgesetzt.

Wie NOWAK (1996) ausführt, ist bei der Bestimmung der aktuellen maximalen Nitrifikationsrate besonderes Augenmerk auf eine repräsentative Probenahme und auf die exakte Ausführung der Respirationmessung zu legen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen (Abb. 4-42), daß die vorhandene Nitrifikantenkonzentration innerhalb kurzer Zeiträume starken Schwankungen unterworfen sein kann. Besonders bei industriellen Kläranlagen mit hohen Abwassertemperaturen treten solche Schwankungen auf. Da die aktuelle Nitrifikantenkonzentration in die Berechnung der maximalen Wachstumsrate umgekehrt proportional eingeht, ist ihrer Bestimmung besondere Sorgfalt zu widmen. Die vorhandene Nitrifikantenkonzentration wird i.d.R. aus Tagesmischproben errechnet, daher erscheint die Messung der maximalen Nitrifikationskapazität immer am Ende oder Anfang eines Probezeitraumes zweckmäßig zu sein.

Um die volle Aussagekraft der eigenen Berechnungsmethode und der von NOWAK *et al.* (1994) auszunützen, ist eine weitgehende Bestimmung der täglichen Stickstoffumsetzungen in einer Kläranlage notwendig, was eines dementsprechend hohen analytischen Aufwandes bedarf.

Der Ansatz von SINKJÆR *et al.* (1994) der Mittelwertbildungen über z.B. ein aerobes Schlammalter, kann den Verlust an Aussagekraft aufgrund einer weniger dichten Analytik noch verstärken. Wie die Anwendung dieser Methode auf die eigenen Versuchsergebnisse zeigt, treten dabei bereits bei einem vollständigen Datenkollektiv starke Streuungen auf (Abb. 4-44).

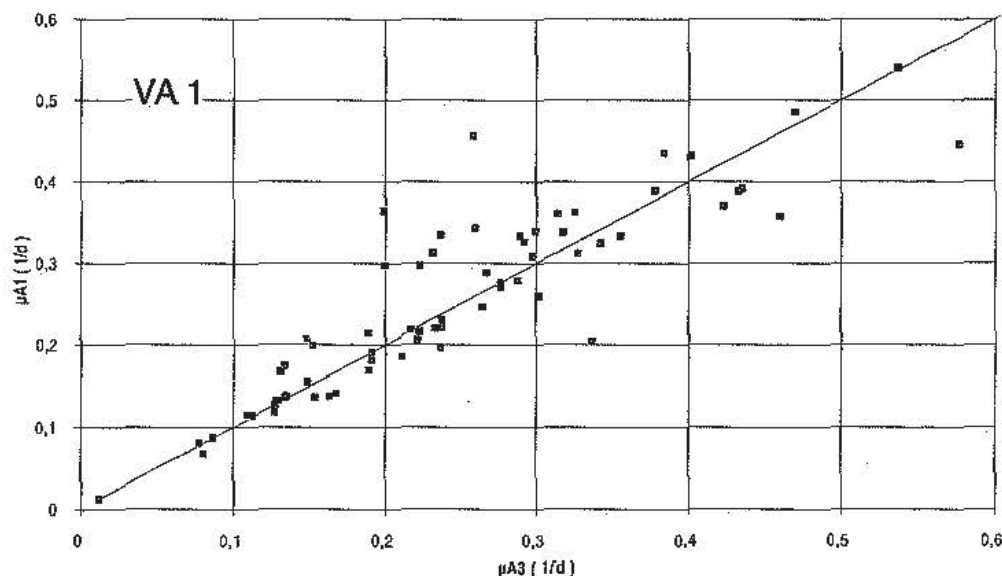


Abb. 4-44: Vergleich der nach SINKJÆR *et al.* (1994) μ_{A3} und der eigenen μ_{A1} Berechnung für die aktuelle maximale Wachstumsrate.

Für eine überschlägige Abschätzung der aktuellen maximalen Wachstumsrate ist die Methode nach SINKJÆR *et al.* (1994) durchaus geeignet. Detaillierte Aussagen innerhalb kürzerer Zeiträume sind damit aber nicht zu treffen.

Die eigene und die Berechnungsmethode nach NOWAK *et al.* (1994) ergeben bei richtiger Anwendung - besonderes Augenmerk ist auf die, in die Berechnung eingehende Nitrifikantenkonzentration zu legen - faktisch idente Werte. Zur Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate bei geringen Ammoniumablaufwerten empfiehlt sich die Methode von NOWAK *et al.* (1994). Die vorhandene maximale Nitrifikationsrate ist dabei in einer gesonderten Messung zu bestimmen. Kann man von ammoniumgesättigten Bedingungen ($\text{NH}_4\text{-N} > 5 \text{ mg/l}$) über zumind. einen Tag ausgehen, so kann mit der in dieser Arbeit abgeleiteten Berechnungsmethode - ohne zusätzliche Messungen - die aktuelle maximale Wachstumsrate errechnet werden.

Zur Verifikation der, diesen Berechnungsmethoden zugrunde gelegten Annahmen (Zellertrag, gleiche Aktivität aller Mikroorganismen) müßten die vorhandenen Methoden der Bestimmung von nitrifizierenden Mikroorganismen, z.B. WAGNER *et al.* (1996) zu Standardmethoden entwickelt werden, die eine Quantifizierung der Nitrifikantenmasse ermöglichen.

4.4.4. Gibt es eine Abhängigkeit der festgestellten Hemmung vom Schlammalter ?

Wie die zuvor durchgeführten Auswertungen zeigen, streuen die Werte der errechneten aktuellen Wachstumsraten μA in einem weiten Bereich. Die Normalisierung der Wachstumsraten durch Umrechnung auf eine Temperatur und Vergleich mit einer "theoretisch ungehemmten" maximalen Wachstumsrate (nach KNOWLES *et al.*, 1965), zeigt ebenfalls einen schwankenden Verlauf über den Untersuchungszeitraum.

In der Abbildung 4-45 sind die Verläufe der errechneten Hemmungen sowie die Schlammalter der jeweiligen Anlagen dargestellt.

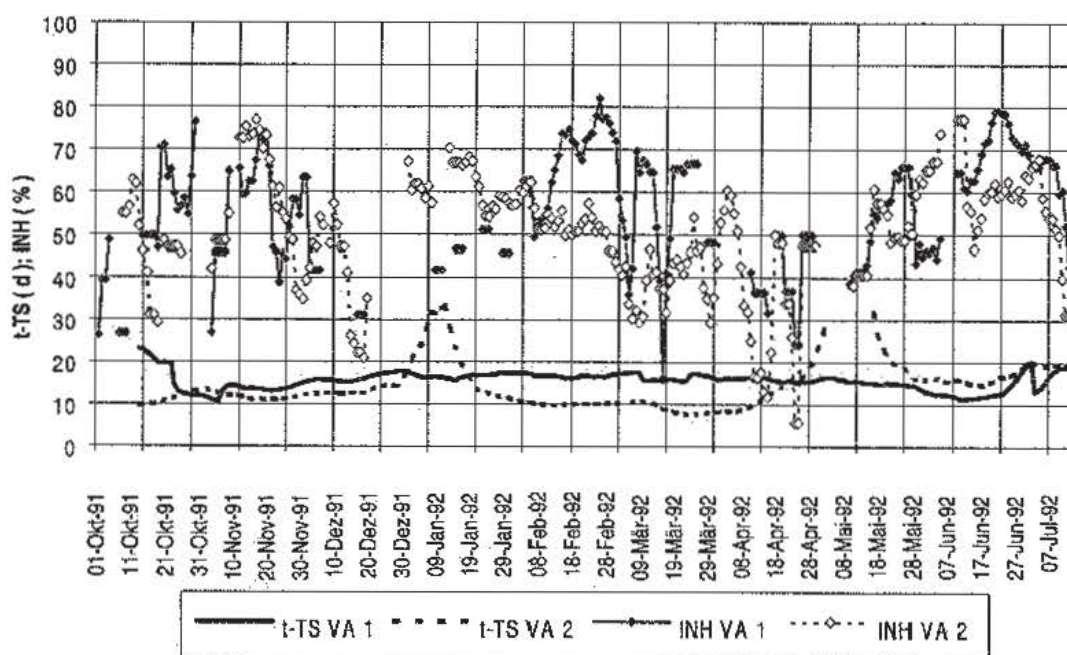


Abb. 4-45: Verläufe der Hemmwirkungen und Schlammalter für beide Versuchsanlagen

Anhand grundsätzlicher Überlegungen zum Abbauverhalten von gelösten Stoffen in einer Belebungsanlage kann die theoretische Abhängigkeit der Hemmwirkung vom Schlammalter abgeleitet werden. Für abbaubare Stoffe gilt aufgrund der Monodbeziehung, daß die erreichbare Endkonzentration vom Schlammalter abhängt. Demgemäß müßten beim Vorliegen abbaubarer Hemmstoffe mit zunehmendem Schlammalter abnehmende Hemmwirkungen festgestellt werden. Geht man dagegen von nicht abbaubaren oder in ihrem Verhalten weitgehend indifferenten Hemmstoffen aus, so wäre unabhängig vom Schlammalter, immer die selbe Konzentration und damit die selbe Hemmwirkung vorhanden.

Aus den gewonnenen Erfahrungen mit den Hemmwirkungen der dominierenden industriellen Abwässer kann die Natur der eingeleiteten Hemmstoffe qualitativ wie folgt charakterisiert werden. Die im Abwasser des Stahlwerkes vorhandenen Hemmstoffe (Cyanid und Phenol) sind erwiesenermaßen (NEUFELD *et al.*, 1986, ZACHARIAS und KAYSER, 1995, OLTHOF, 1979, BEGERT, 1978a, SCHWARZ, 1996) für einen akklimatisierten Belebtschlamm abbaubar. Von den im Ablauf der innerbetrieblichen Vorreinigungsanlage des Chemiewerkes zweifellos noch enthaltenen abbaubaren Hemmstoffen kann nach der biologischen Vorreinigung bei einem Schlammalter von 5 - 10 Tagen und Temperaturen von 30 bis 40 °C und der nachfolgenden Verdünnung im Gesamtabwasser (1/30) angenommen werden, daß sie für den Belebtschlamm in der kommunalen Anlage nicht mehr weiter abbaubar sind (vgl. Kap. 4.3.3.2.).

Bezogen auf die zuvor getroffenen qualitativen Beurteilungen der beiden maßgeblich hemmenden Industrieabwässer wäre also für die Versuchsergebnisse zu erwarten gewesen, daß im Vergleich der beiden Versuchsanlagen, die Anlage mit dem jeweils höheren Schlammalter eine maximal gleiche (schwer abbaubar, Dominanz der Chemie) oder geringere Hemmwirkung (abbaubar, Dominanz Voest) aufweist. In der Tendenz kann dieses Verhalten für die Zeiträume Nov.-Dez. 1991 und Mai-Juli 1992 festgestellt werden. Diesen Modellvorstellungen nicht entsprechend zeigen sich die Ergebnisse für den Zeitraum Jänner - Apr. 1992.

Die Gegenüberstellung (Abb. 4-46) der Verhältniszahlen der Schlammalter (t_{TS1}/t_{TS2} zu $INH1/INH2$) ergibt in der Tendenz (Korrelation, $r^2 = 0,3$) bei höherem Schlammalter eine größere Hemmwirkung. Also ein den zuvor getroffenen Modellvorstellungen zuwider laufendes Ergebnis.

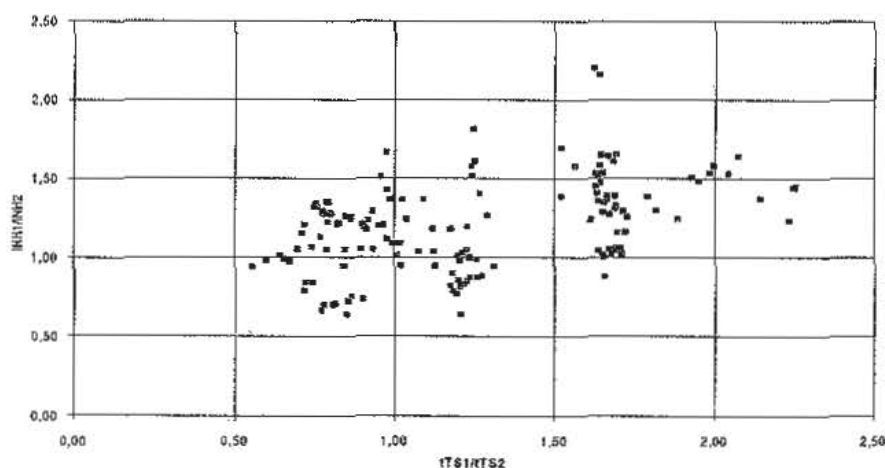


Abb. 4-46: Gegenüberstellung der Verhältniszahlen von t_{TS1}/t_{TS2} zu $INH1/INH2$, für die Versuche Okt. 1991 - Juli 1992

Diskussion

Die dieser Ermittlung der aktuellen maximalen Wachstumsrate zugrunde gelegten Modellvorstellungen (HENZE *et al.*, 1986) beruhen auf einem Wachstum mit konstantem Zellertrag und einem Verlust von Biomasse durch "Zerfall". Wobei "Zerfall" als Summenprozeß zu verstehen ist, der alle Prozesse, die zu einem Biomasseverlust (z.B. echtes Absterben, Fraß etc.) führen, zusammenfaßt (HENZE *et al.*, 1986). Wie GUJER (1991) ausführt, *ergibt sich die Prozeßgeschwindigkeit aus der Annahme, dass das Absterben (Zerfall) oder die Lyse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stattfindet, als Reaktion erster Ordnung*. Über die Abhängigkeiten des Zerfalls von den herrschenden Umweltbedingungen ist wenig bekannt. So wird der Zerfall der Nitrifikanten im "Activated sludge Model No. 2" (HENZE *et al.*, 1995) mit einer fixen, nur temperaturabhängigen Zerfallsrate b_{AUT} (Lysis) beschrieben.

Läßt man aufgrund der zuvor vorgenommenen qualitativen Beschreibung der Hemmstoffe als abbaubar bzw. nicht abbaubar, auch bei unterschiedlichen hohem Schlammalter maximal die gleiche Hemmwirkung zu, so können die erhaltenen Ergebnisse durch eine mit dem Schlammalter steigende Zerfallsrate der Nitrifikanten erklärt werden. Es würde demnach mit zunehmendem Schlammalter die "Wahrscheinlichkeit" höher, daß ein verstärkter Verlust von Biomasse - durch welchen Vorgang auch immer - stattfindet.

Andere Modellvorstellungen, wie die Entkoppelung von Wachstum und Energiestoffwechsel für Erhaltungsvorgänge - maintenance - (Syntheseleistungen, Stoffaustausch, Reparatur und Heilungsvorgänge von Zellverletzungen, etc.) können ebenfalls bei höherem Schlammalter, einen geringeren Zellertrag bewirken, und dadurch eine scheinbare Hemmung des Wachstums vorspiegeln.

Welche Vorgänge letztendlich für die beobachteten Zusammenhänge ausschlaggebend sind, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse, können als ein Hinweis auf noch zu untersuchende Fragestellungen gesehen werden.

4.5. Berücksichtigung bei Bemessung und Betrieb

4.5.1. Allgemeines

Durch die Bemessung müssen entsprechend des Abwasseranfalles resp. der zu erwartenden Belastung, die wesentlichen Auslegungsdaten für eine Kläranlage festgelegt werden. Die Planung bzw. Bemessung gibt damit den verfahrenstechnischen Rahmen und die Möglichkeiten für den Betrieb unter realen Verhältnissen vor.

Die wichtigsten Ziele der Bemessung sind die Ermittlung

- des aeroben Beckenvolumens
- des anoxischen Beckenvolumens
- der Sauerstoffzufuhr
- des Überschußschlammanfalles
- der Größe der Nachklärbecken

In dieser Arbeit wird nur auf die Bestimmung des "aeroben Schlammalters" als die maßgebliche Bemessungsgröße des, für die Nitrifikation notwendigen aeroben Beckenvolumens eingegangen. Seit der grundlegenden Arbeit von DOWNING *et al.* (1964a) ist der kausale Zusammenhang zwischen der Nitrifikation - (Netto)Wachstumsrate der Nitrifikanten - im Belebtschlammprozeß und dem aeroben Schlammalter bekannt. Basierend auf dem damals noch neuen Zusammenhang zwischen "Belüftungszeit" (Schlammalter) und maximaler (Netto)-Wachstumsrate der Nitrifikanten, wurde von DOWNING *et al.* (1964a,b) im Falle einer durch Hemmung reduzierten Wachstumsrate, ein erhöhtes aerobes Schlammalter als Gegenmaßnahme vorgeschlagen. In Folge wurde von verschiedenen Autoren (GUJER, 1976; KAYSER, 1983; NOWAK und SVARDAL, 1990; BARNARD, 1991; ABELING, 1994) ausgeführt, daß hemmende Effekte in einem erhöhten Schlammalter Niederschlag finden. Genauere Hinweise zur Berücksichtigung finden sich dabei nicht.

Die im deutschsprachigen Raum angewandten Bemessungsansätze Arbeitsblatt A 131 (ATV, 1991) und der Ansatz der Hochschulgruppe - HSG (BÖHNKE *et al.*, 1989) berücksichtigen Hemmeinflüsse auch quantitativ. So gibt das Arbeitsblatt A 131 bei Einsatz von Eisen-II-sulfat als Fällmittel zur simultanen Phosphorfällung, eine pauschale Erhöhung des Schlammalters (Gesamtschlammalter) von 10 % an. Für eventuelle andere Hemmungserscheinungen werden keine weiteren Angaben gemacht. Der Hochschulansatz HSG sieht einen variablen Sicherheitsfaktor f für das aerobe Schlammalter vor, und empfiehlt dafür generell 1,25.

Von SINKJÆR *et al.* (1994) wird für die Bestimmung des aeroben Schlammalters die maßgebliche maximale Wachstumsrate (Glg. 4-46) aus Versuchsergebnissen

$$\mu_A = \frac{r_{S_{NO_3}} \cdot Y_A}{X_A} \quad (1/d) \quad (\text{Glg. 4-46})$$

errechnet. Wobei dafür die mittlere spezifische Nitrifikationsrate

$\frac{rS_{NO_3}}{XA}$ über ein Jahr herangezogen wird. Die Hemmung - Reduktion der spezifischen Nitrifikationsrate - wird also mit dem Jahresmittel berücksichtigt.

Im nachfolgenden soll versucht werden, mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen einen Beitrag zur quantitativen Berücksichtigung von Nitrifikationshemmerscheinungen bei der Bemessung von Belebtschlammanlagen zur Nitrifikation zu liefern.

4.5.1.1. Bestimmung des erforderlichen aeroben Schlammalters im Falle permanenter Hemmung der Wachstumsrate

Im Kapitel 4.1.2.1 wurde bereits das erforderliche aerobe Schlammalter unter Berücksichtigung eines aeroben wie anoxischen Zerfalls der autotrophen Mikroorganismen hergeleitet (Glg. 4-4). Die Berücksichtigung einer Hemmung der maximalen Wachstumsrate μA_{max} kann dabei einfach durch die Ergänzung mit dem Term $(1-INH)$ erfolgen.

$$tTS_{aer} \geq \frac{1}{\mu A(1-INH) - bA_{aer} - bA_{anox} \frac{(V_{BB} - V_N)}{V_N}} \quad (\text{Glg. 4-47})$$

Durch die Berücksichtigung der Hemmung erfolgt mit zunehmender Hemmwirkung ein überproportionaler Anstieg des erforderlichen Schlammalters (SCHWEIGHOFER *et al.*, 1996). An der Stelle $\mu A(1-INH) = bA_{aer} + bA_{anox} * (V_D/V_N)$ besitzt diese Funktion eine Unstetigkeitsstelle im Unendlichen. Wird $\mu A(1-INH) < bA_{aer} + bA_{anox} * (V_D/V_N)$, so werden negative Werte für das erforderliche aerobe Schlammalter errechnet. Ein Erhalt der Nitrifikation ist nicht möglich, vorhandene Nitrifikanten werden ausgewaschen.

Berücksichtigung unterschiedlicher Sicherheitsansätze bei der Bestimmung des erforderlichen aeroben Schlammalters

Für die Bemessung stellt sich generell die Frage, mit welchem Sicherheitsfaktor SF für das aerobe Schlammalter gerechnet werden muß. Grundsätzlich kann zwischen zwei Sicherheitskonzepten unterschieden werden:

- Eine notwendige Bedingung ist, daß das Schlammalter so hoch sein muß, daß ein Ausschwemmen der Nitrifikanten aus dem System verhindert wird - Sicherheit gegen Ausschwemmen.

- Neben dieser notwendigen Forderung, steht die Forderung nach Sicherheit gegen Überlastung aufgrund schwankender Stickstofffrachten.

Entsprechend dieser beiden Anforderungen können zwei "Sicherheitsfaktoren" abgeleitet werden. So leitet GUJER (1991) für eine spezifische Bakteriengruppe I, unter verschiedenen Vereinfachungen, die Grundgleichungen für den Sicherheitsfaktor gegen Auswaschen SF_{ausw} (Glg. 4-48) und gegen eine kurzfristige Stoßbelastung SF_{st} (Glg. 4-49) ab. Wobei für den SF_{st} der Zuwachs an Nitrifikanten bewußt vernachlässigt wurde.

$$SF_{\text{ausw}} = \frac{(\mu I_{\text{max}} - bI)}{Dx} \geq 1 \quad (-) \quad (\text{Glg. 4-48})$$

$$SF_{\text{st}} = \frac{\mu I_{\text{max}}}{(bI + Dx)} \geq 1 \quad (-) \quad (\text{Glg. 4-49})$$

Mit dem Sicherheitsfaktor gegen Auswaschen wird das Verhältnis von maximalem Nettowachstum zur Ausdünnung durch Überschußschlammabzug beschrieben. Der Sicherheitsfaktor gegen Stoßbelastungen beschreibt das Verhältnis des maximal möglichen Wachstums zur Summe, der die Mikroorganismen reduzierenden Prozesse (Zerfall und Überschußschlammabzugsrate). Beide Sicherheitskonzepte lassen sich auf die streng spezialisierten Nitrifikanten übertragen.

In der Literatur angeführte Sicherheitsfaktoren für das aerobe Schlammalter, werden dabei überwiegend im Sinne einer Sicherheit gegen Auswaschen verwendet. WUHRMANN (1964) zeigte als einer der ersten den Zusammenhang zwischen Nitrifikation und Schlammalter auf und gibt Hinweise auf das notwendige aerobe Schlammalter. Das Spektrum der Sicherheitsfaktoren reicht von 1,7 bei BARNARD (1991) bis 2,0 für große und 3,0 für kleine Kläranlagen bei GUJER (1976). Das Arbeitsblatt A 131 (ATV, 1991) berücksichtigt für kleine Kläranlagen (< 20.000 EW) einen SF von 2,9 und für Anlagen > 100.000 EW einen SF von 2,3 für das aerobe Schlammalter. Grundsätzlich werden damit Unsicherheiten bei der Überschußschlammproduktion, bei Anlagenbetrieb (Steuerung des Schlammalters) oder durch negative Umweltbedingungen reduziertes Wachstum abgedeckt.

Der HSG-Ansatz (BÖHNKE *et al.*, 1989) baut auf der dauernden Einhaltung einer gewissen Ablaufkonzentration auf, und verwendet daher den Ansatz des Sicherheitsfaktors gegenüber Stoßbelastungen - hier als Schwankungsfaktor bezeichnet - der das Verhältnis der maximal zu nitrifizierenden 2h Ammoniumfracht zur mittleren 2h Ammoniumfracht über ein Schlammalter angibt. In einem Vergleich des HSG-Ansatz mit dem ATV-Arbeitsblatt A 131, empfehlen die Autoren des HSG

(ABELING *et al.*, 1991) - falls keine näheren Angaben über die tatsächlichen Spitzenbelastungen vorliegen - für Anlagen ≤ 20.000 EW einen Schwankungsfaktor von 2,0 und für Anlagen > 20.000 EW einen Schwankungsfaktor von 1,7. Zusätzlich wird eine generelle Erhöhung des errechneten Schlammalters durch einen Faktor f' von 1,25 empfohlen.

Diese beiden zuvor angeführten unterschiedlichen Sicherheitskonzepte gehen von zwei verschiedenen Anforderungen aus. Sie sind daher - obwohl sie bei kleinem b und großem D_x (geringes Schlammalter) ähnlicher Größenordnung sind - nicht direkt vergleichbar. Unterschiedlich ist auch die Auswirkung sich verändernder Werte der Sicherheitsfaktoren. So geht der SF_{ausw} linear in das erforderliche Schlammalter ein (Glg. 4-50), während der SF_{st} einen überproportionalen Einfluß auf das erforderliche Schlammalter hat (Glg. 4-51).

Die Glg. 4-47 für das erforderliche aerobe Schlammalter liefert, unter Berücksichtigung der beiden unterschiedlichen Sicherheitskonzepte folgende zwei Zusammenhänge:

- Berücksichtigung des Sicherheitsfaktors gegen Auswaschen:

$$tTS_{\text{aer}} = SF_{\text{ausw}} \frac{1}{\mu A^*(1-INH) - bA_{\text{acr}} - bA_{\text{anox}} * \frac{V_{\text{BB}} - V_{\text{N}}}{V_{\text{N}}}} \quad (\text{d}) \quad (\text{Glg. 4-50})$$

- Berücksichtigung des Sicherheitsfaktors gegen Überlastung bei kurzfristiger Stoßbelastung:

$$tTS_{\text{aer}} = \frac{1}{\frac{\mu A^*(1-INH)}{SF_{\text{st}}} - bA_{\text{acr}} - bA_{\text{anox}} * \frac{V_{\text{BB}} - V_{\text{N}}}{V_{\text{N}}}} \quad (\text{d}) \quad (\text{Glg. 4-51})$$

Sicherheit gegen Überlastung

Durchgeführte Untersuchungen in Linz zeigten, daß die Schwankungen der Stickstoffbelastung über den Tag vergleichsweise gering sind. Die Ursache dafür liegt im dominanten Grundband durch die Stickstoffbelastung aus der Industrie. Aber eben dieser Industrieinfluß verursacht stark schwankende Belastungen über Tage hinweg, ein Belastungszustand, der mit den zuvor angeführten Sicherheitskonzepten für Auswaschen und kurzfristige Belastungsschwankungen (Glg. 4-48 und 4-49) nicht beschrieben wird. Für diesen Zweck wurde ein erweiterter Sicherheitsfaktor ($SF_{\text{Ü}}$) gegen plötzlichen Anstieg des Stickstoff-belastungsniveaus abgeleitet.

Dieser Sicherheitsfaktor $SF_{\ddot{u}}$ wurde unter der Voraussetzung einer weitgehend konstanten Vorbelastung und der Berücksichtigung des Zuwachses an Nitrifikanten hergeleitet. Es werden dabei erhöhte Ablaufkonzentrationen von bis zu 5 mg/l zugelassen, damit mit einem maximalen Wachstum der Nitrifikanten gerechnet werden kann. Er stellt damit das Verhältnis der maximal über einen Tag nitrifizierbaren, zur mittleren über einen davor liegenden Zeitraum nitrifizierten Stickstofftagesfracht dar und gibt ein Maß für eine beherrschbare Schwankungsbreite der Stickstoffbelastungsniveaus an. Es wird damit primär die Leistungsfähigkeit der vorhandenen Nitrifikanten gegenüber eines Anstiegs des Stickstoffbelastungsniveaus beschrieben.

Der Sicherheitsfaktor gegen Überlastung leitet sich ab:

$$SF_{\ddot{u}} = \frac{NO_{3,max}}{MW - NO_3} = \frac{\mu A * e^{\left(\mu A * \frac{V_N}{V_{BB}} - bA_{aer} * \frac{V_N}{V_{BB}} - bA_{anox} * \frac{V_{BB} - V_N}{V_{BB}} - Dx \right) * t}}{\left(bA_{aer} + bA_{anox} * \frac{V_{BB} - V_N}{V_N} + Dx * \frac{V_{BB}}{V_N} \right)} \quad (-) \text{ (Glg. 4-52)}$$

Für die korrekte Anwendung des hergeleiteten Sicherheitsfaktors ist der Einfluß der nitrifizierten Vorbelastung auf die vorhandene Nitrifikantenkonzentration geeignet abzuschätzen. Wichtig ist dabei, die Dauer der zu berücksichtigenden Vorbelastung richtig zu beurteilen. Generell wird der zu berücksichtigende Zeitraum mit steigender Temperatur immer kürzer, da der Zerfall (bA) in Relation zum Überschußschlammabzug (Dx) immer mehr an Bedeutung gewinnt. Bei niedrigen Abwassertemperaturen ($< 12^\circ C$), auf die kommunale Abwasserreinigungsanlagen meist zu bemessen sind, kann dieser Zeitraum etwa einem aeroben Schlammalter ($1/(Dx * (V_{BB}/V_N))$) gleichgesetzt werden. Sind Anlagen auf deutlich höhere Temperaturen zu bemessen, so sind kürzere Zeiträume zu wählen. Zeiträume die ca. dem Kehrwert aus der Summe von Zerfall (bA) und aerober Überschußschlammabzugsrate ($Dx * V_{BB}/V_N$) entsprechen $1/(bA + Dx * (V_{BB}/V_N))$.

Aus dem allgemeinen Ansatz für $SF_{\ddot{u}}$ (Glg. 4-52) kann die Überschußschlammabzugsrate Dx und damit das erforderliche Schlammalter ($1/tS$) nicht explizit errechnet werden. Eine Lösung kann nur iterativ gefunden werden.

Berücksichtigung der Hemmung der maximalen Wachstumsrate und der schwankenden Stickstoffbelastung bei der Berechnung des erforderlichen aeroben Schlammalters.

Zur Charakterisierung der vorhandenen maximalen Schwankungsbreiten der Stickstofffrachten wurden die Zulauffrachten zur RARA über ein Jahr ausgewertet. Die Auswertung der Betriebsdaten (Tab. 4-21) erbrachte für die Schwankungsbreite der

maximal pro Tag zu i.M. über ein aerobes Schlammalter ($t_{TS_{acr}} = 8$ d) nitrifizierenden Stickstofffracht, die nachfolgenden Ergebnisse.

Tab. 4-21: Auswertung der Schwankung der maximal tgl. zu nitrifizierenden zu der i.M. über eine aerobes Schlammalter zu nitrifizierenden Stickstofffracht. Nur unter Berücksichtigung zunehmender Tagesfrachten ($SF_{\ddot{u}} > 1$).

Anzahl	153
MW	1,17
STDABW	0,16
99 %	1,59
MAX	1,99

Für eine angenommene Bemessungstemperatur von 10 °C und einem, aus den Betriebsdaten ermittelten SF_{ij} von 1,60, ergibt sich bei einem Verhältnis von $V_N/V_{BB} = 0,67$ die in der nachfolgenden Graphik dargestellte überproportionale Abhängigkeit des aeroben Schlammalters von der vorhandenen permanenten Hemmung.

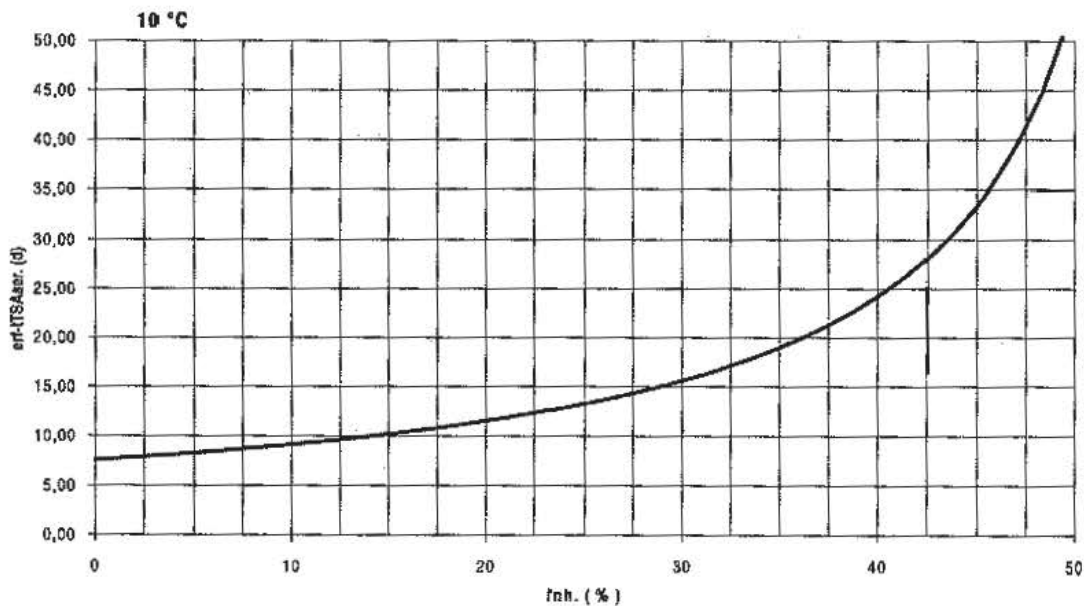


Abb. 4-47: Abhängigkeit des erforderlichen aeroben Schlammalters vom Ausmaß der Hemmung der maximalen Wachstumsrate ($T = 10\text{ °C}$, $SF_{\ddot{u}} = 1,60$; $V_N/V_{BB} = 0,67$)

Dieser Zusammenhang verdeutlicht, daß eine Kompensation einer permanenten Hemmung nur bis zu einem gewissen Ausmaß verfahrenstechnisch möglich ist. Aus ökonomischen Gründen ist allerdings nur die Berücksichtigung eines geringeren Ausmaßes an Hemmung vertretbar. Es ist dies ein gutes Beispiel für die begrenzte Sinnhaftigkeit von End-of-pipe Lösungen. Es müssen in einem solchen Fall unbedingt Maßnahmen vor Ort, d.h. an der Quelle der Nitrifikationshemmung getroffen werden.

Die Abbildung 4-48 verdeutlicht die Abhängigkeit von Sicherheitsreserven bei zunehmender Hemmwirkung, sowie das Ausmaß der zusätzlich kompensierbaren Hemmwirkung, wenn z.B. bei einer auf 20 % permanenter Hemmung und 1/3 anoxisches Volumen ($T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) bemessenen Anlage, das gesamte anoxische Volumen voll belüftbar ausgestattet wird. Es kann durch diese Maßnahme die Sicherheit gegen Auswaschen SF_{ausw} bzw. Überlastung $SF_{\text{ü}}$ deutlich angehoben werden. So kann etwa das zweifache an Hemmwirkung kompensiert werden. Deutlich wird aber auch, daß diese Sicherheitsreserven mit weiter steigender Hemmwirkung rasch abnehmen.

Anlagen werden also mit zunehmender Hemmung, auch wenn sie in der Bemessung berücksichtigt wurde, immer sensibler gegenüber schwankenden Belastungen und die Gefahr des Verlustes (Auswaschen) steigt ebenfalls rascher an.

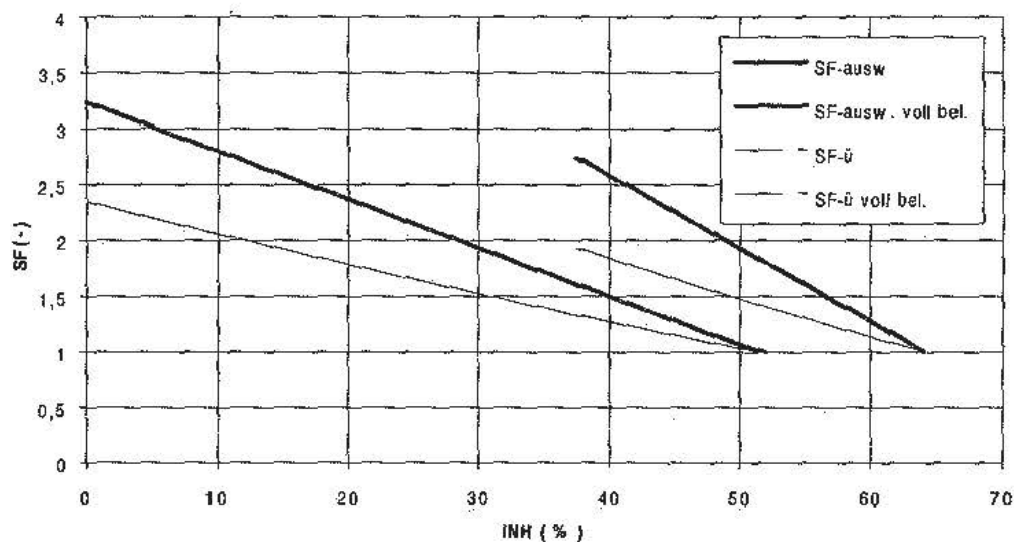


Abb. 4-48: Abhängigkeit der Sicherheitsfaktoren gegen Auswaschen SF_{ausw} und Überlastung $SF_{\text{ü}}$ vom Anteil des belüfteten Volumens ($V_N/V_{BB} = 0,67$ bzw. voll belüftet = 1) und der Hemmwirkung.

4.5.1.2. Dynamische Modelle

Wie die Ausführungen des vorigen Kapitels deutlich zeigten, können mit stationären Methoden nur bedingt die in der Realität auftretenden dynamischen Vorgänge berücksichtigt werden. Die genaue Analyse gewisser Ereignisse oder Zeiträume kann nur unter Mithilfe dynamischer Modelle vorgenommen werden.

Die für stationäre Bedingungen geltende Bestimmung des aeroben Schlammalters nach Glg. 4-47 baut vereinfacht ausgeführt auf der "Netto"wachstumsrate der Nitrifikanten auf. Für eine stationäre Bemessung ist es also letztlich scheinbar irrelevant, ob eine verringertes "Netto"wachstum durch erhöhte Hemmung oder verstärkten Zerfall verursacht wird. Für das dynamische Verhalten einer Belebtschlammanlage ist diese Kenntnis aber von entscheidender Bedeutung. Die umgekehrt proportionale Abhängigkeit des Sicherheitsfaktors gegenüber Stoßbelastungen (Glg. 4-49) nach GUJER (1991) und der in dieser Arbeit hergeleitete Sicherheitsfaktor gegen Überlastung (Glg. 4-52) von der Zerfallsrate, verdeutlichen die Bedeutung der Kenntnis der Zerfallsrate der Nitrifikanten bei schwankender Belastung.

Hemmung bzw. Toxizität werden gemeinhin dadurch unterschieden, daß Hemmung als reversibler Prozeß und Toxizität als irreversibler Prozeß definiert werden. Wird z.B. das Wachstum von Mikroorganismen durch eine chemische Substanz verlangsamt oder völlig unterdrückt, aber nach Entfernung dieser Substanz wieder aufgenommen, so wird von einer bakteriostatischen Wirkung - Hemmung - gesprochen. Bleibt die Wirkung nach dem Entfernen der jeweiligen Substanz bestehen, kann die Lebensfähigkeit also nicht wieder hergestellt werden, wird von einer bakteriziden - toxischen - Wirkung gesprochen (nach SCHLEGEL, 1992).

Eine toxische oder bakterizide Wirkung führt zu einem permanenten Aktivitätsverlust der betroffenen Mikroorganismen. Für die Bildung dynamischer Modelle ist zu klären, ob Toxizität nur durch einen erhöhten Zerfall oder durch die Kombination Hemmung und erhöhtem Zerfall beschrieben werden muß. Bei einer Modellbildung kann dieser andauernde Aktivitätsverlust z.B. durch eine erhöhte Zerfallsrate beschrieben werden. Dieses Modell der Toxizität durch ausschließlich erhöhten Zerfall wird aber vielfach zu kurz greifen, da viele bakterizide Wirkungen über eine Hemmung von Stoffwechselwegen eingeleitet werden. Es wird daher im Falle einer Toxizität mit beiden Phänomenen (Hemmung der Wachstumsrate und erhöhter Zerfall) zu rechnen sein.

Bei der Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate nach Kap. 4.4 wurde von fixen aeroben/anoxischen Zerfallsraten ausgegangen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anlagen wurden die Zerfallsraten einige Male bestimmt (SALZER, 1992). Für die Berechnung der aktuellen maximalen Wachstumsrate nach

Kap. 4.4. wurden diese Zerfallsraten ($bA_{\text{aer}} = 0,2$ (1/d) bzw. $bA_{\text{anox}} = 0,1$ (1/d) für jeweils 20 °C) als konstant über die gesamte Versuchszeit vorausgesetzt. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß zu bestimmten Zeitpunkten erhöhte Zerfallsraten durch toxische Einflüsse aufgetreten sind. Für einen ca. 3 wöchigen Versuchszeitraum, mit rasch ansteigenden Ammoniumablaufwerten, wurde mit Hilfe der dynamischen Simulation untersucht, bis zu welchem Ausmaß eine Kombination von Hemmung und erhöhtem Zerfall, die Versuchsergebnisse beschreiben kann. Vergleichend wurde dazu eine Modellrechnung mit alleiniger Hemmung der Wachstumsrate durchgeführt.

Modell nur Hemmung

Dem Modell "Hemmung" liegen die selben Modellvorstellungen wie der Ermittlung der aktuellen maximalen Wachstumsrate nach Kap. 4.4. zugrunde. Zur qualitativen Veranschaulichung des Unterschiedes von Hemmung und Toxizität wurde die Nitrifikation als einstufiger Prozeß, unter Vernachlässigung des Ammoniumbedarfs für das Zellwachstum beschrieben. Bei der Berücksichtigung der Hemmung wurde von einer nicht-kompetitiven Hemmung durch einen inerten Hemmstoff ausgegangen. Wobei die Hemmung den Wachstumsprozeß durch eine inverse Monodfunktion beeinflusst. Diese einfache Darstellung der Hemmung ist angesichts der gewählten Simulationszeiträume (ca. 3 Wochen) ausreichend detailliert, um die Meßwerte beschreiben zu können. Die Anpassung an die Meßwerte erfolgte durch die Variation des Hemmstoffes im Anlagenzulauf.

Tab. 4-22: Stöchiometrie und Reaktionsraten des Modells nur Hemmung.

Prozeß	Stöchiometrie			
	S_{O_2}	S_{NH_4}	S_{NO_3}	X_A
X_A - Wachstum	$\frac{4,57 - Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	1
X_A - Zerfall				-1
Prozeß	Rate			
X_A - Wachstum	$\mu_A \frac{S_{NH_4}}{k_{NH_4} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \frac{k_{INH}}{k_{INH} + S_{INH}} X_A$			
X_A - Zerfall aerob	$bA_{\text{aer}} \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} X_A$			
X_A - Zerfall anox.	$bA_{\text{anox}} \frac{k_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3} + S_{NO_3}} X_A$			

S_{O_2}	gelöster Sauerstoff	(gO ₂ /m ³)
S_{NH_4}	Ammonium	(gNH ₄ -N/m ³)
S_{NO_3}	Nitrat	(gNO ₃ -N/m ³)
S_{INH}	gelöster inerter Inhibitor	(gCSB/m ³)
X_A	Nitrifikantenmasse	(gCSB/m ³)
Y_A	Zellertrag	0,24 (gCSB/gNH ₄ -N)
k_{NH_4}	Halbsättigungskonstante für Ammonium	0,2 (gNH ₄ -N/m ³)
k_{O_2}	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff (Wachstum)	0,1 (gO ₂ /m ³)
k_{INH}	Halbsättigungskonstante für Inhibitor	10 (gCSB/m ³)
μ_A	Maximale Wachstumsrate (20 °C)	0,97 (1/d)
bA_{aer}	aerobe Zerfallsrate (20 °C)	0,2 (1/d)
bA_{anox}	anoxische Zerfallsrate (20 °C)	0,1 (1/d)
k_{O_2}	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff (Zerfall)	0,1 (gO ₂ /m ³)
k_{NO_3}	Halbsättigungskonstante für Nitrat	0,1 (gNO ₃ -N/m ³)

Modell toxische Wirkung

Das Modell "Toxizität" wurde durch eine Kombination von Hemmung und erhöhtem Zerfall beschrieben, wobei die Kinetik des Hemmungsterms und die Parameter vom Modell "Hemmung" übernommen wurden. Für die Simulation wurde der aerobe Zerfall um einen aeroben toxischen Zerfall ergänzt. Wobei das Ausmaß der (zusätzlichen) Zerfallserhöhung über einen Monodterm an die Inhibitorkonzentration gebunden ist. Angenommen wurde ferner, daß Hemmung wie Toxizität durch den selben inerten Hemmstoff hervorgerufen werden. Die Aufteilung der Wirkung dieses Stoffes auf Hemmung bzw. Toxizität erfolgt durch die Wahl der Halbsättigungskonzentrationen für den Inhibitor (k_{INH-H} bzw. k_{INH-b}). Die zusätzliche aerobe toxische Zerfallsrate bA_{tox} wurde mit der dreifachen aeroben Zerfallsrate angenommen. Die Anpassung an die Meßwerte erfolgte durch die Variation des Hemm(toxischen)stoffes im Anlagenzulauf.

Tab. 4-23: Stöchiometrie und Prozeßraten des Modells toxische Wirkung

Prozeß -	Stöchiometrie			
	S_{O_2}	S_{NH_4}	S_{NO_3}	X_A
X_A - Wachstum	$\frac{4,57 - Y_A}{Y_A}$	$-\frac{1}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	1
X_A - Zerfall				-1
Prozeß -	Rate			
X_A - Wachstum	$\mu_A \frac{S_{NH_4}}{k_{NH_4} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \frac{k_{INH\mu}}{k_{INH\mu} + S_{INH}} X_A$			
X_A - aerober Zerfall	$bA_{aer} \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} X_A$			
X_A - aerober toxischer Zerfall	$bA_{tox} \frac{S_{INH}}{k_{INH_b} + S_{INH}} \frac{S_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} X_A$			
X_A - anoxischer Zerfall	$bA_{anox} \frac{k_{O_2}}{k_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{NO_3}}{k_{NO_3} + S_{NO_3}} X_A$			

S_{O_2}	gelöster Sauerstoff	(gO ₂ /m ³)
S_{NH_4}	Ammonium	(gNH ₄ -N/m ³)
S_{NO_3}	Nitrat	(gNO ₃ -N/m ³)
S_{INH}	gelöster inerte Inhibitor	(gCSB/m ³)
X_A	Nitrifikantenmasse	(gCSB/m ³)
Y_A	Zellertrag	0,24 (gCSB/gNH ₄ -N)
k_{NH_4}	Halbsättigungskonstante für Ammonium	0,2 (gNH ₄ -N/m ³)
k_{O_2}	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff (Wachstum)	0,1 (gO ₂ /m ³)
$k_{INH\mu}$	Wachstum - Halbsättigungskonst. f. Inhibitor	10 (gCSB/m ³)
k_{INH_b}	Zerfall - Halbsättigungskonstante für Inhibitor	10 (gCSB/m ³)

μ_A	Maximale Wachstumsrate (20 °C)	0,97 (1/d)
bA_{aer}	aerobe Zerfallsrate (20 °C)	0,2 (1/d)
bA_{tox}	aerobe toxische Zerfallsrate (20 °C)	0,6 (1/d)
bA_{anox}	anoxische Zerfallsrate (20 °C)	0,1 (1/d)
k_{O_2}	Halbsättigungskonstante für Sauerstoff (Zerfall)	0,1 (gO ₂ /m ³)
k_{NO_3}	Halbsättigungskonstante für Nitrat	0,1 (gNO ₃ -N/m ³)

Ergebnisse der Simulationsrechnung

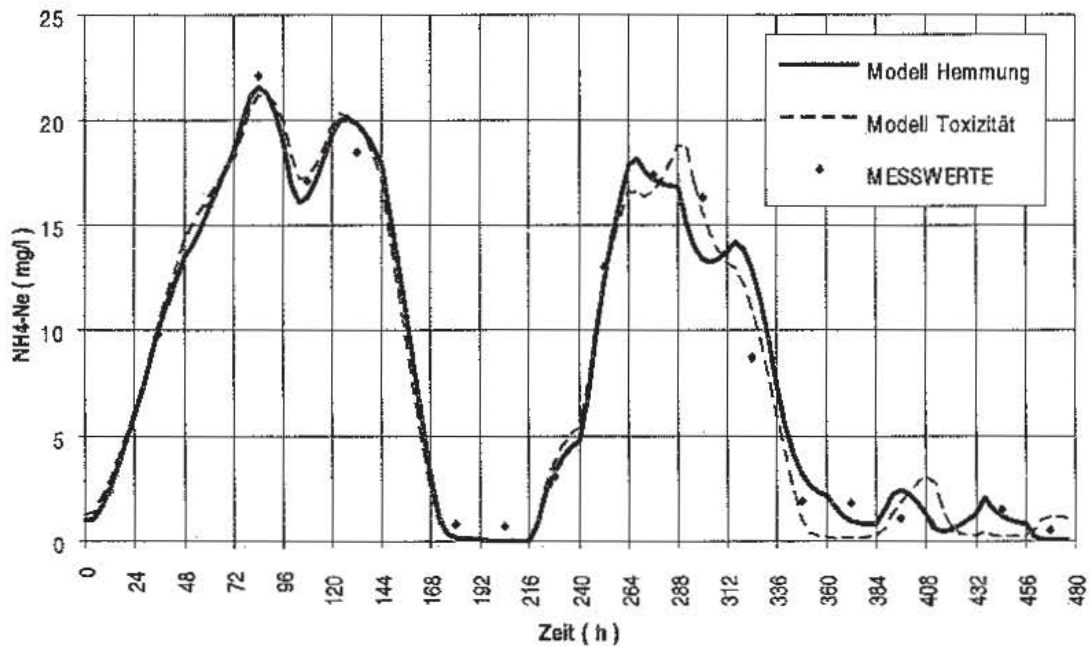


Abb. 4-49: Gegenüberstellung der gemessenen zu den mit den Modellen "Hemmung" und "Toxizität" simulierten Ganglinien der Ammoniumablaufwerte.

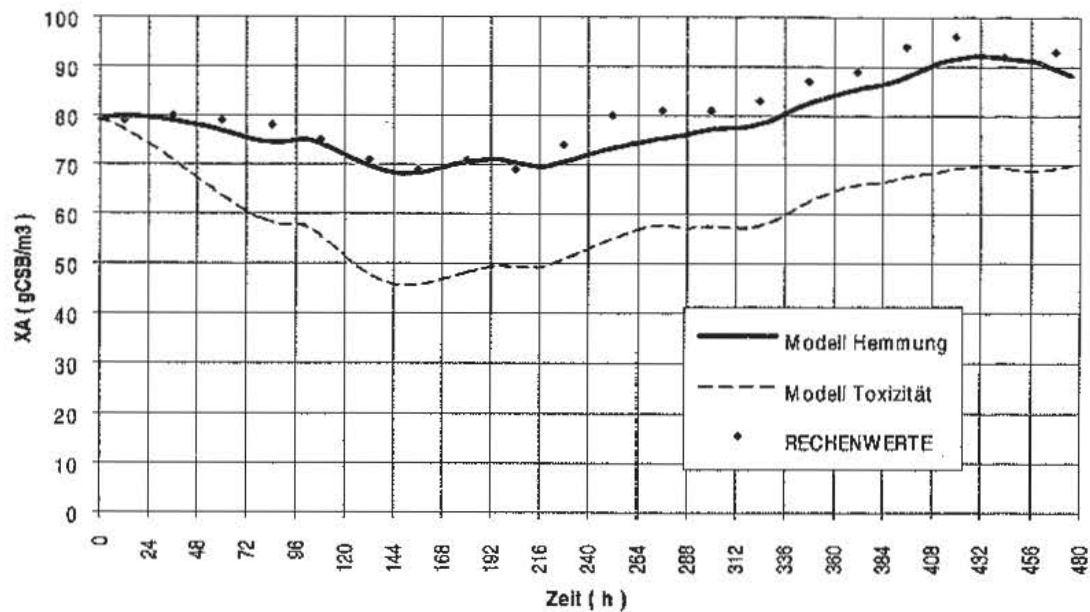


Abb. 4-50: Gegenüberstellung der aus den Betriebsdaten errechneten zu den mit den Modellen "Hemmung" und "Toxizität" simulierten Ganglinien der Nitrifikantenkonzentration.

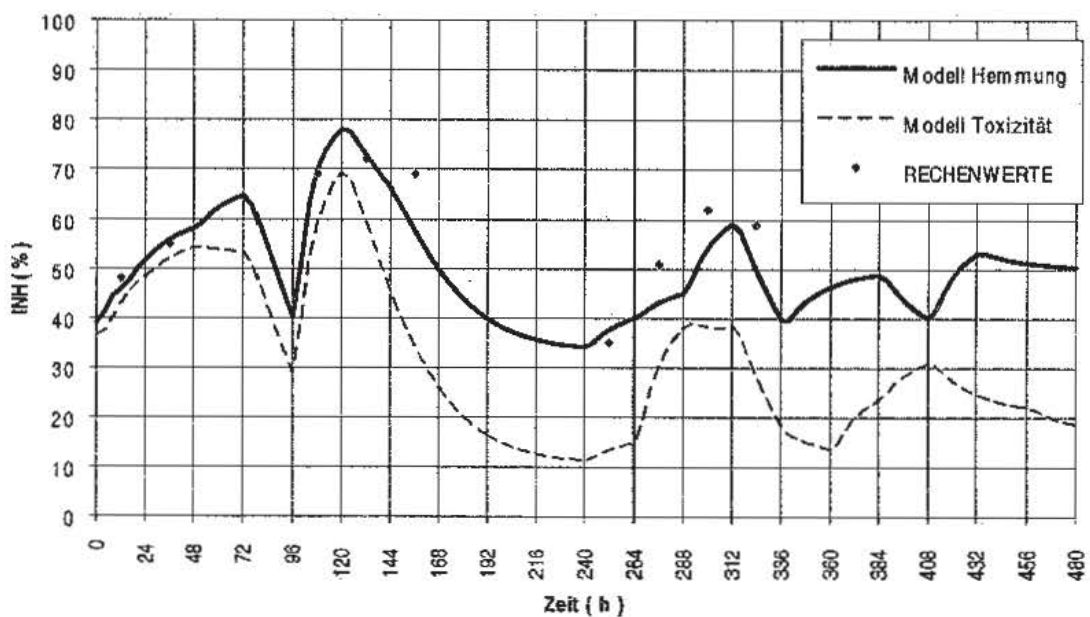


Abb. 4-51: Gegenüberstellung der aus den Betriebsdaten errechneten zu den mit den Modellen "Hemmung" und "Toxizität" simulierten Ganglinien der Hemmungen der maximalen Wachstumsraten.

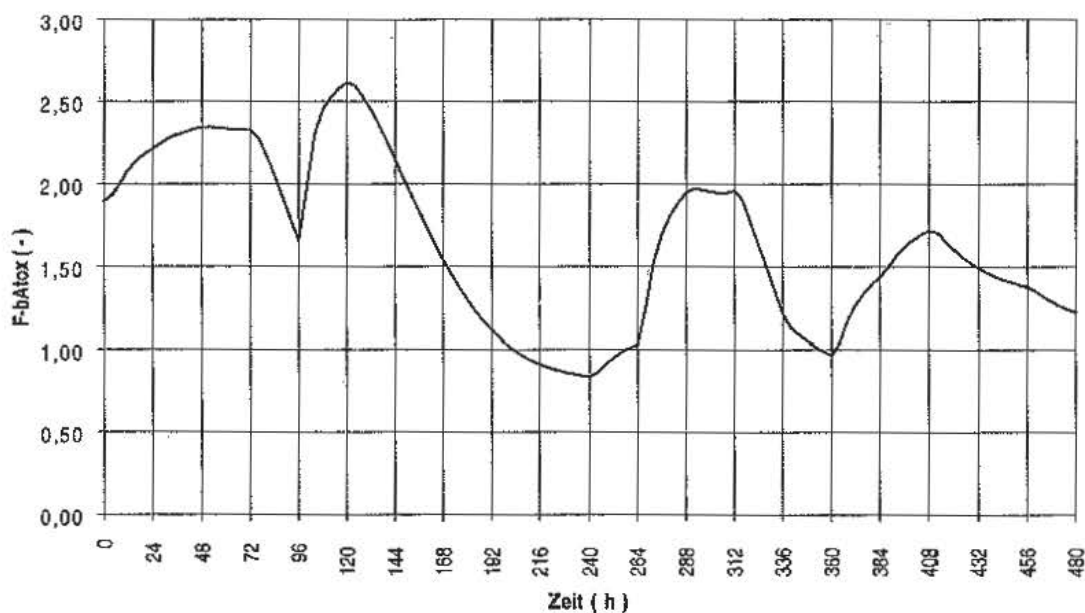


Abb. 4-52: Ganglinie des Verhältnisses toxischer zu aerober Zerfallsrate $F \cdot bA_{tox} = bA_{tox} / bA_{aer}$ des Modells "Toxizität"

Die in der Abbildung 4-49 dargestellten Ammoniumablaufwerte wurden durch einen suboptimalen Betrieb der Versuchsanlage mit herbei geführt. So wurde nur vom 7. - 9. Tag (144. - 216. Stunde) mehr als nur 50 % des Belebungsbeckenvolumens belüftet (66 %).

Um den belüfteten Beckenanteil an das notwendige Maß anzupassen, wurde jeweils ein Simulationslauf mit ammoniumabhängiger Belüftung gerechnet. In Abhängigkeit der NH_4-N Konzentration in der letzten belüfteten Kaskade 5, wurde dabei die Belüftung der Kaskade 3 (NH_4-N 5 > 1 mg/l) bzw. der Kaskade 2 (NH_4-N 5 > 2 mg/l) zugeschaltet. Die Rechnung zeigt für beide Modelle eine deutliche Reduktion der Ammoniumablaufwerte (Abb. 4-53), wobei das Modell "Hemmung" niedrigere Ablaufwerte bei einem geringeren Anteil an belüftetem Belebungsbeckenvolumen erbrachte. Eine am 9. Tag (192. - 216. Stunde) vorgegebene Ammoniumspitze (ca. 2-fache mittlere NH_4-N Fracht) zeigte nochmals die erhöhte Empfindlichkeit des Modells "Toxizität" gegenüber schwankenden Belastungen (Abb. 4-51).

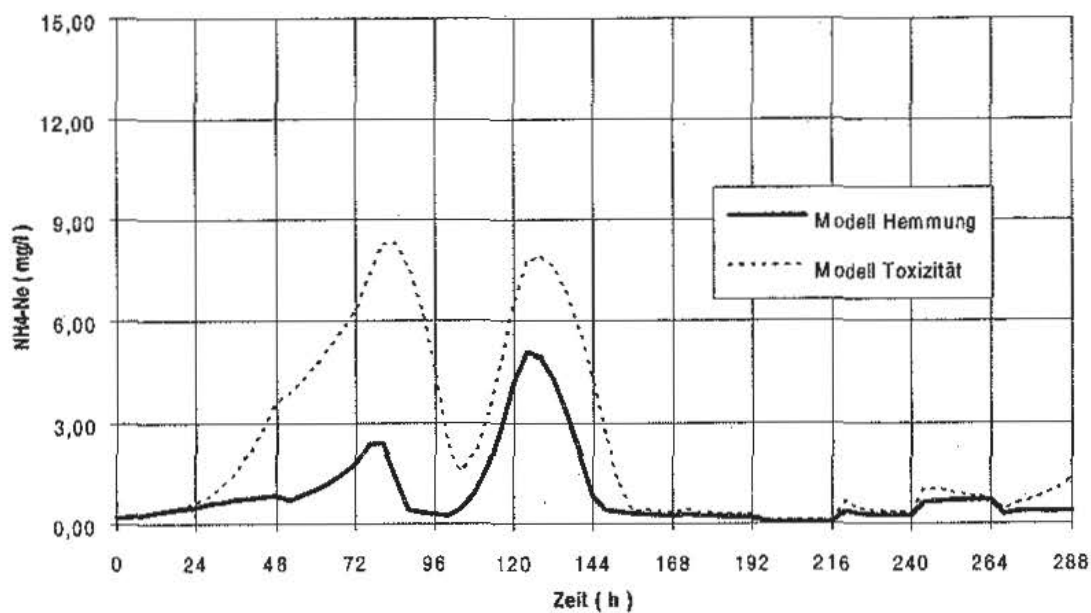


Abb. 4-53: Ganglinien der Ammoniumablaufwerte für die unterschiedlichen Modelle "Hemmung" bzw. "Toxizität" bei ammoniumabhängiger Belüftung.

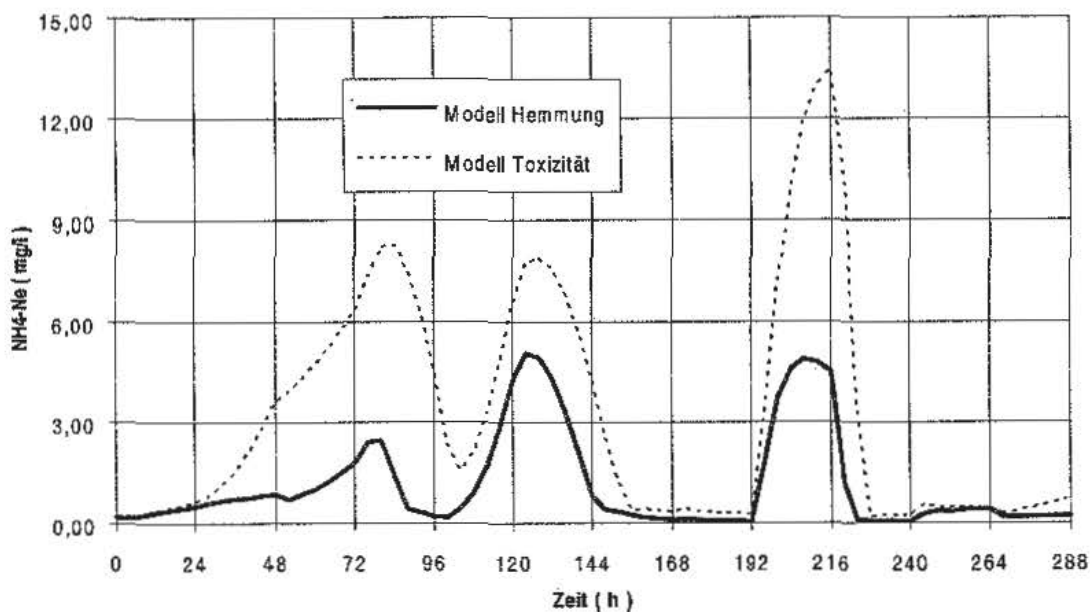


Abb. 4-54: Ganglinien der Ammoniumablaufwerte für die Modelle "Hemmung" bzw. "Toxizität" bei ammoniumabhängiger Belüftung und zusätzlicher Ammoniumstoßbelastung 9. Tag (192.- 216. Stunde).

Zusammenfassung und Diskussion

Die Simulationsrechnungen mit den beiden Modellen "Hemmung" und "Toxizität" zeigen die prinzipielle Beschreibbarkeit der Meßwerte durch beide Modellvorstellungen. Von der gleichen Nitrifikantenkonzentration ausgehend führt das Modell "Toxizität" zu einer raschen Abnahme der Nitrifikanten, um nach etwa 7 Tagen, deutlich vermindert aber annähernd parallel zu der Nitrifikantenkonzentration des Modells "Hemmung" zu verlaufen. Der Anteil des zusätzlichen toxischen Zerfalls erreichte im Maximum, das 2 1/2-fache der aeroben Zerfallsrate (Ab. 4-52). Um den (zusätzlichen) toxischen Zerfall des Modells "Toxizität" zu kompensieren, muß die verringerte Nitrifikantenkonzentration, mit erhöhter Aktivität resp. geringerer Hemmung wachsen können (Abb. 4-51). Aufgrund des erhöhten Zerfalls, aber gleicher nitrifizierter Stickstofffracht, stellt sich eine, auf niedrigerem Niveau parallel verlaufende Nitrifikantenkonzentration ein. Der wesentliche Unterschied liegt also in der vorhandenen Nitrifikantenkonzentration. Sie ist bei dem Modell "Toxizität" deutlich geringer. Der Vergleich der Modelle zeigt, daß das Modell alleiniger Hemmung gegenüber schwankender Stickstoffbelastung etwas größere Sicherheiten/Reserven ergibt.

Aus diesen Zusammenhängen kann gefolgert werden:

- Falls eine Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate der Nitrifikanten mit dem Modell alleiniger Hemmung erfolgt, werden möglicherweise die vorhandenen Sicherheiten gegenüber schwankenden Belastungen überschätzt, da erhöhte Zerfallsraten nicht gänzlich ausgeschlossen werden können.
- Eine Kalibrierung des Modells "Toxizität" - als Kombination von Hemmung und erhöhtem Zerfall - kann nur mit quantitativer Bestimmung der im Belebtschlamm vorhandenen Nitrifikantenkonzentration erfolgen.
- Die Simulationsrechnungen zeigten, daß mit einer insgesamt 2 - 3 fachen Zerfallserhöhung im Modell "Toxizität" eine Beschreibung der Versuchsergebnisse möglich ist. Stärkere toxische Einflüsse, mit deutlich erhöhten Zerfallsraten, die als Absolutbetrag über der maximalen Wachstumsrate liegen, würden rasch zum vollständigen Verlust der Nitrifikanten führen. Eine Beschreibung der Meßwerte wäre nicht möglich.
- Die Simulationsrechnungen zeigten für beide Modelle - Hemmung wie Toxizität - daß durch zusätzliches Belüften, die Auswirkungen einer gestiegenen Hemmung resp. Toxizität deutlich verringert werden können.

- Schließlich können Hemmung/Toxizität nur bis zu einem gewissen Ausmaß durch ein erhöhtes (aerobes) Schlammalter ausgeglichen werden. Im Falle offensichtlicher und immer wiederkehrender oder permanenter Hemmereignisse greift eine End-of-pipe Lösung zu kurz. Es müssen Maßnahmen an den Quellen getroffen werden.
- Für den Betrieb einer Kläranlage kann gefolgert werden, daß bei überwiegend hemmendem Einfluß, durch vollständiges Belüften des Belebungsbeckenvolumens, der größte Beitrag zum Erhalt der Nitrifikation und damit zum Gewässerschutz getroffen wird. Werden Einleitungen stark toxischer Stoffe bekannt, z.B. durch die Bekanntgabe eines Störfalles bei einem Indirekteinleiter, ist es sinnvoll eine oder mehrere Belebungsstraßen nicht mit Abwasser zu beschicken. Nach dem Auswaschen des toxischen Abwassers, können die betroffenen "geopferten" Straßen mit Schlamm aus den anderen Straßen beimpft werden.
- Treten gelegentlich hemmende oder toxische Einleitungen auf, so empfiehlt es sich, von den Zulaufproben zur Kläranlage Rückstellproben über einige Tage aufzubewahren. Im Falle eines Hemmereignisses kann der Behörde gegenüber dokumentiert werden, daß externe Einflüsse zu den erhöhten Ablaufwerten führten.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

5.1. Veranlassung und Ziele

Ziel der vorliegenden Arbeit war einerseits die Entwicklung anwendungsorientierter Vorgehensweisen und Methoden zur Identifikation und Bewertung von nitrifikationshemmenden Abwässern. Einerseits die Erarbeitung neuer und die Überprüfung existierender Methoden, zur Beurteilung der Nitrifikation unter hemmenden Einflüssen, andererseits die Berücksichtigung dieser Ergebnisse bei Bemessung und Betrieb von kommunalen Kläranlagen zur biologischen Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation.

Die aktuelle Notwendigkeit zu dieser Arbeit ergab sich aufgrund eines konkreten Falles, der in die generelle, zur Zeit dominierende Forderung nach biologischer Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation, eingebettet ist.

So ist die biologische Oxidation des Ammoniums zu Nitrat (Nitrifikation), als notwendige Vorstufe für die Stickstoffentfernung über Denitrifikation, zur Zeit als der Leitprozeß in der biologischen Abwasserreinigung anzusehen.

Neben anderen Problemen wie Beeinträchtigung der Klärschlammqualität, negativer Beeinflussung der Schlammabsetzeigenschaften etc. gewinnt die Beeinträchtigung der Nitrifikation durch industrielle/gewerbliche Abwässer aufgrund der relativ hohen Sensibilität der nitrifizierenden Mikroorganismen immer mehr an Bedeutung.

5.2. Zusammenfassung der durchgeführten Messungen

Die im Vorfeld der Erweiterung einer großstädtischen Kläranlage notwendig gewordenen Untersuchungen zur Identifikation und Prioritätenreihung von nitrifikationshemmenden Einleitungen in das kommunale Kanalnetz erbrachten eindeutige Ergebnisse. So konnte ein Industriebetrieb, aufgrund seiner starken und persistenten Hemmwirkung des eingeleiteten Abwassers, als ein Hauptverursacher erkannt werden. Ein zweiter, ebenfalls stark hemmende Abwässer einleitender Industriebetrieb, konnte aufgrund der offensichtlich durch einen akklimatisierten Belebtschlamm reduzierbaren akuten Hemmwirkung, als weniger dominant beurteilt werden.

Durchgeführte Untersuchungen der Identifikation und Bewertung im ersten erwähnten Industriebetrieb bestätigten das Ergebnis der ersten Untersuchung, durch die immer noch generell mehr oder minder ausgeprägte Persistenz der Hemmwirkungen der einzelnen Abwasserteilströme. Durch mehrere Screening-Schritte in Kombination mit Abbaubarkeitsversuchen konnte eine Prioritätenreihung der gefundenen Anfallstellen/Produktionen vorgenommen werden. Für Abwässer von einem der innerbetrieblichen Hauptverursacher konnte eine Vorbehandlungsmethode entwickelt werden, die auch eine deutliche Reduktion der künftig abgeleiteten Hemmwirkung erwarten läßt. Im Verlauf der Untersuchungen wurde eine innerbetriebliche biologische Vorreinigungsanlage für alle Abwässer in Betrieb genommen. Im Laufe der Untersuchungszeit (etwa 2 Jahre) akklimatisierte sich der in dieser Anlage vorhandene Belebtschlamm immer mehr an die eingeleiteten Abwässer, so daß eine deutliche Verminderung der akuten Hemmwirkung gezeigt werden konnte. Für das gesamte Abwasserkonzept der Großstadt bekam diese für Kohlenstoffabbau geplante, Vorreinigungsanlage damit eine wesentliche und neue Funktion. Sie vermindert einerseits die Hemmwirkung der abgeleiteten Abwässer und stellt einen wesentlichen Puffer gegenüber Störfällen im Werk für die nachfolgende kommunale Kläranlage und letztendlich auch für den empfangenden Vorfluter dar.

Weitere Untersuchungen beim zweiten identifizierten Hauptverursacher bestätigten ebenfalls die im ersten Untersuchungsschritt getroffene Beurteilung hinsichtlich der potentiellen biologischen Abbaubarkeit der Hemmstoffe. Zukünftige, zur Reduzierung der abgeleiteten Stickstofffrachten vorgesehene Maßnahmen, reduzieren die Hemmwirkung dieser Abwässer nochmals deutlich. Es konnte gezeigt werden, daß

der nitrifizierende Belebtschlamm in der kommunalen Kläranlage sich soweit an diese Abwasserinhaltsstoffe akklimatisieren kann, daß zukünftig eine gemeinsame Reinigung möglich ist. Voraussetzung ist jedoch, daß die Einleitung dieser Abwässer konstant erfolgt. Daraus folgte, daß das vorgesehene neue Abwasserschema des Industriebetriebes in jedem Fall sehr gleichmäßig und mit hoher Verfügbarkeit arbeiten muß. Ursprünglich geplante Ableitungen in Stör- bzw. Wartungsfällen sind zu unterlassen, und durch betriebsinterne Rückhaltemaßnahmen zu gewährleisten.

Auf der kommunalen Kläranlage im halbtechnischem Maßstab durchgeführte Pilotversuche, zeigten in zwei aufeinanderfolgenden Zeiträumen (Okt. 1991 - Juli 1992 und Juli 1993 bis Feb. 1994), daß immer eine permanente Reduktion der maximalen Wachstumsrate der Nitrifikanten vorlag. Von der ersten zur zweiten Versuchsperiode zeigte sich eine deutliche Stabilisierung und Vergleichmäßigung der reduzierten Wachstumsrate. Die Ursache dafür ist in einem optimierten und stabilisierten Betrieb der innerbetrieblichen, biologischen Vorreinigungsanlage des ersten Industriebetriebes, in einem besseren Stör- und Wartungsfallmanagement beim zweiten Industriebetrieb, und im Betrieb der Versuchsanlagen selbst zu sehen. Das relative Ausmaß der Reduktion der maximalen Wachstumsraten blieb aber nahezu gleich. Aufgrund der Ergebnisse der ersten Versuchsperiode wurde in der zweiten Periode die Versuchsanlage mit einem deutlich höheren Schlammalter (20-35 Tage) betrieben. Wie auch theoretische Überlegungen zeigen, kann damit ein gewisses Ausmaß eines reduzierten Wachstums der Nitrifikanten kompensiert werden. Es zeigt sich aber auch, daß eine zeitlich ablaufende Kombination von Belastungsrückgang - entspricht Rückgang der Nitrifikanten im Belebtschlamm - "Weihnachtsloch" und anschließend wiederum steigende Produktion in der Industrie - mit vermehrten Hemmstoffausstoß - auch eine solcherart betriebene Anlage ($t_{TS} = 25$ Tage) überlastet.

5.3. Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen

5.3.1. Angewandte Methoden

Die angewandten Vorgehensweisen bei der Identifikation, "Upstream" Suche, unter Ausschluß negativ beurteilter Teileinzugsgebiete, oder "Screening" Routine aller in Frage kommender Abwässer, sind entsprechend der jeweiligen lokalen Verhältnisse zu wählen. Ist schnelles Auffinden vor einem vollständigen Erfassen oder Dokumentieren gefordert, so ist die "Upstream" Suche zu bevorzugen, wobei gewisse - untergeordnete - Verursacher nicht erfaßt werden können, eine vollständige Dokumentation ist nicht gegeben.

Die gewählte Methode über die Bestimmung der akuten Nitrifikationshemmung von nitrifizierenden Belebtschlämmen stellt einen Kompromiß zwischen Aussagekraft und Schnelligkeit der Ergebnisse dar. Es ist zweifellos so, daß die Bestimmung der akuten Hemmwirkung nur einen, wenn auch wesentlichen Teil des tatsächlich möglichen Wirkungsspektrums eines Hemmstoffes/Abwassers wiedergibt. Langfristwirkungen werden damit nicht erfaßt.

Durch die Wahl von nitrifizierenden Belebtschlämmen als Rezeptor wird die generelle Reproduzierbarkeit verringert, die Aussagekraft hinsichtlich der jeweiligen Biozönose Belebtschlamm jedoch erhöht. Die nach einer gewissen Kontaktzeit erhaltenen Meßwerte, sind bereits durch biotische und abiotische Vorgänge beeinflusst. Eine Übertragung auf eine reelle Anlage sind nur unter Beachtung dieser Gesichtspunkte möglich.

Die angewandte Respirationsmessung ist eine rasche und vor allem sehr direkte Methode der Aktivitätsbestimmung. Fehlansätze sowie sinnvolle Verdünnungsbereiche von zu untersuchenden Proben werden damit rasch erkannt. Mit der angewandten Methode, die Nitrifikation durch die alleinige Zugabe von ATH vom Kohlenstoffabbau zu trennen, werden eventuelle höhere Hemmwirkungen auf *Nitrobacter* nicht erfaßt. Kann das nicht ausgeschlossen werden, sind zusätzliche Messungen mit Hemmung von *Nitrobacter* durch Chloratzugabe, oder die analytische Bestimmung von Nitrit durchzuführen. Vor Verwendung neuer Belebtschlämme sind jedenfalls Voruntersuchungen hinsichtlich der Wirksamkeit von ATH (Chlorat) durchzuführen.

Die Aussagekraft und Interpretierbarkeit der Untersuchungen kann durch die Kombination mit - vor allem biologischen - Vorbehandlungsschritten deutlich erhöht werden. So werden damit zusätzliche Einsichten in die tatsächliche Natur der vorgefundenen Hemmstoffe gewonnen. Für die Interpretation der Ergebnisse der angewandten biologischen Vorbehandlungsmethoden sowie für die Wahl des Rezeptors bei der Bestimmung der Nitrifikationshemmung, ist die Unterscheidung zwischen akklimatisierten und nicht akklimatisierten Belebtschlämmen von großer Bedeutung.

Die Methoden zur Bestimmung der aktuellen maximalen Wachstumsrate, werden generell unter Zugrundelegung bekannter Zerfallsraten und Überschußschlammabzugsrate bzw. nitrifizierten Stickstofffrachten hergeleitet. Die "Betriebsparameter" Stickstofffrachten und Überschußschlammabzug stammen dabei aus dem Anlagenbetrieb, und sind stark von der Güte der Messungen abhängig, aber bestimmbar. Die Bestimmung von Zerfallsraten ist aufwendig, es stehen daher in der Regel nur allgemein "übliche" Werte zur Verfügung. Im Falle dominanter Hemmstoffeinleiter können jedoch erhöhte Zerfallsraten durch toxische Einflüsse

nicht gesichert ausgeschlossen werden. Wie durchgeführte vergleichende Simulationen zeigten, wäre die Beschreibung der vorgefundenen Hemmungserscheinungen auch durch eine Kombination "reduzierte" Hemmung und erhöhtem Zerfall beschreibbar. Es ist dies eine der Hauptunsicherheiten bei der Beurteilung solcher Beobachtungen. Es zeigt sich aber auch, daß hinsichtlich der Beurteilung der Stabilität einer Anlage keine all zu großen Unsicherheiten durch die Anwendung des Modell nur Hemmung auftreten. Für die Klärung dieser Frage wäre es daher notwendig, verlässliche Methoden zur Quantifizierung der aktiven Nitrifikantenmasse im Belebtschlamm zu erarbeiten.

5.3.2. Für Planung und Betrieb

Theoretische Überlegungen zeigen, daß ein gewisses Ausmaß an Hemmung verfahrenstechnisch kompensiert werden kann, dieses verfahrenstechnisch Mögliche liegt aber offensichtlich deutlich über dem einer gesamtökonomisch noch sinnvollen Lösung. Es sind daher vorrangig Maßnahmen bei den Verursachern, bis hin zu Produktions/ Verfahrensmodifikationen zu treffen. Im Falle offensichtlicher und immer wiederkehrender oder permanenter Hemmereignisse greift eine alleinige End-of-pipe Lösung zu kurz.

Das im untersuchten Fall vorhandene Abwasserkonzept der gemeinsamen Reinigung von kommunalen und industriellen Abwässern, wird auch zukünftig aufrecht erhalten werden können, wenn von den maßgeblichen Indirekteileitern Maßnahmen zur weitgehenden Reduktion und Vergleichmäßigung der verbleibenden Hemmwirkungen getroffen werden. Der Betrieb der kommunalen Anlage hinsichtlich Nitrifikation/Denitrifikation wird dennoch schwierig und anspruchsvoll sein. Für einen gesicherten Betrieb muß zukünftig eine sehr enge Zusammenarbeit aller Betroffenen erfolgen. Durch Maßnahmen bei den verursachenden Industriebetrieben und sorgfältigem Betrieb von Vorreinigungsanlagen kann ein Maximum an Gewässerschutz bei einem Minimum an Gesamtkosten erwartet werden.

Die Erfahrung zeigt eine gewisse Akklimatisationsfähigkeit der Belebtschlamm-biozöten an Hemmstoffe. Wobei dieser Akklimatisation überwiegend in der Anpassung der heterotrophen Mikroorganismen begründet liegen dürfte, die durch den Abbau der vielfach organischen Hemmstoffe einen indirekten Schutz für die Nitrifikanten bieten. Die Frage, inwieweit sich die Nitrifikanten selbst akklimatisieren, bzw. welche Schutzmechanismen sie entwickeln können, muß unbeantwortet bleiben. Bei der Beurteilung der festgestellten Aktivitätsverminderung der Nitrifikanten kann nicht zwischen einer direkten enzymatischen Hemmung oder einem eventuellen aktiven Selbstschutz der Nitrifikanten unterschieden werden.

Ist bereits bei der Planung bekannt, daß der künftige Betrieb mit Hemmeinflüssen zu rechnen hat, so ist das gesamte Belebungsbeckenvolumen belüftbar auszustatten, um erhöhte Hemmung/Toxizität kompensieren zu können.

Die Reduktion von Fremdwasser kann die Aufkonzentrierung von nicht abbaubaren Hemmstoffen und damit den Anstieg der Hemmwirkung bewirken.

Belebungsanlagen werden mit zunehmender Hemmung, auch wenn sie in der Bemessung berücksichtigt wurde, immer sensibler gegenüber schwankenden Belastungen und die Gefahr des Verlustes (Auswaschen) der Nitrifikanten steigt ebenfalls rascher an.

Es bestätigt sich auch in diesem Zusammenhang die allgemeine Erfahrung, daß eine Vergleichmäßigung der (Hemm)Belastung ein wesentlicher Beitrag zu einem stabilen Anlagenbetrieb darstellt. Dies gilt vor allem für biologische Vorreinigungsanlagen mit höheren Temperaturen.

9. VERWENDETE LITERATUR

- U. ABELING, L. HÄRTEL, P. HARTWIG, O. NOWAK, R. OTTERPOHL, G. SCHWENTNER, K. SVARDAL, C. WOLFSON: Bemessung von Kläranlagen zur Stickstoffelimination. KA, 38 (2), 1991.
- U. ABELING: Stickstoffelimination aus Industrieabwässern - Denitrifikation über Nitrit. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, 86, 1994.
- C.E. ADAMS: Treatment of a high strength phenolic and ammonia wastestream by single and multi stage activated sludge processes. Proceedings of the 29th Industrial Waste Conference, Purdue University, 617-630, 1974
- J.H. ANDERSON: Studies on the oxidation of ammonia by *Nitrosomonas*. Biochem. J., 95, 688-698, 1965
- A.C. ANTHONISEN, R.C. LOEHR, T.B.S. PRAKASAM, E.G. SRINATH: Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. JWPCF, 48 (5), 835-852, 1976
- E. ARVIN, S. DYREBORG, J. OLSEN: A mini-nitrification test for toxicity screening - Minntox. Wat.Res., 28 (9), 2029-2031, 1994
- AOAC : Thiourea in orange juice. AOAC Official Methods of of Analysis, 1160-1161, 1990
- ATV: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5000 Einwohnerwerten. Arbeitsblatt A 131, Abwassertechnische Vereinigung e.V., St. Augustin, 1991.
- J.L. BARNARD: Design of nitrification/denitrification process. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig, 50E, 9-26, 1991.
- C. BÉDARD, R. KNOWLES: Physiology, biochemistry and specific inhibitors of CH_4 , NH_4 , and CO oxidation by methanorophes and nitrifiers. Microbial Reviews, American Society for Microbiology, 68-84, 1989
- A. BEGERT, W. KANDLER: Versuche zur gemeinsamen Reinigung von Kokerei-abwasser und häuslichem Abwasser unter besonderer Berücksichtigung extremer Stoßbelastungen. Vom Wasser, 49, 71-115, 1977

- A. BEGERT: Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemiefaserwerkes; eines chemischen Betriebes und einer Kokerei. Wiener Mitteilungen, 24, 1978a
- A. BEGERT: Untersuchungen über den Anschluß von Industrieanlagen an eine Regionalkläranlage. 4. EAS Symposium München, Tagungsband, 124-140, 1978b
- L.W. BELSER, E.L. SCHMIDT: Nitrification in soils. In: Microbiology-1978, David Schlessinger (ed), American Society for Microbiology, Washington, DC, 348-351, 1978.
- D.J.W. BLUM, R.E.SPEECE: A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparison and correlations. JWPCF, 63 (3), 198-207, 1991
- E. BOCK: Nitrifikation - Taxonometrie. In: Stickstoffkreislauf im Wasser. Stickstoffumsetzungen in natürlichen Gewässern, in der Abwasserreinigung und Wasserversorgung. Hrsg.G. Rheinheimer, W. Hegemann, J. Raff, I. Sekoulov. Verlag Oldenbourg, 24-37, 1988a
- E. BOCK: Nitrifikation - Stoffwechsel und Wachstumskinetik. In: Stickstoffkreislauf im Wasser. Stickstoffumsetzungen in natürlichen Gewässern, in der Abwasserreinigung und Wasserversorgung. Hrsg.G. Rheinheimer, W. Hegemann, J. Raff, I. Sekoulov. Verlag Oldenbourg, 63-76, 1988b
- A.G. BOON, L.J. ANDERSON: Nitrogen removal by the activated sludge process. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig, 50E, 27-64, 1991.
- G. BORTONE, J.S.CECH, F. GERMIRLI, R. BIANCHI, A. TILCHE: Experimental approaches for the characterisation of a nitrification/denitrification process on industrial wastewater. Wat.Sci.Tech., 29 (7), 129-136, 1994
- B. BÖHNKE: Bemessung der Stickstoffelimination in der Abwasserreinigung. KA, 36 (9), 1989
- BRIGGS und HALDANE (1925) zit. in: J.L. WEBB, 1963.
- A.M. BUSWELL, T. SHIOTA, N. LAWRENCE, I. VAN METER: Laboratory studies on the kinetics of the growth of *Nitrosomonas* with relation to the nitrification phase of the BOD-Test. Appl. Microbiology, 2, 21-25, 1954

- N.E.R. CAMPBELL, M.I.H. ALEEM: The effect of 2-chloro, 6-(trichloromethyl) pyridine on the chemoautotrophic metabolism of nitrifying bacteria. I. Ammonia and hydroxylamin oxidation by *Nitrosomonas*. *Antoine van Leeuwenhoek*, 31, 124-136, 1965a
- N.E.R. CAMPBELL, M.I.H. ALEEM: The effect of 2-chloro, 6-(trichloromethyl) pyridine on the chemoautotrophic metabolism of nitrifying bacteria. I. Ammonia and hydroxylamin oxidation by *Nitrosomonas*. *Antoine van Leeuwenhoek*, 31, 137-144, 1965b
- R.L. COOPER, J.R. CATCHPOLE: The biological treatment of carbonization effluents-IV. The nitrification of coke-oven liquors and other trade wastes and the enhancement of biological oxidation of resistant organic compounds by the addition of growth factors to activated sludge. *Wat.Res.*, 7, 1137-1153, 1973
- A.L. DOWNING, H.A. PAINTER, G. KNOWLES: Nitrification in the activated-sludge process. *J.Inst.Sew.Purif.*, 130-151, 1964a
- A.L. DOWNING, A.P. HOPWOOD: Some observations on the kinetics of nitrifying activated-sludge plants. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, 26 (2), 271-285, 1964b
- A.L. DOWNING, T.G. TOMLINSON, G.A. TRUESDALE: Effects of inhibitors on nitrification in the activated sludge process. *J.Inst.Sew.Purif.*, 537-550, 1964c
- W.W. ECKENFELDER: Design example for nitrogen removal. *Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig*, 50E, 65-74, 1991.
- A.M. EILERSEN, M. HENZE, K. KLÖFT: Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on nitrification in activated sludge. *Wat.Res.*, 28 (6), 1329-1336, 1994
- W. v.d.EMDE: 50 Jahre Belebungsverfahren. *gwf*, 105 (28), 755-760, 1964
- W. v.d.EMDE: Gemeinsame Behandlung von betrieblichen und kommunalen Abwässern in einer Abwasserreinigungsanlage. Vortrag am Verbandstag der österreichischen Wasserverbände, 1986
- EPA: Biological removal of carbon and nitrogen compounds from coke plant wastes. *Environmental Protection Technology Series*, EPA-R2-73-167, 1973

- D.D. FOCHT, W. VERSTRAETE: Biochemical ecology of nitrification and denitrification. *Adv. Microb. Ecol.*, 1, 135-214, 1977
- T. FORSTHUBER: Der Einsatz von Allylthioharnstoff und Chlorat als spezifische Hemmstoffe bei der Kurzzeitatmungsmessung. Diplomarbeit am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien, 1992.
- A. FRANZ: Ein Beitrag zur Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen Kläranlagentechnik, -betrieb und Gewässergüte des Vorfluters, der an der Kläranlage entspringt. Dissertation Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, 1996.
- C.I.A. GORING: Control of nitrification by 2-Chloro-6-(trichlormethyl)pyridine. *Soil Science*, 93 (3), 211-216, 1962a
- C.I.A. GORING: Control of nitrification of ammonia fertilizers and urea by 2-Chloro-6-(trichlormethyl)pyridine. *Soil Science*, 93 (6), 431-437, 1962b
- J.H. GREENFIELD, R.D. NEUFELD: Quantification of the influence of steel industry trace organic substances on biological nitrification. *Proceedings of the 36th Industrial Waste Conference, Purdue University*, 36, 772-783, 1981
- H. GRÜTTNER, M. WINTHER-NIELSEN, L. JÖRGENSEN, P. BÖGEBJERG, O. SINKJÆR: Inhibition of the nitrification process in municipal wastewater treatment plants by industrial discharges. *Wat. Sci. Tech.*, 29 (9), 69-77, 1994
- W. GUJER: Verfahrenstechnische Grundlagen der Nitrifikation in Belebtschlammanlagen. *GWA*, 56 (11), 609-614, 1976
- W. GUJER: Biologische Abwasserreinigung, Skriptum für Nachdiplomstudium Siedlungswasserbau und Gewässerschutz, EAWAG, 1991
- W. GUJER, M. HENZE: Activated sludge modelling and simulation. *Wat. Sci. Tech.*, 23 (4/6), 1011-1023, 1991.
- K. HAN, O. LEVENSPIEL: Extended monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. *Biotechnol. Bioeng.*, 32, 430-434, 1988.
- J.L. HANSEN, P.S. NIELSEN: Northern Europe's largest wastewater treatment plant in Copenhagen upgraded to nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, 25 (4-5), 339-346, 1992
- HECKER, BABEL: *Physiologie der Mikroorganismen*. Gustav Fischer Verlag, 186-199, 1988

- M. HENZE, C.P.L. GRADY, W. GUJER, G.v.R. MARAIS, T. MATSUO: Activated Sludge Model No. 1. IAWPRC Sci. and Techn. Report No. 1, IAWPRC, London, 1986.
- M. HENZE, W. GUJER, T. MINO, T. MATSUO, M.C. WENTZEL, G.v.R. MARAIS, : Activated Sludge Model No. 2. IAWQ Sci. and Techn. Report No. 3, IAWQ, London, 1995.
- M.R. HOCKENBURY, C.P.L. GRADY: Inhibition of nitrification - effects of selected compounds. JWPCF, 768-777, 1977
- A.B. HOOPER, K.R. TERRY: Specific inhibitors of ammonia oxidation in *Nitrosomonas*. J. of Bacteriology, 115 (2), 480-485, 1973
- A.B. HOOPER: Nitrogen oxidation and electron transport in ammonia oxidizing bacteria. In: Microbiology-1978, David Schlessinger (ed), American Society for Microbiology, Washington, DC, 299-304, 1978
- M.R. HYMAN, P.M. WOOD: Methane oxidation by *Nitrosomonas europaea*. Biochem. J., 212, 31-37, 1983
- K.R. IMHOFF: Zur Berechnung von Belebungsanlagen. gwf, 104 (52), 1494-1497, 1963
- S. JACKSON, V.M. BROWN: Effect of toxic wastes on treatment processes and watercourses. Wat.Pollut.Control, 292-303, 1970
- J.I.C. JANSEN: Danish design practice for nitrogen removal. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU-Braunschweig, 50E, 75-89, 1991.
- H.L. JENSEN, H. SÖRENSEN: The influence of some organic sulphur compounds and enzyme inhibitors on *Nitrosomonas europaea*. Acta Agri.Scand., 2, 295-304, 1952
- K. JÖNSSON, P. MAGNUSSON, L.E. JÖNSSON, B.G. HELLSTRÖM, J.C. JANSEN: Identification and fighting inhibition of nitrification at Öresunds-verkert. Wat.Sci.Tech. 33 (12), 29-37, 1996
- L.Y. JULIETTE, M.R. HYMAN, D.J. ARP; Inhibition of ammonia oxidation in *Nitrosomonas europaea* by sulphur compounds: Thioesters are oxidized to sulfoxides by ammonia monooxygenase. Appl.Env.Micro., 59 (11), 3718-3727, 1993a

- L.Y. JULIETTE, M.R. HYMAN, D.J. ARP: Mechanism-based inactivation of ammonia monooxygenase in *Nitrosomonas europaea* by allylsulfide. *Appl.Env.Micro.*, 59 (11), 3728-3735, 1993b
- W. A. KAPLAN: Nitrification, Chapter 5 in *Nitrogen in the Marine Environment*. (edited by Carpentier E.J. and Capone D.G.) Academic Press; NY; London, 139-190, 1983
- R. KAYSER: Ermittlung der Sauerstoffzufuhr von Abwasserbelüftern unter Betriebsbedingungen. Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Technische Hochschule Braunschweig, 1, 1967
- R. KAYSER: Ein Ansatz zur Bemessung einstufiger Belebungsanlagen für Nitrifikation und Denitrifikation, *gwf*, 9 (124), 1983
- W.K. KEENER, D.J. ARP: Kinetic studies of ammonia monooxygenase inhibition in *Nitrosomonas europaea* by hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in an optimized whole cell assay. *Appl.Env.Micro.*, 2501-2510, 1993
- KINZEL: Stoffwechsel der Zelle. UTB-Ulmer, Große Reihe, 2. Aufl., 1989.
- H. KROISS, P. SCHWEIGHOFER, W. FREY, N. MATSCHÉ: Nitrification inhibition - a source identification method for combined municipal and/or industrial wastewater treatment plants. *Wat.Sci.Tech.*, 26 (5-6), 1135-1146, 1992.
- H. KROISS, P. SCHWEIGHOFER: Endbericht über die Versuche zur Anpassung der Regionalkläranlage Linz-Asten an die wasserwirtschaftliche und technische Entwicklung. Bericht des Institutes für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien(unveröffentlicht), 1993.
- H. KROISS, R. FENZ, P. SCHWEIGHOFER: Endbericht über die vergleichenden Pilotversuche zur Verfahrensauswahl für die Erweiterung der Regionalkläranlage Linz-Asten. Bericht des Institutes für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien (unveröffentlicht), 1994.
- H. KROISS, P. SCHWEIGHOFER: Endbericht über die Optimierung des Betriebes der innerbetrieblichen biologischen Abwasservorreinigungsanlage der ÖMV-Chemie Linz. Bericht des Institutes für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien (unveröffentlicht), 1995.
- G. KNOWLES, A.L. DOWNING, M.J. BARRETT: Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture, with the aid of an electronic computer. *J.Gen.Microbiol.*, 38, 263-278, 1965

- D. LAURSEN, J. & C. JANSEN: Is 50 % of Danish wastewater treatment plants inhibited? Stads -og havneingeniøren, 2, 1995
- H. LEES: Effect of Copper-enzym poisons on soil nitrification. Nature, 158 (4003), 97, 1946
- H. LEES: The effects of Zinc and Copper on soil nitrification. Biochem. J., 42, 535-538, 1948
- H. LEES: The biochemistry of the nitrifying organisms. 1. The ammonia-oxidizing systems of *Nitrosomonas*. Biochem. J., 52, 134-139, 1952
- A.L. LEHNINGER: BIOCHEMIE, Lehrbuch, 1987
- P. MAGNUSSON: Erfarenheter fran Öresundsverket - föredrag vid VAV-DAG SYD 96-03-21, Persönliche Mitteilung, 1996
- J. R. v. d. MEER, J.H.J. LEVEAU, CH. WERLEN: Genetische Adaptation von Mikroorganismen an Schadstoffen in der Umwelt. EAWAG NEWS, 35, Aug., 1993
- O. MEYERHOF: Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien. III Beeinflussung der Atmung des Nitratbildners durch chemische Substanzen. Pflüger's Arch. ges. physiol., 165, 229-284, 1916
- O. MEYERHOF: Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien. III Die Atmung des Nitritbildners und ihre Beeinflussung durch chemische Substanzen. Pflüger's Arch. ges. physiol., 166, 240-280, 1917
- MONOD (1950), zit. in: A.L. DOWNING, H.A. PAINTER, G. KNOWLES: 1964a
- H.A.C. MONTGOMERY, B.J. BORNE: The inhibition of nitrification in the BOD-Test. J.Inst.Sew.Purif., 357-365, 1966
- R.D. NEUFELD, A.J. HILL, D.O. ADEKOYA: Phenol and free ammonia inhibition to *Nitrosomonas* activity. Wat.Res., 14, 1695-1703, 1980
- R. NEUFELD, J. GREENFIELD, B. RIEDER: Temperature, Cyanide and Phenolic nitrification inhibition. Wat.Res., 20 (5), 633-642, 1986
- D.J.D. NICHOLAS: Intermediary metabolism of nitrifying bacteria, with particular refernce to nitrogen, carbon, and sulfur compounds. In: Microbiology-1978, David Schlessinger (ed), American Society for Microbiology, Washington, DC, 305-309, 1978

- O. NOWAK, K. SVARDAL: Nitrifikation und Denitrifikation, Wiener Mitteilungen, 81, g1-g55, 1990
- O. NOWAK, K. SVARDAL: Observations on the kinetics of nitrification under inhibiting conditions caused by industrial waste water compounds. Wat.Sci.Tech., 28 (2), 115-123, 1993.
- O. NOWAK, P. SCHWEIGHOFER, K. SVARDAL: Nitrification inhibition - A method for the estimation of actual maximum autotrophic growth rates in activated sludge systems. Wat.Sci.Tech., 30 (6), 9-19, 1994
- O. NOWAK: Nitrifikation im Belebungsverfahren bei maßgeblichem Industrieabwassereinfluß. Dissertation Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien, 1995.
- E.A. NUSCH: Möglichkeiten und Grenzen der Aussagekraft ökotoxikologischer Tests. Vom Wasser, 67, 213-220, 1986
- S.G. NUTT, H. MELCER, I.J. MARVAN, P.M. SUTTON: Treatment of coke plant wastewater in the coupled predenitrification-nitrification fluidized bed process. Proceedings of the 37th Industrial Waste Conference, Purdue University, 37, 527-536, 1982
- U. OBST: Wirkung von Schadstoffen auf Mikroorganismen. Vom Wasser, 73, 137-147, 1989
- M.O. OLTHOF: Nitrification of coke oven wastewater with high ammonia concentration. Proceedings of the 34th Industrial Waste Conference, Purdue University, 34, 22-35, 1979
- U. PAGGA: Der Kurzzeitatmungstest - Eine einfache Methode der Bestimmung der Atmungsaktivität von Belebtschlamm. Vom Wasser, 57, 263-275, 1981
- H.A. PAINTER, K. JONES: The use of wide-bore dropping-mercury electrode for the determination of rates of oxygen uptake and of oxidation of ammonia by micro-organisms. J. appl. Bact., 26, 471-483, 1963
- H.A. PAINTER: A review of literatur on inorganic nitrogen metabolism in micro-organisms. Wat.Res., 4, 393-450, 1970
- H. A. PAINTER: Microbial transformations of inorganic Nitrogen. Prog.Wat.Tech., 8 (4), 3-29, 1977

- L. PANTEA-KISER, R.F. WUKASCH, J.E. ALLEMAN: The effects of inhibitory compounds on biological nitrification. Proceedings of the 44th Industrial Waste Conference, Purdue University, 44, 465-474, 1990
- S.J. POWELL: Laboratory studies of inhibition of nitrification. Chapter 5 in "Nitrification" (ed. Prosser J.I.), Special Publ. of the Soc. for Gen. Microbiol., IRL Press, Oxford, 79-97, 1986
- J.H. QUASTEL, P.G. SCHOLEFIELD: Biochemistry of nitrification in soil. *Bac. Rev.*, 15 (1), 1-55, 1951
- G. RHEINHEIMER, W. HEGEMANN, J. RAFF, I. SEKOULOV: Einflußfaktoren auf die Stickstoffumwandlung - Hemmstoffe. In " Stickstoffkreislauf im Wasser" Stickstoffumsetzungen in natürlichen Gewässern, in der Abwasserreinigung und Wasserversorgung. Oldenbourg Verlag München Wien, 115-117, 1988
- M. RICHARDSON: Nitrification inhibition in the treatment of sewage. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, W1V 0BN, Thames Water, Reading, UK, 1985
- R. SALZER: Ein Beitrag zur Bestimmung kinetischer Parameter für die Nitrifikation in Belebungsanlagen zur Industrieabwasserreinigung. Diplomarbeit am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien, 1992.
- B. SCHEFFER: Zum Einsatz von Stickstoffdüngern mit Nitrifikationshemmern in Wassereinzugsgebieten. *gwf*, 135 (1), 15-19, 1994
- N. SCHILLING, U. SCHÖMIG, G. WANNER: Die Nitrifikation aus zellphysiologischer und biochemischer Sicht. In : Aktuelle Probleme des Gewässerschutzes: Nährstoffbelastung und -elimination. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 122-147, 1989
- SCHLEGEL: Allgemeine Mikrobiologie, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1992
- E.L. SCHMIDT: Nitrifying microorganisms and their methodology microbiology-1978. David Schlessinger (ed), American Society for Microbiology, Washington, DC., 288-291, 1978
- P. SCHWARZ: Ein Beitrag zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung von unterschiedlich adaptierten Belebtschlämmen. Diplomarbeit am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien, 1996.

- P. SCHWEIGHOFER: Nitrifikationshemmstoffe und Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen, 108, T1-T27, 1992.
- P. SCHWEIGHOFER: Möglichkeiten der Plausibilitätsprüfung von Meßdaten. Wiener Mitteilungen, 116, G1-G41, 1994.
- P. SCHWEIGHOFER: Steps toward the upgrading of a municipal WWTP affected by nitrification inhibiting compounds - a case study. Wat.Sci.Tech., 33 (12), 39-46, 1996.
- S.E.P.A: Screeningmetod för bestämning av nitrifikationshäning. Schwedische Umweltschutzbehörde, Rapport 4424, 1995.
- K.J. SHAPLAND: Industrial effluent treatability-A case study. Wat.Poll.Cont., 75-80, 1986
- B. SHARMA, R.C. AHLERT: Nitrification and nitrogen removal, Wat.Res. 11, 897-925, 1977
- O. SINKJÆR, L. YNDGAARD, P. HARREMØES: Characterisation of nitrification for design purposes. Wat.Sci.Tech., 30 (4), 47-56, 1994
- D.A. STAFFORD: The effect of phenols and heterocyclic bases on nitrification in activated sludges. J. appl. Bact., 37, 75-82, 1974
- R. STÜVEN, M. VOLLMER, E. BOCK: The impact of organic matter on the nitric oxide formation by *Nitrosomonas europaea*. Arch.Microbiol., 158 (6), 439-443, 1992
- Y. SUWA et al. (1994) zit in NOWAK (1995)
- K. SVARDAL: Sauerstoffverbrauch von Belebtschlamm. Arbeitsvorschrift, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien (unveröffentlicht), 1994.
- T.G. TOMLINSON, A.G. BOON, C.N.A. TROTMAN: Inhibition of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal. J.appl.Bact., 29 (2), 266-291, 1966
- W. VERSTRAETE: Nitrification. Ecol. Bull., Terrestrial Nitrogen Cycles, 33, 303-314, 1981
- A. WAGNER: Ein Beitrag zur Bestimmung der Absterberaten autotropher und heterotropher Biomasse in Belebungsanlagen. Diplomarbeit am Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien, 1994.

- R. WAGNER, G. KAYSER: Laboruntersuchungen zur Hemmung der Nitrifikation durch spezielle Inhaltsstoffe industrieller und gewerblicher Abwässer. *gwf*, 131 (4), 165-177, 1990
- M. WAGNER, G. RATH, H.P. KOOPS, J. FLOOD, R. AMANN: In situ analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants. *Wat.Sci.Tech.*, 34 (1-2), 237-244, 1996.
- N. WALKER: On the diversity of nitrifiers in nature. In: *Microbiology-1978*, David Schlessinger (ed), American Society for Microbiology, Washington, DC, 346-347, 1978
- J.L. WEBB: *Enzyme and metabolic inhibitors*. Vol. 1, Academic Press, NY, London, 1963.
- C.T. WEZERNAK, J.J. GANNON: A field study of inorganic nitrogen oxidation rates. *Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 24, 53-68, 1969
- D. WILD, R. von SCHULTHESS, W. GUJER: Synthesis of denitrificationenzymes in activated sludge. Modelling with structured biomass. *Wat.Sci.Tech.*, 30 (6), 113-122, 1994
- L.B. WOOD, H. MORRIS: Modifications to the BOD-Test. *J.Inst.Sew.Purif.*, 350-356, 1966
- L.B. WOOD, B.J.E. HURLEY, P.J. MATTHEWS: Some observations on the biochemistry and inhibition of nitrification. *Wat.Res.*, 15, 543-551, 1981
- P.M. WOOD: Nitrification as a bacterial energy source., Chapter 3 in "Nitrification"(edited by Prosser J.I.), Special Publ. of the Soc. for Gen. Microbiol., IRL Press, Oxford, 39-62, 1986
- P.M. WOOD: Monooxygenase and free radical mechanism for biological Ammonia Oxidation. In "The Nitrogen and Sulphur Cycles" (ed. J.A. Cole and S.J. Ferguson), Symp. No. 42, The Society of General Microbiology, Cambridge Univ. Press, 219-243, 1988
- K. WUHRMANN: Ergebnisse von Grossversuchen an hochbelasteten Belebtschlammanlagen und Tropfkörpern. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, 25 (1), 1-93, 1953

- K. WUHRMANN: Grundlagen für die Dimensionierung der Belüftung bei Belebtschlammanlagen. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, 26 (2), 310-337, 1964
- L. YANG, J.E. ALLEMAN: zit. in NOWAK, 1995
- J.C. YOUNG: Chemical methods for nitrification control. Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference, Purdue University, 24, 1090-1102, 1969
- J.C. YOUNG: Chemical methods for nitrification control. JWPCF, 45 (4), 637-646, 1973
- B. ZACHARIAS, R. KAYSER: Treatment of a steel works effluent with a conventional single-sludge system, built in cascades. Proceedings of the 50th Industrial Waste Conference, Purdue University, 50, 705-716, 1995