Zur Homepage der Dissertation

1 Kurzfassung/Abstract 1

2 Problemstellung und Zielsetzung 2

3 Kenntnisstand 4
3.1 Schwermetallbelastung kommunaler Kläranlagen 4
3.1.1 Schwermetalle im Abwasser 4
3.1.2 Verhalten in der Kläranlage 5
3.1.3 Schwermetalle im Klärschlamm 6
3.2 Beschaffenheit von Belebtschlämmen 7
3.3 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Belebtschlämmen 9
3.3.1 Mechanismen der Schwermetallanreicherung 10
3.3.1.1 Sedimentation 10
3.3.1.2 Fällung 11
3.3.1.3 Komplexbildung 12
3.3.1.4 Adsorption 13
3.3.1.5 Biosorption und Bioakkumulation 15
3.3.2 Bindungsformen von Schwermetallen in Belebtschlämmen 17

4 Material und Methoden 19
4.1 Untersuchungen im Rahmen der Schwermetallbilanz 19
4.1.1 Beschreibung der Kläranlage Emden-Larrelt 19
4.1.1.1 Abwasserbehandlung 19
4.1.1.2 Schlammbehandlung 22
4.1.2 Meß- und Probenahmestrategie in der Kläranlage 22
4.1.2.1 Beprobung der Abwasserströme 24
4.1.2.2 Beprobung der Schlammströme 23
4.1.2.3 Bestimmung der Schlammspiegelhöhe in der Vorklärung 25
4.1.2.4 Bestimmung der Durchflüsse 25
4.1.3 Analytik 25
4.1.3.1 Probenvorbehandlung 25
4.1.3.2 Schwermetallanalytik 28
4.1.3.2.1 Aufschlußverfahren 28
4.1.3.2.2 Spektrometrische Meßverfahren 31
4.1.3.2.3 Analytische Qualitätssicherung der Schwermetallanalytik 32
4.1.3.2.3.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Kupfer und Zink 32
4.1.3.2.3.2 Prüfung und Validierung des Mikroaufschlußverfahrens 33
4.1.3.2.3.3 Prüfung und Validierung der AAS-Meßtechnik 35
4.1.3.2.3.4 Validierung der Routineanalytik durch Qualitätskontrollen 38
4.1.3.2.3.5 Unsicherheitsbereiche der Schwermetallergebnisse 40
4.1.3.3 Bestimmung der Trockensubstanzgehalte (TS) 43
4.1.3.4 Bestimmung von physikochemischen Meßgrößen 43
4.1.3.5 Bestimmung von abwasserrelevanten Meßgrößen 43

4.2 Versuche zur Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen 44
4.2.1 Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämmen 44
4.2.2 Bindungsformen von Kupfer in dotierten Belebtschlämmen 45
4.2.3 Untersuchungen zum Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen 46
4.2.3.1 Bestimmung der Polysaccharidgehalte 46
4.2.3.2 Der Einfluß von Exopolysachariden auf die Adsorption von Kupfer 47
4.2.3.3 Stoffliche Charakterisierung der untersuchten Belebtschlämme 47

5 Ergebnisse 48
5.1 Schwermetallbilanz einer kommunalen Kläranlage 49
5.1.1. Ergebnisse der Durchfluß- und Schlammspiegelmessungen 49
5.1.1.1 Volumenströme in der Abwasserbehandlung 49
5.1.1.2 Volumenströme in der Schlammbehandlung 53
5.1.1.3 Ergebnisse der Schlammspiegelmessungen 54
5.1.2 Kupfer und Zink in relevanten Verfahrensstufen der Kläranlage 56
5.1.2.1 Kupfer und Zink in der Abwasserbehandlung 56
5.1.2.1.1 Kupfer und Zink im zeitlichen Verlauf (Tagesganglinien) 57
5.1.2.1.2 Korrelationen zwischen einzelnen Meßgrößen 60
5.1.2.2 Kupfer und Zink in der Schlammbehandlung 62
5.1.2.2.1 Kupfer und Zink in Rohschlämmen 62
5.1.2.2.2 Kupfer und Zink in Belebt- und Überschußschlämmen 64
5.1.2.2.3 Kupfer und Zink in Nacheindicker- und Klärschlämmen 65
5.1.2.3 Frachtbetrachtung und -bilanz für Kupfer und Zink 66
5.1.2.3.1 Kupfer- und Zinkfrachten im Abwasser 66
5.1.2.3.2 Kupfer- und Zinkfrachten in Schlämmen 71
5.1.2.3.3 Kupfer- und Zinkbilanzierung der KA Emden-Larrelt 72
5.1.2.3.3.1 Systembilanz der Kläranlage (Bilanzraum 1) 72
5.1.2.3.3.2 Bilanzierungen in der Abwasserbehandlung (Bilanzräume 2a bis 4b) 74
5.1.2.3.3.3 Bilanzierungen in der Schlammbehandlung (Bilanzräume 5 bis 7) 78
5.1.2.3.3.4 Ergänzende Betrachtungen zur Bilanzierung 80
5.1.2.4 Verteilung von Kupfer und Zink auf gelöste und gebundene Phase 83
5.1.2.5 Verhalten von Kupfer und Zink in der Kläranlage 84
5.1.3 Gehalt an Trockensubstanz (TS) 88
5.1.3.1 Trockensubstanz-Gehalte in der Abwasserreinigung 88
5.1.3.2 Trockensubstanz-Gehalte in der Schlammbehandlung 91
5.1.4 Ergebnisse der Bestimmungen der physikochemischen Meßgrößen 91
5.1.4.1 pH-Wert und Leitfähigkeit in Abwasserproben 91
5.1.4.2 pH-Wert und Leitfähigkeit in Schlämmen 94
5.1.5 Abwassertechnische Charakterisierung der KA Emden-Larrelt 95
5.1.5.1 Organische Belastung und Abbauleistung 95

5.1.5.2 Stickstoffbelastung und -elimination in der Kläranlage 96
5.1.5.3 Phospatbelastung und -elimination 98
5.1.5.4 Organische und Nährstofffrachten im zeitlichen Verlauf 98

5.2 Charakterisierung der zur Biosorption eingesetzten Belebtschlämme 100
5.2.1 Charakterisierung anhand verfahrenstechnischer Kenngrößen 100
5.2.2 Stoffliche Charakterisierung der Belebtschlämme 101

5.3 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Belebtschlämmen 102
5.3.1 Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämme 102
5.3.1.1 Einfluß der Reaktionszeit 102
5.3.1.2 Einfluß der Belebtschlammart 103
5.3.1.3 Adsorptionsisothermen für Cadmium und Kupfer 104
5.3.1.4 Biokonzentrierungsfaktoren (BCF) 107
5.3.2 Bindungsformen von Kupfer in dotierten Belebtschlämmen 109
5.3.3 Der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen 112
5.3.3.1 Polysaccharidgehalte der untersuchten Belebtschlämme 113
5.3.3.2 Einfluß von Exopolysachariden auf die Biosorption von Kupfer 113

6 Diskussion 115
6.1 Schwermetalle in kommunalen Kläranlagen 115
6.1.1 Herkunft der Kupfer- und Zinkbelastung im kommunalen Abwasser 115
6.1.2 Bilanzierung von Kupfer und Zink in einer kommunalen Kläranlage 116
6.1.3 Verhalten von Kupfer und Zink in der Kläranlage 117
6.1.3.1 Zulauf 118
6.1.3.2 Vorklärung 118
6.1.3.3 Belebung 119
6.1.3.4 Schlammbehandlung 120

6.2 Beschaffenheit des Biosorptionsmaterials Belebtschlamm 121

6.3 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Belebtschlämmen 122
6.3.1 Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämmen 124
6.3.2 Bindungsformen von Kupfer in Belebtschlämmen 127
6.3.3 Der Einfluß von Exopolysachariden auf die Biosorption von Kupfer 129

6.4 Zusammenfassung 130

7 Literaturverzeichnis 131

8 Anhang 139

Zur Homepage der Dissertation

1. Abstract

The behaviour of copper and zinc in wastewater treatment systems has been studied in a municipal sewage plant operating with carbon oxidation, nitrification/denitrification and chemical removal of phosphorous. Using activated sludge differing in origin and composition as biosorbing agent the biosorption of heavy metals was characterised comparatively. The mechanisms of accumulation were described and the role of exo-polysaccharids for copper biosorption has been studied.

A total mass balance of copper and zinc was achieved for the municipal sewage plant Emden-Larrelt including all internal fluxes. The recovery rates for the whole system were between 90 % (Cu) and 106 % (Zn). Beside typical zinc loads in the influent (343 µg/l) the copper loading (249 µg/l) was unusual high for German wastewater. 86 % (Cu) rsp. 96 % (Zn) of the incoming metals were removed within the residual sewage sludge, 4 % (Cu) rsp. 10 % (Zn) remaining in the effluent and were discharged in the river Ems. The removal of heavy metals was depending on metal species and operating unit. For primary sedimentation the removal of zinc predominated, for the activated sludge process the removal of copper prevailed. In the anaerobic treatment there was an equal removal efficiency of both metals. The removal efficiency of the activated sludge was tremendously high (bioconcentrationfactor (BCF) 14,000 l/kg (Zn) rsp. 45,000 l/kg (Cu)) due to the high sludge age of the aerobic treatment.

Short-term adsorption of cadmium and copper by activated sludges differing in origin and composition resulted in maximum adsorption capacities between 0.33 and 1.38 mol/kg dw. corresponding to a maximum metal uptake between 3.7 - 8,8 % (w/w dw.). The accumulation optimas were achieved by BCF-maxima of 15,800 l/kg rsp. 27,7000 l/kg and effluent concentrations up to 2.1 mg/l. Adsorption capacity and behaviour were determined by specific sludge characteristics. A laboratory sludge showed a 2.2-fold higher accumulation capacity than the municipal sludge, which is in good correspondence to the 2.4-fold higher content of exopolysaccharids. There was an excellent agreement between the cadmium adsorption by the municipal sludge and the equation of Freundlich. However, the accumulation of cadmium and copper by laboratory sludge could neither be described by the models of Langmuir, BET nor by the equation of Freundlich sufficiently. Copper was mainly bound to exopolysaccharids of the activated sludge by cation exchange and complexation, again varying with specific sludge characteristics.

The comparison of sequential extractions for copper spiked sludges of different origin indicated a sludge specific loading of binding sites, resulting in different amounts of phase-specific bounded copper. In laboratory sludge copper was predominantly bound as exchangeable fraction (up to 80 %), while in municipal sludge there was a shift to more stable binding forms. At lower concentrations copper was predominately bound as exchangeable cations and also to the fraction of weak acid groups, followed by fractions bound to strong acid and to sulfidic groups. For highly copper contaminated sludges a tendency of binding to sites with low binding strength especially the ex-changeable cations was observed.

1. Kurzfassung

Untersucht wurde das Verhalten von Kupfer und Zink in einer zur weitergehenden Abwasserreinigung ausgelegten kommunalen Kläranlage. Im Hinblick auf den Einsatz von Belebtschlämmen als Bioadsorber wurde die Anreicherung von Schwermetallen an Schlämmen verschiedener Herkunft und Zusammensetzung vergleichend betrachtet. Die Anreicherungsmechanismen wurden charakterisiert und der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Kupfer erfaßt.

Für die Kläranlage Emden-Larrelt wurde eine vollständige Abbildung der Stoffströme von Kupfer und Zink für die Gesamtanlage und ihrer internen Kreisläufe erreicht, mit Wiederfindungsraten für die Gesamtanlage zwischen 90 % (Cu) und 106 % (Zn). Im Zulauf der Kläranlage lag eine überdurchschnittlich hohe Kupfer- (249 µg/l) und eine mittlere Zinkbelastung (343 µg/l) vor. 86 % (Cu) bis 96 % (Zn) der Metalleinträge wurden mit dem Klärschlamm abgeführt, 4 % (Cu) bis 10 % (Zn) wurden in die Ems abgeleitet. Die Metallrückhaltung variierte metall- und verfahrensspezifisch, in der Vorklärung überwog die Zink-, in der Belebung die Kupferrückhaltung, in der Schlammbehandlung war die Rückhaltung für beide Metalle gleich groß. Das Biosorptionspotential der Belebtschlämme war mit Biokonzentrierungsfaktoren (BCF) zwischen 14.000 l/kg (Zn) und 45.000 l/kg (Cu) enorm hoch infolge der langen Schlammverweilzeiten in der Belebung der Kläranlage.

Die gezielte Anreicherung von Cadmium und Kupfer an Belebtschlämme verschiedener Herkunft ergab maximale Beladungskapazitäten zwischen 0,33 - 1,38 mol/kg TS, die bezogen auf die Trockensubstanz Beladungen von 3,7 - 8,8 % (w/w) entsprechen. Die optimale Anreicherung wurde mit maximalen BCF-Werten zwischen 15.800 und 27.700 l/kg bei Restmetallgehalten bis maximal 2,1 mg/l erreicht. Schlammspezifisch geprägt waren Beladungskapazität und Adsorptionsverhalten. Die 2,2-fach höhere Kapazität der Laborschlämme, im Vergleich zu kommunalen Schlämmen, korrespondierte mit 2,4-fach höheren Exopolysaccharidgehalten. Der kommunale Schlamm zeigte ein Freundlich-analoges Adsorptionsverhalten, das Verhalten der Laborschlämme konnte weder durch die Modelle nach Langmuir oder BET noch durch die Gleichung nach Freundlich beschrieben werden. An den Exopolysacchariden der Belebtschlämme wurde Kupfer über Kationenaustausch und Komplexbildung gebunden, deren Bindungsanteile ebenfalls schlammspezifisch geprägt waren.

Die vergleichende sequentielle Extraktion Kupfer-dotierter Schlämme verschiedener Herkunft ergab eine schlammspezifische Belegung der vorhandenen Bindungsstellen, gekennzeichnet durch ein unterschiedliches Ausmaß der phasenspezifischen Beladung. Im Laborschlamm war Kupfer bevorzugt als austauschbare Fraktion (bis 80 %) gebunden, während im kommunalen Schlamm eine zu stabileren Bindungsformen verschobene Verteilung vorlag. Die bevorzugten Bindungsformen waren bei niedriger Dotierung die austauschbare sowie die an schwach saure Gruppen gebundene Fraktion, gefolgt von gleichen Teilen an stark saure Gruppen und sulfidisch gebundenen Fraktionen. Bei hoher Dotierung ergab sich für beide Schlammarten eine Verlagerung der gebundenen Anteile zugunsten der Fraktionen mit geringer Bindungsstärke insbesondere der austauschbaren Fraktion.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Schwermetalle sind toxische Schadstoffe, die aufgrund ihres Einsatzes in vielfältigen Anwendungs- und Produktionsbereichen ubiquitär verteilt sind. Da sie prinzipiell nicht abbaubar sind, werden sie in unterschiedlichen Feststoffphasen wie Böden, Sedimenten und Biomasse angereichert. Ihre Entfernung aus bzw. die Absenkung ihrer Gehalte in Wässern, Abwässern und Klärschlämmen stellt eine wichtige umweltpolitische Aufgabe dar.

Zur Behandlung schwermetallbelasteter Abwässer werden neben den traditionellen Verfahren (Fällung, Ionenaustausch, Osmose, Elektrolyse) seit einiger Zeit verschiedene Methoden des Einsatzes der Biosorption, d.h. der Metallanreicherung an Biomasse untersucht [Kuyucak und (u.). Volesky, 1988; Röhricht et al., 1990; Schmiechen et al., 1992; Wehrheim u. Wettern, 1994]. Die Einhaltung sehr niedriger Abwassergrenzwerte (< 1 mg/l) kann bei Einsatz der traditionellen Verfahren häufig nur mit erhöhtem Aufwand erreicht werden. Daher ist der Einsatz von Biosorptionsverfahren dann attraktiv, wenn neben sehr hohen Anreicherungsfaktoren (> 10^4) gleichzeitig niedrige Restmetallgehalte erreicht werden können [Röhricht et al., 1990].

Die Metallanreicherung an Biomasse beruht auf passiven extrazellulären Sorptions- und/oder intrazellulären Akkumulationsprozessen in Abhängigkeit der beteiligten Mikroorganismen. Dabei können beträchtliche z.T. synthetischen Ionenaustauschern vergleichbare Anreicherungskapazitäten erreicht werden (0,5 - 2 mol Me/kg TS [Norberg u. Persson, 1984; Kuyucak u. Volesky, 1988]). Den Vorteilen der Biosorption, hohe Kapazität und Selektivität, stehen etliche matrixbedingte Nachteile wie beschränkte Einsatzmöglichkeiten (pH-Wert, Temperatur), geringe Standzeit, schwierige Konfektionierung und eingeschränkte Regenerierbarkeit gegenüber, die für eine technisch und ökonomisch sinnvolle Anwendung ausgeglichen werden müssen. Eine mögliche Alternative wäre der Einsatz von Abfallbiomasse, die über ein hohes Anreicherungspotential verfügt, niedrige Restmetallgehalte einhält und im Chargenbetrieb eingesetzt werden kann. Neben der effektiven Elimination von Schadstoffen aus der wäßrigen Phase würden die Betriebskosten des Biosorptionsverfahrens damit erheblich gesenkt.

Die Anreicherung von Schwermetallen im Verlauf der Abwasserbehandlung ist seit geraumer Zeit bekannt und dokumentiert [Förstner, 1978; ATV, 1984; ATV, 1999 u.a.]. Das verfügbare Datenmaterial entstammt vornehmlich toxikologisch orientierten Untersuchungen im Zeitraum zwischen 1970 bis 1990 mit denen das Ausmaß der Belastung kommunaler Kläranlagen, der Metallrückhaltung und -anreicherung [Hoffmann, 1982; Firk, 1986; Schmeiss, 1990] sowie die Auswirkungen von Metalleinleitungen auf die Abwasser- und Schlammbehandlung beschrieben wurden [Anthony u. Breimhurst, 1981; Scherb u. Steiner, 1982; Kunz u. Frietsch, 1986]. Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Belebtschlämmen ergaben effektive Anreicherungen mit hoher Kapazität und geringen Restgehalten bei kurzen Reaktionszeiten [Rudd et al, 1984; Sterritt u. Lester, 1986; Stephenson et al, 1987]. Über einen technischen Einsatz von Belebtschlämmen als Bioadsorber für die Schwermetalle liegen bis auf die Arbeiten von Port [1978] kaum Erkenntnisse vor.

Die Einführung von Schadstoffgrenzwerten für Abwasser und Klärschlamm führte ebenso wie die gesetzlich geregelte Einleiterüberwachung innerhalb der letzten 25 Jahre zu spürbar niedrigeren Metallbelastungen von Abwässern und Klärschlämmen [ATV,

1999]. Die Reduktion der Metalleinträge in Kläranlagen wurde vor allem für punktförmige Quellen wirksam, während die Einträge aus diffusen Quellen relativ unverändert blieben. Für die veränderte Belastungssituation von kommunalen Kläranlagen mit Schwermetallen und die darin erfolgende Metallrückhaltung liegen keine detaillierten aktuellen Daten vor.

Die realitätsnahe Erfassung von Stoffströmen in kommunalen Kläranlagen ist aufgrund der zeitlichen Korrespondenz der Abwasser- und Schlammströme (Schlammverweilzeiten: 10 - 50 Tage (d)) mit einem sehr hohen Aufwand hinsichtlich Zeit, Personal sowie Kosten verbunden und zusätzlich erschwert durch interne Stoffkreisläufe, verfahrensbedingte Feststoffgradienten sowie Metallverteilungen geringer Konzentrationen in großen Volumenströmen rsp. hoher Konzentrationen in kleinen Volumenströmen. Infolgedessen wurden Bilanzierungen häufig auf eine Gegenüberstellung des In- und Outputs der Gesamtanlage beschränkt, interne Stoffströme wurden nicht oder nur punktuell erfaßt [Bischofsberger, 1981; Firk, 1986]. Die erhaltenen Stoffbilanzen wiesen sehr hohe Unsicherheitsbeiträge rsp. Differenzen zwischen berechneten und analytisch nachgewiesenen Frachten auf [Hoffmann, 1982; Bischofsberger, 1981; Seyfried et al, 1987].

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Schwermetallen in einer zur weitergehenden Abwasserreinigung ausgelegten kommunalen Kläranlage exemplarisch für Kupfer und Zink untersucht. Die Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämmen wurde im Hinblick auf ihren Einsatz als Bioadsorber untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war die umfassende Charakterisierung des Verhaltens von Kupfer und Zink in der Abwasser- und Schlammbehandlung, die Erfassung und Beschreibung der optimalen Anreicherungs- und Randbedingungen für die Biosorption von Metallen an Belebtschlämmen sowie eine Charakterisierung der Anreicherungsmechanismen.

Zur Beschreibung des Verhaltens von Schwermetallen in Kläranlagen wurde eine Probenahme-, Meß- und Auswertungsstrategie entwickelt, die eine vollständige Abbildung der Metallströme der Anlage und ihrer internen Kreisläufe und somit eine weitgehend verlustfreie Bilanzierung ermöglicht. Die Entwicklung und Prüfung eines Mikroaufschlußverfahrens für Abwässer und Schlämme war neben analytischer Qualitätssicherung und Schwermetallanalytik ein Schwerpunkt dieses Untersuchungsabschnitts.

Zur Charakterisierung der Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämme wurde in Kurzzeitadsorptionen das Sorptionsverhalten an Schlämmen unterschiedlicher Herkunft untersucht, die optimalen Anreicherungsbedingungen für Kupfer und Cadmium im Chargenbetrieb erfaßt und die maximalen An- und Abreicherungskapazitäten ermittelt. Zur Charakterisierung der Anreicherungsmechanismen wurden in dotierten Schlämmen die bevorzugten Bindungsformen für Kupfer erfaßt. Der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Kupfersorption unterschiedlicher Belebtschlämme wurde geprüft. Die untersuchten Belebtschlämme wurden anhand von verfahrenstechnischen und stofflichen Kenngrößen charakterisiert.

3 Kenntnisstand

3.1. Schwermetallbelastung kommunaler Kläranlagen

Schwermetalle sind ubiquitär verbreitete umweltrelevante Schadstoffe, die geogenen und anthropogenen Quellen entstammen. Da sie prinzipiell nicht abbaubar sind, werden im Abwasser enthaltene Schwermetalle auf dem Weg Kanal/Kläranlage/Vorfluter insbesondere an den Feststoffphasen (Sielhaut, Klärschlamm, Sediment) angereichert.

3.1.1 Schwermetalle im Abwasser

Die Schwermetallbelastungen kommunaler Abwässer resultieren aus Abwassereinleitungen diffuser und punktförmiger Quellen. Mit diffusen Quellen werden häusliche und kleingewerbliche Abwässer aus Wohngebieten, sowie Fremdwasser, mit punktförmigen Quellen Abwässer aus Industrie- und Gewerbebetrieben bezeichnet. Da die Abwasserableitung in Deutschland überwiegend in Form von Mischkanalisationen erfolgt [ATV, 1999], sind den diffusen Quellen auch Niederschläge und Oberflächenabflüsse zuzuordnen.

Einen Überblick über Schwermetallgehalte rein häuslicher Abwässer, mittlere Anreicherungsfaktoren und Retentionsraten für Klärschlämme gibt Tab. 1.

Tab. 1: Durchschnittliche Gehalte häuslicher Abwässer, mittlere Anreicherungsfaktoren und Retentionsraten für Schwermetalle im Klärschlamm [nach ATV, 1999 modifiziert]

Metall-spezies	**Gehalt in häuslichem Abwasser (µg/l)**	**Anreicherungs-faktor (f_1) (l/kg)**	**Retentions rate (%)**
Blei (Pb)	100	5000	80
Cadmium (Cd)	2	4000	50
Chrom (Cr)	30	3000	60
Kupfer (Cu)	150	3000	50
Nickel (Ni)	40	2000	40
Quecksilber (Hg)	1	5000	80
Zink (Zn)	500	3000	50

Untersuchungen zur Herkunft der Schwermetallfrachten in Abwässern ergaben die unmittelbare Abhängigkeit der Belastung vom zugehörigen Einzugsgebiet [Bischofsberger, 1981; Faltin, 1984; Nolte, 1986; Bauer et al, 1991]. Während Cadmium und Nickel überwiegend industriellen Ursprungs sind, resultieren Kupfer und Zink vornehmlich aus häuslichem Abwasser [Gutekunst, 1986].

Die Differenzierung der Herkunft der Metallbelastung rein häuslicher Abwässer zeigte den dominierenden Einfluß der Reinigungswässer (72 - 96 %) auf [Koppe u. Klopp, 1984]. Der Eintrag aus menschlichen Ausscheidungen und vorbelastetem Leitungswasser ist häufig von untergeordneter Bedeutung. In Abhängigkeit regionaler Gegebenheiten kann der Leitungswassereintrag für Kupfer, Zink und auch Blei, bedingt durch Hausinstallationen, einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtbelastung darstellen [ATV, 1999].

Die aus Luftverunreinigungen und mitgerissenen Staubpartikeln resultierende Schwermetallbelastung von Niederschlägen ist vergleichsweise gering [Arpaci, 1995], während die Belastung der Oberflächenabflüsse die der häuslichen Abwässer erreichen kann

[Geiger, 1990; Harremos u. Johansen, 1986]. Der Eintrag von Metallfrachten aus Oberflächenabflüssen in kommunale Kläranlagen wird i.d.R. auf einen Anteil von kleiner 10 % der Gesamtfracht geschätzt [Koppe u. Klopp, 1984].

Die aus gewerblichen Abwässern resultierende Schwermetallfracht schwankt in weiten Bereichen, abhängig von Art und Anzahl angeschlossener Betriebe. Der Metallfrachtanteil gewerblicher Abwässer ist innerhalb der letzten Dekade gesunken [ATV, 1999], infolge der gesetzlich vorgeschriebenen werksseitigen Vorbehandlung schwermetallhaltiger gewerblicher Abwässer [WHG, 1996] und der Überwachung der Indirekteinleiter. Die nach Vorbehandlung zu erzielenden Restgehalte liegen metallspezifisch in Konzentrationsbereichen zwischen 0,01 bis 5 mg/l [RAbwVwV, 1997; ATV-A 115, 1994].

3.1.2 Verhalten in der Kläranlage

Das Verhalten der Schwermetalle in der Kläranlage ist stark von der vorliegenden Bindungsform, gelöst oder ungelöst (z.B. partikulär gebunden), abhängig. Die Verteilung der Metalle auf gelöste und feste Phasen ist sowohl für eine effektive Rückhaltung als auch für toxische Wirkungen auf die mikrobiellen Mischzönosen der Abwasser- und Schlammbehandlung entscheidend. Im gelösten Zustand ist die Toxizität der Metalle meist höher als im ungelösten; metallorganische Verbindungen wirken i.d.R. toxischer als Metallkationen.

Das Ausmaß der Verteilung auf gelöste und ungelöste Phase ist metallspezifisch und wird von der Metallkonzentration, der Abwassermatrix und den Milieubedingungen beeinflußt. Repräsentative Verteilungen von Metallen auf gelöste und partikuläre Abwasserphasen im Kläranlagenzulauf sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Mittlere Verteilung von Schwermetallen auf gelöste und partikuläre Abwasserphase; n = 5; pH-Wert 7,5; [Kuhnle, 1985, zit. in Gutekunst, 1986]

Schwermetall	Blei	Cadmium	Kupfer	Nickel	Zink
gelöster Anteil (%)	4	35	13	75	26
partikulärer Anteil (%)	96	65	87	25	74

Bilanzierungsversuche in Kläranlagen ergaben die Abhängigkeit verfahrensspezifischer Entnahmeraten einzelner Schwermetalle von der Abwasserzusammensetzung, dem Klärprozeß, der Metallart und -konzentration [Hoffmann, 1982; Seyfried et al, 1987]. Nach Untersuchungen von Firk [1986] bewirkte die Sedimentation der Feststoffe in der Vorklärung eine Schwermetallrückhaltung von 50 % der Gesamtrückhaltung.

Die Einleitung von Belebtschlamm in die Vorklärung steigert die Metallrückhaltung durch Abtrennung nichtabsetzbarer partikulär gebundener Fraktionen wie Untersuchungen von Stephenson et al. [1984] belegen. In Abhängigkeit der gelösten Anteile erfolgte eine Abtrennung aus der gelösten Phase. Für Metalle mit hohen gelösten Anteilen (Cadmium, Nickel) wurde eine signifikante Abtrennung aus der gelösten Phase mit steigender Biomassekonzentration erzielt. Für überwiegend partikulär gebundene Metalle (Blei, Kupfer) war diese Abscheidung in Bezug auf die Gesamtrückhaltung der Vorklärung von untergeordneter Bedeutung.

In der Belebung überlagern sich bei der Metallanreicherung physikalische, chemische und biologische Prozesse. Neben der Sorption von gebundenen Metallen an Belebt-

schlämmen werden gelöste Anteile in das Zellinnere aufgenommen, die konzentrationsabhängig toxisch wirken können. Die Stoffwechseltätigkeit der autotrophen Biomasse wird bereits bei geringen Gelöstkonzentrationen essentieller Schwermetalle wie Kupfer (0,005 - 0,5 mg/l) und Zink (0,08 - 23 mg/l) gehemmt [Anthony u. Breimhurst, 1981; Scherb u. Steiner, 1982]. Die heterotrophe Biomasse der Belebtschlämme reagiert gegenüber gelösten Schwermetallen weniger sensibel (Hemmungen bei 1 - 20 mg Cu/l; 0,3 - 10 mg Zn/l).

Neben der Metallanreicherung wurden innerhalb der Belebung auch metallspezifische Mobilisierungen aus bereits gebundenen Metallfraktionen beobachtet. So stieg der gelöste Metallanteil nach Passage durch Belebung und Nachklärung für Chrom um 33 % und Zink um 35 % an [Schmeiss, 1990].

Während der anaeroben Abbauprozesse werden die an der Schlammphase angereicherten Schwermetalle unter stark reduzierenden Bedingungen vornehmlich in stabilen sulfidischen Bindungen fixiert [Morper, 1986]. Daraus folgt die geringe Sensibilität der anaeroben Biomasse gegenüber Schwermetallen (Hemmungen bei 1 - 250 mg Cu/l; 5 - 400 mg Zn/l).

3.1.3 Schwermetalle im Klärschlamm

Die Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme resultieren überwiegend aus dem Rohabwassereintrag und zum geringen Teil aus den Chemikalien, die bei der Abwasserbehandlung insbesondere zur Phosphatfällung eingesetzt werden. Häufig werden Neben- und Abfallprodukte großtechnischer Prozesse als Fällmittel (Eisen- und Aluminiumsalze) eingesetzt, die mit Schwermetallen kontaminiert sind. Bezogen auf die Wirksubstanz werden Gewichtsanteile von 0,0004 % Kupfer und 0,01 % Zink für Eisen(III)chloridsulfat angegeben [Kronos Titan].

Typische Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme sind in Tab. 3 aufgeführt. Aufgrund regionaler Gegebenheiten variieren die Metallgehalte zum Teil um einen Faktor 2. Gemessen an den Grenzwerten der AbfKlärVO [1992] liegen die dargestellten Metallgehalte ca. 50 % unterhalb der geforderten Werte.

Tab. 3: Schwermetallgehalte kommunaler Klärschlämme und Grenzwerte der AbfKlärVO, 1992 für Klärschlamm und Boden [nach ATV, 1999, modifiziert]

Metall-spezies	**Mittlere Schwermetallgehalte (mg/kg TS)**			**Grenzwerte der AbfKlärVO, 1992**	
	bundes-weit 1997	**Branden-burg 1996**	**Ruhr-verband 1997**	**Klär-schlamm (mg/kg TS)**	**Boden (mg/kg lB*)**
Blei	63	43	100	900	100
Cadmium	1,4	1,2	2	10	1,5
Chrom	46	35	60	900	100
Kupfer	274	251	380	800	60
Nickel	23	25	50	200	50
Quecksilber	1	1	1	8	1
Zink	809	695	1000	2500	200

** lB = lufttrockener Boden*

3.2 Beschaffenheit von Belebtschlämmen

Zur aeroben Abwasserbehandlung normal bis stark belasteter Abwässer (Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB_5): 0,5 - >1 g/l) wird i.d.R. das Belebtschlammverfahren eingesetzt. Zum Abbau der fein dispergierten organischen Inhaltsstoffe wird submers verteilte Biomasse (Belebtschlamm) in belüfteten, kontinuierlich mit Abwasser beschickten Reaktionszonen in Schwebe gehalten. Die Regulation einer gleichmäßig hohen Organismendichte erfolgt über Schlammrückführung und Abzug des Schlammzuwachses (Überschußschlamm). Die Trennung von Biomasse und gereinigtem Abwasser erfolgt durch Sedimentation in der Nachklärung, gleichzeitig werden Rücklauf- und Überschußschlamm eingedickt.

Belebtschlämme bestehen aus unregelmäßig geformten, oberflächenreichen Flocken, mit Durchmessern zwischen 50 bis 500 µm. Die Flocken kommunaler Schlämme besitzen einen meist dunkleren Kernbereich aus anorganischem Material (z.B. Calciumphosphat, Tone, Eisen- und Aluminiumhydroxid) und eine hellere Randzone, die aus lebenden, in eine schleimartige Matrix eingebetteten Organismen besteht, s. Abb. 1. Der Anteil organischer Substanz beträgt ca. 70 % der Trockensubstanz, der anorganische Anteil ca. 30 %.

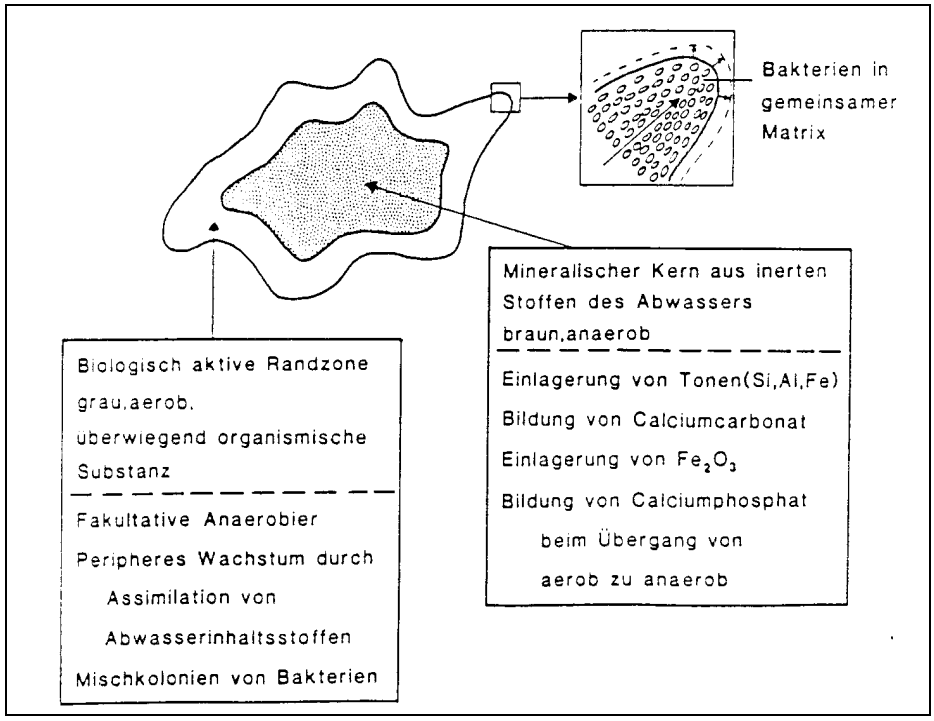


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Belebtschlammflocke [Hartmann, 1992]

Belebtschlämme stellen artenreiche Mischzönosen aus Bakterien, Proto- und Metazoen dar, deren jeweilige Ausprägung von der Abwasserzusammensetzung und verfahrensspezifischen Kenngrößen (Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Temperatur, Schlammbelastung und -alter u.a.) abhängt. Die hochmolekularen Schmutzstoffe des Abwassers werden vornehmlich durch die bakterielle Biomasse (hetero- und autotroph) umgesetzt, während die saprophytisch lebenden Proto- und Metazoen durch Reduktion freischwimmender Bakterien zur Klärung des Abwassers beitragen. Mikroskopische Analysen des Aufbaus und der Struktur von Belebtschlammflocken sowie ihrer Besiedlung mit Protozoen sind ein einfaches und bewährtes Verfahren, mit dem weit-

gehende Rückschlüsse über die in der Belebung herrschenden Reaktionsbedingungen gewonnen werden können [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 1992].

Die Zellzahlen in Belebtschlämmen variieren zwischen (1,3 - 3,0)*10^{11} Bakterien/g Trockensubstanz, in Abhängigkeit des Belastungsgrades. Der Anteil der aktiven lebbenden Zellmasse beträgt 0,83 % - 1,7 % [Horan, 1990]. Typische Belebtschlammorganismen, ihre Funktionen und physiologischen Charakteristika sind in Tab. 4 beispielhaft zusammengestellt.

Tab. 4: Art und Funktion von Mikroorganismen in Belebtschlämmen [nach Horan, 1990, modifiziert]

Art	Funktion	Sauerstoff-bedarf	Ernäh-rungstyp	Gram-Verhalten
Pseudomonas	Abbau von Kohlenhydraten, Denitrifikation, Flockenbildung durch Schleimproduktion	fakultativ	hetero.	negativ
Zoogloea	Abbau von Kohlenhydraten, Flockenbildung durch Schleimproduktion	aerob	hetero.	negativ
Bacillus	Abbau von Proteinen	aerob	hetero.	positiv
Arthrobacter	Abbau von Kohlenhydraten	aerob	hetero.	negativ
Nitrosomonas	Nitrifikation: Oxidation von NH_4^+	aerob	auto.	negativ
Nitrobacter	Nitrifikation: Oxidation von NO_2^-	aerob	auto.	negativ
Acinetobacter	Phosphat-Elimination	fakultativ	hetero.	negativ
Microthrix	Abbau von Fetten, Phosphat-Elimination, Flockenbildung durch fadenfömiges Wachstum	fakultativ	hetero.	positiv
Achromobacter	Denitrifikation	fakultativ	hetero.	negativ

NH_4^+ = Ammonium; NO_2^- = Nitrit; hetero. = heterotroph; auto. = autotroph;

Der Abbau der Abwasserinhaltsstoffe wird durch die mikrobielle Substrataufnahme bestimmt und verläuft in einem mindestens zweistufigen Prozeß. Der rasch verlaufenden passiven Sorption (Physi- und Chemisorption) an den Flockenoberflächen, folgt eine langsam verlaufende aktive Aufnahme (Resorption) in das Zellinnere [Reimann, 1969]. Die Sorption chemischer Substanzen (Nährstoffe, toxische oder biologisch nichtabbaubare Stoffe) erfolgt zufällig, unabhängig von den Stoffwechselleistungen der jeweiligen Bakterien. Die Sorptionskapazität steigt mit der Lipophilie des Adsorptivs.

Die Resorption in das Zellinnere wird durch enzymatisch katalysierte Reaktionen vermittelt, zumeist unter Energieverbrauch entgegen einem Konzentrationsgefälle. Die resorbierten Nährstoffe dienen dem Energiegewinn (Dissimilation) und dem Aufbau neuer Zellsubstanz (Assimilation). Durch die Resorption werden die aktiven Flockenoberflächen regeneriert.

Wichtige verfahrenstechnische Kenn- und Regelgrößen des Belebtschlammverfahrens sind Schlammbelastung und -alter. Die Aktivität der mikrobiellen Biozönose, d.h. die Reinigungskapazität, ist stark von der Schlammbelastung (B_{TS} in kg BSB_5/(kgTS*d)) und der mittleren Verweilzeit der Biomasse (Schlammalter) in der Belebung abhängig. Unterschieden werden schwach-, mittel- und hochbelastete Verfahren, deren wichtigste Charakteristika nachfolgend erläutert werden.

Bei Hochlastverfahren (B_{TS} > 2 kg BSB_5/(kgTS*d)) wird eine Reduktion der BSB_5-Fracht um 70 - 80 % erreicht. Die Ablaufkonzentration liegt i.d.R. über 30 mg BSB_5 pro l. Vorwiegend heterotrophe Bakterien bilden die Biozönose des Belebtschlamms, die Besiedlung mit Protozoen ist auf wenige Arten beschränkt. Der Schlammzuwachs ist größer als 1,4 kg TS/kg abgebauten BSB_5, das Schlammalter ist gering (< 0,5 d). Eine Ammoniumoxidation findet nur bedingt statt, da die Wachstumsbedingungen für nitrifizierende Bakterien nicht optimal sind, infolge des zu geringen Schlammalters.

In mittelbelasteten Verfahren (B_{TS} = 0,6 - 2 kg BSB_5/(kgTS*d)) erfolgt eine Reduktion der BSB_5-Fracht um 80 - 90 %. Die geringe Ablaufkonzentration (< 30 mg /l) ist auf biologisch schwer abbaubare Inhaltstoffe zurückzuführen. Der Schlammzuwachs liegt zwischen 0,95 - 1,4 kg TS/kg abgebauten BSB_5, das Schlammalter zwischen 0,5 bis 2,3 d. Für heterotrophe Bakterien herrscht kaum Nährstoffmangel, die Besiedlung mit Protozoen besteht aus Amöben, Flagellaten, und Ciliaten.

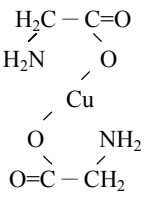
In schwachbelasteten Verfahren (B_{TS} < 0,6 - 2 kg BSB_5/(kgTS*d)) erfolgt eine Reduktion der BSB_5-Fracht über 90 %, die Ablaufkonzentration liegt < 20 mg/l. Der Schlammzuwachs liegt unter 0,95 kg TS/kg abgebauten BSB_5, das Schlammalter liegt über 2,3 d. Während für heterotrophe Bakterien bereits partieller Nährstoffmangel herrscht, finden Nitrifikanten gute Nähr- und Sauerstoffbedingungen vor. Die Leitorganismen dieser Biozönose sind vor allem freie und sessile Ciliaten.

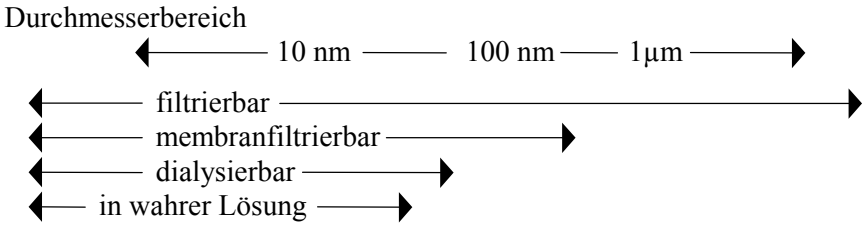
3.3 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Schlämmen

Schwermetalle liegen in Wasser und Abwasser in gelöster oder ungelöster Form vor. Im ungelösten Zustand sind sie an anorganische und organische Feststoffe adsorbiert, als Salze gefällt oder in andere Fällungsprodukte eingeschlossen. Gelöste Schwermetalle treten in neutralen, ionischen oder kolloidal gebundenen Komplexen auf. Kolloidal gebundene Metalle liegen als chemische Verbindungen oder Adsorbate vor, deren Partikelgröße und Oberflächenladung eine Abtrennung durch Sedimentation verhindert.

Die im Abwasser vorliegenden Metallspezies stehen als Bestandteile von Gleichgewichtsreaktionen (Fällung/Auflösung, Adsorption/Desorption, Komplexbildung), die teilweise über Säure/Base- und Redoxreaktionen miteinander gekoppelt sind, in Wechselwirkung. Die Lage der Gleichgewichte bedingt die in der wäßrigen Phase vorherrschende Metallspeziation. Faktoren, die die Gleichgewichtslage beeinflussen sind neben Art und Konzentration der Metalle, die Abwassermatrix (Gehalt an Ionen, Komplexbildnern, Adsorbentien) und die umgebenden Milieubedingungen (pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur). Beispiele für gewässertypische Metallspeziationen sind in Tab. 5 in Verbindung mit Partikelgrößen und physikalischen Trennverfahren aufgeführt.

Tab. 5: Erscheinungsformen von Metallen in Gewässern [nach Stumm u. Morgan, 1981 zit. in Gutekunst, 1986; modifiziert]

Freie Metallionen	**Anorganische Komplexe und Methylmetallverbindungen**	**Organische Komplexe, Chelate**	**Metallspezies gebunden an hochmolekulares organisches Material**	**Metallspezies in Form von hochdispergierten Kolloiden**	**Metallspezies adsorbiert an Kolloide**	**Niederschläge, partikuläres organisches Material, Detritus**
Beispiele:						
$Cu_{(aq)}$ $Fe_{(aq)}$ $Pb_{(aq)}$	$Cu_2(OH)_2^{2+}$ $Pb(CO_3)_2^{2-}$ AgSH $CdCl^+$ $Zn(OH)_3$ $Ag_2S_3H^{2-}$ CH_3Hg^+ $(CH_3)_4Pb$	M-SR M-OOCR  Fulvate	Metall-Lipide, Huminsäure-polymere, Lacke, Gelbstoffe, Metall-Polysaccharide	FeOOH $Fe(OH)_3$ Mn(IV)-Oxide Ag_2S	M^{n+} $M(CO_3)_n$, Metallspezies usw. an Tonmineralen, FeOOH, Mangan(IV)-oxiden oder an Zellen assoziiert	



Werden metallhaltige Abwässer in Kanalisation und Kläranlage eingeleitet, überlagern sich Flockungs- und Sedimentationsvorgänge, Fällungs-, Komplexbildungs- und Adsorptionsprozesse in Abhängigkeit der herrschenden Milieubedingungen. Die exakte Beschreibung und Abgrenzung der einzelnen Mechanismen ist schwierig, da die unterschiedlichen Reaktionen zeitgleich auftreten und zum gleichen Effekt, der Metallabtrennung aus der gelösten Phase, führen.

Parallel zur Metallanreicherung können Auflösungs-, Umkomplexierungs- und/oder Desorptionsprozesse auftreten, bedingt durch Änderungen der Abwassermatrix, des pH-Wertes, des Redoxpotentials, der Ionenkonzentration, die zur Rücklösung von Metallen aus der festen Phase führen. Die Kenntnis der Anreicherungs- und Rücklösungsmechanismen und ihrer Einflußfaktoren sind für den effektiven Einsatz der Biosorption zur Metallabtrennung notwendig.

3.3.1 Mechanismen der Schwermetallanreicherung

3.3.1.1 Sedimentation

Die Anreicherung von Metallen an Feststoffphasen beginnt bereits bei der Einleitung metallhaltiger Abwässer in die Kanalisation. Feststoffgebundene Metallfraktionen sedimentieren nach der Einleitung und erhöhen die Metallkonzentration der festen Phasen (Sielhaut, Sandfanggut, Primärschlamm).

Der Sedimentationsvorgang kann für laminare Strömungen, unter der vereinfachten Annahme kugelförmiger Feststoffe, deren Durchmesser während des Absetzvorgangs keinen Veränderungen unterliegt, mathematisch durch die Stokes'sche Formel be-

schrieben werden. Dabei wird die Sinkgeschwindigkeit (u_S) von Feststoffen durch deren Durchmesser (d), Dichte (ρ_S) und spezifische Eigenschaften (F_S), die Dichte (ρ_A) und die dynamischen Viskosität (η) des Abwassers, sowie die Erdbeschleunigung (g) beeinflußt

$$u_s = \frac{g}{18\eta}(\rho_S - \rho_A) \cdot d^2 \cdot F_S . \qquad (1)$$

Proportional zur Partikelgröße und -dichte steigt die Sinkgeschwindigkeit von Feststoffen an. Fein disperse Feststoffe z.B. gefälltes Aluminiumhydroxid sinken mit einer Geschwindigkeit von 0,15 bis 0,5 m/h, grob disperse Feststoffe z.B. Sand (Korngröße 0,1 - 0,3 mm) mit 25 bis 130 m/h [Hartinger, 1991]. Eine wirksame Abtrennung kann für Stoffe mit Sinkgeschwindigkeiten > 0,03 m/h ohne Zusatz von Flockungshilfsmitteln erfolgen.

Im Kanalsystem sedimentierte metallhaltige Feststoffe werden durch turbulente Strömungen, deren Auftreten abhängig von Einleitungen und Auslastungen des Kanalsystems ist, aufgewirbelt und mit dem Abwasserstrom in die Kläranlage transportiert. Die Feststoffabscheidung und der daran assoziierten Metalle erfolgt in Abhängigkeit der vorliegenden Feststofform im Rechen, Sandfang oder Vorklärbecken.

3.3.1.2 Fällung

Werden Abwässer mit gelösten Metallfraktionen eingeleitet, können bedingt durch pH-Wertänderungen Fällungsreaktionen auftreten. Im abwassertypischen pH-Bereich zwischen pH 6 und pH 9 treten im aeroben Bereich hauptsächlich Hydroxidfällungen auf, im anaeroben Bereich überwiegend Sulfidfällungen. Die im Abwasser anwesenden Anionen (z.B. Carbonat-, Hydroxid-, Phosphat- und Sulfat-/Sulfidionen) bilden mit Metallkationen die entsprechenden Salze unter der Voraussetzung, daß die vorliegende Ionenkonzentration hoch genug ist, um das Löslichkeitsprodukt der jeweiligen Verbindung zu überschreiten. Das Löslichkeitsprodukt (K_{LP}) ergibt sich aus der Gleichgewichtsreaktion Auflösung/Fällung

$$Me_mA_n \rightleftharpoons mMe^{n+} + nA^{m-} \qquad (2)$$

mit

$$K_D = \frac{c(Me^{n+})^m \cdot c(A^{m-})^n}{c(Me_mA_n)} \qquad (3)$$

durch Einbeziehung der konstanten Salzkonzentration (Me_mA_n) in die Dissoziationskonstante (K_D)

$$K_{LP} = K_D \cdot c(Me_mA_n) = c(Me^{n+})^m \cdot c(A^{m-})^n \qquad (4)$$

$c(Me^{n+})$ = freie Metallionenkonzentration, $c(A^{m-})$ = freie Anionenkonzentration.

Die Beurteilung der im Abwasser vorliegenden Metallspeziation bei Anwesenheit verschiedener Anionen kann näherungsweise mit E_h/pH-Diagrammen erfolgen (E_h = Redoxpotential). In Abb. 2 sind die Stabilitätsbeziehungen für Cadmium und Kupfer in Abhängigkeit vom pH-Wert und Redoxpotential dargestellt.

Die Redox- und pH-Verhältnisse unterliegen innerhalb der Abwasserbehandlung starken Veränderungen, die sich auf die vorliegenden Metallspeziationen auswirken können. Infolge beginnender Abbauprozesse überwiegen im Kanalsystem, in Abhängigkeit vom Lufteintrag, anoxische reduzierende Verhältnisse. In der biologischen Abwasser-

behandlung variieren die Redoxverhältnisse in einem weiten Bereich (E_h < 0 bis +200 mV). Anoxische (Denitrifikation) Verhältnisse wechseln mit oxischen (Nitrifikation), bedingt durch den Sauerstoffeintrag, ständig ab. Die pH-Werte variieren entsprechend zwischen pH 6,5 bis pH 8. In der Schlammbehandlung sind die Redoxverhältnisse in den anaeroben Bereich (E_h < -300 mV) verschoben.

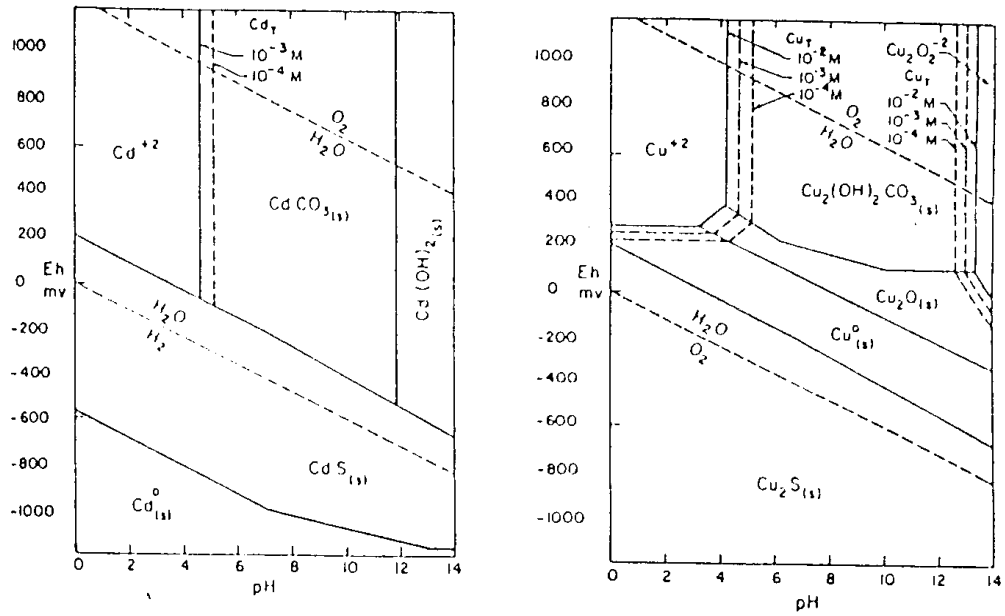


Abb. 2: Speziationen für Cadmium und Kupfer in Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotential [Theis u. Hayes, 1978 zit. in Gutekunst, 1986].

3.3.1.3 Komplexbildung

Die dargestellten Stabilitätsbeziehungen gelten nur für Abwässer mit vernachlässigbaren Anteilen an gelösten Komplexbildnern. Metalle liegen in rein wäßriger Lösung als Komplex (hydratisierte Ionen, Metallaquokomplexe) vor, bedingt durch ionogene Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Dabei sind die Metallionen (Me) als Zentralatom von einer unterschiedlichen Anzahl (x) Liganden (Li), hier Wasser, umgeben

$$Me + xL \rightleftharpoons MeLi_x \qquad (5)$$

Die Stabilität des Komplexgleichgewichts wird durch die Stabilitätskonstante (K_s)

$$K_S = \frac{c(MeLi_x)}{c(Me) \cdot c(Li)^x} \qquad (6)$$

beschrieben. Beim Vorliegen stärkerer Komplexbildner als Wasser erfolgen Umkomplexierungen hin zu thermodynamisch stabileren Komplexen, die auf einem partiellen oder vollständigen Ligandenaustausch beruhen.

Im Abwasser treten vielfältige zur Komplexierung befähigte Stoffe auf. Natürlicher Herkunft sind z.B. NH_4^+, organische Säuren (Zitronen-, Wein- und Oxalsäure, Aminosäuren (Glycin, Alanin, Asparagin), Fulvin- und Huminsäuren), die mit Schwermetallen (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) Komplexe unterschiedlicher Stabilität bilden können. Die Stabilitätskonstanten (pK_s = -log K_s) variieren zwischen pK_s 4 bis 19, in Abhängigkeit der beteiligten Reaktionspartner [Koppe, 1993]. Sehr stabile Komplexe (pK_s:

15 bis 18) bilden die polyfunktionalen organischen Säuren (Zitronen-, Wein- und Aminosäuren).

Von den synthetischen Komplexbildnern sind in Abwässern nur die amphoteren z.B. Aminocarbonsäuren, Nitriloessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) von Bedeutung. NTA- und EDTA-Komplexe sind aufgrund der besonderen Ligandenkoordination um das Metallion (Chelateffekt) sehr stabil (pK_s bis 18) [Koppe u. Stozek, 1993].

Die Fällung schwerlöslicher Metallsalze aus löslichen Komplexen erfordert das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes des Elektrolyten in Anwesenheit des Komplexbildners. Gegenüber Veränderungen des pH-Werts sind NTA- und EDTA-Komplexe stabil, aus diesen Verbindungen können keine Metallhydroxide ausgefällt werden.

3.3.1.4 Adsorption

Im Abwasserbereich ist die Adsorption von Ionen, Molekülen und Komplexen an Feststoffoberflächen neben der Fällung der wichtigste Mechanismus der Metallabreicherung aus der gelösten Phase. Die Anreicherung wird über physikalische (Physisorption) und/oder chemische Bindungskräfte (Chemisorption) vermittelt. Der gegenläufige Prozeß der Metallfreisetzung aus Feststoffoberflächen, hervorgerufen durch Änderung der Milieubedingungen (pH-Wert, Temperatur, Ionenkonzentration) wird als Desorption bezeichnet.

Physisorption beruht auf schwachen Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipolwechselwirkungen, hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Der freiwerdende Energiebetrag der Physisorption (ca. -20 kJ/mol) entspricht dem der Kondensationsenthalpie. Durch die Ausbildung von chemischen Bindungen treten bei der Chemisorption starke Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens auf (Bindungsenthalpie ca. -200 kJ pro mol).

Art und Stärke der Wechselwirkungen werden von den Eigenschaften des Adsorptivs (z.B. Wasserlöslichkeit, Polarität, Ionogenität), denen des Adsorbens (z.B. Oberflächengröße, -gruppen, aktive Zentren) und äußeren Bedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert) beeinflußt. Für die Adsorption von Metallen sind aufgrund großer Oberflächen und deren Zusammensetzung (amphotere OH-Gruppen) neben mineralischen Substanzen (z.B. Oxide, Oxidhydrate, Silikate) Belebtschlämme gut geeignet [Nelson et al, 1981; Lawson et al, 1984]

Die adsorptive Bindung von Metallen in Abwässern und Belebtschlämmen kann mit Modellen der Oberflächenkomplexierung beschrieben werden. Nach Stumm und Schindler reagieren Schwermetallkationen (Me^{2+}) analog zur Hydrolyse in wäßriger Lösung mit oberflächenaktiven Gruppen einer Festphase (SOH) unter Ausbildung sogenannter Oberflächenkomplexe [zit. in Ritz u. Jekel, 1994]

$$Me^{2+} + SOH \leftrightharpoons SOMe^{+} + H^{+} \quad (7)$$

$$Me^{2+} + 2\ SOH \leftrightharpoons (SO)_2Me + 2\ H^{+} \quad (8)$$

Die Schwermetalladsorption korreliert häufig mit der Bildung des ersten Hydroxokomplexes, d.h. Hydrolyse und Adsorption verlaufen, unter Bildung hydrolysierter Oberflächenkomplexe, simultan ab [Ritz u. Jekel, 1994].

$$Me^{2+} + 2\ SOH + H_2O \leftrightharpoons (SO)_2MeOH + 2\ H^{+} \quad (9)$$

Unabhängig vom dominierenden Bindungsmechanismus kann die Gleichgewichtslage der Reaktion mittels Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Im einfachsten Fall besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der pro Masseneinheit Adsorbens adsorbierten Stoffmenge (q) und der Adsorptivkonzentration (c) bei konstanter Temperatur, die durch die Henry-Isotherme beschrieben wird

$$q = K_H\, c \tag{10}$$

K_H = Sorptionskoeffizient.

Eine lineare Abhängigkeit wird üblicherweise nur für Einzelstoffsysteme beobachtet. Belebtschlämme repräsentieren komplex zusammengesetzte Mehrstoffsysteme, für die häufig gekrümmte nichtlineare Isothermenverläufe beobachtet wurden [Rudd et al, 1984, Stephenson et al, 1987]. Zur Beschreibung nichtlinearer Isothermenverläufe können die Adsorptionsmodelle nach Langmuir und Brunauer-Emmett-Teller (BET) sowie die Gleichung nach Freundlich herangezogen werden [de Rome u. Gadd, 1987].

Nach Langmuir wird mit steigender Adsorptivkonzentration eine maximale Beladung der Adsorbensoberflächen erreicht, unter der Voraussetzung, daß die energetisch gleichwertigen Bindungsstellen des Adsorbens monomolekular belegt werden. Die Adsorptionswärme ist konstant, zwischen den einzelnen Adsorptivmolekülen herrschen keine Wechselwirkungen. Es gilt

$$q = \frac{bcq_{max}}{1 + bc} \tag{11}$$

b = Adsorptionskoeffizient; q_{max} = Konstante der Beladungskapazität.

Im Bereich niedriger Gleichgewichtskonzentrationen ($c << b$) ist die Beladung des Adsorbens linear von c abhängig, bei hohen Konzentrationen ($c >> b$) nähert sie sich dem Grenzwert der monomolekularen Beladung asymptotisch an. Aus der Auftragung von 1/q gegen 1/c resultiert eine Gerade,

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \cdot \frac{1}{c} \tag{12}$$

aus deren Steigung ($1/bq_{max}$) und Ordinatenabschnitt ($1/q_{max}$) der Adsorptionskoeffizient (b) als Maß für die Bindungsaffinität sowie die Beladungskapazität (q_{max}) einfach ermittelt werden kann. Hohe Bindungsaffinitäten und Kapazitäten sind durch hohe Werte von b bzw. q_{max} gekennzeichnet.

Dienen die mit konstanter Adsorptionsenthalpie (q_1) adsorbierten Molelüle der ersten Schicht als Adsorptionszentren zur vertikalen Anlagerung weiterer Moleküle mit konstanter Adsorptionsenthalpie (q_2), erhält man Isothermen mit einen sigmoidalen Verlauf, charakterisiert durch einen oder mehrere Wendepunkte. Die vertikale Anlagerung der Adsorptivmoleküle beruht auf Van-der-Waals-Kräften. Die multimolekulare Belegung der homogenen Adsorbensoberfläche wird durch die BET-Isotherme beschrieben, dabei wird für jede einzelne Schicht eine ideal lokalisierte Monoschichtadsorption nach Langmuir vorausgesetzt. Die mehrschichtige Belegung setzt keine vollständige Beladung einzelner Schichten voraus. Es gilt bei konstanter Temperatur

$$q = \frac{Bcq_{max}}{(c_s - c)\left[1 + (B-1)(c/c_s)\right]} \tag{13}$$

$B = e^{(q_1 - q_2)/RT}$; c_s = Sättigungskonzentration des Adsorptivs.

Aus der Auftragung von $c/(c_s-c)q$ gegen c/c_s resultiert eine Gerade,

$$\frac{c}{(c_s - c)q} = \frac{1}{Bq_{max}} + \frac{(B-1)}{Bq_{max}} \cdot \frac{c}{c_s} \tag{14}$$

aus deren Steigung ($(B-1)/(Bq_{max})$) und Ordinatenabschnitt ($(1/(Bq_{max}))$ die Beladungskapazität (q_{max}) und über B, bei Kenntnis der Kondensationswärme ($q_2 \approx -\Delta H$), die Adsorptionswärme (q_1) berechnet werden kann.

Bei heterogenen Adsorbensoberflächen werden die Bindungsstellen mit negativeren Adsorptionsenthalpien zuerst besetzt. Mit zunehmender Adorbensbeladung sinkt die Adsorptionswärme ab. Dieser Zusammenhang wurde von Freundlich empirisch beschrieben, gemäß

$$q = K_F \cdot c^{\frac{1}{n}} \tag{15}$$

K_F = Kapazität; n = Bindungsaffinität (n > 1).

Die systemspezifischen Konstanten werden aus der Steigung (1/n) und Ordinatenabschnitt ($\log K_F$) der Funktion

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log c \tag{16}$$

ermittelt. Hohe Werte für n kennzeichnen eine geringe Steigung, eine geringe Bindungsaffinität und das Vorliegen heterogener Bindungsstellen.

3.3.1.5 Biosorption und Bioakkumulation

Eine große Zahl von Mikroorganismen besitzt die Fähigkeit zur Anreicherung von Metallen aus wäßrigen Lösungen [Voslesky, 1987; Gadd u. White, 1993]. Das Ausmaß der Anreicherung wird von der Art der Mikroorganismen, ihrer physiologischen Konstitution, den umgebenden Milieubedingungen (Nährstoffe, pH-Wert, Ionenkonzentration, Temperatur) sowie der Metallart und -konzentration beeinflußt.

Die Kapazitäten zur Metallanreicherung einzelner Mikroorganismen variieren beträchtlich und erreichen teilweise Größenordnungen (0,5 - 2 mol Me/kg TS), die synthetischen Ionenaustauschern entsprechen [Norberg u. Perrson, 1984; Kuyucak u. Volesky, 1988]. Der Einsatz von Biomasse zur Metallanreicherung wird seit geraumer Zeit als Alternative für die Behandlung von schwermetallkontaminierten Abwässer untersucht [Sterritt u. Lester, 1987; Röhricht et al, 1990; Wehrheim u. Wettern, 1994; Unz u. Shuttleworth, 1996, Pazirandeh et al, 1998; Hernández et al, 1998].

Grundsätzlich wird die passive Biosorption an ruhenden oder toten Zellen, Zellfragmenten oder Sekundär-Metaboliten von der aktiven Bioakkumulation durch metabolisierende Mikroorganismen unterschieden [Voslesky, 1987]. Eine Vielzahl dieser Mechanismen dient dem Schutz der Zellen vor toxisch wirkenden Substanzen infolge genetisch determinierter Resistenzen [Silver, 1996]. Eine Zusammenstellung möglicher mikrobieller Anreicherungs- und Entgiftungsmechanismen zeigt Abb. 3.

Die aktiven Prozesse der Bioakkumulation umfassen den aktiven Transport durch ATP-getriebene Ionenpumpen [Nikaido, 1996], intrazelluläre biochemische Transformationen [Gadd u. Griffiths, 1978; Frischmuth et al, 1990] und Anlagerung an Orte

hoher Elektronendichte [Gadd, 1986] sowie die Induktion metallbindender Enzyme [Pazirandeh et al, 1998]. Aktive Transportsysteme vermitteln die Aufnahme essentieller Metalle (Cu, Fe, Mg, Zn), über die z.T. auch nicht-essentielle Metalle (Cd über Mg-Transportsystem) transportiert werden. Für die Regulation intrazellulärer Metallkonzentrationen wurden Ionenpumpen identifiziert, die für einen aktiven Transport aus dem Zellinneren verantwortlich sind [Nikaido, 1996].

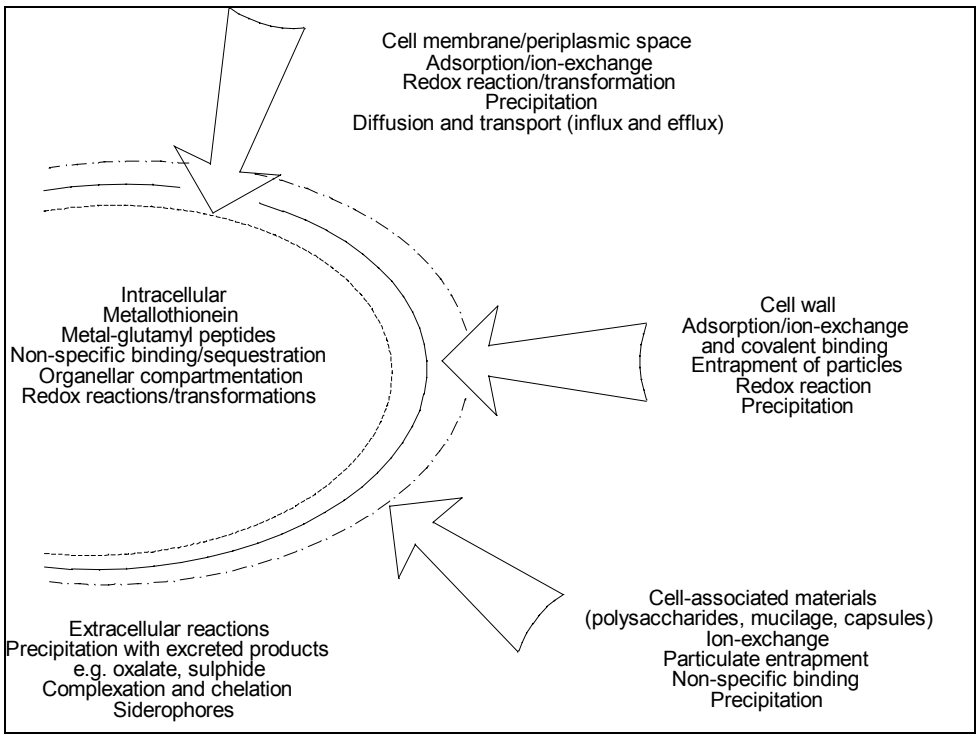


Abb. 3: Mikrobielle Anreicherungs- und Entgiftungsmechanismen [White et al, 1995; modifiziert]

Für die passive Biosorption sind vor allem funktionelle Gruppen der Zelloberfläche (Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl- Phosphat-, und Sulfhydrylgruppen) von Bedeutung [Beveridge, 1989]. Viele Gram-negative Mikroorganismen produzieren bei ausreichender Nährstoffversorgung extrazelluläre Substanzen, die in Form von Kapseln oder Schleimen die Zellwand umgeben [Hutchins et al, 1986]. Die überwiegend aus sauren oder neutralen Polysacchariden und Polypeptiden bestehenden Exopolymere wirken aufgrund ihrer negativ geladenen funktionellen Gruppen als Polyanionen [Schmiechen et al, 1992]. Die dominierenden Bindungsmechanismen sind Kationenaustausch und Komplexbildung [Hunt, 1986]. Reine Adsorptionsvorgänge sind häufig von untergeordneter Bedeutung [Beveridge u. Koval, 1981; Kuyucak u. Volesky, 1989].

Untersuchungen zur Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen ergaben, daß die Anreicherungskapazität der Schlämme mit ihrem Gehalt an bakteriellen Exopolysacchariden und deren Zusammensetzung korreliert [Sterritt u. Lester, 1986]. Das Ausmaß der Polysaccharidgehalte wird maßgeblich von der Schlammbelastung beeinflußt [Berk u. Gunderson, 1993]. Mit der bakteriellen Zusammensetzung der Schlämme variiert die qualitative Zusammensetzung der Exopolymere, die u.a. durch das Schlammalter beeinflußt wird [Rudd et al, 1984].

Das Adsorptionsverhalten von Belebtschlämmen wurde mit L- und S-förmigen Isothermen beschrieben, abhängig von Art und Zusammensetzung der beteiligten Organismen und deren Polysaccharide [Steiner et al, 1976; Forster 1983]. L-förmige Kurvenverläufe wurden überwiegend mit löslichen Polysacchariden erhalten, die hohe Anteile an Polygalacturonsäuren aufwiesen. Dabei wurden den Carboxylgruppen der Uronsäuren die Bindungsstellen für die Metallkationen zugeordnet. S-förmige Isothermenverläufe korrelierten häufig mit hohen Gehalten an unlöslichen Polysacchariden. Als mögliche Bindungsstellen wurden die Hydroxylgruppen der überwiegend aus Hexosen aufgebauten Polymere diskutiert.

3.3.2 Bindungsformen von Schwermetallen in Belebtschlämmen

Eine selektive Extraktion spezieller Metallbindungsformen ist aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungen zwischen Feststoffphasen und Schwermetallkomponenten nicht möglich. Ausgehend von den Umweltbedingungen, die auf die Freisetzung/Bindung von Metallen entscheidenen Einfluß haben, beschrieb Tessier [1979] ein sequentielles Laugungsverfahren für Sedimente, das die Zuordnung von Metallen zu größeren Gruppen von Feststoffphasen erlaubte.

Beginnend mit milden Bedingungen (pH 7; NH_4-Acetat oder Na-Acetat oder $MgCl_2$) werden durch die Anwendung von fortschreitend aggressiveren Reagenzien die komplexen Stoffgemische in 5 Fraktionen differenziert: austauschbare Kationen, carbonatisch gebundene, an Eisen- und Manganoxide gebundene, an organisches Material gebundene und eine mineralische Restfraktion, s. Tab. 6.

Austauschbare Kationen werden überwiegend durch Adsorption gebunden, bzw. in Abhängigkeit der umgebenden Milieubedingungen freigesetzt. Adsorptions-/Desorptionsprozesse sind durch Änderungen der Ionenkonzentration und des pH-Wertes stark beeinflußbar. In alkalischer Lösung erfolgt Adsorption, in saurer Lösung Desorption. Für Sorptionsreaktionen an mineralischen Substraten (z.B. Silikate) konnte gezeigt werden, daß 1 bis 1,5 pH-Stufen benötigt werden, um das Gleichgewicht von 0 % Adsorption auf 100 % zu verschieben [Förstner, 1984].

Carbonate können als Oberflächen für Adsorptionsreaktionen dienen. Mit der Verschiebung des pH-Wertes in den leicht sauren Bereich (pH 5) erfolgt eine Carbonatauflösung und dadurch bedingt eine Freisetzung daran gebundener Metalle.

Mangan- und Eisenhydroxide sind vielfach die Hauptadsorbentien in Böden und Sedimenten [Sager et al, 1990]. Dabei haben frisch gefällte Eisenhydroxide die größte spezifische Oberfläche. An Mangan- und Eisenhydroxide gebundene Metalle können aufgrund der Reduktionsstärke des Extraktionsmittels differenziert werden, mit Hydroxylamin werden Metallkationen aus leicht reduzierbaren Bindungen, aus mäßig reduzierbaren mit Oxalatpuffer freigesetzt.

Natürliche Sulfide von Zink, Blei oder Kupfer lösen sich nach Oxidation mit H_2O_2 vollständig [Sager et al, 1990], ebenso werden organisch gebundene Metallfraktionen durch Aufoxidation des biologischen Material freigesetzt [Tessier, 1979]. Die Restfraktion der gebundenen Metalle liegt mineralisch gebunden vor und kann als säurelöslicher Anteil aufgeschlossen werden.

Die in Tab. 6 dargestellte Extraktionsfolge, als Resultat mehrfacher Weiterentwicklungen [Salomons u. Förstner, 1980; Förstner u. Calmano, 1982; Förstner, 1995] der

ursprünglichen Extraktionssequenz von Tessier [1979], wurde überwiegend für geologisches Material (Böden, Sediment, Schlämme) eingesetzt, um die Mobilität und Bioverfügbarkeit gebundener Schwermetalle unter wechselnden Milieuverhältnissen (Redoxpotential, pH-Wert, Komplexbildner) zu beschreiben. Vereinzelt wurde die Anwendung der sequentiellen Extraktion auch für biologisches Material wie Sielhäute [Gutekunst, 1986], Klärschlämme [Gutekunst, 1986; Förstner, 1995] sowie für Pflanzenteile und Oligochaeten [Sager u. Vogel, 1993] beschrieben.

Die überwiegend bodenkundliche Anwendung der Extraktionsfolge führte zu feststehenden Zuordnungen von Extraktionsmitteln zu Bindungsformen, die nicht ohne weiteres auf biologisches Material wie Belebtschlämme, gekennzeichnet durch eine organisch/mineralische Matrix mit hoher mikrobieller Populationsdichte, zu übertragen sind. Ten Doornkaat Koolmann [1996] berücksichtigte die spezifischen Verhältnisse in Belebtschlämmen, z.B. Bindungen an Bestandteile biologischer Zellmembranen und Zellwände und daran angelagerte Kapseln, Schleime und Exopolymere und ordnete ihnen in Anlehnung an die Standardextraktionsfolge bestimmte Bindungsformen zu, s. Tab. 6.

Tab. 6: Extraktionssequenz und die zugeordneten Bindungsformen von Schwermetallen

Extraktionslösung	**zugeordnete Bindungsform der Schwermetalle**	
	für Böden [Förstner, 1995]	**für Belebtschlämme [ten Doornkaat Koolmann, 1996]**
1 M NH_4-Acetat pH 7	austauschbare Kationen	Unspezifische physikalische Adsorption, austauschbare Kationen
1 M Na-Acetat pH 5	carbonatisch gebundene Kationen	Komplexe Bindungen an schwach saure Gruppen (z.B. phenolische oder carboxylische, durch pH-Wertabsenkung freisetzbare Ionen der Biomembran
0,1 M Hydroxylaminhydrochlorid pH 3	leicht reduzierbare Bindungen (z.B. Manganoxide)	komplexe Bindungen an Amino-N-Gruppen
0,2 M Oxalatpuffer pH 2	mäßig reduzierbare Bindungen (z.B. Eisenhydroxide)	komplexe Bindungen an stark saure Carboxyl-Gruppen
Aufschluß mit H_2O_2 (30 %) pH 2	organische und sulfidische Bindungen	sulfidische Bindungen
Aufschluß mit HNO_3 (65 %)	partikuläre mineralische Bindungen	mineralische Bindungen

NH_4 = Ammonium; Na = Natrium; H_2O_2 = Wasserstoffperoxid; HNO_3 = Salpetersäure

Zur Homepage der Dissertation

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchungen im Rahmen der Schwermetallbilanz

4.1.1 Beschreibung der Kläranlage Emden-Larrelt

Die Kläranlage (KA) Emden-Larrelt ist eine vollbiologische Kläranlage zur aeroben Abwasser- und anaeroben Schlammbehandlung. Die Anlage, ausgelegt auf die Abwasserbehandlung für 100.000 Einwohnerwerte (EW) mit zusätzlicher Fäkalschlammbehandlung von 10.000 EW, wurde 1983 in Betrieb genommen. Bemessungsgrundlage war der Abbau der organischen Schmutzstoffe auf Restgehalte < 20 mg BSB_5/l. Die Anlage wurde 1991 um die Verfahrensschritte Nitrifikation/Denitrifikation und Phosphateliminierung (chemisch) erweitert. Zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchung betrug der Anschlußwert der Anlage ca. 90.000 EW.

Die Abwasserbehandlung (mechanisch, biologisch, chemisch) erfolgt von der Vorklärung an in zwei baugleichen Straßen (Str. I, Str. II). Die Belebungsbecken (1983 bis 1991 als Schreiber Gegenstrombecken® betrieben, ab 1991 modifiziert) bilden mit den innenliegenden Vorklärbecken eine bautechnische Einheit. Die Schlammbehandlung erfolgt einstraßig. Die Anordnung der einzelnen Verfahrensstufen ist in Abb. 4 dargestellt. In Tab. 7 sind die einzelnen Bauwerke, die Dimensionierung und der Belastungszustand der Anlage für das Jahr 1995 aufgeführt.

4.1.1.1 Abwasserbehandlung

Das ankommende Rohabwasser wird vom Hauptpumpwerk (HPW) zum Rechengebäude mittels 4 Rohabwasserpumpen gefördert, die in Abhängigkeit vom Zulaufvolumen zugeschaltet werden. Mit Hilfe der Rechen (RE) werden grobe, sperrige Feststoffe aus dem Abwasserstrom entfernt. In den Zulauf zur Rechenanlage werden das in der Kläranlage anfallende Trübwasser (TW) und der Teil des Fäkalschlamms, der aerob behandelt wird (FS-Zu), über das Trübwasserpumpwerk (TWP) eingeleitet.

Nach Passage eines belüfteten Langsand-/Fettfangs (SF/FF) fließt das Abwasser über eine Überfallkante, durch deren Höhe ein gewählter Stauspiegel konstant gehalten werden kann, der Vorklärung (VK) im freien Gefälle zu. Der den Vorklärbecken zufließende Abwasserstrom wird über induktive Durchflußmesser (IDM) - für jedes Becken getrennt - registriert und mittels EDV-gesteuerter Schieber auf beide Becken gleichmäßig verteilt. Die Zuleitung des Abwasserstroms wie auch des Überschußschlammes erfolgt in den zentral gelegenen Dom.

Das vorgeklärte Abwasser fließt den Belebungsbecken (BB) jeweils in den Denitrifikationszonen (Zone 1: Hauptstrom, Zone 3 und 5: Nebenströme) im freien Gefälle zu. Der in Zone 1 eingeleitete Abwasserstrom wird mit Rücklaufschlamm (aus der Nachklärung) und Rezirkulationsschlamm (aus Zone 5) gemischt und durch die alternierend angeordneten Zonen für Nitrifikation (Zonen 2 und 4) und Denitrifikation (Zonen 1, 3 und 5) zwangsgeführt. Zone 1 und Zone 5 sind durch eine durchgehende Trennwand, in die Rezirkulationspumpen eingelassen sind, voneinander abgegrenzt. Die restlichen Zonen sind durch Tauchwände unterteilt. In Zone 5 erfolgt eine simultane Phosphatfällung mit Eisen(III)chloridsulfat.

Das Abwasser-/Belebtschlamm-Gemisch aus Zone 5 fließt der Nachklärung (NK) im freien Gefälle zu und wird dort durch Sedimentation der Feststoffe in Schlamm und

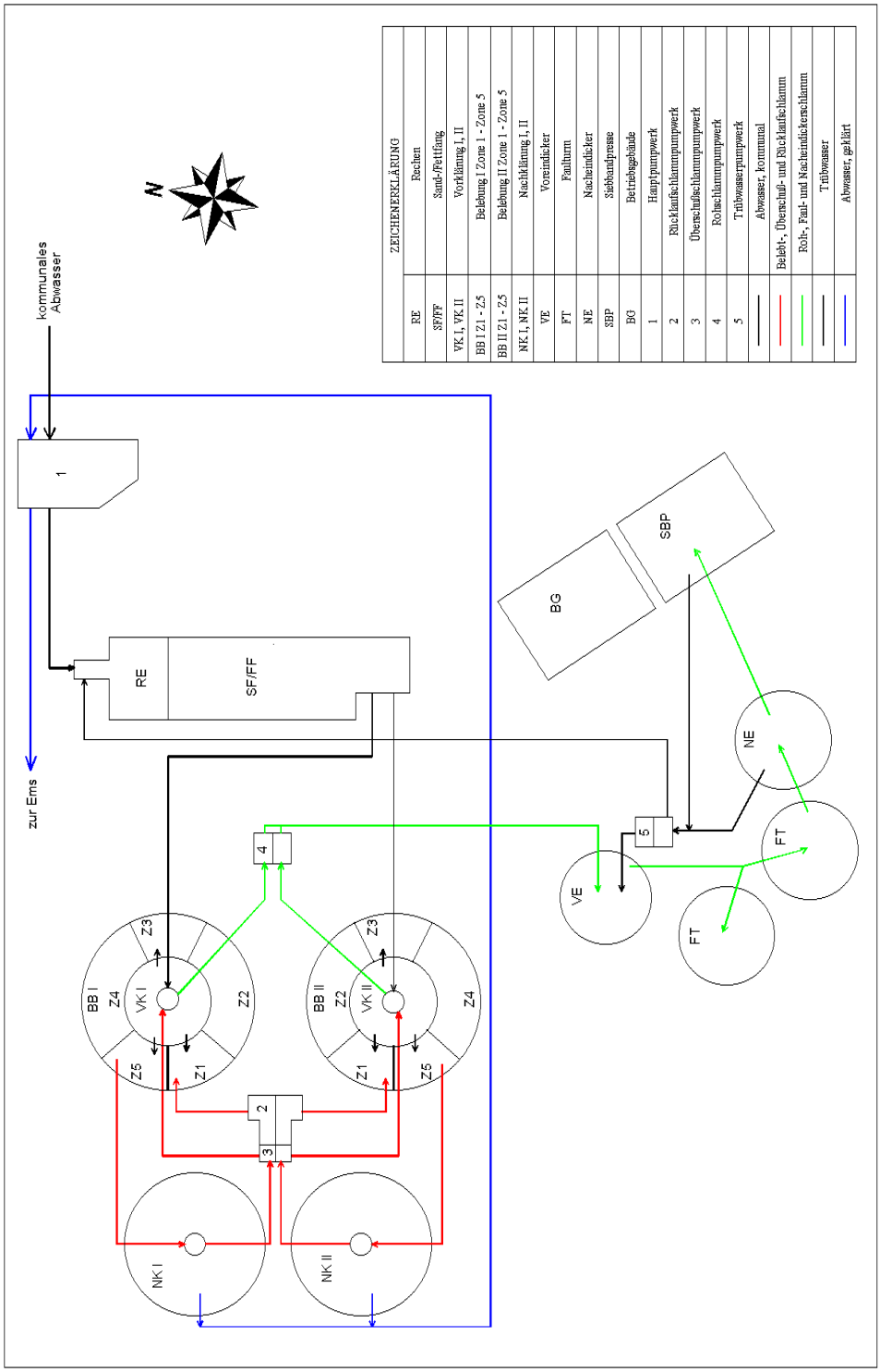


Abb. 4. Anordnung der Verfahrenseinheiten der Kläranlage Emden-Larrelt mit Übersicht der Abwasser- und Schlammströme (1995)

Tab. 7: Bauwerke, Dimensionen und Belastungszustand der KA Emden-Larrelt (1995)

Bauwerk	**Kenngrößen**	**Belastung (1995)**		**Einheit**
		Q_t	Q_r	
	Zufluß Q_d	11627	14500	m^3/d
	Zufluß Q_h	484	604	m^3/h
	BSB_5 -Konz. Zulauf	281		mg/l
	BSB_5 -Konz. NK_{Ab}	4,0		mg/l
	TKN-Konz. Zulauf	75,6		mg/l
	TKN-Konz. NK_{Ab}	8,3(1)		mg/l
	Pges.-Konz. Zulauf	13,8		mg/l
	Pges.-Konz. NK_{Ab}	0,5(2)		mg/l
	BSB_5 -Fracht Zulauf	3502		kg/d
	BSB_5 -Fracht NK_{Ab}	49		kg/d
	TKN-Fracht Zulauf	944		kg/d
	TKN-Fracht NK_{Ab}	96(1)		kg/d
	Pges.-Fracht Zulauf	160		kg/d
	Pges.-Fracht NK_{Ab}	6,3(2)		kg/d
Belüfteter Sandfang (SF)				
L/B/T = 36/6,5/3,7 m	Durchflußzeit (t_{SF})	1,8	1,4	h
V_{SF} = 866 m^3	Fließgeschwindigkeit (v_{SF})	< 0,01	< 0,01	m/s
A_{SF} = 234 m^2	Oberflächenbeschickung (q_{ASF})	2,1	2,6	m/h
Vorklärung (VK)				
2 Becken				
$d_a/d_i/T$ = 20,0/3,6/4,0 m	Durchflußzeit (t_{VK})	5,2	4,1	h
$V_{VK\ ges.}$ = 2500 m^3	Oberflächenbeschickung (q_{AVK})	0,8	1,0	m/h
$A_{VK\ ges.}$ = 607 m^2				
Belebung (BB)				
2 Becken	Durchflußzeit (t_{BB})	19,1	15,3	h
$V_{BBges.}$ = 9260 m^3	Raumbelastung (B_R)	0,17		kg/(m^3 d)
Denitrifikation (6 Zonen)	Schlammbelastung (B_{TS})	0,04		kg/(kg d)
$V_{Dges.}$ = 3240 m^3	Trockenmasse (TS_{BB})	4,66		kg/m^3
Nitrifikation (4 Zonen)	Schlammalter (t_{TS})	32		d
$V_{Nges.}$ = 6020 m^3	Überschußschlamm-			
Denitrif. : Belebung	Produktion ($ÜS_{BSB5}$)	0,87		kg/(m^3 d)
$V_{Dges./}$ $V_{BBges.}$ = 0,35	spez. ÜS-Produktion ($ÜS_B$)	1,19		kg/kg
Nachklärung (NK)				
2 Becken	Durchflußzeit (t_{NK})	12,1	9,7	h
$d_a/d_i/T$ = 38,0/3,4/2,6 m	Oberflächenbeschickung (q_{ANK})	0,38		m/h
$V_{NKges.}$ = 5844 m^3	Schlammvolumenbeschickung (q_{SV})	215		l/(m^2 h)
A_{NK} = 2248 m^2	Vergleichsschlammvolumen (V_{SV})	559		ml/l
Voreindicker (VE)				
d/F_H = 12,0/3,6 m	Durchflußzeit (t_{VE})	1,8		d
V_{VE} = 400 m^3				
Faulbehälter (FT)				
2 Behälter	Faulzeit (t_{FT})	18,2		d
d_i/H = 10,0/20,0 m	Gasproduktion	500		m^3/d
$V_{FTges.}$ = 4000 m^3	Gasausbeute	360(3)		l/kg oTS
Nacheindicker (NE)				
d/F_H = 12,0/3,6 m	Durchflußzeit (t_{NE})	1,8		d
V_{NE} = 400 m^3				
Siebbandpresse (SBP)				
2 Pressen	Gesamt-Leistung (P)	36		m^3/h

Datenmaterial nach: (1) Uhlenhut [1996]; (2) STAWA [1995]; (3) ARGO [1995];
Q_t = Trockenwetterzufluß; Q_r = Regenwetterzufluß; L = Länge, B = Breite; T = Tiefe; H = Höhe; F_H = Füllhöhe; d_a = Durchmesser außen; d_i = Durchmesser innen; A = Fläche; V = Volumen; V_D = Volumen für Denitrifikation; V_N = Volumen für Nitrifikation; ges. = Gesamt;

geklärtes Abwasser getrennt. Der Schlamm wird über Rücklaufschlammpumpwerke in die Belebung zurückgeführt. Das geklärte Abwasser beider Nachklärungen wird dem Hauptpumpwerk zugeleitet und von dort aus in die Ems abgeleitet.

4.1.1.2 Schlammbehandlung

Der in den Vorklärungen anfallende Rohschlamm (RS), das Gemisch aus Primär- und Überschußschlamm (ÜS), wird dem Voreindicker (VE) über Pumpwerke diskontinuierlich zugeleitet. Im Untersuchungszeitraum erfolgte der Rohschlammabzug täglich im Zeitraum zwischen 16:00 Uhr bis ca. 04:00 Uhr. Die abzuziehende Rohschlammmenge wurde durch Schlammspiegelmessungen (pro Becken und Tag) ermittelt.

Der in der Kläranlage zu behandelnde Fäkalschlamm wird je nach Schlammherkunft entweder aerob vorbehandelt, d.h. in den Zulauf eingeleitet (FS-Zu), oder direkt anaerob behandelt. Anaerob zu behandelnder Fäkalschlamm (FS-VE) wird über den Voreindicker der weiteren Behandlung zugeleitet. Zum Zeitpunkt dieser Untersuchung wurde der Voreindicker nur als Schlammspeicherraum benutzt, es erfolgte kein Trübwasserabzug und damit keine Voreindickung.

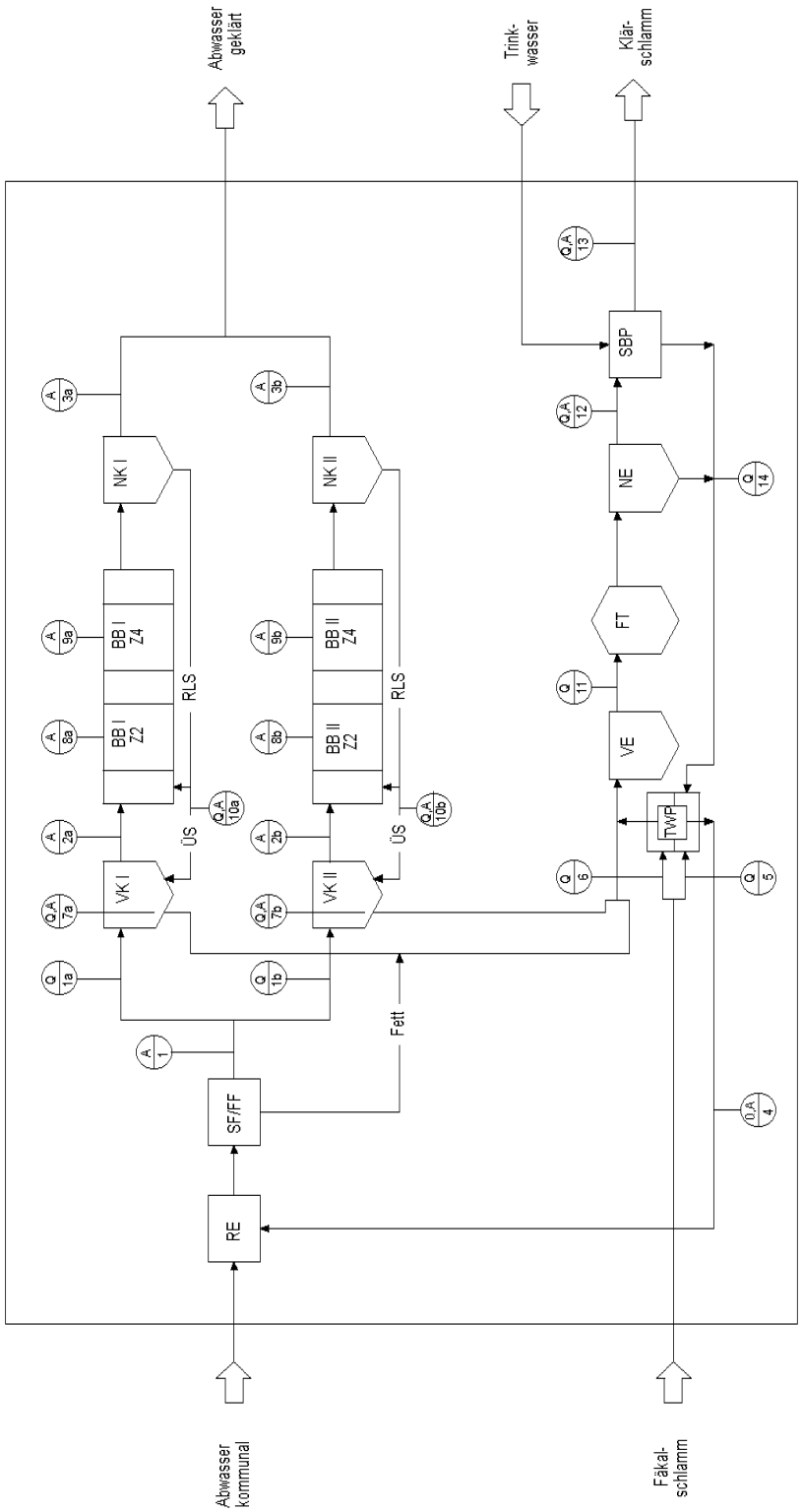
Der Voreindickerschlamm (Gemisch aus Rohschlamm und anaerob zu behandelndem Fäkalschlamm) wird den Faultürmen (FT) mittels Rohschlammpumpen zugeleitet und verdrängt dabei die seinem Volumen entsprechende Menge Faulschlamm in den Nacheindicker (NE). Das bei der anaeroben Schlammbehandlung entstehende Faulwasser wurde nicht aus den Faultürmen, sondern als Trübwasser aus dem Nacheindicker diskontinuierlich einmal pro Tag abgezogen. Dieses Trübwasser (TW-NE) wurde über ein Trübwasserpumpwerk (TWP) in den Zulauf zur Rechenanlage eingeleitet.

Der aus dem Nacheindicker abgezogene Schlamm wurde an Werktagen (i.d.R. 5 Tage) nach Konditionierung mit Polyelektrolyten mit Hilfe einer Siebbandpresse (SBP) bis auf einen Gehalt an Trockensubstanz von ca. 20 - 22 % entwässert. Das abgepreßte Wasser, das sog. Filtratwasser, wurde als Gemisch aus Filtrat- (FW) und Trinkwasser (TrW) über das Trübwasserpumpwerk in den Rohabwasserstrom vor der Rechenanlage eingeleitet. Zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchung wurde der entwässerte Klärschlamm (KS) zur Herstellung eines Vererdungssubstrates auf eine Deponie verbracht.

4.1.2 Meß- und Probenahmestrategie in der Kläranlage

Zur quantitativen Erfassung und Beschreibung der Stoffströme von Kupfer und Zink wurden alle relevanten Verfahrensstufen der Abwasser- und Schlammbehandlung beprobt. Die Durchflußmeß- (Q) und Probenahmestellen (A) sind in Abb. 5 aufgeführt.

Um die Einflüsse aus periodisch wechselnden Einleitungen und Veränderungen im internen Betriebsablauf der Kläranlage auf die Stoffströme von Kupfer und Zink zu erfassen, umfaßte der Untersuchungszeitraum einen Wochengang. Zur Aufnahme von Tagesganglinien erfolgte die Abwasserprobenahme in Form von 2 h-Mischproben (2 h-MP), die Beprobung der Trübwasserströme in Form von 24 h-Mischproben (24 h-MP). Die zeitliche Korrespondenz der verschiedenen Abwasserproben wurde durch Einführung eines Zeitversatzes bei der Auswertung berücksichtigt, s. Kap. 5.



RE = Recken; SF/FF = Sand-/Fettfang; VK = Vorklärung; BB = Belebung; Z = Zone; NK = Nachklärung; RLS = Rücklaufschlamm; ÜS = Überschußschlamm; VE = Voreindicker; FT = Faulturm; NE = Nacheindicker; SBP = Siebbandpresse; TWP = Trübwasserpumpwerk; Zusätze: I, II = Str. I, Str. II; a= Meßstellen Str. I, b = Meßstellen Str. II.

Abb. 5: Anordnung der Meßstellen zur Durchfluß- (Q) und Qualitätsmessung (A) in der KA Emden-Larrelt im Untersuchungszeitraum

4.1.2.1 Beprobung der Abwasserströme

Zur Frachtenermittlung wird i.d.R. die mengenproportionale Probenahme bevorzugt, um die Einflüsse wechselnder Konzentrationen und Volumenströme zu erfassen. Daher wurde an den Probenahmeorten mit großen Konzentrationsschwankungen (Zulauf, Trübwasser), an denen gleichzeitig die Möglichkeit der mengenproportionalen Ansteuerung der Probenehmer vorlag, mengenproportional beprobt. Alle anderen Abwasserprobenahmen erfolgten zeitproportional, da keine Möglichkeit der mengenproportionalen Ansteuerung vorhanden war. Das Probevolumen der Abwasserproben betrug i.d.R. 1000 ml.

Die Meßstelle Zulauf (VK I+IIZu (A 1)) wurde aufgrund der mengenproportionalen Ansteuerung am Ende des Sandfanges installiert. Die Probenahme (2 h-MP) erfolgte mit dem automatischen Dauerprobenehmer PB-MOS, Fa. Bühler.

In der Vorklärung erfolgte die zeitproportionale Probenahme (2 h-MP) an den Meßstellen VK IAb (A 2a) und VK IIAb (A 2b), die in den Ablaufgerinnen beider Becken eingerichtet wurden (PB-MOS, Fa. Bühler und PB 10/T, Fa. WTW).

In der Nachklärung erfolgte die zeitproportionale Probenahme (2 h-MP, 24 h-MP) an den Meßstellen NK IAb (A 3a) und NK IIAb (A 3b), die auf den umlaufenden Brükken beider Becken installiert waren (Calyso, Fa. Bühler; Aqua-Sampler HCV 26, Fa. Struers). Da nur 5 programmierbare Dauerprobenehmer für insgesamt 6 Meßstellen zur Verfügung standen, wurden beide Nachklärungen abwechselnd in Form von 2 h-MP bzw. 24 h-MP beprobt. Aus NK I wurden 2 h-MP an 3 Tagen (23., 28., 29.11.) gewonnen, 24 h-MP an den restlichen 4 Tagen. Entsprechend zeitversetzt wurden in NK II 2 h-MP an 4 Tagen (24. - 27.11.), an den restlichen Tagen 24 h-MP gewonnen.

Die Probenahme des Trübwassers (24 h-MP) erfolgte im Trübwasserpumpwerk an der Meßstelle TW (A 4) mengenproportional (Aqua-Sampler HCV 26, Fa. Struers). Die Trübwasserproben (TW) sind ein heterogenes Gemisch aus dem Trübwasser des Nacheindickers (TW-NE), dem Ablauf der Siebbandpresse (Gemisch aus Filtrat-/ Trinkwasser (TW-FW/TrW)) und dem Fäkalschlamm (FS-Zu), der zur aeroben Behandlung in den Zulauf eingeleitet wird.

4.1.2.2 Beprobung der Schlammströme

Die Feststoffabtrennung in der Schlammbehandlung beruht auf Sedimentationsprozessen, in deren Verlauf Feststoffgradienten ausgebildet werden. Um deren Einfluß auf eine repräsentative Probenahme zu minimieren, wurden die Schlammströme verfahrensspezifisch beprobt. Das Probevolumen der Schlämme betrug jeweils 1000 ml.

Der Rohschlamm wurde über Nacht aus der Vorklärung abgezogen, eine direkte Beprobung war technisch nicht durchführbar. Daher erfolgte die Beprobung der Rohschlämme in Form von Gradienten-Stichproben aus dem Schlammstapelraum an den Meßstellen VK Rohschlamm I (A 7a) und VK Rohschlamm II (A 7b). Dazu wurden mit einer Schlauchpumpe (Fa. Verder) Stichproben aus 6 verschiedenen Tiefen (in m: 6,00; 5,00; 4,25; 4,00; 3,75 und 3,50 ab Wasserspiegel (Wsp.)) entnommen. Die gewählten Tiefen beruhten auf empirisch ermittelten Erfahrungswerten.

In der Belebung wurden qualifizierte Stichproben der Belebtschlämme in den belüfteten Nitrifikationszonen (Zonen 2 und 4) an den Meßstellen Belebung I (BB I Z2 (A 8a), BB I Z4 (A 9a) und Belebung II (BB II Z2 (A 8b), BB II Z4 (A 9b)) gewonnen.

Die mengenproportionale Probenahme (24 h-MP) der Überschußschlämme (ÜS I (A 10a), ÜS II (A 10b)) erfolgte mit Schlauchpumpen (Infusomat, Fa. Braun) im Rücklaufschlammpumpwerk.

Die Nacheindickerschlämme wurden im Zulauf zur Siebbandpresse (NE; A 12) und die Klärschlämme im Abwurf der Siebbandpresse (SBP; A 13) stündlich in Form von Stichproben beprobt. Die Stichproben eines Tages wurden getrennt nach Probenart zu Tagesmischproben vereinigt.

4.1.2.3 Bestimmung der Schlammspiegelhöhe in der Vorklärung

Zur Ermittlung der Schlammspiegelhöhen der Rohschlämme wurde ein Tiefenprofil der Schlammverteilung aufgenommen, die Abwasser-/Schlammgrenze wurde metrisch ausgemessen.

4.1.2.4 Bestimmung der Durchflüsse

Die Anordnung der Durchflußmeßstellen für Abwasser und Schlamm (Q 1 - Q 14) ist in Abb. 5 dargestellt. Es handelt sich dabei um festinstallierte Meßstellen der Kläranlage, die der Datenerfassung und -auswertung des Betriebsablaufes dienen.

Die Volumenströme der Meßstellen Zulauf (Q 1a, Q 1b), Trübwasser (Q 4), Fäkalschlamm (Q 5, Q 6) und Faulturm (Q 11) wurden mit induktiven Durchflußmessungen (IDM) bestimmt. Die Fäkalschlammströme wurden gemäß der betriebsinternen Behandlung, aerob (FS-Zu (Q 5)) oder anaerob (FS-VE (Q 6)), getrennt registriert.

Die Bestimmung der Volumenströme der Meßstellen Trübwasser-NE (Q 14), VK Rohschlamm I und II (Q 7a, Q 7b), Überschußschlamm I, II (Q 10a, Q 10b) und Siebbandpresse-Zulauf (Q 12) erfolgte aus Pumpenlaufzeiten und Förderleistungen. Der Volumenstrom des Klärschlamms wurde aus Füllhöhe und Abmessungen der Transportcontainer für die Meßstelle Siebbandpresse-Abwurf (Q 13) berechnet.

4.1.3 Analytik

In den Abwasser- und Schlammproben wurden physikochemische, abwasser- und schwermetallspezifische Meßgrößen bestimmt. Die Zuordnung von Meßgrößen und Proben ist in Tab. 8a für Abwasserproben und in Tab. 8b für Schlammproben dargestellt.

4.1.3.1 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung der Abwasser- und Schlammproben umfaßte die Herstellung von Tagesmisch- und Filtratproben sowie die Homogenisierung und Konservierung des Untersuchungsmaterials.

Für die Untersuchungen zur Evaluierung des Aufschlußverfahrens und der Meßtechnik, zur Verteilung der Metalle auf gelöste und Feststoffphase sowie der abwasserrelevanten Meßgrößen wurden Tagesmischproben (Abwasser) benötigt. Die Herstellung erfolgte aus den 2 h-MP, die entsprechend der Probenahmetechnik mengenproportional (Zulaufproben) oder aus gleichen Volumenanteilen (Proben aus Vor- und Nachklärung) zu Tagesmischproben vereinigt wurden.

Zur Bestimmung der gelösten Kupfer- und Zinkfraktionen wurden Filtratproben hergestellt, indem jeweils 100 ml der Tagesmischproben (Abwasser- und Schlamm) mem-

Tab. 8a: Analysenplan Abwasser: Untersuchte Meßgrößen sowie Herkunft, Art und Anzahl der Abwasserproben

	Anzahl der				Schwermetallrelevante Meßgrößen			Physikochemische Meßgrößen			Abwasserrelevante Meßgrößen						
	Meß-stellen n	Meß-tage n	Einzel-proben n/d	Proben im Meßzeitraum n/7d	Cu	TS	Zn	pH-Wert	Lf	Temp.	BSB_5	CSB	TKN	NH_4-N	NO_2-N	NO_3-N	$P_{ges.}$
Zulauf																	
2 h-MP	1	7	12	84	x	x	x	x	x	x							
24 h-MP	1	7	1	7	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
VK I Ab																	
2 h-MP	1	7	12	84	x	x	x	x	x	x							
24 h-MP	1	7	1	7	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
VK II Ab																	
2 h-MP	1	7	12	84	x	x	x	x	x	x							
24 h-MP	1	7	1	7	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
NK I Ab																	
2 h-MP	1	3	12	36	x	x	x	x	x	x							
24 h-MP	1	3	1	3	x	x	x	x	x	x	x(I)	x(I)		x(I)	x(I)	x(I)	
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
NK II Ab																	
2 h-MP	1	4	12	48	x	x	x	x	x	x							
24 h-MP	1	4	1	4	x	x	x	x	x	x	x(I)	x(I)		x(I)	x(I)	x(I)	
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
TW																	
24 h-MP	1	5	1	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										

VK I Ab, VK II Ab = Ablauf aus Vorklärung I bzw. II; NK I Ab, NK II Ab = Ablauf aus Nachklärung I bzw. II; TW = Trübwasser; EP = Einzelprobe; MP = Mischpr FMP = Filtrat-Mischprobe; (I) = Mischprobe aus Ablauf Nachklärung I und II

Tab. 8b: Analysenplan Schlamm: Untersuchte Meßgrößen sowie Herkunft, Art und Anzahl der Schlammproben

Probe	Anzahl der				Schwermetallrelevante Meßgrößen			Physikochemische Meßgrößen			Abwasserrelevante Meßgrößen						
	Meß-stellen n	Meß-tage n	Einzel-proben n/d	Proben im Meßzeitraum n/7d	Cu	TS	Zn	pH-Wert	Leit-fähig-keit	Tem-pera-tur	BSB_5	CSB	TKN	NH_4-N	NO_3-N	NO_2-N	$P_{ges.}$
VK I RS																	
SP	6	7	1	42	x	x	x	x	x	x							
FSP	6	2	1	12	x		x										
VK II RS																	
SP	6	7	1	42	x	x	x	x	x	x							
FSP	6	2	1	12	x		x										
BB I																	
SP	2	7	1	14	x	x	x	x	x	x							
FSP	2	2	1	4	x		x										
BB II																	
SP	2	7	1	14	x	x	x	x	x	x							
FSP	2	2	1	4	x		x										
ÜS I																	
24 h-MP	1	7	1	7	x	x	x	x	x	x							
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
ÜS II																	
24 h-MP	1	7	1	7	x	x	x	x	x	x							
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
NE																	
7 h-MP	1	5	1	5	x	x	x	x	x	x							
24 h-FMP	1	2	1	2	x		x										
KS																	
7 h-MP	1	5	1	24	x	x	x										

VK I RS, VK II RS = Rohschlämme aus Vorklärung I bzw. II; BB I, BB II = Belebtschlamm aus Belebung I bzw. II; ÜS I, ÜS II = Überschußschlamm I bzw. II; NE = Nacheindickerschlamm; KS = Klärschlamm; EP = Einzelprobe; MP = Mischprobe; SP = Stichprobe; FMP = Filtrat-Mischprobe; FSP = Filtrat-Stichprobe

branfiltriert wurden (Cellulosenitrat 0,45 µm, Fa. Sartorius).

Zur Gewährleistung einer homogenen Feststoffverteilung wurden die Abwasser- und Schlammproben ca. 3 Min. bei 15.000 rpm homogenisiert (Ultraturax, Fa. IKA), unmittelbar im Anschluß an Bestimmung der physikochemischen Meßgrößen.

Die zur Schwermetallbestimmung vorgesehenen Abwasser-, Schlamm- und Filtratproben wurden durch Zusatz von 1 bis 10 ml Salpetersäure (HNO_3 (ρ = 1,4 g/ml), Fa. Grüssing) pro Liter Probe auf einen pH-Wert < 2 eingestellt und bis zur weiteren Bearbeitung bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.1.3.2 Schwermetallanalytik

Bestimmt wurden die Kupfer- und Zinkgehalte der Abwasser-, Schlamm- und Filtratproben nach vorangegangenem Aufschluß mittels Atomabsorptionsspektrometrie. Angesichts des hohen Probenaufkommens (574 Proben) erfolgte der Aufschluß innerhalb der Routineanalytik als Mikroaufschluß mit Salpetersäure.

Im Rahmen der Qualitätssicherung der Schwermetallanalytik wurde das Mikroaufschlußverfahren auf der Gleichwertigkeit mit Referenzaufschlußverfahren geprüft und validiert. Die atomabsorptionsspektrometrischen Meßverfahren (AAS) zur Kupfer- und Zinkbestimmung wurden mit Referenzverfahren (ICP-AES) validiert. Die Routineanalytik wurde durch ständige Qualitätskontrollen abgesichert, in Übereinstimmung mit den GLP-Richtlinien (Gute Laborpraxis, [ChemG, 1986]). In Abb. 6 sind die Methoden der Schwermetallanalytik, die in einzelnen Untersuchungsabschnitten eingesetzt wurden, im Überblick dargestellt.

4.1.3.2.1 Aufschlußverfahren

Der Mikroaufschluß mit Salpetersäure wurde probenspezifisch mit Referenzverfahren auf Gleichwertigkeit geprüft. Dazu wurden als Referenzverfahren für Abwasserproben das Aufschlußverfahren zur Bestimmung von Gesamt-Schwermetallen der Deutschen Einheitsverfahren (DEV) für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen und für Schlammproben ein Mikrowellenaufschluß mit Salpetersäure eingesetzt.

Mikroaufschluß mit Salpetersäure

Das Mikroaufschlußverfahren mit Salpetersäure nach Zauke et al. [1995] stellt eine oxidative Naßveraschung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck dar. Das Verfahren wurde spezifisch für die Abwasser- und Schlammmatrices, hinsichtlich der Aufschlußagentien und -bedingungen (Temperatur, Zeitdauer), modifiziert.

Die Aufschlüsse erfolgten in verschraubbaren Reaktionsgefässen aus Polypropylen und -ethylen (Safe-Twist, Fa. Eppendorf). Das Verhältnis von Aufschlußmatrix und -säure wurde gemäß der Feststoffgehalte der einzelnen Probenarten variiert, s. Tab. 9.

Die homogenisierten Proben wurden mit Salpetersäure (HNO_3 (ρ = 1,4 g/ml)) versetzt, im Trockenschrank für 2 h bei 96 °C inkubiert und nach Abkühlen, zur Abtrennung anorganischer Feststoffe, zentrifugiert (5 Min., 5.000 rpm; Fa. Eppendorf). Die Schlamm-, Klärschlamm- und Referenzproben wurden vor der Zentrifugation auf ein Endvolumen von 1 ml mit Aqua bidest. aufgefüllt.

Die Aufschlüsse erfolgten in der Routineanalytik in fünf Parallelen/Probe, im Rahmen der Evaluierung von Aufschluß- und Meßtechnik in neun Parallelen/Probeart, s. 4.1.3.2.3. Die Vergleichsmessungen der Evaluierung von Aufschluß- und Meßtechnik

Untersuchung von Kupfer und Zink in relevanten Verfahrensstufen der Kläranlage

Abwasser (RA, Va)		**Schlamm (RA, Va)**
2 h-Mischproben	*Tagesmischproben*	*Tagesmisch-/Stichproben*
Zulauf 1-12 (RA)	Zulauf TM (RA, Va	VK I RS 6,00 - 3,50 m (RA, Va)
Abl. VK I 1-12 (RA)	Abl. VK I TM (RA, Va)	VK II RS 6,00 - 3,50 m (RA)
Abl. VK II 1-12 (RA)	Abl. VK II TM (RA)	Belebung I Zone 2 u. 4 (RA)
Abl. NK I 1-12 (RA)	Abl. NK I TM (RA, Va)	Belebung II Zone 2 u. 4 (RA)
Abl. NK II 1-12 (RA)	Abl. NK II TM (RA)	Überschußschlamm I u. II (RA, Va)
	Trübwasser TM (RA)	Nacheindickerschlamm (RA, Va)
		Klärschlamm (RA)

Verteilung von Kupfer und Zink auf gelöste und gebundene Phase

1. Herstellung von Filtratproben durch Membranfiltration (0,45 µm) aus: Abwasser-Tagesmischproben und Schlamm-Tagesmisch-/Stichproben
2. Bestimmung und Vergleich der Schwermetallgehalte der Tagesmisch- und Filtratproben

Validierung (Va) des Mikroaufschlußverfahrens und der Routineanalytik (RA)

DEV*-Aufschluß (Va) (* = modifiziert)	Mikroaufschluß (Va, RA)	Mikrowellen-Aufschluß (Va)
25 ml Abwasser	0,95 ml Abwasser od. 0,50 ml Schlamm (flüssig) od. 25 mg Schlamm (TS)	10 ml Schlamm (flüssig) od. 2,5 g Schlamm (TS)
0,25 ml HNO_3 0,25 ml H_2O_2	0,05 - 0,10 ml HNO_3	5 ml HNO_3
in offenen Reaktionsgefäßen einengen, mit 0,25 ml HNO_3 versetzen, in 10 ml Aqua bidest. aufnehmen, filtrieren und mit Aqua bidest. auf ein Endvolumen von	in geschlossenen Reaktionsgefäßen für 2 h bei 96 °C im Trockenschrank aufschliessen und mit Aqua bidest. auf ein Endvolumen von	in geschlossenen Reaktionsgefäßen mit einem vierstufigen Temperatur-/Druck-Programm bis max. 180 °C und 12,9 bar für ca. 90 Min. aufschliessen, filtrieren und mit Aqua bidest. auf ein Endvolumen von
25 ml	1 ml	50 ml auffüllen.
	5 Parallelen/Probe (RA)	
9 Parallelen/Probe (Va)	9 Parallelen/Probe (Va)	9 Parallelen/Probe (Va)

1. Validierung für Abwasserproben: Vergleich DEV*-Aufschluß mit Mikroaufschluß
2. Validierung für Schlammproben: Vergleich Mikrowellen-Aufschluß mit Mikroaufschluß

Validierungskriterien: Gleichheit der Varianzen und Mittelwerte

Validierung (Va) der AAS-Meßtechnik und der Routineanalytik (RA)

Graphitrohr-AAS (Va, RA)	Flammen-AAS (Va, RA)	ICP-AES (Va
c(Cu) 10 - 50 µg/l	c(Cu) = 0,5 - 2,5 mg/l	c(Cu) und c(Zn) =
c(Cu) 40 - 200 µg/l	c(Zn) = 0,05 - 1,0 mg/l	10 - 10.000 µg/l
5 - 10 µl Probevol.	100 µl Probevol.	1 ml Probevol.
autom. Temperatur-/ Veraschungsprogramm	manuelle Mikroinjektion	autom. Temperatur-/ Plasmaanregung

1. Validierung für Abwasserproben: Vergleich Graphitrohr-AAS mit ICP-AES
2. Validierung für Schlammproben: Vergleich Flammen-AAS mit ICP-AES

Validierungskriterien: Gleichheit der Standardabweichungen und Mittelwerte

Abb. 6: Überblick über Untersuchungsziele und in den einzelnen Untersuchungsabschnitten (Routineanalytik (RA), Validierung (Va)) eingesetzte Methoden der Schwermetallanalytik

erforderten größere Aufschlußvolumina (4 ml/Probe). Dazu wurden pro Probenart sechs parallele Unterproben angesetzt und dem Mikroaufschluß unterworfen. Nach Abtrennung der anorganischen Feststoffe wurden die Überstände der 6 Unterproben zu einer Probe der neun parallelen Probe/Probenart vereinigt.

Tab. 9: Reagenzienvariationen für den Mikroaufschluß von Abwasser- und Schlammproben

Material	Probe-volumen ml	Einwaage (TS) mg	Säure-volumen ml	Aqua bidest. ml	End-volumen ml
Abwasser	0,95	-	0,05	-	1
Belebtschlamm	0,95	-	0,05	-	1
Filtrat	0,95	-	0,05	-	1
Schlamm(1)	0,50	-	0,10	0,40	1
Klärschlamm	-	25	0,50	0,50	1
Blindwert	0,95	-	0,05	-	1
Externer Standard	0,95	-	0,05	-	1
Referenzmaterial	-	25	0,50	0,50	1

(1) Roh- und Nacheindickerschlamm

DEV-Aufschluß zur Bestimmung von Gesamt-Schwermetallen

Das Aufschlußverfahren zur Bestimmung von Gesamt-Schwermetallen gemäß DIN 38 406-E7-1/E8-1 [DEV, 1981] wurde modifiziert, in dem die Volumina von Probe- und Aufschlußagentien auf 1/16 der vorgeschriebenen Volumina reduziert wurden. Der modifizierte DEV-Aufschluß wird im folgenden als DEV*-Aufschluß bezeichnet. Die Gleichwertigkeit des DEV*-Aufschluß mit dem DEV-Aufschluß wurde in Vorversuchen bestätigt.

Für den DEV*-Aufschluß wurden jeweils 25 ml der Abwasserproben mit 0,25 ml HNO_3 (ρ = 1,4 g/ml) und 0,25 ml Wasserstoffperoxid ($w(H_2O_2)$ = 30 %, Fa. Riedel-de Haen) versetzt und bis auf einen geringen noch feuchten Rückstand eingedampft. Der Rückstand wurde mit 0,25 ml HNO_3 versetzt, in ca. 10 ml Aqua bidest. aufgenommen und nach Filtration (Schwarzband, Fa. Schülke & Schleicher) mit Aqua bidest. auf ein Endvolumen von 25 ml aufgefüllt.

Mikrowellenaufschluß mit Salpetersäure

Jeweils 10 ml der Schlammproben wurden mit 5 ml HNO_3 (ρ = 1,4 g/ml) versetzt und in einem vierstufigen Temperatur-/Druck-Programm bis zu einer Maximaltemperatur von 180 °C und einem Maximaldruck von 12,9 bar in einem Mikrowellenofen (MDS 2000, Fa. CEM) aufgeschlossen. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von ca. 50 °C wurden die Aufschlußlösungen filtriert (Schwarzband, Fa. Schülke & Schleicher) und mit Aqua bidest. auf ein Endvolumen von 50 ml aufgefüllt.

Tab. 10: Temperatur- und Druckprogramm des Mikrowellenaufschluß

	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe	Einheit
Temperatur	120	140	160-	180	°C
Zeit	3	3	3	15	min
Druck	5	8	12,9	12,9	bar

4.1.3.2.2 Spektrometrische Meßverfahren

Innerhalb der Routineanalytik erfolgte die Bestimmung der Kupfer- und Zinkgehalte mittels verschiedener AAS-Verfahren. Im Rahmen der Validierung der AAS-Meßtechnik erfolgten Vergleichsmessungen mittels Atomemissionsspektrometrie.

Atomabsorptionsspektrometrie

Die Bestimmung der Kupfer- und Zinkgehalte der Abwasser-, Schlamm- und Filtratproben erfolgten mit einem Atomabsorptionsspektrometer mit Deuterium-Untergrundkompensation (SpectrAA20, GTA 96, Fa. Varian) mittels Graphitrohr- und Flammentechnik in Abhängigkeit der zu bestimmenden Konzentrationen. Kalibriert wurde mit Bezugslösungen (n = 5) verschiedener Konzentration, die aus Standardlösungen (c(Cu) = 1000 mg/l, c(Zn) = 1000 mg/l; Fa. Baker) hergestellt wurden.

Graphitrohr-AAS

Für jeden Meßbereich (c(Cu) = 10 - 50 µg/l (Meßbereich 1), c(Cu) = 40 - 200 µg/l (Meßbereich 2) wurde je ein Analysenprogramm optimiert, die spezifischen Meßbedingungen sind in Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11: Geräteeinstellungen zur Bestimmung von Kupfer mittels Graphitrohr-AAS

Parameter		Einheit
Wellenlänge	324,8	nm
Spaltbreite	0,5	nm
Lampenstrom	4	mA
Verstärkerspannung	350	mV
Volumenstrom Argon	1,0 - 3,0	l/min
Probenzugabe	Autosampler	
Meßvolumen (Meßbereich 1)	10	µl
Meßvolumen (Meßbereich 2)	5	µl

Die Proben wurden auf einen Säure-/Triton-Gehalt von w(HNO_3) = 1,3 % und w(Triton X 100 , Fa. Merck) = 2 % eingestellt. Die Trocknung erfolgte bei 90 °C (30 s), die Veraschung bei 700 °C (15 s) und die Atomisierung bei 2300 °C (2 s). Die Proben der Nachklärungen und die Filtratproben wurden im Meßbereich 1, alle anderen Abwasser- und Belebtschlammproben im Meßbereich 2 vermessen. Proben, deren Konzentrationen oberhalb des Meßbereichs lagen, wurden mit einer sauren Tritonlösung (2 % Triton X 100 in HNO_3 (0,5 mol/l)) in den Meßbereich hinein verdünnt.

Jede Meßlösung wurde in 2 Parallelen vermessen. Die Auswertung erfolgte über die Ermittlung der Peakhöhe. Die Ergebnisse werden in Form von Mittelwerten in µg/l angegeben (Routineanalytik: n = 5, Validierung: n = 9).

Flammen-AAS

Mittels einer optimierten manuellen Mikroinjektions-Methode (Volumen 100 µl) wurde Kupfer in Schlammproben (Meßbereich c(Cu) = 0,5 - 2,5 mg/l) und Zink in Abwasser-, Schlamm- und Filtratproben (Meßbereich c(Zn) = 0,05 - 1,0 mg/l) bestimmt. Die spezifischen Meßbedingungen sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12: Geräteeinstellungen zur Bestimmung von Kupfer und Zink mittels Flammen-AAS

Parameter	Kupfer	Zink	Einheit
Wellenlänge	324,8	213,9	nm
Spaltbreite	0,5	1,0	nm
Lampenstrom	4,0	5,0	mA
Verstärkerspannung	350	350	mV
Durchfluß Acetylen	1,5	1,5	l/min
Durchfluß Luft	3,5	3,5	l/min

Jede Meßlösung wurde 3 mal vermessen. Die Auswertung erfolgte über die Ermittlung der Peakhöhe. Die Ergebnisse werden in Form von Mittelwerten in µg/l bzw. mg/kg TS angegeben (Routineanalytik: n = 5, Validierung: n = 9).

Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES)

In den Aufschlußlösungen, die zur Validierung des Mikroaufschlusses dienten, wurden Kupfer (λ = 327,396 nm) und Zink (λ = 213,856 nm) mittels ICP-AES (Optima 3000, Fa. Perkin-Elmer) simultan bestimmt. Kalibriert wurde mit äquidistant verteilten Bezugslösungen (n = 4) für den Meßbereich von 10 - 10.000 µg/l, die aus einer Multielementstandardlösung (c(Me) = 1000 mg/l); Fa. Merck) hergestellt wurden. Die gewählten Geräteeinstellungen sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Geräteeinstellungen zur Bestimmung von Kupfer und Zink mittels ICP-AES

Parameter			Einheit
Argongasströme:	Plasma	15	l/min
	Hilfsgas	0,4	l/min
	Zerstäubergas	0,72	l/min
Hoch-Frequenz-Leistung		1,3	kW
Beobachtungshöhe		15	mm
Probenförderungsrate		1,2	ml/min

Die Proben wurden auf einen definierten Säuregehalt eingestellt (Abwasser: w(HNO_3) = 3,2 %; Schlamm: w(HNO_3) = 6,4 %). Jede Meßlösung wurde 3 mal vermessen. Die Auswertung erfolgte über die Ermittlung der Peakhöhe. Die Ergebnisse werden in Form von Mittelwerten (n = 9) in µg/l bzw. mg/kg TS angegeben.

4.1.3.2.3 Analytische Qualitätssicherung der Schwermetallanalytik

Die Analytische Qualitätssicherung (AQS) der Schwermetallanalytik umfaßte die Ermittlung der Nachweisgrenzen für Kupfer und Zink, die Evaluierung des Mikroaufschlußverfahrens und der AAS-Meßtechnik, die Validierung der Routineanalytik mittels Qualitätskontrollen sowie die Betrachtung der Unsicherheitsbereiche für Metallgehalte und -frachten in Abwasser- und Schlammproben.

4.1.3.2.3.1 Nachweisgrenzen für Kupfer und Zink

Die Nachweisgrenzen für Kupfer und Zink wurden entsprechend DIN 32 645 [1994] (lineare Kalibrierfunktionen) und nach Büttner et al. [1980] (quadratische Funktionen, ICP-AES Kalibrierungen) ermittelt. Tab. 14 gibt einen repräsentativen Überblick über die in verschiedenen Untersuchungsabschnitten erzielten Nachweisgrenzen.

Tab. 14: Nachweisgrenzen der Routineanalytik (RA) und der Validierung (Va) des Mikroaufschlusses und der AAS-Meßtechnik

Element	Unter-suchung	Meß-verfahren	Meß-bereich µg/l	Nachweis-grenze µg/l	berechnet nach
Kupfer	RA	G.-AAS	10 - 50	5,2	DIN 32 645
Kupfer	Va	G.-AAS	10 - 50	6,9	DIN 32 645
Kupfer	RA	G.-AAS	40 - 200	7,0	Büttner et al.
Kupfer	Va	G.-AAS	40 - 200	25,9	DIN 32 645
Kupfer	RA	F.-AAS	500 - 2500	29,9	DIN 32 645
Kupfer	Va	ICP-AES	10 - 10000	6,0	Büttner et al.
Zink	RA	F.-AAS	50 - 1000	12,7	Büttner et al.
Zink	Va	F.-AAS	50 - 1000	24,5	Büttner et al.
Zink	Va	ICP-AES	10 - 10000	22,1	Büttner et al.

G.-AAS = Graphitrohr-AAS; F.-AAS = Flammen-AAS; ICP-AES = Atomemissionsspektrometrie

4.1.3.2.3.2 Prüfung und Validierung des Mikroaufschlußverfahrens

Die Prüfung des Mikroaufschlußverfahrens auf Gleichwertigkeit mit Referenzverfahren erfolgte an Abwasser- und Schlammproben (Tagesmischproben), die innerhalb der Probenahme zur Schwermetallbilanz gewonnen wurden, s. 4.1.2. Die Untersuchungen wurden als Studienarbeit von B.-M. Lütjens und R. Gebauer [1996] durchgeführt.

Für Abwasserproben, gekennzeichnet durch geringe Gehalte an Metallen und organischer Matrix, wurde der DEV*-Aufschluß als Referenzverfahren zum Mikroaufschluß eingesetzt. Für Schlammproben, gekennzeichnet durch hohe Gehalte an Metallen und organischer Matrix, wurde ein Mikrowellenaufschluß als Referenzverfahren gewählt. Die Gleichwertigkeit des Mikrowellenaufschlusses mit dem Aufschlußverfahren für Klärschlämme nach DIN 38 414-S7 [DEV, 1983] war bereits in früheren Untersuchungen bestätigt worden [Randt et al., 1991; Uhlenhut, 1995].

Evaluierung für Abwasserproben

Tagesmischproben aus Zulauf, Ablauf Vor- und Nachklärung wurden in 9 Parallelen/ Probenart jeweils dem Mikro- und DEV*-Aufschluß unterworfen, s. 4.1.3.2.1. Die Bestimmung der Metallgehalte beider Aufschlußreihen erfolgte mittels AAS, s. 4.1.3.2.2. Die Analysenergebnisse wurden mittels Varianzanalyse (F-Test und t-Test) auf Gleichwertigkeit geprüft. In Tab. 15 sind die mittleren Metallgehalte der Abwasserproben und die Ergebnisse der F- und t-Tests dargestellt, die ausführliche Darstellung der Ergebnisse findet sich im Anhang in Tab. A1.

Tab. 15: Aufschlußvergleich Abwasser: Mikroaufschluß (MA) vs. DEV-Aufschluß in Tagesmischproben aus Zulauf (ZTM), Ablauf Vor- (VK I TM) und Nachklärung (NK I TM)*

	Kupfergehalt in µg/l					
	ZTM		VK I TM		NK I TM	
	MA	DEV*	MA	DEV*	MA	DEV*
Mittelwert	256	271	79,6	81,8	8,3	7,7
C.I. 95 %	3,9	6,5	2,0	4,3	0,7	0,8
Varianz	26,0	70,5	6,9	30,5	0,9	1,1
F-Test PW	2,71		4,41		1,19	
t-Test PW	4,36		1,11		1,26	

Fortsetzung Tab. 15

	Zinkgehalt in µg/l					
	ZTM		VK I TM		NK I TM	
	MA	DEV*	MA	DEV*	MA	DEV*
Mittelwert	336	346	85,3	89,3	34,2	33,9
C.I. 95 %	18,4	18,7	7,9	6,5	7,1	8,6
Varianz	570	593	106	72	85	126
F-Test PW	1,04		1,47		1,47	
t-Test PW	0,87		0,90		0,06	

Prüfgrößen: F-Test = 6,00 (f = 8; P = 99 %); t-Test = 2,12 (f = 16, P = 95 %); f = Freiheitsgrad; P = Signifikanzniveau; C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %; PW = Prüfwert;

Die Aufschlußreihen Abwasser ergaben überwiegend gleichwertige Metallgehalte, wie die Ergebnisse der F- und t-Tests belegen. Für die Probe ZTM wurde ein signifikant unterschiedlicher Kupfergehalt ermittelt. Da die Zinkgehalte der gleichen Probe keine Unterschiede aufwiesen, wird diese Abweichung nicht auf den Aufschluß, sondern auf Fehler bei der AAS-Messung (evt. Verdünnungsfehler) zurückgeführt. Für Abwasser gilt die Gleichwertigkeit des Mikroaufschluß mit dem DEV*-Aufschluß als nachgewiesen, da keine signifikanten Unterschiede für Varianzen und Mittelwerte der anderen Proben vorlagen.

Evaluierung für Schlammproben

In 9 Parallelen/Probenart wurden Schlammproben (Überschuß-, Roh- (Tiefe 6,00 m) und Nacheindickerschlamm) dem Mikro- und dem Mikrowellenaufschluß unterworfen, s. 4.1.3.2.1. Die Metallbestimmungen beider Aufschlußserien und die Prüfung auf Gleichwertigkeit der Aufschlußverfahren erfolgten analog der Evaluierung für Abwasser. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 16 in Form von Mittelwerten und Prüfwerten der F- und t-Tests dargestellt.

Tab. 16: Aufschlußvergleich Schlamm: Mikroaufschluß (MA) vs. Mikrowellenaufschluß (MWA) von Überschuß- (ÜS I), Roh- (RS I 6,00 m) und Nacheindickerschlamm (NE)

	Kupfergehalt in mg/l					
	ÜS I		RS I 6,00 m		NE	
	MA	MWA	MA	MWA	MA	MWA
Mittelwert	2,65	2,59	14,0	14,1	12,9	13,1
C.I. 95 %	0,06	0,04	0,70	0,20	0,43	0,21
Varianz	0,007	0,003	0,93	0,09	0,31	0,08
F-Test PW	2,77		10,11		3,95	
t-Test PW	1,86		n.b.		1,01	
	Zinkgehalt in mg/l					
	ÜS I		RS I 6,00 m		NE	
	MA	MWA	MA	MWA	MA	MWA
Mittelwert	3,03	3,09	18,5	18,2	17,7	16,2
C.I. 95 %	0,06	0,05	0,14	0,18	0,42	0,39
Varianz	0,007	0,004	0,99	0,06	0,29	0,26
F-Test PW	1,85		17,26		1,12	
t-Test PW	1,92		n.b.		6,05	

Prüfgrößen: F-Test = 6,00 (f = 8; P = 99 %); t-Test = 2,12 (f = 16, P = 95 %); f = Freiheitsgrad; P = Signifikanzniveau; C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %; PW = Prüfwert; n.b. = nicht bestimmt

Die Aufschlußreihen für Schlämme ergaben weitgehend übereinstimmende Metallgehalte. Für die Probe NE wurde ein signifikant unterschiedlicher Zinkgehalt erhalten. Da die Kupfergehalte der gleichen Probe keine Unterschiede aufwiesen, wird diese Abweichung nicht auf den Aufschluß, sondern auf Fehler bei der AAS-Messung zurückgeführt. Für die Probe RS I 6,00 m wurden fast identische mittlere Metallgehalte erreicht, für die aufgrund signifikant unterschiedlicher Varianzen kein t-Test erfolgte. Die Gleichwertigkeit beider Aufschlußverfahren für Schlämme wird als nachgewiesen betrachtet.

4.1.3.2.3.3 Prüfung und Validierung der AAS-Meßtechnik

Zur Prüfung der AAS-Meßtechnik erfolgten Vergleichsmessungen mittels ICP-AES, s. 4.1.3.2.2, anhand der Aufschlußlösungen, die im Rahmen der Aufschlußvergleiche eingesetzt worden waren. Eingesetzt wurde dazu ein ICP-AES-Routinemeßverfahren. Prüfkriterium der Gleichwertigkeit der Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Meßverfahren erzielt wurden, war die Übereinstimmung der mittleren Metallgehalte mit einer maximalen Abweichung von ± 3 s. Die Ergebnisse der Meßtechnikvergleiche sind in Tab. 17 für Abwasser, in Tab. 18 für Schlämme dargestellt. Die mittleren Metallgehalte (n = 9), die im Rahmen der Validierung der Aufschluß- und Meßtechnik erhalten wurden, sind in Abb. 7a für Abwasser und Abb. 7b für Schlämme dargestellt.

Tab. 17: AAS vs. ICP-AES für Kupfer und Zink in Abwasserproben aus Zulauf (ZTM), Ablauf Vor- (VK I TM) und Nachklärung (NK I TM) unter Einsatz verschiedener Aufschlußverfahren (Mikroaufschluß (MA) und DEV-Aufschluß), n = 9*

	Kupfergehalt in µg/l											
	ZTM				VK I TM				NK I TM			
	MA		DEV*		MA		DEV*		MA		DEV*	
	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
Mittelwert	256	243	271	245	79,6	75,1	81,8	74,2	8,3	(1)	7,7	15,9
C.I. 95 %	5,1	8,2	6,5	12,0	2,0	1,0	4,3	1,7	0,7	n.b	0,8	0,21
s	6,6	10,7	8,4	15,6	2,6	1,4	5,5	2,3	0,95	n.b	1,04	0,27
MW - 3 s	237	211	246	198	71,7	71,0	65,3	67,4	n.b.	n.b.	4,6	15,1
MW + 3 s	276	275	296	291	87,5	79,1	98,4	81,0	n.b.	n.b.	10,8	16,7
	Zinkgehalt in µg/l											
	ZTM				VK I TM				NK I TM			
	MA		DEV*		MA		DEV*		MA		DEV*	
	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
Mittelwert	336	329	346	343	85,3	86,1	89,3	80,8	34,2	31,9	33,9	27,0
C.I. 95 %	18,4	12,5	18,7	20,4	7,9	7,4	6,5	7,8	7,1	13,2	8,6	11,9
s	23,9	16,3	24,3	26,5	10,3	9,6	8,5	10,2	9,2	16,2	11,2	15,4
MW - 1 s	313	312	322	317	75,0	76,5	80,8	70,6	25,0	15,7	22,7	11,5
MW + 1 s	360	345	371	370	95,6	95,7	97,8	90,9	43,4	48,1	45,1	42,4

(1) = Meßwerte unterhalb der Nachweisgrenze; C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %; s = Standardabweichung; MW = Mittelwert; n.b. = nicht bestimmt; n = Anzahl der Parallelen pro Probenart und Aufschlußtechnik

Die Gleichwertigkeit der AAS-Meßergebnisse mit denen der ICP-AES-Messungen konnte für Zink in Abwasserproben mit Abweichungen von maximal ± 1 s, für Kupfer von maximal ± 3 s nachgewiesen werden. Dieser Unterschied resultiert aus der unterschiedlichen Empfindlichkeit beider Meßverfahren, i.d.R. liegt bei AAS-Meßverfahren eine höhere Empfindlichkeit für Kupfer vor im Vergleich mit der ICP-AES. Für Kupfer in Proben aus der Nachklärung konnte kein Verfahrensvergleich erfolgen, da die ICP-AES-Ergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

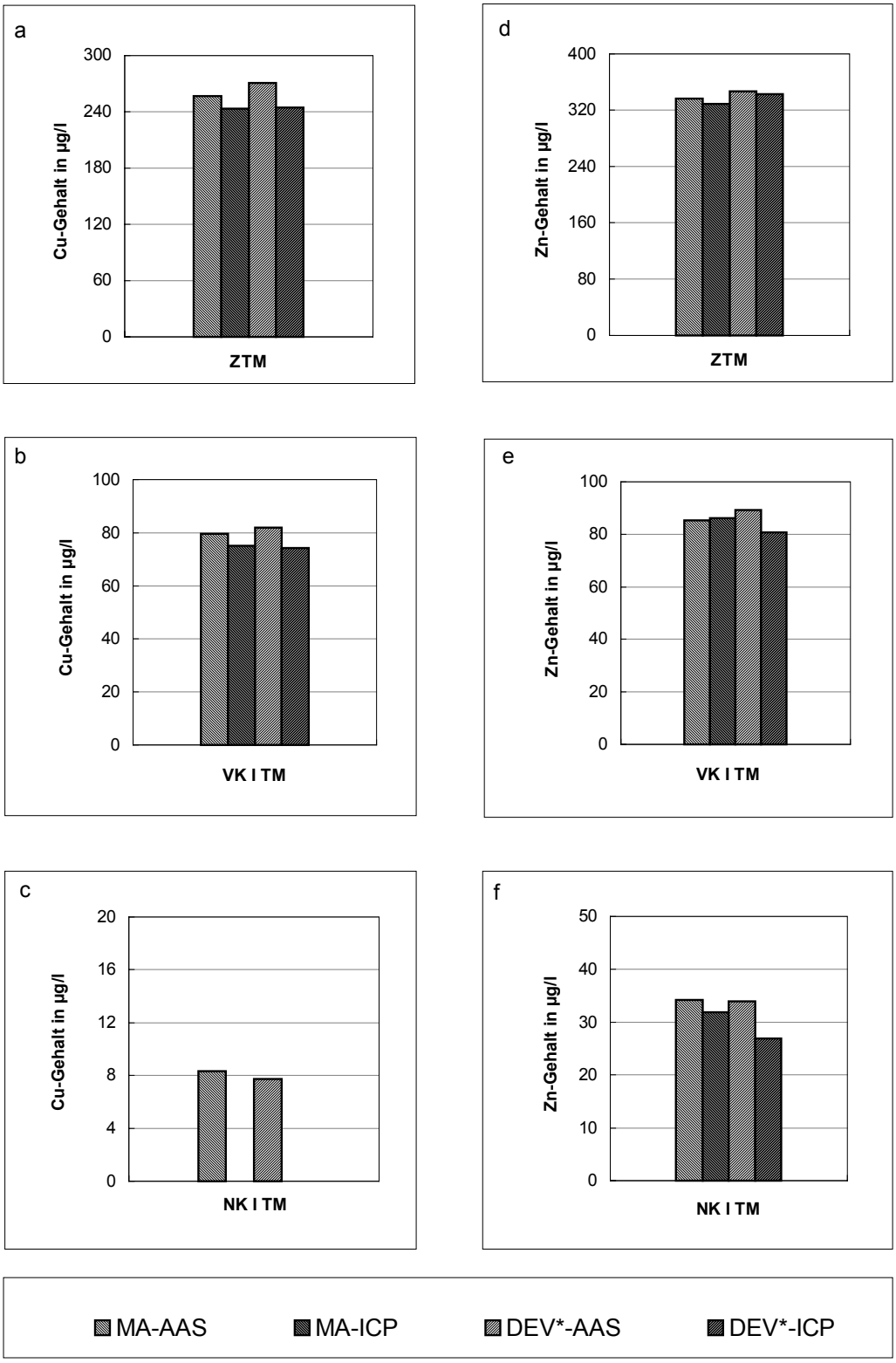


Abb. 7a: Ergebnisse der Validierung von Aufschluß- und Meßtechnik für Abwasser: Mittlere Gehalte an Kupfer (Cu (a-c)) und Zink (Zn (d-f)) in Zulauf (ZTM), Ablauf Vor- (VK I TM) und Nachklärung (NK I TM), n = 9; MA = Mikroaufschluß; DEV = DEV-Aufschluß, modifiziert; AAS = Atomabsorptionsspektrometrie; ICP-AES = Atomemissionsspektrometrie; n = Anzahl der Parallelproben*

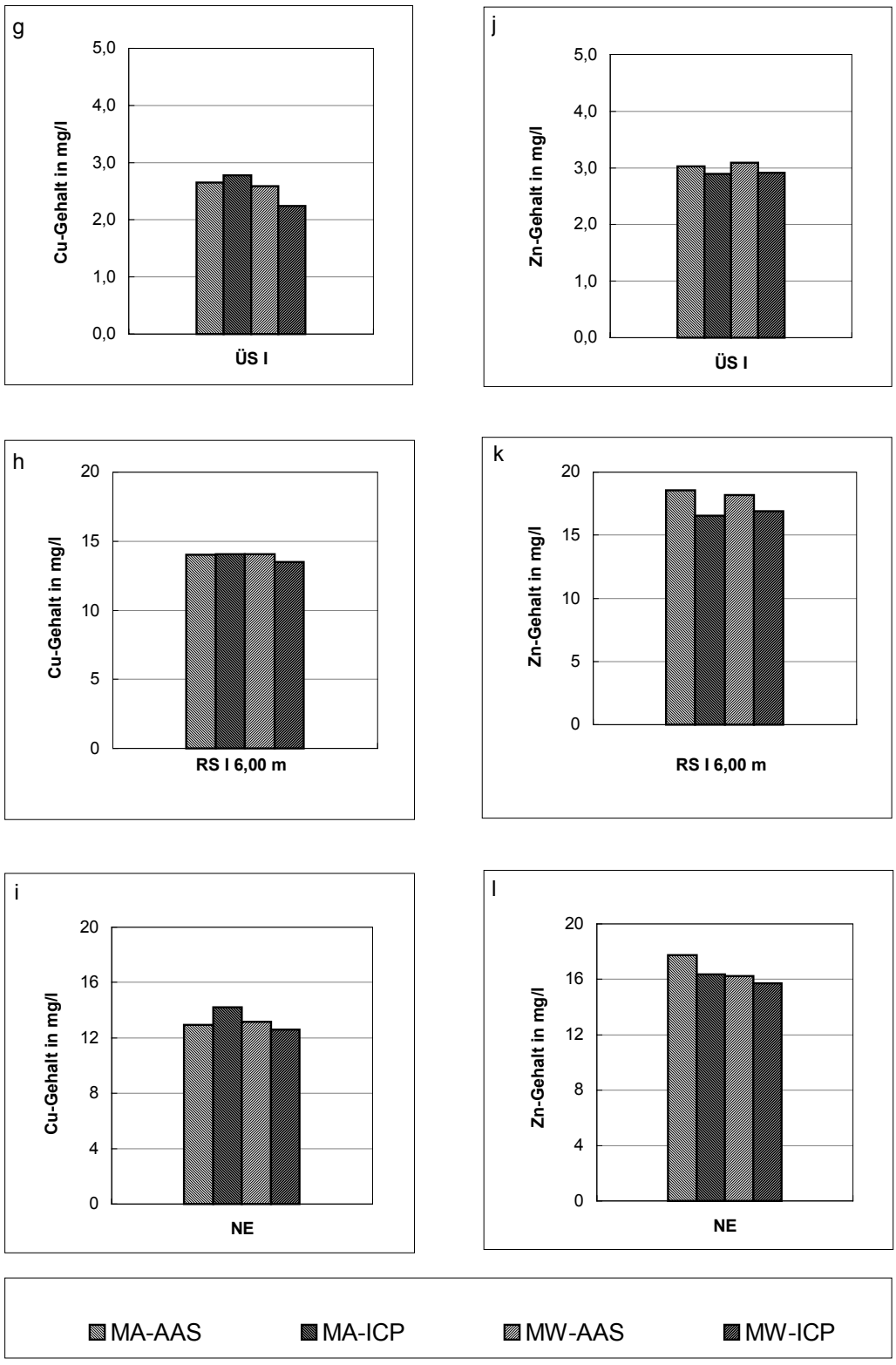


Abb. 7b: Ergebnisse der Validierung von Aufschluß- und Meßtechnik für Schlämme: Mittlere Gehalte von Kupfer (Cu (a-c)) und Zink (Zn (d-f)) in Überschuß- (ÜS I), Roh- (RS I 6,00 m) und Nacheindickerschlamm (NE); n = 9; MA = Mikroaufschluß; MWA = Mikrowellen-Aufschluß; AAS = Atomabsorptionsspekrometrie; ICP-AES = Atomemissionsspektrometrie; n = Anzahl der Parallelproben

Tab. 18: AAS vs. ICP-AES für Kupfer und Zink in Schlämmen: Überschuß- (ÜS I), Roh- (RS I 6,00 m) und Nacheindickerschlamm (NE) unter Einsatz verschiedener Aufschlußverfahren (Mikroaufschluß (MA) und Mikrowellen-Aufschluß(MWA)); n = 9;

	Kupfergehalt in mg/l											
	ÜS I				RS I 6,00 m				NE			
	MA		MWA		MA		MWA		MA		MWA	
	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
Mittelwert	2,65	2,78	2,59	2,24	14,0	14,1	14,1	13,5	12,9	14,2	13,1	12,6
C.I. 95 %	0,06	0,08	0,04	0,03	0,7	0,4	0,2	0,8	0,4	0,3	0,2	0,5
s	0,08	0,10	0,05	0,04	1,0	0,5	0,3	1,1	0,6	0,4	0,3	0,7
MW - 3 s	2,40	2,48	2,44	2,11	11,1	12,5	13,1	10,2	11,3	12,9	12,3	10,6
MW + 3 s	2,90	3,09	2,74	2,37	16,9	15,6	15,0	16,7	14,6	15,5	14,0	14,6
	Zinkgehalt in mg/l											
	ÜS I				RS I 6,00 m				NE			
	MA		MWA		MA		MWA		MA		MWA	
	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
Mittelwert	3,03	2,89	3,09	2,91	18,5	16,5	18,2	16,9	17,7	16,3	16,2	15,7
C.I. 95 %	0,06	0,06	0,05	0,09	0,77	0,50	0,19	0,83	0,42	0,36	0,39	0,52
s	0,08	0,08	0,06	0,11	1,00	0,65	0,24	1,08	0,54	0,47	0,51	0,67
MW - 3 s	2,78	2,64	2,91	2,57	15,6	14,6	17,5	13,7	16,1	14,9	14,7	13,7
MW + 3 s	3,27	3,14	3,27	3,26	21,5	18,5	18,9	20,1	19,4	17,7	17,8	17,7

C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %; s = Standardabweichung; MW = Mittelwert; n = Anzahl der Parallelen pro Probenart und Aufschlußtechnik;

Die Gleichwertigkeit der AAS-Meßergebnisse mit denen der ICP-AES-Messungen konnte für Kupfer und Zink in Schlammproben mit Abweichungen von maximal ± 3 s nachgewiesen werden, wie die in Tab. 18 dargestellten Ergebnisse zeigen.

Die Untersuchungen zur Validierung der Aufschluß- und Meßtechnik, anhand von Abwässern und Schlämmen mit stark unterschiedlichen Metall-und Feststoffgehalten, ergaben die Gleichwertigkeit des Mikroaufschlußverfahrens mit den Referenzverfahren. Für die gewählten AAS-Meßverfahren zur Bestimmung von Kupfer und Zink wurden durch Vergleichsmessungen mit einem ICP-AES-Verfahren keine systematischen Fehler nachgewiesen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Mikroaufschlußverfahren in der Routineanalytik zur Schwermetallbilanz eingesetzt und ermöglichte den gleichzeitigen Aufschluß von ca. 500 Lösungen innerhalb von 2 h. Gleichzeitig wurde das Aufkommen schwermetallhaltiger Abfallösungen stark vermindert, bedingt durch die geringen Aufschlußvolumina.

4.1.3.2.3.4 Validierung der Routineanalytik durch Qualitätskontrollen

Die Routineanalytik der Schwermetalle wurde von ständigen Qualitätskontrollen begleitet, mit denen die Kontaminationsfreiheit der eingesetzten Materialien (Chemikalien und Reaktionsgefäße), das Auftreten verfahrensbedingter Mehr- oder Minderbefunde, die Vollständigkeit des Aufschlusses sowie die Richtig- und Reproduzierbarkeit der AAS-Meßverfahren für Kupfer und Zink überprüft wurden. Dies erfolgte anhand von Chemikalien-Blindwerten, externen Standards (Mehr- oder Minderbefunde) und zertifizierten Standardreferenzmaterialien, die zufällig verteilt in den einzelnen Aufschluß- und Meßserien (Abwasser, Schlamm) unter gleichen Versuchsbedingungen behandelt wurden.

Den Meßbereichen für Kupfer und Zink angepaßt, s. 4.1.3.2.2, wurden Referenzmaterial CRM 320 (River Sediment, Fa. Promochem) und externer Standard I (c(Cu) =

200 µg/l, c(Zn) = 500 µg/l) in den Meßreihen Abwasser, Referenzmaterial CRM 145 (Sewage sludge, Fa. Promochem) und externer Standard II (c(Cu) = 10 mg/l, c(Zn) = 5 mg/l) in den Meßreihen Schlamm eingesetzt. Die externen Standardlösungen wurden aus Standardlösungen (c(Cu) und c(Zn) jeweils 1000 mg/l; Fa. Baker) hergestellt.

Unmittelbar im Anschluß an die AAS-Messungen wurde die Qualität der Analytik im Hinblick auf die Stabilität der Nullkalibrierung, die Stabilität der Bezugsgrößenreihe, die Variabilität der Parallelmessungen (Richtwert < 5 %) und die Richtig- und Reproduzierbarkeit der Standardreferenzproben sowie der externen Standards überprüft.

Die im Rahmen dieser Qualitätskontrollen erhaltenen Ergebnisse werden nachfolgend erläutert. Für Kupfer lagen die Chemikalien-Blindwerte in allen Meßserien weit unterhalb der Nachweisgrenzen. Für Zink wurden erhöhte Blindwerte (40 ppb) erhalten, die der Aufschlußsäure zugeordnet werden konnten. Die Zinkmeßwerte einer Serie wurden daher um den jeweiligen mittleren Serien-Blindwert korrigiert.

Die Ergebnisse der Qualitätskontrollen mit Standardrefenzmaterialien sind in Tab. 19 im Vergleich mit den für Kupfer und Zink zertifizierten Gehalten dargestellt. Den entsprechenden Vergleich von Soll- und Meßwerten für externe Standards zeigt Tab. 20.

Tab. 19: Standardreferenzmaterial: Vergleich zwischen experimentell ermittelten (MA; AAS) und zertifizierten Kupfer- und Zinkgehalten

	Kupfergehalt in mg/kg					**Zinkgehalt in mg/kg**				
	zertifiziert		**gemessen**			**zertifiziert**		**gemessen**		
Referenz-material	**Mittel-wert**	**C.I. 95 %**	**Mittel-wert**	**C.I. 95 %**	**An-zahl**	**Mittel-wert**	**C.I. 95 %**	**Mittel-wert**	**C.I. 95 %**	**An-zahl**
CRM 320	44,1	± 1	43,6	± 1,1	87	142	± 3	136	± 1,5	142
CRM 145	696	± 12	687	± 22	12	2123	± 23	2130	± 112	12

MA = Mikroaufschluß; AAS = Atomabsorptionsspektrometrie; C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %; CRM 320 River Sediment [BCR, 1988], CRM 145 Sewage sludge [BCR, 1993]

Die Kupfergehalte, die in Referenzmaterialien (CRM 320 River Sediment; CRM 145 Sewage sludge) im Rahmen der Qualitätskontrollen bestimmt wurden, lagen in allen Meßserien (Abwasser, Schlamm) exakt im zertifizierten Bereich. Gleiches gilt für Zink für das Referenzmaterial CRM 145. Für das Referenzmaterial CRM 320 wurden geringfügig niedrigere Zinkgehalte als die zertifizierten Werte erreicht, die im Vergleich mit den zur Zertifizierung benutzten AAS-Ergebnissen [BCR, 1988] jedoch keinen signifkanten Unterschied aufwiesen, s. Tab. A1a. Somit kann für Kupfer und Zink aus den Ergebnissen der Qualitätskontrollen mit Standardreferenzmaterialien die Vollständigkeit des Mikroaufschlusses sowie die Richtig- und Reproduzierbarkeit der einzelnen AAS-Meßverfahren in allen Aufschluß- und Meßserien (Abwasser, Schlamm) abgeleitet werden.

Tab. 20: Externe Standardlösungen: Vergleich zwischen experimentell ermittelten (MA; AAS) und Sollgehalten für Kupfer und Zink

	Kupfergehalt in mg/l				**Zinkgehalt in mg/l**			
		gemessen				**gemessen**		
Standard-probe	**Soll-wert**	**Mittel-wert**	**C.I. 95 %**	**An-zahl**	**Soll-wert**	**Mittel-wert**	**C.I. 95 %**	**An-zahl**
Standard I	0,200	0,214	± 0,05	85	0,500	0,508	± 0,05	142
Standard II	10,0	10,4	± 0,45	12	5,0	5,4	± 0,27	12

MA = Mikroaufschluß; AAS = Atomabsorptionsspektrometrie; C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %

Zur Prüfung verfahrensbedingter Mehr- oder Minderbefunde wurden in der Routineanalytik externe Standards eingesetzt. Wie in Tab. 20 dargestellt, traten in den Meßserien Abweichungen zwischen Soll- und experimentell bestimmten Metallgehalten von maximal 8 % auf. Da diese Größenordnung im üblichen mit AAS-Meßverfahren erreichbarem Präzisionsbereich (± 10 %) liegt [Welz, 1986], kann abgeleitet werden, daß der Einsatz des Mikroaufschlusses, in Verbindung mit dem jeweiligen AAS-Meßverfahren, zu keinen verfahrensbedingten Mehr- oder Minderbefunden führte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Untersuchungen zur analytischen Qualitätssicherung der Schwermetallanalytik den Nachweis der Gleichwertigkeit des Mikroaufschlußverfahrens und der AAS-Meßtechnik mit Referenzverfahren erbrachten. Die permanenten Qualtitätskontrollen in der Routineanalytik belegten die Vollständigkeit der Aufschlüsse sowie die Richtig- und Reproduzierbarkeit der Meßtechnik für alle Meßserien. Die eingesetzten Materialien (Chemikalien, Reaktionsgefäße) waren weitgehend kontaminationsfrei, ein geringer Zinkeintrag konnte auf die eingesetzte Aufschlußsäure zurückgeführt werden. Der Einsatz des Mikroaufschlusses führte zu keinen verfahrensbedingten Mehr- oder Minderbefunden. Die Kombination aller Maßnahmen zur AQS erwies sich als geeignetes Instrumentarium zur Absicherung der Analysenergebnisse für Abwässer und Schlämme mit stark unterschiedlichen Metallgehalten.

4.1.3.2.3.5 Unsicherheitsbereiche der Schwermetallergebnisse

Jedes Analysenergebnis ist mit einer Unsicherheit behaftet. Zusätzlich zur Unsicherheit des Analysenergebnisses müssen für die Bilanzierung der Schwermetallfrachten der Kläranlage Unsicherheitsbeiträge aus Probenahmen und Durchflußmessungen berücksichtigt werden. Im folgenden werden die Grundlagen, auf denen die Berechnung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge und Gesamtunsicherheiten für Konzentrationen und Frachten erfolgte, erläutert.

Innerhalb der Routineanalytik wurden die Kupfer- und Zinkgehalte aus fünf parallelen Aufschlußlösungen pro Abwasser- bzw. Schlammprobe bestimmt. Der daraus berechnete mittlere Konzentrationswert des Analysenergebnisses ($\bar{c}$) ist mit der Unsicherheit (u_c) behaftet

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} c_j \qquad (17)$$

$$u_c = s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n} (c_j - \bar{c})^2}{n-1}} \qquad (18)$$

j = Analysenwert einer Probe; n = Anzahl der Analysen pro Probe; s = Standardabweichung.

Um die Einflüsse der stark unterschiedlichen Probenmatrices und Metallgehalte der einzelnen Abwasser- und Schlammproben auf die Analysenergebnisse zu berücksichtigen, wurden die mittleren Standardabweichungen ($\bar{s}$) aus der Gesamtheit aller Proben/Probenart als mittlere Unsicherheiten des Analysenwertes ($\bar{u}_c$) berechnet

$$\bar{u}_c = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} u_{c_k} \qquad \text{bzw.} \qquad \bar{u}^r{}_c = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} u^r{}_{c_k} \tag{19}$$

k = Unsicherheitsbeträge der verschiedenen Probenarten (Variation der Matrix), r = relativer Wert.

In Anlehnung an Bischofsberger [1981] wurden die Unsicherheiten der Probenahme (u_P) mit einem Betrag von 20 % geschätzt, da ihre exakte experimentelle Bestimmung mit einem unverhältnismäßig großem Aufwand (mehrfache gleichzeitige Beprobung der verschiedenen Ströme mit Dauerprobenehmern) verbunden ist. Mittels quadratischer Addition der mittleren Unsicherheitsbeträge aus Analytik und Probenahme kann, in Anlehnung an Kurfürst et al. [1995], die mittlere Gesamtunsicherheit des Konzentrationswertes ($\bar{u}_{c,ges}$) berechnet werden

$$\bar{u}_{c,ges} = \sqrt{(\bar{u}_c)^2 + (u_P)^2} \qquad \text{bzw.} \qquad \bar{u}^r{}_{c,ges} = \sqrt{(\bar{u}^r{}_c)^2 + (u^r{}_P)^2} \tag{20}$$

Die Berechnung der Schwermetallfrachten der Abwasser- und Schlammproben erfolgte aus den Konzentrationswerten und den zugehörigen Volumenströmen pro Probe und Zeiteinheit. Jedes Frachtergebnis ist daher zusätzlich mit der Unsicherheit der Durchflußmessung (u_Q) behaftet, deren Unsicherheitsbeiträge spezifisch nach Art der Durchflußmessung geschätzt wurden

Messungen mittels IDM [Fa. Rompf]:	10 %
Bestimmungen über Pumpenlaufzeiten [Bischofsberger, 1981]:	20 %.

Die Unsicherheiten aus Analytik, Probenahme und Durchflußmessung lassen sich unter Berücksichtigung von Gleichung (20) über das totale Differential zur mittleren Gesamtunsicherheit eines Frachtergebnisses ($\bar{u}_{F,ges}$) zusammenfassen

$$\bar{u}_{F,ges} = \sqrt{\left|\frac{dF}{dc}\right|^2 (\bar{u}_{c,ges})^2 + \left(\frac{dF}{dQ}\right)^2 (u_Q)^2} \quad \text{bzw.} \quad \bar{u}^r{}_{F,ges} = \sqrt{(\bar{u}^r{}_{c,ges})^2 + (u^r{}_Q)^2}\,. \tag{21}$$

Die Probenahme der Abwasser- und Schlammproben erfolgte an den Betriebslauf der Kläranlage angepaßt, in Form von 2 h-MP (Abwasserbehandlung) sowie in Form von 24 h-MP rsp. Stichproben (Schlammbehandlung), s. 4.1.2. Zur Gegenüberstellung der Abwasser- und Schlammfrachten pro Tag wurden aus den Frachtergebnissen der 2 h-MP der Abwasserproben (Zulauf, Ablauf Vor- und Nachklärung) eines Tages Tagesfrachten (F_d) berechnet

$$F_d = \sum_{j=1}^{n} F_j \tag{22}$$

n = Anzahl der Frachtergebnisse pro Tag (F_j/d).

Für Abwasserproben ergibt sich der Unsicherheitsbetrag der Tagesfracht (u_{Fd}) durch quadratische Addition der mittleren Gesamtunsicherheiten der Frachtergebnisse eines Tages ($\bar{u}_{F,ges}$)

$$u_{F_d} = \sqrt{(\bar{u}_{F,ges_1})^2 + \ldots (\bar{u}_{F,ges_n})^2} \tag{23}$$

Die Frachtergebnisse der Schlammproben, die als 24 h-MP gewonnen wurden, repräsentieren bereits Tagesfrachten, für deren Unsicherheitsbetrag gilt $u_{Fd} = \bar{u}_{F,ges}$.

Die Bilanzierung erfolgte für den jeweiligen Bilanzraum durch Gegenüberstellung der mittleren Frachtein- und -austräge pro Tag. Unter Berücksichtigung der betriebsinternen Schlammbehandlung (5 Tage Schlammentwässerung, der aus der Abwasserbehandlung von 7 Tagen resultierte) wurden mittlere Tagesfrachten ($\overline{F}_d$) für Abwasser- und Schlammströme berechnet, die mit der mittleren Unsicherheit der Tagesfracht ($\overline{u}_{F_d}$) behaftet sind

$$\overline{F}_d = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{n} F_{dj} \qquad (24)$$

$$\overline{u}_{F_d} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{n} u_{Fdj} \qquad \text{bzw.} \qquad \overline{u}^r_{F_d} = \frac{\overline{u}_{F_d}}{\overline{F}_d} * 100 \qquad (25)$$

m = Anzahl der Meßtage im Meßzeitraum; n = Anzahl der Tagesfrachtergebnisse im Meßzeitraum.

In der Tab. 21 sind alle im Rahmen der Frachtbilanz berechneten Unsicherheitsbeträge zusammengefaßt, die im weiteren Text in den Ergebnistabellen sowie den zugehörigen Anhängen einzeln aufgeführt werden. Für Konzentrationswerte werden nur die Unsicherheitsbeiträge der Analytik ($\overline{u}^r_c$) angegeben, da für die Probenahme ein konstanter Beitrag gesetzt wurde.

Tab. 21: Unsicherheitsbeiträge für Konzentrationen und Frachten der Abwasser- (A) und Schlammproben (B)

A	**relative Unsicherheitsbeiträge (u^r) in %**									
Symbol	**Kupfer**					**Zink**				
(Ursprung, Bezug)	**Zu-lauf**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zu-lauf**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**
$\overline{u}^r_c$ (Analytik; Gl. 19)	4,3	3,7	3,8	15,9	3,3	3,1	3,1	4,5	8,6	3,0
u^r_P (Probenahme; SW)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$\overline{u}^r_{c,ges}$ (A + P; Gl. 20)	20,5	20,3	20,4	25,6	20,3	20,2	20,2	20,5	21,8	20,2
u^r_Q (Durchflußm.; SW)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$\overline{u}^r_{F,ges}$ (Fracht; Gl. 21)	22,8	22,7	22,7	27,5	22,6	22,6	22,6	22,8	23,9	22,6
$\overline{u}^r_{F_d}$ (T-Fracht; Gl. 25)	8,6	7,3	7,5	9,0	10,1	8,9	7,5	7,5	7,6	9,9

B	**relative Unsicherheitsbeiträge (u^r) in %**											
Symbol	**Kupfer**						**Zink**					
(Ursprung, Bezug)	**RS I**	**RS II**	**ÜS I**	**ÜS II**	**NE**	**KS**	**RS I**	**RS II**	**ÜS I**	**ÜS II**	**NE**	**KS**
$\overline{u}^r_c$ (Analytik; Gl. 19)	3,5	3,0	3,4	3,7	2,4	2,4	3,3	3,0	2,7	3,0	2,4	2,1
u^r_P (Probenahme; SW)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$\overline{u}^r_{c,ges}$ (An. + P; Gl. 20)	20,3	20,2	20,3	20,3	20,1	20,1	20,3	20,2	20,2	20,2	20,1	20,1
u^r_Q (Durchflußm.; SW)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$\overline{u}^r_{F,ges}$ (Fracht; Gl. 21)	28,5	28,4	28,5	28,5	28,4	28,4	28,5	28,4	28,4	28,4	28,4	28,4
$\overline{u}^r_{F_d}$ (T-Fracht; Gl. 25)	28,5	28,4	28,5	28,5	28,4	28,4	28,5	28,4	28,4	28,4	28,4	28,4

VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; RS = Rohschlamm; ÜS = Überschuß-schlamm; I, II = Str. I bzw. Str. II; NE = Nacheindicker; KS = Klärschlamm; Gl. = Gleichung; An. = Analytik; P = Probenahme; SW = Schätzwert; Durchflußm. = Durchflußmessung; T-Fracht = Tagesfracht; $\overline{u}$ *= mittlere Unsicherheit*; *ges = gesamt;*

4.1.3.3 Bestimmung der Trockensubstanzgehalte (TS)

Die Bestimmung der TS-Gehalte erfolgte als Bestimmung der Gesamt-Trockenrückstände der Abwasser- und Schlammproben in Doppelbestimmungen nach vorangegangener Homogenisierung entsprechend DIN 38 414-H2 [DEV, 1985].

Jeweils 50 ml der Abwasserproben, 25 ml der Schlammproben und ca. 20 g der festen Klärschlammproben wurden in zuvor getrockneten, gewogenen Aluminiumtiegeln bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In den Proben der Nachklärung I und II wurde der TS-Gehalt wegen fehlender analytischer Kapazität nicht bestimmt.

Die Begriffe Gesamt-Trockenrückstand und Trockensubstanz (TS) werden im folgenden synomym verwendet. Die Ergebnisse werden in Form von Mittelwerten in g/l bzw. kg/m^3 angegeben.

4.1.3.4 Bestimmung von physikochemischen Meßgrößen

Die Bestimmung von pH-Wert, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit in den Abwasser- und Schlammproben erfolgte unmittelbar im Anschluß an die Probenahme.

Bestimmung der pH-Werte

Die Bestimmung der pH-Werte der Abwasser- und Schlammproben erfolgte mittels einer pH-Einstabmeßkette und eines pH-Meßgerätes (pH 91, Fa. WTW) entsprechend DIN 38 404-C 5 [DEV, 1984]. Die Kalibrierung erfolgte mit pH-Puffern (pH 4,0 und pH 7,0). Die pH-Werte der Klärschlammproben wurden nicht bestimmt.

Bestimmung von Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit

Die Bestimmung der Temperatur in den Abwasser- und Schlammproben erfolgte mittels eines Thermofühlers in Verbindung mit dem pH-Meßgerät.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (Lf) der Abwasser- und Schlammproben erfolgte mittels einer Leitfähigkeitsmeßzelle und eines Meßgerätes (Konduktometer CG 855, Fa. Schott) entsprechend EN 27888 [DEV, 1993] bei gegebenen Probentemperaturen. Die Kalibrierung erfolgte mit Kaliumchlorid-Standardlösungen (c(KCl) = 0,1 mol/l). Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der Klärschlammproben wurden nicht ermittelt.

Die Temperaturkorrektur erfolgte mathematisch, auf Grundlage der für natürliche Wässer ermittelten Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur. Die Ergebnisse werden für t = 25°C in mS/cm angegeben.

4.1.3.5 Bestimmung von abwasserrelevanten Meßgrößen

Zur abwassertechnischen Charakterisierung der Kläranlage wurden in den Abwasser-Tagesmischproben (Zulauf, Ablauf Vor- und Nachklärung jeweils Str. I und II und Trübwasser) die Meßgrößen Chemischer Sauerstoffbedarf, Biochemischer Sauerstoffbedarf, Kjeldahl-Stickstoff, Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-Stickstoff und Gesamt-Phosphat bestimmt. Die Bestimmungen erfolgten entsprechend den Deutschen Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, die gewählten Analysenverfahren sind in Tab. 22 aufgeführt. Mit Ausnahme der Bestimmungen des Kjeldahl-Stickstoffs wurden alle Analysen durch das Chemische Untersuchungsamt Emden durchgeführt.

Tab. 22: Analysenverfahren zur Bestimmung der abwasserrelevanten Meßgrößen

Meßgröße	Verfahren	Literatur
Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB_5)	DIN 38 409-H51	[DEV, 1987]
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38 409-H41	[DEV, 1981]
Kjeldahl-Stickstoff (TKN)	DIN EN 25 663-H11	[DEV, 1993]
Ammonium-Stickstoff (NH_4-N)	DIN 38 406-E5	[DEV, 1983]
Nitrit-Stickstoff (NO_2-N)	DIN EN 26 777	[DEV, 1993]
Nitrat-Stickstoff (NO_3-N)	DIN 38 405-D9-2	[DEV, 1994]
organisch gebundener Stickstoff ($N_{org.}$)	$[N_{org.}] = [TKN] - [NH_4\text{-}N]$	-
Gesamtstickstoff ($N_{ges.}$)	DIN 38 405-H12	[DEV, H12]
Gesamt-Phosphat ($P_{ges.}$)	DIN 38 405-D11	[DEV, 1983]

4.2 Versuche zur Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen

Die Biosorption von Cadmium und Kupfer an kommunale und Labor-Belebtschlämme wurde mit gezielten Laborversuchen im Rahmen von Diplomarbeiten untersucht [Uhlenhut, 1995; Heyen, 1996]. Mit weiteren Diplomarbeiten wurden die Bindungsformen für Kupfer in dotierten kommunalen und Laborschlämmen [ten Doornkaat Koolman, 1996] und der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Anreicherung von Kupfer untersucht [Rydh, 1997].

Die Laborschlämme entstammten einer Labor-Kläranlage, die mit dem Ziel betrieben wurde unbelastete Belebtschlämme mit gleichwertiger Qualitität und Quantität zu produzieren. Aufbau und Betriebsweise der Laboranlage sowie ihre abwassertechnische Charakterisierung wurden von Heyen [1996] beschrieben. Die Charakterisierung der Laboranlage erfolgte anhand der abwasserrelevanten Meßgrößen, die auch zur Beschreibung der kommunalen Anlage verwandt wurden, s. 4.1.3.5.

Die kommunalen Belebtschlämme entstammten den kommunalen Kläranlagen Emden-Larrelt (Deutschland) und Nybro (Schweden). Aufbau und Funktionsweise der KA Nybro wurden von Rydh [1997] beschrieben, zur Beschreibung der KA Emden s. 4.1.1. Zum Zeitpunkt der Untersuchung war die vollbiologische KA Nybro auf die Abwasserbehandlung für 13.000 EW ausgelegt. Die Zusammensetzung des Abwasser der KA Nybro entsprach einem typisch kommunalem Abwasser mit geringem industriellem Anteil.

Die kommunalen Schlämme wurden im Rücklaufschlammpumpwerk gezogen, der Laborschlamm wurde als Überschußschlamm gewonnen. Der Schlamm der KA Nybro diente lediglich in den Untersuchungen zum Einfluß der Polysaccharide auf die Metallsorption als Referenz für kommunale Schlämme.

4.2.1 Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämmen

Untersucht wurde die Anreicherung von Cadmium (Cd) und Kupfer (Cu) an kommunale (KA Emden-Larrelt) und Laborschlämme in Konzentrationsbereichen von 1 bis 400 mg/l [Uhlenhut, 1995; Heyen, 1996]. In Batchversuchen wurden Schlämme mit Schwermetallösungen verschiedener Konzentration kontinuierlich unter Rühren bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von einer Stunde gemischt.

Die Trennung von wäßriger und fester Phase erfolgte durch Zentrifugation (15 °C, 8000 rpm, 20 Min.). Die Schwermetallgehalte der wäßrigen Phase und der Biomasse (nach vorangegangenem Aufschluß mit Salpetersäure (HNO_3 (ρ = 1,4 g/ml)) wurden atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt. Die Biomassekonzentration der eingesetzten Belebtschlämme variierte zwischen 2,01 bis 4,68 g TS/l.

Der zeitliche Verlauf der Anreicherung von Cadmium an kommunale Belebtschlämme wurde durch Variation der Kontaktzeiten (10 Min. bis 120 Min.) bei einer Anfangskonzentration (Ak) von 50 mg/l aufgenommen. Die Versuchsbedingungen der Anreicherungsexperimente sind in Tab. 23 zusammengestellt.

Tab. 23: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen

Element	Me-Ak mg/l	pH-Wert	TS g/l	Zeit min	Schlammart
Cd	50	7,5 ± 0,5	2,01 - 2,10	0 - 120	k-BS
Cd	1 - 300	7,5 ± 0,5	2,83 - 4,68	60	k-BS
Cd	1 - 300	7,5 ± 0,5	2,55 - 3,97	60	L-BS
Cu I	1 - 300	6,5 ± 0,5	4,03 - 4,65	60	L-BS
Cu II	1 - 400	6,5 ± 0,5	1,86 - 2,64	60	L-BS

Me-Ak = Metall-Anfangskonzentration; TS = Trockensubstanz; k-BS = kommunaler Belebtschlamm; L-BS = Labor-Belebtschlamm

4.2.2 Bindungsformen von Kupfer in dotierten Belebtschlämmen

Zur Charakterisierung der Anreicherungsmechanismen, die der Biosorption zugrunde liegen, wurden die in dotierten kommunalen und Laborschlämmen vorherrschenden Bindungsformen vergleichend untersucht [ten Doornkaat Koolman, 1996]. Die Anreicherung erfolgte mit Kupfer (Ak: 5, 10, 100, 200 mg/l) in einfachen Rührversuchen bei Raumtemperatur und pH 6,2 mit Kontaktzeiten von einer Stunde.

Der Adsorptionserfolg wurde durch die Bestimmung der Kupfergehalte der wäßrigen und festen Phasen mittels AAS überprüft. Parallel dazu wurden die Feststoffanteile der dotierten Schlämme sequentiell extrahiert, in Anlehnung an die Extraktionssequenz nach Förstner [1995], s. Tab. 24. Die Bestimmung der Kupfergehalte in den flüssigen Phasen der einzelnen Extraktionsstufen erfolgte mittels AAS.

Zur Prüfung der Kupferfreisetzung aus dotierten Schlämmen, die rein auf der Verschiebung der Ionenkonzentration beruht, wurden Schlämme parallel zur sequentiellen Extraktion mit Aqua bidest. desorbiert. Die Zeitdauer der einzelnen Desorptionsstufen (SI - SV) entsprach den Zeitintervallen der verschiedenen Stufen der sequentiellen Extraktion (I - V), s. Tab 24. Die desorbierten Rückstände aus SV wurden einem Aufschluß mit Salpetersäure (entsprechend Extraktionsstufe VI, Tab. 24) unterworfen. Die Bestimmung von Kupfer erfolgte in den flüssigen Phasen der einzelnen Desorptionsstufen mittels AAS.

Tab. 24: Extraktionssequenz zur Ermittlung der Bindungsformen von Schwermetallen [nach Förstner, 1995 modifiziert]

Extraktions-stufe	Bindungs-form	Extraktions-bedingungen
I	austauschbare Kationen	Belebtschlamm* (TS 1,5 - 4,05 g/l) + 0,3 ml 1 M NH_4-Acetat pH 7, 2 h schütteln (250 rpm)
II	carbonatisch gebundene Kationen	Rückstand aus I + 0,3 ml 1 M Na-Acetat pH 5, 5 h schütteln
III	leicht reduzierbare Bindungen	Rückstand aus II + 1 ml 0,1 M Hydroxylaminhydrochlorid pH 3, 12 h schütteln
IV	mäßig reduzierbare Bindungen	Rückstand aus III +1 ml 0,2 M Ammoniumoxalat-/Oxalsäurelösung pH 2, 24 h schütteln
V	organische und sulfidische Bindungen	Rückstand aus IV + 0,2 ml H_2O_2 (30 %) pH 2**, Aufschluß (85 °C, 2 h), 24 h mit 0,8 ml 1 M NH_4-Acetat pH 7 extrahiert
VI	partikuläre mineralische Bindungen	Rückstand aus V Aufschluß mit HNO_3 (65 %) bei 95 °C

** mit Kupfer dotiert: c(Cu) = 5, 10, 100, 200 mg/l; ** pH Einstellung mit HNO_3*

4.2.3 Untersuchungen zum Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen

Neben den Untersuchungen zum Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen wurden die kommunalen und Laborschlämme hinsichtlich der Gehalte an Polysacchariden (PS), organischer Substanz (oTS) und Trockensubstanz (TS) sowie ihrer Absetzeigenschaften und biologischen Zusammensetzung charakterisiert [Rydh, 1997]. Die kommunalen Belebtschlämme entstammten den Kläranlagen Emden-Larrelt (Deutschland) und Nybro (Schweden).

4.2.3.1 Bestimmung der Polysaccharidgehalte

Bestimmt wurden die lösliche Polysaccharidfraktion (LPS) der wäßrigen Phasen, die extrahierbare Fraktion (EPS) der Biomasse und der Gesamtgehalt nach Zellaufschluß (121 °C; 1,4 bar; 1h). Die intrazelluär gebundenen Polysaccharide wurden berechnet als Differenz aus dem Gesamtgehalt und der Summe aus gelöster (LPS) und extrahierbarer Fraktion (EPS).

Zur Bestimmung der einzelnen PS-Fraktionen in Schlämmen wurde folgende Extraktionssequenz eingesetzt:

I Trennung des Belebtschlamm-/Abwassergemisches in wäßrige Phase (Über- stand I) und Biomasse mittels Zentrifugation (20 °C, 4000 g, 10 Min.)

II Resuspendierung der Biomasse mit Aqua bidest. und Dampfextraktion der Polysaccharide durch Inkubation im heißen Wasserdampf bei 100 °C, für 10 Min.

III Trennung der Biomassesuspension aus II in wäßrige Phase (Überstand II) und Biomasse mittels Zentrifugation (20 °C, 4000 g, 2 mal 10 Min.).

IV Spektrometrische Bestimmung der Polysaccharidgehalte der wäßrigen Phasen (Überstand I und II) nach Dubios et al. [1956].

Die spektrometrische Bestimmung nach Dubios et al. [1956] beruht auf der Hydrolyse der Polysaccharide und anschließender Dehydrogenierung der Hexosen mittels Schwefelsäure (96 %). Die gebildeten Hydroxylmethylfurfurale kondensieren mit Phenol zu einem farbigen Triarylmethankomplex.

4.2.3.2 Der Einfluß von Exopolysachariden auf die Adsorption von Kupfer

Um den Einfluß der Exopolysaccharide auf die Kupferadsorption zu klären, wurden in zuvor Cu-dotierten Schlämmen (10 und 50 mg/l im Reaktionsgemisch) die Gehalte an Kupfer, an Exopolysacchariden und austauschbaren Kupferionen bestimmt.

Die Adsorption von Kupfer wurde als einfacher Batchversuch durchgeführt, s. 4.2.1. Die erhaltenen Schlämme wurden in drei Reihen aufgeteilt. Reihe I diente zur Kontrolle des Adsorptionserfolges. Bestimmt wurden die Kupfergehalte der wäßrigen und festen Phasen, sowie die gelöste PS-Fraktion der wäßrigen Phase.

Die Cu-dotierte Biomasse wurde in Reihe II zur Bestimmung der extrahierbaren PS-Fraktion und der daran gebundenen Kupferanteile dampfextrahiert. In der verbliebenen Biomasse wurden die Restgehalte an Kupfer bestimmt.

In Reihe III erfolgte zunächst eine Desorption der Cu-dotierten Biomasse mittels NH_4-Acetat, s. 4.2.2. In der abgetrennten wäßrigen Phase (Ü II) wurden die PS- und Kupfergehalte bestimmt. Die abgetrennte Biomasse wurde dampfextrahiert und in wäßrige und feste Phasen getrennt. In der wäßrigen Phase (Ü III) wurden die extrahierbaren PS und die Kupfergehalte bestimmt. Zur Bestimmung der Restgehalte an Kupfer wurde die verbliebene Biomasse aufgeschlossen mittels Mikroaufschluß.

4.2.3.3 Stoffliche Charakterisierung der untersuchten Belebtschlämme

Die Charakterisierung der eingesetzten Belebtschlämme erfolgte durch mikroskopische Analysen der Struktur und Zusammensetzung der Belebtschlammflocken entsprechend der Richtlinien des Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft [1992].

Die Feststoffgehalte der eingesetzten Belebtschlämme wurden in Trockensubstanz und organische Trockensubstanz differenziert. Die Gehalte an TS wurden in Parallelen (n = 4) bei 105 °C entsprechend DIN 38 414-H2 [DEV, 1985] bestimmt. Die organische TS wurde in Parallelen (n = 4) nach Vorveraschung bei 550 °C entsprechend DIN 38 414-H3 [DEV, 1985] bestimmt.

Die Absetzeigenschaften der in den Adsorptions- und Desorptionsversuchen eingesetzten Belebtschlämme wurden mittels der Bestimmung des Schlammvolumenindex gemäß DIN 38 414-S10 [DEV, 1985] untersucht.

5. Ergebnisse

Untersucht wurde das Verhalten von Schwermetallen im Verlauf der Abwasser- und Schlammbehandlung in einer zur weitergehenden Abwasserreinigung ausgelegten kommunalen Kläranlage am Beispiel von Kupfer und Zink. In Laborversuchen wurden die gezielte Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämme verschiedener Herkunft, die bevorzugten Bindungsformen in metalldotierten Schlämmen und die stofflichen Eigenschaften der verschiedenen Schlämme vergleichend betrachtet.

Ziel der Untersuchungen zur Schwermetallbilanz war die Beschreibung des Verhaltens von Kupfer und Zink im Verlauf der Abwasser- und Schlammbehandlung. Zur repräsentativen Beschreibung der Kupfer- und Zinkströme wurden für den Zeitraum von einer Woche die Metallgehalte und Volumenströme in allen relevanten Verfahrensstufen einer kommunalen Kläranlage erfaßt.

Zur zeitlichen Korrespondenz der Abwasserproben (2 h-MP) wurde ein rechnerischer Zeitversatz zwischen Zulauf und den nachfolgenden Verfahrensstufen für Konzentrationswerte eingeführt. Für den Aufenthalt des Abwassers in den einzelnen Verfahrensstufen wurden auf Basis des mittleren Tageszuflusses (Jahresmittel für 1995, [van Lessen, 1996]) folgende Verweilzeiten gesetzt

Vorklärung	2 h
Belebung/Nachklärung	22 h
Gesamt	24 h.

Zeitversetzungen der Volumenströme innerhalb der Abwasserbehandlung wurden vernachlässigt, d.h. die Volumenströme wurden zu einem gegebenen Zeitpunkt für alle Abwasser-Meßstellen als konstant betrachtet. Demgemäß erfolgte die Berechnung von Frachten und Wirkungsgraden für Abwasser mit zeitversetzten Konzentrationswerten und zeitgleichen Volumenströmen.

Zur Charakterisierung des Anreicherungsverhaltens von Kupfer und Zink wurde die Verteilung auf gelöste und Feststoffphase exemplarisch an Proben von zwei Meßtagen bestimmt. Die Randbedingungen der Metallan- und -abreicherung wurden mittels physikochemischer und abwasserrelevanter Meßgrößen erfaßt.

Ziel der Laborversuche zur Biosorption von Schwermetallen war die Untersuchung und Charakterisierung des Anreicherungsverhaltens, die Erfassung von maximalen An- und Abreicherungskapazitäten von Belebtschlämmen verschiedener Herkunft und die Ermittlung der optimalen Anreicherungsbedingungen im Chargenbetrieb für Kurzzeitadsorptionen.

In dotierten Belebtschlämmen verschiedener Herkunft wurden die bevorzugten Bindungsformen für Kupfer in Abhängigkeit der Metalldotierung mittels sequentieller Extraktionen erfaßt. Der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Metallsorption unterschiedlicher Belebtschlämme wurde am Beispiel von Kupfer geprüft. Die untersuchten Belebtschlämme wurden anhand von verfahrenstechnischen und stofflichen Kenngrößen charakterisiert.

5.1 Schwermetallbilanz einer kommunalen Kläranlage

5.1.1. Ergebnisse der Durchflußmengen- und Schlammspiegelmessungen

Der Auswertung der Durchflußmessungen wurde ein für den damaligen Betriebsablauf der Kläranlage typischer Wochengang zugrundegelegt. Die Abwasserbehandlung erfolgte kontinuierlich im Tages- und Wochengang, die Schlammbehandlung diskontinuierlich. Über Nacht wurden die Schlämme aus der Vorklärung, dem Voreindicker und Faulturm abgezogen. Der Schlamm aus dem Nacheindicker wurde an Werktagen über Tag mittels Siebbandpresse entwässert. Zur Vorhaltung der notwendigen Speicherkapazität im Nacheindicker erfolgte am Wochenende ein vermehrter Abzug von Trübwasser (TW-NE; > 130 m^3).

Diesen betrieblichen Vorgaben folgend wurden die Probenahmen und die Auswertung der Durchflußmessungen angepaßt. Die Auswertung der Abwasserströme erfolgte für den Zeitraum vom 23. bis 30.11.1995, die der Schlammströme vom 24.11. bis 30.11. aufgrund des zeitversetzten Schlammabzugs über Nacht.

5.1.1.1 Volumenströme in der Abwasserbehandlung

Die Durchflußmessungen der Abwasserströme erfolgte, wie in Abb. 5 dargestellt, an den Meßstellen

Zulauf zu Vorklärung Str. I (Q 1a) und Str. II (Q 1b),
Trübwasser (TW (Q 4)),
Fäkalschlamm (FS-Zu (Q 5); FS-VE (Q 6)) und
Trübwasser-Nacheindicker (TW-NE (Q14)).

Mittels IDM-Messungen wurden die Zuläufe zu beiden Vorklärungen sowie das Trübwasser in einstündigen Intervallen erfaßt. Die Ergebnisse der Messungen sind im Anhang in Tab. A2 mit den für zweistündige Intervalle berechneten Werten dargestellt. Die Berechnung der Volumenströme/2 h ergab sich aus der Abwasserprobennahme, die zur Minimierung des Probenaufkommens als 2 h MP erfolgte. Die berechneten Tagesvolumenströme sind gemeinsam mit den gemessenen und berechneten Trübwasserströmen in Tab. 25 dargestellt.

Im Meßzeitraum wurden der Kläranlage im Mittel 11.627 m^3 Abwasser/d zur Behandlung zugeleitet. Die täglich gemessenen Niederschlagswerte lagen < 1 mm, der Zufluß entsprach somit dem Trockenwetterzufluß. Die täglichen Zuflußmengen waren sehr gleichmäßig über den Meßzeitraum verteilt, werktagsspezifische Schwankungen traten kaum in Erscheinung. Lediglich für den 26.11. (Sonntag) wurde eine geringere Zuflußmenge beobachtet, die 91,5 % des mittleren Volumenstroms/d entsprach. Der Zulaufstrom wurde sehr gleichmäßig auf beide Abwasserbehandlungsstraßen verteilt; 49,5 % entfielen auf Str. I, auf Str. II 50,5 %.

Der Trübwasseranteil am Gesamt-Zulauf betrug 3,1 %, von denen 20,3 % dem Nacheindicker-TW, 10,4 % dem in den Zulauf eingeleiteten Fäkalschlamm und 64 % dem Filtrat-/Trinkwasser-TW entstammten. Das Gemisch Filtrat-/Trinkwasser-TW fiel bei der Schlammentwässerung an, da die Reinigung der Siebbandpresse mit Trinkwasser erfolgte.

Die Trübwasserströme spiegeln, über den Wochengang betrachtet, den Betriebsablauf der Schlammbehandlung sehr genau wider. Bei Einsatz der Siebbandpresse (werktags) wurden im Mittel 47 m^3/d Nacheindicker-TW in den Zulauf eingeleitet. Der Hauptan-

teil des abgeleiteten Trübwassers (im Mittel 364 m^3/d) bestand aus dem Gemisch Filtrat-/Trinkwasser. Am Wochenende resultierte die eingeleitete Trübwassermenge fast ausschließlich aus dem Abzug von Nacheindicker-TW (im Mittel 143 m^3/d).

Tab. 25: Volumenströme pro Tag für Rohabwasser und Trübwässer im Zulauf zu Vorklärung I (VK I Zu) und II (VK II Zu) sowie des Gesamt-Zulaufs (Vorklärung I + II)

Datum	**Volumenströme in m^3/d**								
	Rohabwasser			**Trübwasser (TW)**					
	VK I Zu (Q 1a)	**VK II Zu (Q 1b)**	**Zulauf Gesamt** *(1)*	**Gesamt (Q 4)**	**FS-Zu (Q 5)**	**FS-VE (Q 6)**	**NE-TW (Q 14)**	**FW/TrW** *(2)*	**TrW** *(3)*
23.11.	4693	4761	9455	*191*	*32*	0	*146*	0	*13*
24.11.	6245	6337	12583	366	5	6	61	300	171
25.11.	5903	6017	11919	163	0	0	147	16	16
26.11.	5271	5369	10641	149	0	0	138	11	11
27.11.	5930	6037	11967	453	97	24	64	292	104
28.11.	5520	5653	11173	510	21	39	58	431	211
29.11.	5692	5827	11519	504	54	46	23	427	213
30.11.	1052	1083	2135	406	89	19	29	288	154
MW	5758	5869	11627	364	38	19	74	233	126

NE-TW = Trübwasser aus Nacheindicker; FS-Zu= in Zulauf eingeleiteter Fäkalschlamm; TrW = Trinkwasser; FW/TrW = Mischung aus Filtrat- und Trinkwasser; MW = Mittelwert; kursiv: Werte nicht zur Mittelwertbildung benutzt; Q 1a bis Q 14 = Bezeichnung der Durchflußmeßstellen, s. Abb.5;
berechnete Werte: (1) Gesamt-Zulauf: Summe aus Zulauf Vorklärung I + Zulauf Vorklärung II.
(2) Filtrat/Trinkwasser: ΔVol. = Vol TW-GES. - (Vol TW-NE + Vol TW-FS-Zu + Vol TW-FS-VE).
(3)Trinkwasser: Δ Vol. = Vol. TW-FW/TrW. - (Vol. NE-Schlamm + Vol. Klärschlamm)

Der zeitliche Verlauf der Volumenströme Zulauf und Trübwasser ist in Form von Ganglinien in Abb. 8 in ein- und zweistündigen Intervallen dargestellt. Die Verteilung des Zulaufs auf beide Vorklärungen findet sich in Abb. 9.

Die Ganglinie des Zulaufvolumenstroms zeigt einen relativ regelmäßigen Verlauf mit typischen Tagesgangmustern. Die größte Zuflußmenge wurde jeweils in den Mittagsstunden erreicht, die Minima lagen in den Nachtstunden zwischen 02:00 Uhr - 06:00 Uhr. Im Wochengang lagen keine ausgeprägten Schwankungen infolge von werktäglichen Rhythmen vor. Die Zusammenfassung der Durchflußmengen pro Stunde zu zweistündigen Intervallen führt zu keinen Überlagerungen hydraulischer Effekte. Die Verteilung des Zulaufstroms auf beide Vorklärungen ist über den gesamten Wochengang sehr gleichmäßig und bewirkte eine nahezu identische hydraulische Belastung beider Straßen.

Bei einem Trockenwetterzufluß von Q_t = 11.627 m^3/d ergaben sich folgende hydraulische Kennzahlen:

Tagesmaximum	11:00 Uhr - 14:00 Uhr	=	667 m^3/h	=	Q/17
Tagesmittel	08:00 Uhr - 20:00 Uhr	=	605 m^3/h	=	Q/19
24 h-Mittel	00:00 Uhr - 00:00 Uhr	=	487 m^3/h	=	Q/24
Nachtmittel	20:00 Uhr - 08:00 Uhr	=	369 m^3/h	=	Q/32
Nachtminimum	02:00 Uhr - 06:00 Uhr	=	255 m^3/h	=	Q/46.

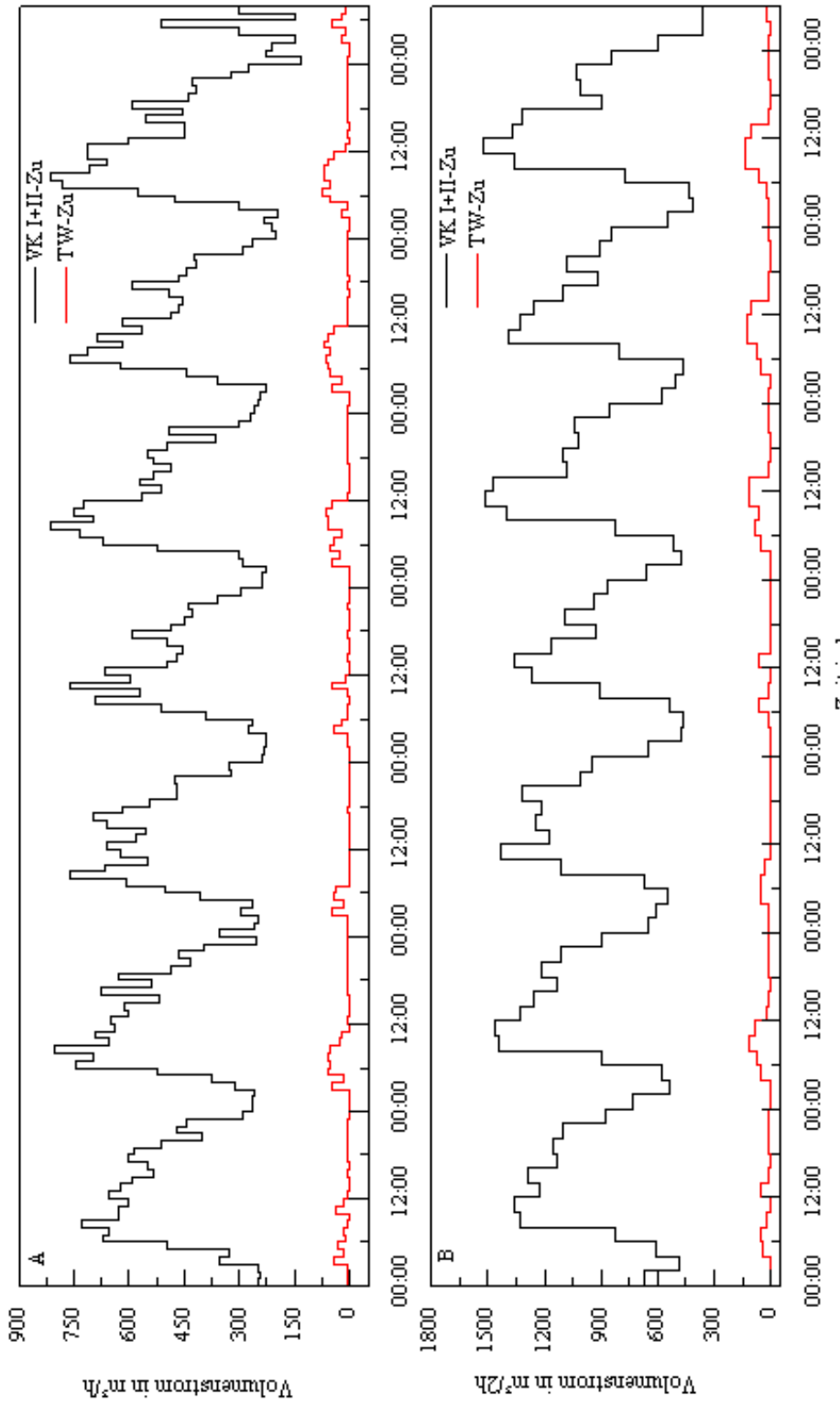


Abb. 8: Wochengang der Volumenströme Zulauf (VK I+II-Zu) und Trübwasser (TW-Zu) in m³/h (A) und in m³/2h (B)

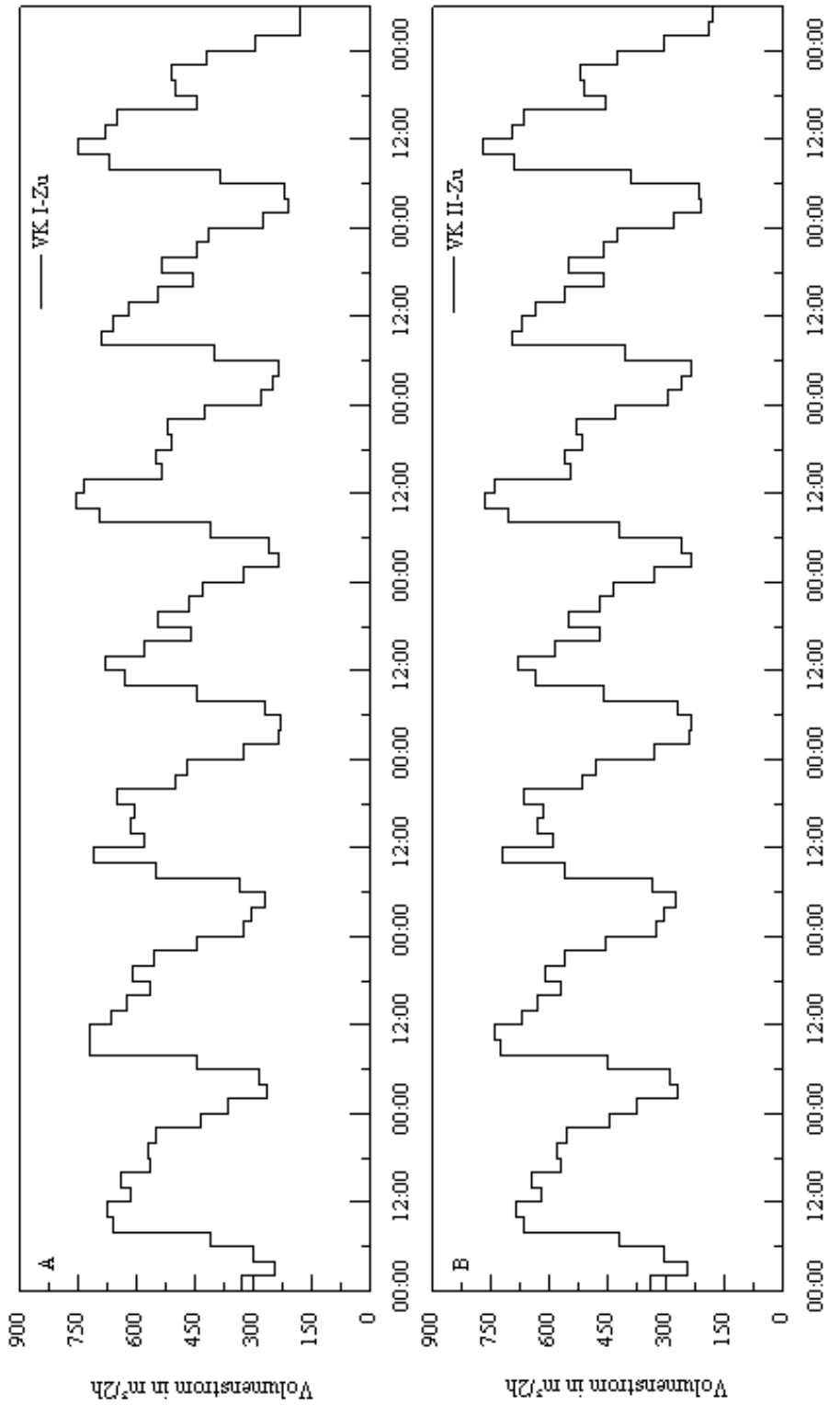


Abb. 9: Verteilung des Zulaufs auf Vorklärung I (VK I-Zu; A) und Vorklärung II (VK II-Zu; B) im Wochengang

5.1.1.2 Volumenströme in der Schlammbehandlung

Wie in Abb. 5 dargestellt, erfolgten die Durchflußmengenmessungen der Schlammströme an den Meßstellen

Vorklärung-Rohschlamm Str. I (RS I (Q 7a)) und Str. II (RS II (Q 7b)),
Überschußschlamm Str. I (ÜS I (Q 10a)) und Str. II (ÜS II (Q 10b)),
Fäkalschlamm-Voreindicker (FS-VE (Q 6),
Faulturm-Rohschlamm (FT-RS (Q 11)),
Zulauf zur Siebbandpresse (NE (Q 12) Nacheindickerschlamm) und
Abwurf der Siebbandpresse (SBP (Q 13) Klärschlamm).

Mittels IDM-Messungen wurden die anaerob zu behandelnden Fäkalschlämme und die Rohschlämme, die in den Faulturm eingeleitet wurden, erfaßt. Alle anderen Volumenströme wurden aus den jeweiligen Pumpenlaufzeiten und -förderleistungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 26 aufgeführt.

Tab. 26: Schlammvolumenströme in verschiedenen Verfahrenseinheiten

Datum	**Schlammvolumenströme in m^3/d**									
	ÜS I	**ÜS II**	**Summe ÜS I + ÜS II**	**VK I RS I**	**VK II RS II**	**Summe RS I + RS II**	**FS-VE**	**FT-RS**	**NE**	**KS**
	Q 10a	**Q 10b**		**Q 7a**	**Q 7b**		**Q 6**	**Q 11**	**Q 12**	**Q 13**
24.11.	151	108	259	89	82	170	6	196	154	24
25.11.	152	108	260	78	88	166	0	163	0	0
26.11.	152	109	260	89	39	127	0	133	0	0
27.11.	151	108	260	88	96	183	24	199	224	36
28.11.	151	107	258	148	132	280	39	262	262	42
29.11.	152	108	259	148	105	253	46	293	248	33
30.11.	151	108	260	140	130	270	19	294	154	19
MW	151	108	259	111	96	207	19	220	149	22

ÜS I, ÜS II = Überschußschlamm I bzw. II; VK I RS I = Rohschlamm I aus Vorklärung I; VK II RS II = Rohschlamm aus Vorklärung II; FS-VE = Fäkalschlamm zum Voreindicker; FT-RS = Rohschlamm zum Faulturm; NE = Nacheindicker; KS = Klärschlamm; Q 6 bis Q 13 = Bezeichnung der Durchflußmeßstellen, s. Abb. 5; MW = Mittelwert;

Im Bereich der Abwasserbehandlung wurden die Schlammströme (ÜS und RS) beider Straßen, bei gleicher Belastung mit Rohabwasser, s. 5.1.1, unterschiedlich geführt. Im Vergleich mit den Betriebsdaten wurden im Meßzeitraum geringere Schlammengen aus Belebung II (ÜS II) und beiden Vorklärungen (RS) abgezogen. Der üblichen Betriebsweise entsprach zum Zeitpunkt der Untersuchung ein Abzug von 151 m^3 ÜS pro Tag und Belebung und ein Abzug von 130 m^3 RS pro Tag und Vorklärung [van Lessen, 1995].

Während der Schlammabzug aus BB I der üblichen Betriebspraxis entsprach, erfolgte aus BB II ein verminderter Abzug von 108 m^3 ÜS/d. Aus den Vorklärungen wurden insgesamt 207 m^3 RS/d (VK I 111 m^3/d; VK II 96 m^3/d) abgezogen. Im Vergleich mit der üblichen Betriebspraxis ergibt sich ein Minderabzug von 53 m^3/d, davon verblieben in VK I 19 m^3/d. Da in VK II zeitgleich mit dem verminderten Rohschlammabzug eine verminderte Einleitung von ÜS II erfolgte, kann die im Becken verbliebene Schlammenge auf Grundlage der Volumenströme nicht berechnet werden infolge des sich einstellenden Feststoffgradientens. Daher erfolgte die Berechnung der zurückgehaltenen Schlammengen in VK II mit den Ergebnissen der täglichen Schlammspiegelmessungen, s. 5.1.1.3.

Der verminderte Schlammabzug führte zur Rückhaltung von Feststoffen, die in BB II durch erhöhte Feststoffgehalte der Belebtschlämme, s. 5.1.3, und in den Vorklärungen durch den Anstieg der Schlammspiegel, s. 5.1.1.3, nachgewiesen werden konnten.

Im Bereich der eigentlichen Schlammbehandlung waren die Volumenströme ausgeglichen, die Einträge in die einzelnen Verfahrenseinheiten entsprachen den jeweiligen Austrägen. Dem Schlammeintrag in den Voreindicker (220 m^3/d) stand ein Schlammaustrag von 226 m^3/d gegenüber, von denen 207 m^3/d auf den Voreindickerschlamm und 19 m^3/d auf den Fäkalschlamm entfielen. Beide Schlämme wurden dem Faulturm zur anaeroben Behandlung zugeleitet.

Die Summe aus Nacheindickerschlamm (149 m^3/d) und Nacheindicker-Trübwasser (73 m^3/d) entsprach in etwa der in den Faulturm eingebrachten Menge Voreindickerschlamm (220 m^3/d).

5.1.1.3 Ergebnisse der Schlammspiegelmessungen

Die Ergebnisse der täglichen Schlammspiegelmessungen in den Eindickzonen beider Vorklärungen sind im Anhang in Tab. A3 aufgeführt. In Abb. 10 sind diese Ergebnisse als Differenzen zum betriebsüblichen Sollschlammspiegel (1,00 m ab Beckensohle) für den Untersuchungszeitraum dargestellt.

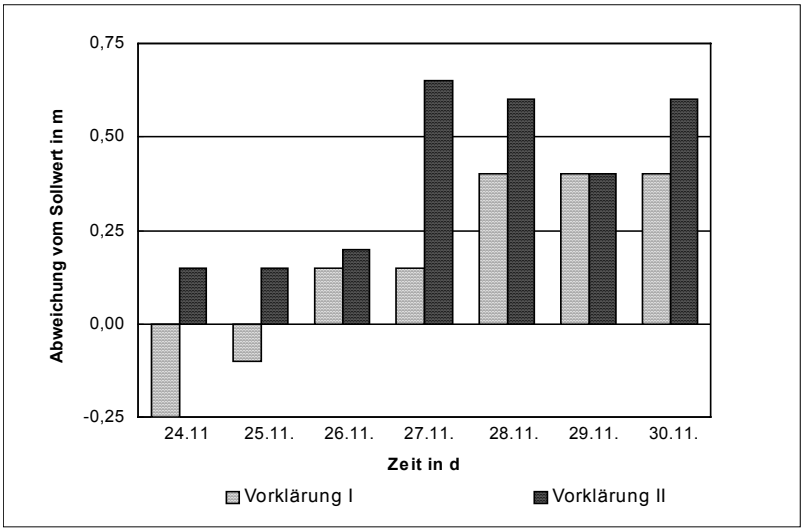


Abb. 10: Schlammrückhaltungen in den Vorklärungen im Meßzeitraum, dargestellt als Abweichungen der Schlammhöhe vom Soll-Schlammspiegel (Nullpunkt)

Infolge des verminderten Abzugs von Rohschlamm aus den Vorklärungen stiegen die Schlammspiegel beider Becken an. Zu Ende des Meßzeitraums lag die Schlammspiegelhöhe in VK I 0,40 m über dem Sollwert (rsp. VK II 0,60 m).

Aus der Differenz der Schlammspiegelhöhe zu Ende des Meßzeitraums und deren Sollwert wurde, unter Berücksichtigung der Bauwerksdimensionen, die pro Tag und Vorklärbecken zurückgehaltene Rohschlammenge berechnet. Zur Erläuterung der baulichen Verhältnisse ist in Abb. 11 ein Vorklärbecken schematisch dargestellt, die Bauwerksdimensionen sind in Tab. 27 zusammengefaßt.

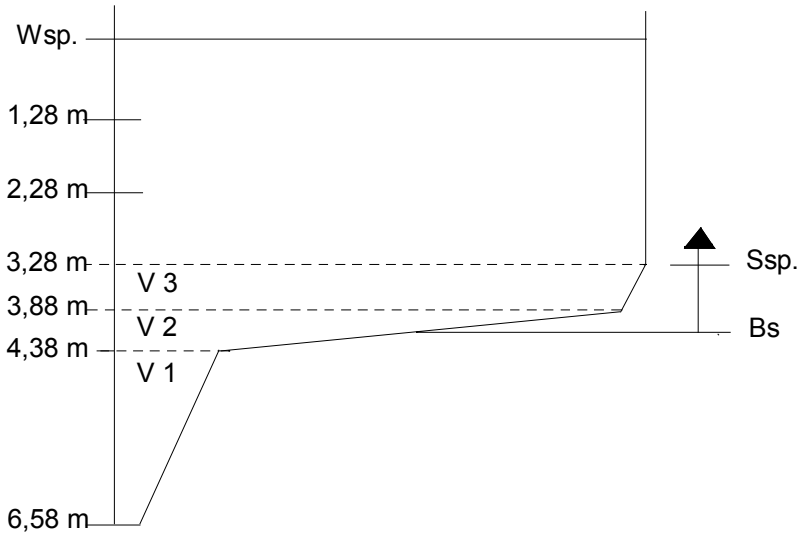


Abb. 11: Schlammstapelraum der Vorklärung mit Anordnung der Eindickzonen (V 1, V 2, V 3) und des Schlammspiegels (Ssp.) dargestellt ab Wasserspiegel (Wsp.) bzw. Beckensohle (Bs)

Unter Verwendung, der in Tab. 27 dargestellten Bauwerksdaten, erfolgt die Berechnung der Volumina der einzelnen Eindickzonen des Schlammstapelraums mit

$$V = \frac{\pi \cdot h}{12}(d_1^2 + d_1 \cdot d_2 + d_2^2) \qquad (26)$$

h = Höhe der Zone; d_1 = oberer Zonen-Durchmesser; d_2 = unterer Zonen-Durchmesser.

Tab. 27: Bauwerksdimensionen der Eindickzonen des Schlammstapelraumes der Vorklärung

Zonen des Schlammstapel-raums	Zonengrenzen ab Wsp.	Höhe	Durchmesser unten (d_2)	Durchmesser oben (d_1)	Volumen
	m	m	m	m	m^3
V 1	6,58 - 4,38	2,20	1,0	4,0	11,97
V 2	4,38 - 3,88	0,50	4,0	19,0	58,89
V 3	3,88 - 3,28	0,60	19,0	19,6	167,63
Gesamt					238,49

Die Berechnung der zurückgehaltenen Schlammengen erfolgte mit Gleichung (26) unter Verwendung der in Tab. 28 dargestellten Daten. Als Höhe (h) wurde die Differenz aus Schlammspiegelhöhe zu Ende des Meßzeitraums und Sollschlammspiegel eingesetzt. Für VK I ergab sich damit ein zurückgehaltenes Schlammvolumen von 18 m^3/d, rsp. 26 m^3/d für VK II.

Tab. 28: Datenmaterial zur Berechnung der zurückgehaltenen Rohschlammengen

Becken	Schlammspiegelhöhe (gemessen ab Beckensohle)	Differenz zum Sollschlammspiegel	Durchmesser unten (d_2)	Durchmesser oben (d_1)	Schlammanwuchs im Meßzeitraum	Schlammanwuchs pro Tag
	m	m	m	m	m^3/7d	m^3/d
Vorklärung I	1,40	0,40	19,6	19,9	122,9	17,6
Vorklärung II	1,60	0,60	19,6	20,0	184,7	26,4

5.1.2 Kupfer und Zink in relevanten Verfahrensstufen der Kläranlage Emden

Der schematische Aufbau der Kläranlage Emden-Larrelt ist in Abb. 5 in Zusammenhang mit den Meßstellen zur Analytik und Durchflußmessung dargestellt. Die Kläranlage verfügt über zwei baugleiche Straßen zur Abwasserbehandlung und eine einstraßige Schlammbehandlung. Die beprobten Verfahrensstufen waren auf der

Abwasserseite	**Schlammseite**
Zulauf	Vorklärung I, II: Rohschlamm 1 - 6
Ablauf Vorklärung I, II	Belebung I, II: Zonen 2 u. 4
Ablauf Nachklärung I, II	Überschußschlamm I, II
Trübwasser	Nacheindickerschlamm
	Klärschlamm.

Die Probenahme der Abwasserproben erfolgte für den Zulauf (2 h-MP) und das Trübwasser (24 h-MP) mengenproportional. Die restlichen Abwasserproben wurden zeitproportional (2 h-MP) gezogen.

Zur Vermeidung von störenden Einflüssen durch Feststoffgradienten, die verfahrensbedingt in der Schlammbehandlung auftreten, erfolgte die Probenahme der Schlämme in Form von

Gradientenstichproben für Rohschlämme aus definierten Tiefen des Schlammstapelraums der Vorklärungen

Qualifizierten Stichproben für Belebtschlämme aus den Nitrifikationszonen

24 h-Mischproben (mengenproportional) für Überschußschlämme

1 h-Stichproben für Nacheindicker- und Klärschlamm (je Art zu Tagesmischproben vereinigt).

5.1.2.1 Kupfer und Zink in der Abwasserbehandlung

Die Metallgehalte der Abwasserproben (2 h-MP) sind im Anhang in Tab. A4 (Cu) und Tab. A5 (Zn), die der Trübwasserproben in Tab. A6 (Cu, Zn) dargestellt. Die daraus ermittelte mittlere Metallbelastung der einzelnen Abwasserproben ist in Tab. 29 zusammengefaßt.

Tab. 29: Kupfer (A) und Zink (B) in Abwasserproben (2 h-Mischproben) aus Zulauf, den Abläufen aus Vor- und Nachklärung sowie im Trübwasser (24 h-Mischproben)

A	**Kupfer in Abwasserproben**									
	Zulauf A1		**Abl. Vorklärung I A2a**		**Abl. Vorklärung II A2b**		**Abl. Nachklärung A3a, A3b**		**Trübwasser [1] A4**	
	c	$\bar{u}_c$	c	$\bar{u}_c$	c	$\bar{u}_c$	c	$\bar{u}_c$	c	$\bar{u}_c$
	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%
Mittelwert	249	4,3	75,8	3,7	93,6	3,8	8,7	15,9	4207	3,3
Minimum	76,0	-	47,6	-	57,7	-	5,2	-	442	-
Maximum	768	-	133	-	166	-	13,8	-	9025	-
s	148	-	14,7	-	29,1	-	2,7	-	3635	-
Anzahl	84	84	83	83	83	83	72	71	6	6

Fortsetzung Tab. 29

B	Zink in Abwasserproben									
	Zulauf A1		Abl. Vorklärung I A2a		Abl. Vorklärung II A2b		Abl. Nachklärung A3a, A3b		Trübwasser (1) A4	
	c µg/l	$\overline{u}_c$ %	c µg/l	$\overline{u}_c$ %	c µg/l	$\overline{u}_c$ %	c µg/l	$\overline{u}_c$ %	c µg/l	$\overline{u}_c$ %
Mittelwert	343	3,1	89,1	4,4	92,6	4,5	31,5	8,6	6575	3,0
Minimum	70,5	-	14,9	-	39,3	-	19,3	-	888	-
Maximum	1291	-	191	-	148	-	49,8	-	13779	-
s	202	-	26,9	-	23,8	-	4,6	-	5574	-
Anzahl	84	84	83	83	83	83	72	72	6	6

(1) = 24 h-Mischprobe, Wert in Zulaufwerten mitenthalten; c = Konzentration; s = Standardabweichung; $\overline{u}_c$ *= mittlere Unsicherheit des Analysenergebnisses;*

Für den Zulauf zur Kläranlage wurden mittlere Konzentrationen von 249 µg Kupfer/l (343 µg Zink/l) ermittelt, entsprechend im Ablauf 8,9 µg Kupfer/l (31,5 µg Zink/l). Daraus resultieren mittlere Wirkungsgrade der Metallrückhaltung zwischen 85,2 % (Zn) und 95,2 % (Cu), s. Tab. A4 und Tab. A5.

Im Ablauf der Vorklärungen wurden im Mittel 75,8 µg Kupfer/l in VK I, rsp. in VK II 93,6 µg/l, bestimmt. Die mittleren Wirkungsgrade der Kupferrückhaltung lagen zwischen 51,1 % (VK II) und 60,1 % (VK I). Für die Zinkrückhaltung wurden höhere Wirkungsgrade in den Vorklärungen (VK I 64,6 % ; VK II: 63,3 %) erreicht.

Die mittleren Kupfer- und Zinkgehalte des Trübwassers betrugen 4,21 mg Cu/l und 6,58 mg Zn/l. Im Vergleich mit den Metallgehalten des Zulaufs sind die des Trübwassers stark erhöht. Die enorm großen Spannweiten der Metallgehalte (8,5 mg Cu/l; 13 mg Zn/l) beruhen auf den betriebsinternen Prozessen der Schlammbehandlung. Bei Betrieb der Siebbandpresse wurden große Volumina gering konzentrierter Trübwasserströme in den Zulauf eingeleitet, am Wochenende kleine Volumina hoch konzentrierter Ströme.

5.1.2.1.1 Kupfer und Zink im zeitlichen Verlauf (Tagesganglinien)

Die Beprobung der Abwasserverfahrensstufen erfolgte in Form von 2 h-MP für einen Wochengang, um Einflüsse von periodisch wiederkehrenden Ereignissen (betriebsintern und einleitungspezifisch) auf die Kupfer- und Zinkströme möglichst genau zu erfassen und zu beschreiben.

Im Zulauf zur Kläranlage weist der zeitliche Verlauf der Kupfer- und Zinkströme große Übereinstimmungen auf, wie Abb. 12 zeigt. Die höchsten Tageswerte wurden in der Zeit zwischen 8:00 Uhr und 18:00 Uhr (350 - 768 µg Cu/l; 600 - 1291 µg Zn/l) erreicht. Im Zeitraum zwischen 18:00 Uhr und 6:00 Uhr sanken die Konzentrationen beider Metalle (30 - 50 µg/l) stark ab. Absolut betrachtet war die Zinkbelastung des Zulaufs im Vergleich zu Kupfer um etwa 30 % erhöht. Der zeitliche Verlauf der Metallgehalte korrespondiert mit dem Verlauf der Volumenströme, s. 5.1.1.1.

Eine Abnahme der Metallgehalte während des Wochenendes (3. und 4. Meßtag) ist nicht erkennbar, infolge des vermehrten Abzugs von Trübwasser aus dem Nacheindicker und dessen Einleitung in den Zulauf, s. Tab. 25. Aus dem Verlauf der Zulauf-

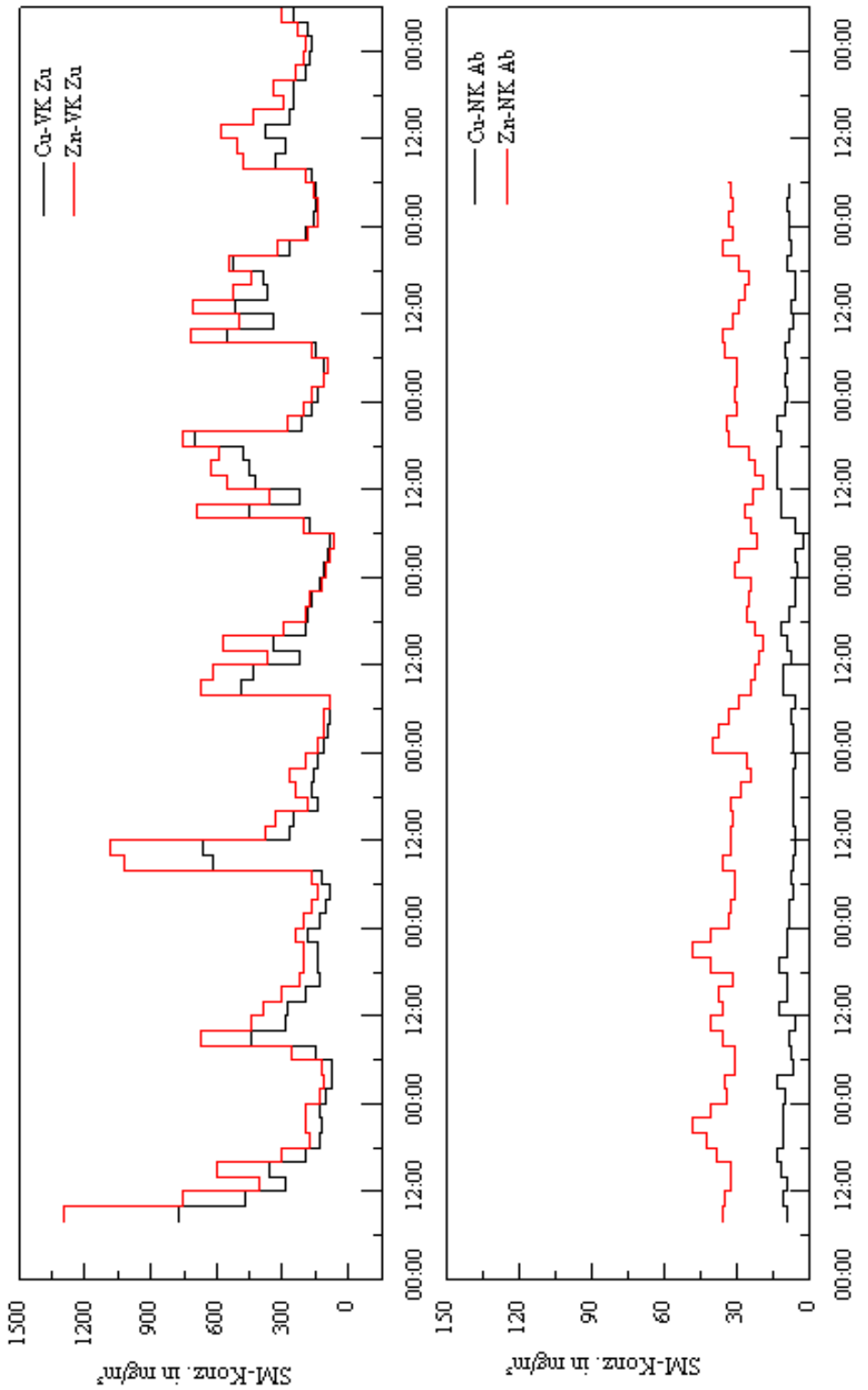


Abb. 12: Wochengang der Kupfer- und Zinkgehalte im Zulauf (VK Zu) und Ablauf (NK Ab) der Kläranlage Emden-Larrelt

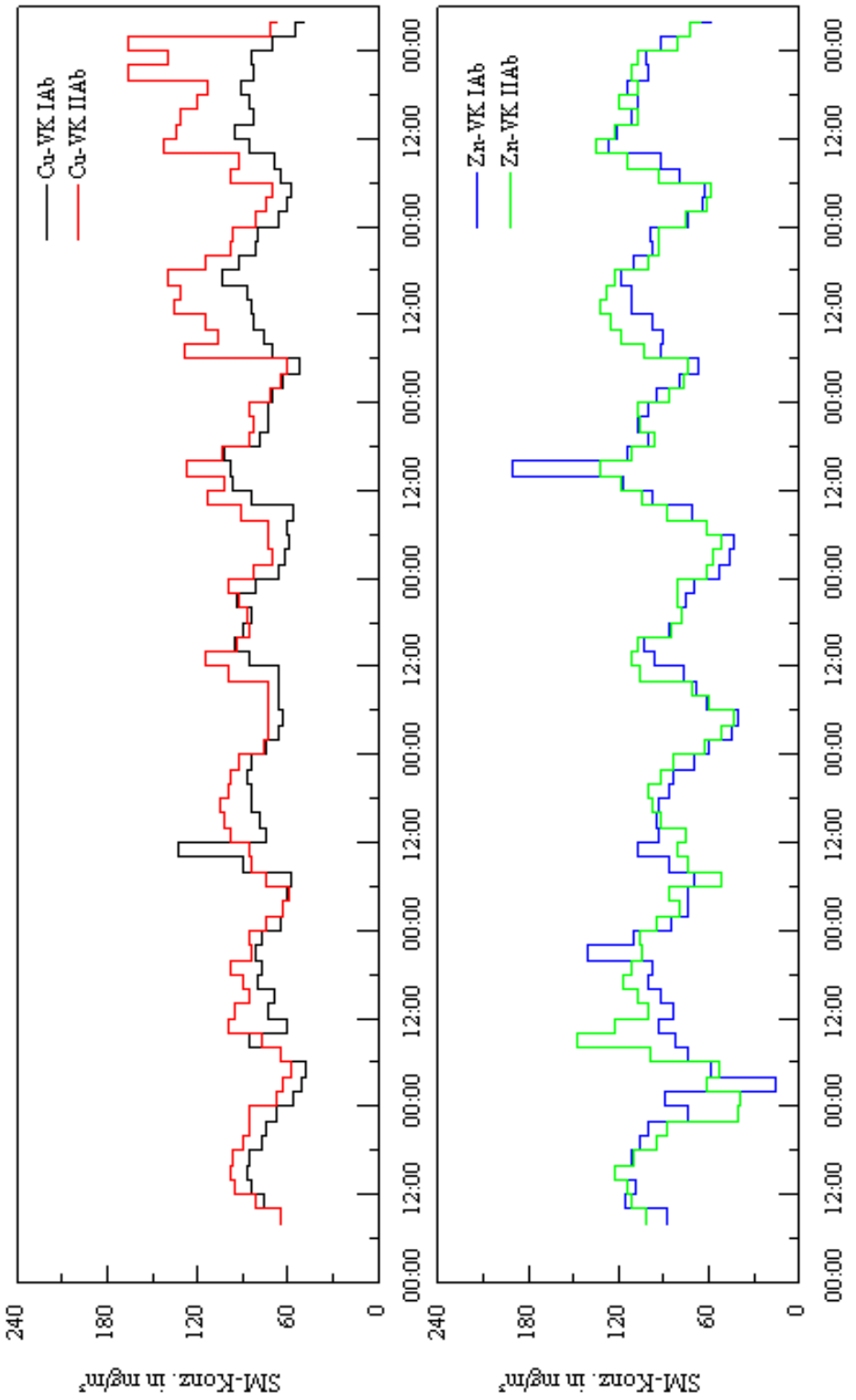


Abb. 13: Wochengang der Kupfer- und Zinkgehalte in den Abläufen von Vorklärung I (VK IAb) und Vorklärung II (VK IIAb)

ganglinien konnten keine Rückschlüsse auf produktionsbedingte Kupfer- und Zinkeinleitungen durch externe Einleiter abgeleitet werden.

Die Beprobung der beiden Nachklärungen erfolgte abwechselnd in Form von 2 h-MP und 24 h-MP infolge mangelnder technischer Kapazität, s. 4.1.2. Daher wurden bei der Auswertung die Meßergebnisse beider Becken zu einer gemeinsamen Ganglinie für Kupfer rsp. Zink zusammengefaßt, s. Abb. 12. Die Kupfergehalte im Ablauf der Nachklärung lagen in einem Bereich zwischen 5,2 bis 13,8 µg/l. Bedingt durch die lange Verweilzeit des Abwassers in der Belebung (Abl. VK/Abl. NK: 19 h) waren die Ablaufwerte stark vergleichmäßigt, Tagesgangmuster traten nicht mehr auf. Die Zinkganglinie zeigte einen der Kupferganglinie ähnlichen Verlauf, der jedoch im Vergleich mit Kupfer größere Schwankungen zwischen Minima und Maxima (19,3 - 49 µg Zn/l) aufwies.

Für die Abläufe der Vorklärungen werden deutlich unterschiedliche Tagesganglinien für Kupfer und Zink erhalten, s. Abb. 13. Die Kupferganglinie des Ablaufs der VK II verlief im gesamten Meßzeitraum über der entsprechenden Ganglinie für VK I. Am Ende des Meßzeitraums (28. und 29.11.) wurden im Ablauf der VK II stark erhöhte Kupferwerte bestimmt; die erreichten Werte lagen um ca. 100 % über denen der Vorklärung I. Die Zinkganglinien beider Vorklärungen hingegen verliefen weitgehend synchron. Gegen Ende des Untersuchungszeitraums war ein leichter Konzentrationsanstieg für Zink in den Abläufen beider Vorklärungen zu beobachten.

5.1.2.1.2 Korrelationen zwischen einzelnen Meßgrößen

Rückschlüsse auf Faktoren, die die Metallgehalte im Zulauf beeinflußen, konnten aus dem zeitlichen Verlauf der Konzentrationswerte nicht abgeleitet werden. Ein typischer Wochengang mit hohen Konzentrationen während der Werktage und geringeren am Wochenende wurde nicht beobachtet, produktionsbedingte Spitzen lagen nicht vor. Bedingt durch die betriebsinternen Prozesse der Schlammbehandlung sanken die Metallgehalte am Wochenende nicht merklich ab, s. Abb. 20. Die gesamte Meßperiode erfolgte bei Trockenwetter, so daß Einflüsse durch erhöhte Zuflußmengen bzw. Spülstöße ausgeschlossen werden konnten.

Daher wurde geprüft, welche Beziehungen zwischen den Metallgehalten der Zulaufproben, den Durchflußmengen, Trockensubstanzgehalten und den Metallen untereinander bestanden, s. Abb. 14. Eine eindeutige Korrelation wurde für die Beziehung der Metalle untereinander erhalten (Korrelationskoeffizient > 0,93). Das legte den Schluß nahe, daß beide Metalle einer gemeinsamen Herkunftsquelle entstammen. Da keine typischen Kupfer- und Zinkemittenten an die Kläranlage angeschlossen waren, produktionsbedingte Einleitungen damit ausgeschlossen werden können, wird die Ursache der Kupfer- und Zinkbelastung den häuslichen Quellen (Hausinstallationen, Reinigungsmittel etc.) zugeordnet.

Die Korrelationen zwischen den Metallgehalten und den restlichen Meßgrößen (Volumina, TS-Gehalte) waren nicht eindeutig. Im Bereich geringer Metallkonzentrationen (< 400 mg/m^3) stieg die Metallkonzentration linear mit steigendem Volumenstrom rsp. TS-Gehalt an. Bei höheren Metallkonzentrationen (> 400 mg/m^3) läßt sich nur noch ein breiter Streubereich erkennen, in dem keine linearen Zusammenhänge zwischen Zulaufkonzentrationen und Volumenströmen rsp.TS-Gehalten mehr bestehen.

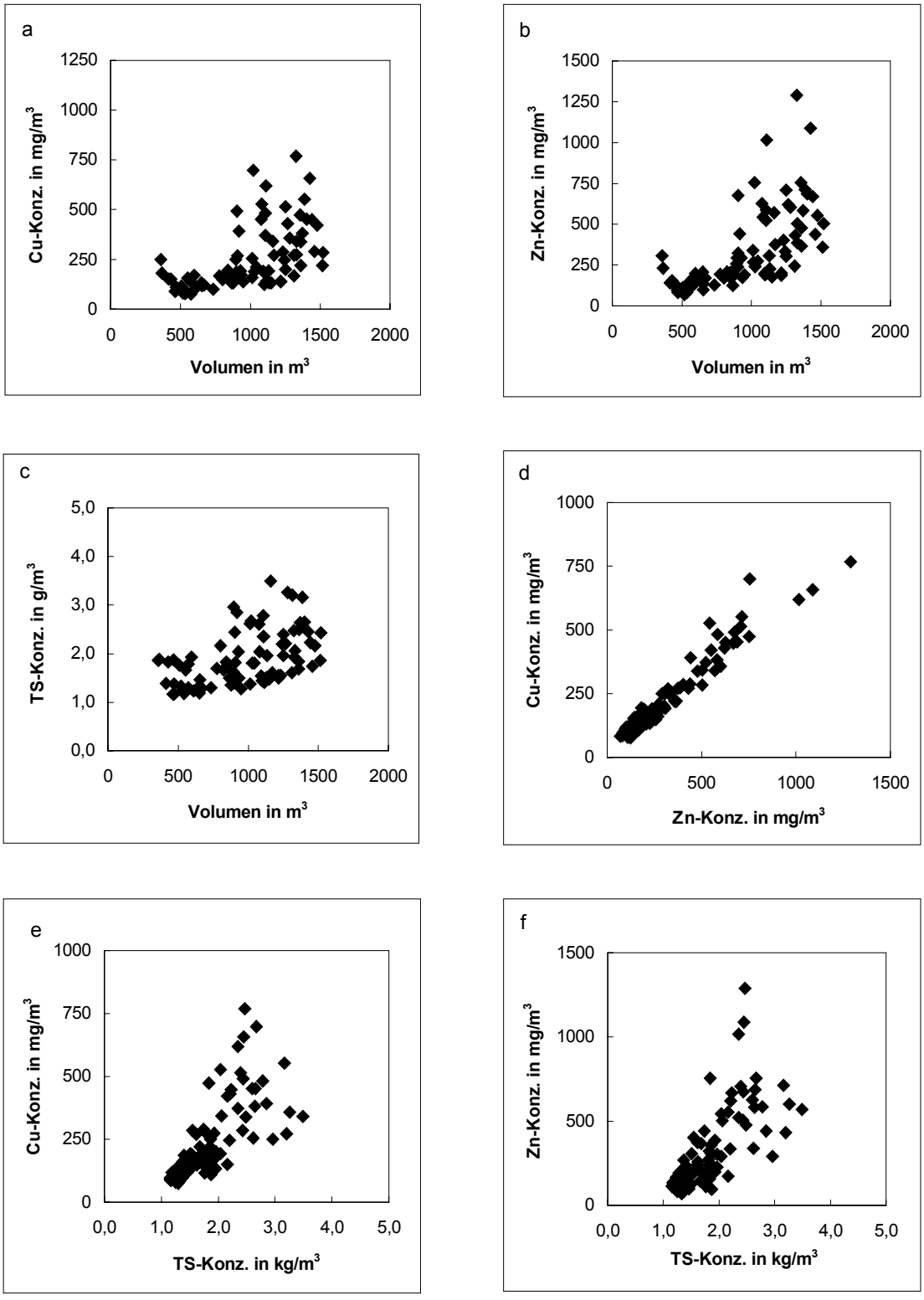


Abb. 14 : Korrelationen zwischen den einzelnen Meßgrößen im Zulauf. Kupfer (a), Zink (b) und Trockensubstanz (TS, c) vs. Volumen (a-c); Kupfer vs. Zink (d); Kupfer (e) und Zink (f) vs. TS (e-f).

5.1.2.2 Kupfer und Zink in der Schlammbehandlung

Die Kupfer- und Zinkgehalte wurden in Roh-, Belebt-, Überschuß-, Nacheindicker- und Klärschlämmen über einen Zeitraum von einer Woche bestimmt. Verfahrensbedingt konnten Nacheindicker- und Klärschlämme nur bei Betrieb der Siebbandpresse an 5 Werktagen beprobt werden, während die restlichen Schlämme an allen 7 Tagen des Meßzeitraums gewonnen wurden. Die Kupfer- und Zinkgehalte der untersuchten Schlämme sind im Anhang in Tab. A 7 bis Tab. A 9 dargestellt.

5.1.2.2.1 Kupfer und Zink in Rohschlämmen

Die Rohschlämme repräsentieren ein Gemisch aus Primär- (in der VK durch Schwerkraftabscheidung sedimentierte Feststoffe) und Überschußschlamm, der zur Entwässerung in die Vorklärung eingeleitet wird. Die Metallgehalte der Rohschlämme entsprechen somit den partikulär gebundenen sedimentierbaren Metallfraktionen des Zulaufs und den in der Belebung angereicherten Metallfraktionen.

Die Probenahme erfolgte als Gradientenstichprobe in verschiedenen Wassertiefen (in m ab Wasserspiegel: 6,00; 5,00; 4,25; 4,00; 3,75 und 3,50), da die Beprobung des über Nacht abgezogenen Schlammstroms nicht möglich war. Abb. 15 zeigt die im Meßzeitraum ermittelten Metallgehalte in Rohschlämmen aus verschiedenen Tiefen.

Aufgrund der Probenahme wurde ein durchgängiger Metallgradient entlang der Beckentiefe erwartet, mit den höchsten Metallgehalten an der Beckensohle (Tiefe 6,00 m) und den niedrigsten Gehalten in Proben der geringsten Tiefe (3,50 m.) Dieser Gradient wurde, wie Abb. 13 zeigt, angenähert erhalten. Für beide Metalle, wie auch beide Vorklärungen, wurde eine Korrelation zwischen Feststoff- und Metallgehalten der verschiedenen Tiefen erhalten. Daraus kann gefolgert werden, daß die Absetzvorgänge im Schlammstapelraum nicht vollkommen gleichmäßig erfolgten. Zur genauen Erfassung der Metallgehalte in Schlämmen mit Feststoffgradienten konnte die Gradientenstichprobenahme erfolgreich eingesetzt werden.

In den Rohschlämmen wurden mittlere Metallgehalte von (12,2 ± 1,5) mg Cu/l und (16,8 ± 2,2) mg Zn/l bestimmt. Die Anreicherung in den Rohschlämmen erfolgte in beiden Straßen für beide Metalle vergleichbar, die Variation der Mittelwerte ist gering (VK I: 12,1 mg Cu/l, 16,7 mg Zn/l; VK II: 12,3 mg Cu/l, 17,0 mg Zn/l).

Wird die Verteilung der Meßwerte betrachtet, liegen 79 % aller Werte im Bereich der einfachen Standardabweichung (± 1 s), 95 % aller Werte im Bereich von ± 2 s, die restlichen Werte im Bereich von ± 3 s. Damit ist die Verwendung der mittleren Metallgehalte für die Frachtbetrachtung gerechtfertigt.

Wird die Anreicherung in den Rohschlämmen metallspezifisch betrachtet, ergibt der Vergleich der absoluten Werte eine höhere Abscheidung für Zink von 38 %. Dieser Zahlenwert entspricht dem Zink/Kupferverhältnis im Zulauf zur Vorklärung (343 µg Zn/l : 249 µg Cu/l). Daraus folgt, daß beide Metalle in der Vorklärung mit einer gleichartigen Rate angereichert werden.

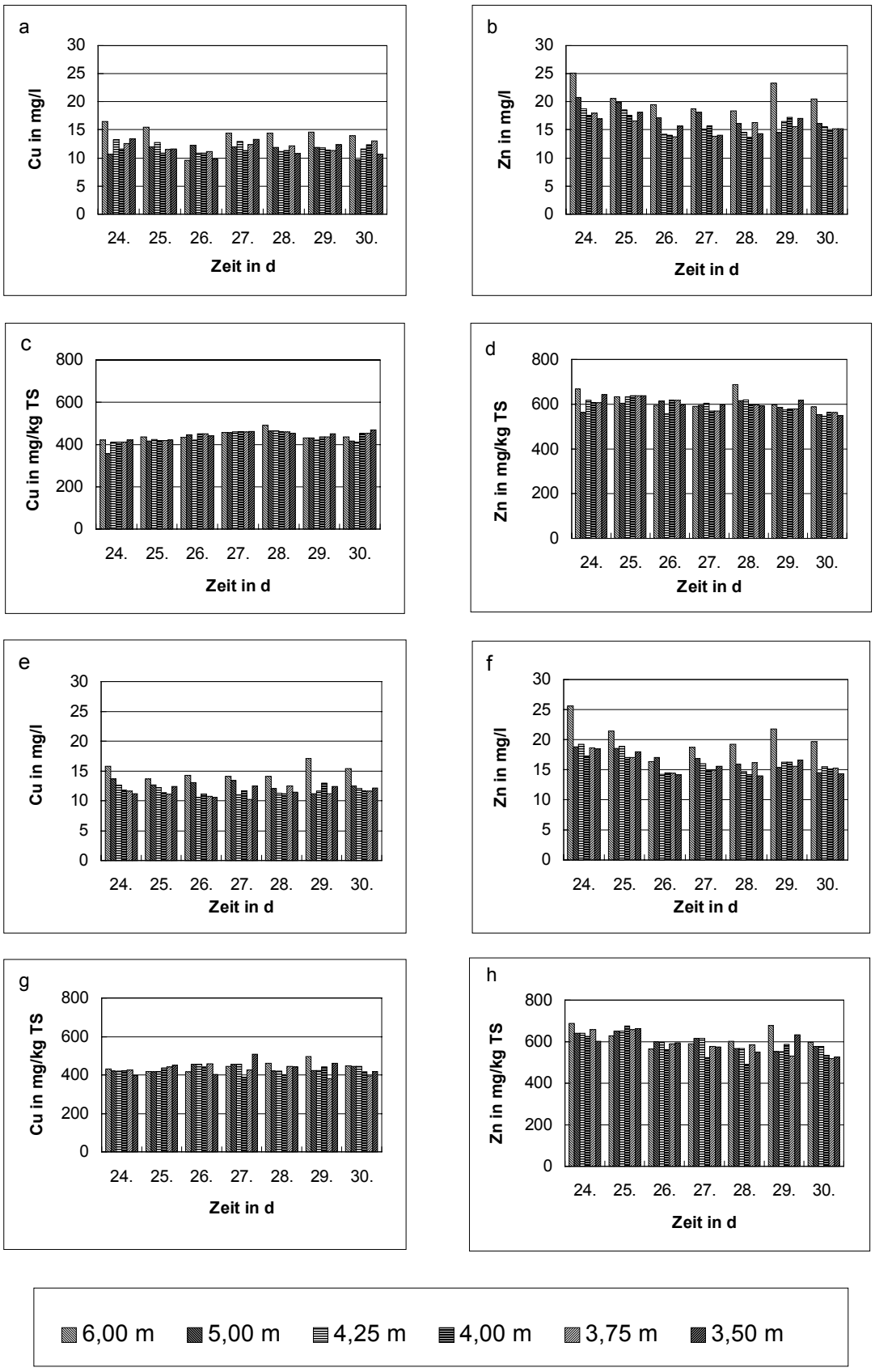


Abb. 15: Metallgehalte in Rohschlämmen der Vorklärung aus Tiefen von 6,00 m bis 3,50 m ab Wasserspiegel; Vorklärung I: Cu (a, c); Zn (b, d); Vorklärung II:Cu (e, g); Zn (f, h)

5.1.2.2.2 Kupfer und Zink in Belebt- und Überschußschlämmen

Die Belebtschlämme wurden als Stichproben aus den belüfteten Nitrifikationszonen (Zone 2 und 4) der Belebungen gewonnen, die Überschußschlämme als mengenproportionale 24 h-MP im jeweiligen Rücklaufschlammpumpwerk. Die Metallgehalte der Belebt- und Überschußschlämme repräsentieren die durch passive und aktive Prozesse angereicherten Metallfraktionen. In Abb. 16 sind die Kupfer- und Zinkgehalte der Belebt- und Überschußschlämme dargestellt.

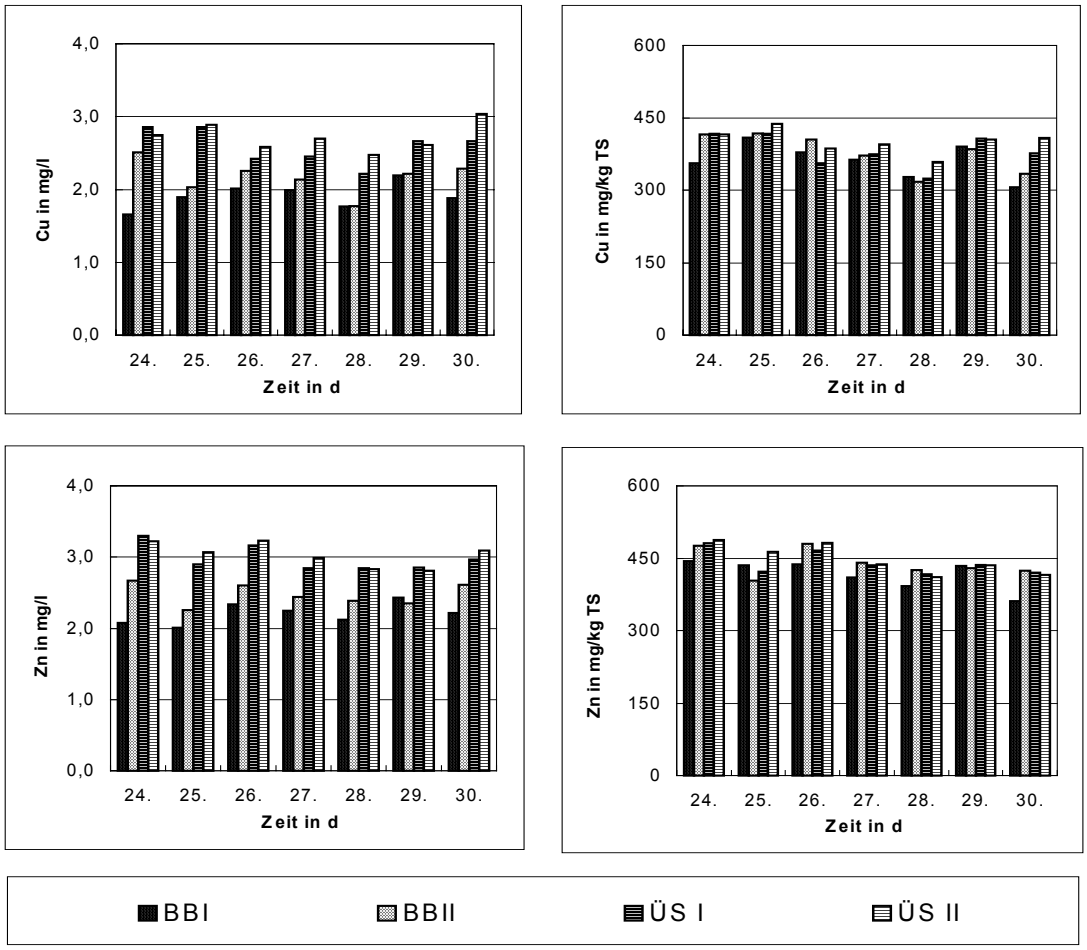


Abb. 16: Kupfer- und Zinkgehalte in Belebt- und Überschußschlämmen

In den Belebtschlämmen der Str. II wurden signifikant höhere Metallgehalte im Vergleich zu denen der Str. I bestimmt, wie die folgende Gegenüberstellung der mittleren Metallgehalte des Meßzeitraums zeigt

	BBI	BBII	t-Test
Kupfer (mg /l)	1,91	2,17	PW 2,40 ≥ PG 2,18
Zink (mg /l)	2,21	2,47	PW 3,30 ≥ PG 2,18
			(*f = 12, P = 95 %)*

mit PW = Prüfwert; PG =Prüfgröße; f = Freiheitsgrad; P = Signifikanzniveau.

Daraus ergibt sich für BB II unter Berücksichtigung des Beckenvolumens eine Frachtrückhaltung im Untersuchungszeitraum von jeweils 1,2 kg Kupfer und Zink. Die Rückhaltung von Metallfrachten in BB II korreliert mit höheren Feststoffgehalten der

Schlämme aus BB II im Vergleich zu denen aus BB I, s. 5.1.3.2, und wurde durch den verringerten Abzug von Überschußschlamm aus BB II verursacht, s. 5.1.1.2.

In den Überschußschlämmen wurden mittlere Metallgehalte von 2,59 mg Cu/l und 2,98 mg Zn/l in Str. I (rsp. in ÜS II: 2,72 mg Cu/l; 3,03 mg Zn/l) bestimmt. Die Metallgehalte der Überschußschlämme sind infolge höherer Feststoffgehalte im Vergleich zu denen der Belebtschlämme um 23 % bis 36 % erhöht.

5.1.2.2.3 Kupfer und Zink in Nacheindicker- und Klärschlämmen

Die Nacheindicker- und Klärschlämme wurden als Stichproben in einstündigen Intervallen während des Betriebs der Siebbandpresse aus dem laufenden Strom zur Presse (NE) und dem Abwurf der Presse (KS) gewonnen. Die Nacheindickerschlämme wurden stellvertretend für die Faulschlämme beprobt, da diese aus technischen Gründen nicht repräsentativ beprobt werden konnten. Die Metallgehalte der Nacheindickerschlämme repräsentieren eine Anreicherung infolge des anaeroben Abbaus organischer Substanz und im vorliegenden Fall gleichzeitig eine Anreicherung durch Teilentwässerung (Trübwasserabscheidung). Die Anreicherung in den Klärschlämmen beruht auf der Verringerung der Wassergehalte durch mechanische Prozesse. Die Kupfer- und Zinkgehalte in Nacheindicker- und Klärschlämmen sind in Abb. 17 dargestellt.

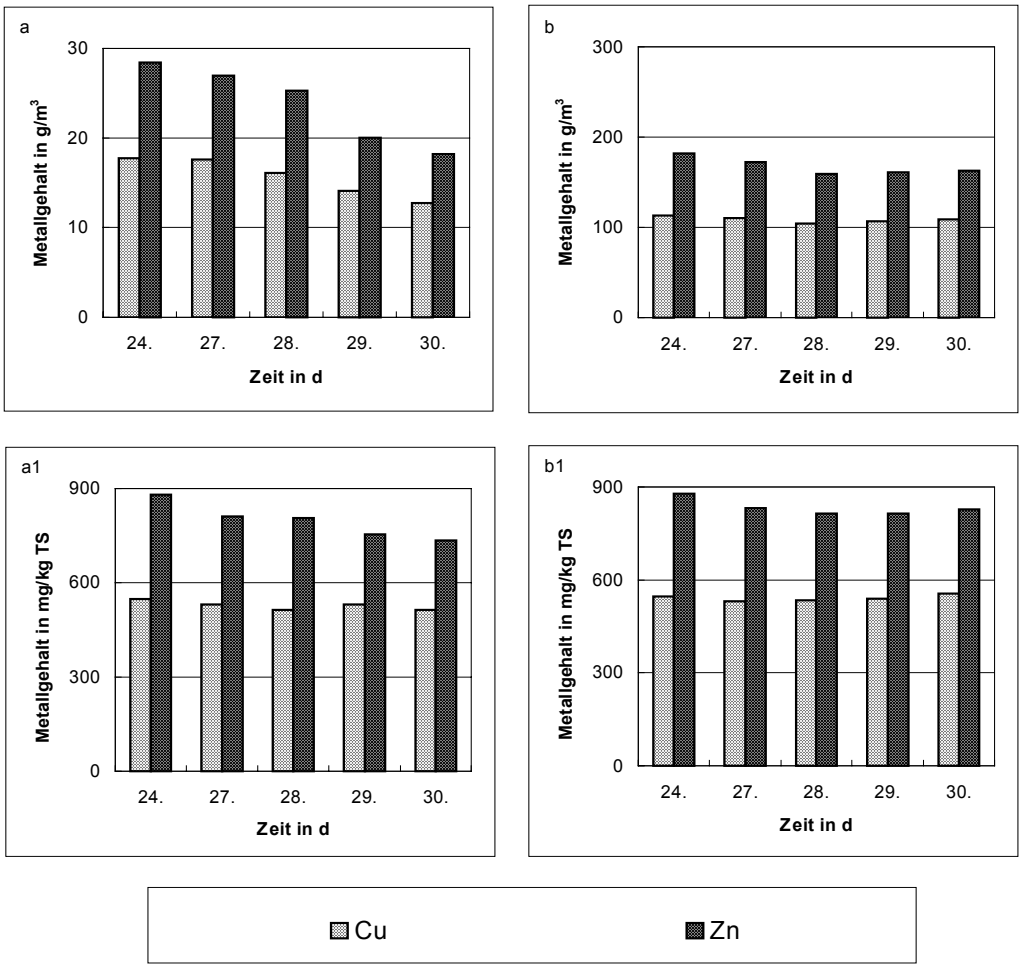


Abb. 17: Kupfer und Zink in Nacheindicker- (a, a1) und Klärschlämmen (b, b1)

Im Zulauf zum Faulturm (Rohschlamm) wurden im Mittel 12,2 g Cu/m^3 und 16,9 g Zn/m^3 bestimmt. Die mittleren Metallgehalte des Ablaufs aus dem Nacheindicker (NE) betrugen 15,7 g Cu/m^3 und 23,8 g Zn/m^3. Der anaerobe Abbau der organischen Substanz im Faulturm mit nachfolgender Trübwasserabscheidung führte zur Erhöhung der Metallgehalte um 25 % (Zn) bis 29 % (Cu).

Im entwässerten Klärschlamm wurden 109 g Cu/m^3 und 167 g Zn/m^3 (bezogen auf Feuchtgewicht) bestimmt. Gegenüber den Nacheindickerschlämmen sind die Metallgehalte der Klärschlämme um 600 % erhöht. Diese Erhöhung korreliert mit den höheren Feststoffgehalten der Klärschlämme infolge ihrer mechanischen Entwässerung.

5.1.2.3 Frachtbetrachtung und -bilanz für Kupfer und Zink

Die Ermittlung der Frachten (F) erfolgte allgemein aus den Konzentrationswerten (c) für Kupfer und Zink und den zeitlich zugehörigen Volumenströmen (Q) mit

$$F = c * Q. \quad (27)$$

Zur Gegenüberstellung der Abwasser- und Schlammfrachten wurden Tagesfrachten benötigt. Um den Einfluß von Konzentrationen und zugehörigen Durchflußmengen auf die Abwasserfrachten möglichst genau zu erfassen, wurden 2 h-Frachtwerte für die Proben aus Zulauf sowie den Abläufen aus Vor- und Nachklärung berechnet, deren Einzelwerte pro Tag zu Tagesfrachten addiert wurden.

Die Tagesfrachten der Rohschlämme wurden aus dem mittleren Gehalt der einzelnen Tiefen und dem zugehörigen Volumenstrom berechnet. Für die restlichen Schlämme und das Trübwasser konnte der mittlere Gehalt der 24 h-MP direkt benutzt werden. Die Frachtergebnisse der Abwasser- und Schlammproben sind im Anhang in Tab. A10 bis Tab. A15 dargestellt.

5.1.2.3.1 Kupfer- und Zinkfrachten im Abwasser

Die mittleren Tagesfrachten für Kupfer und Zink der Abwasserströme der einzelnen Verfahrensstufen sind in Tab. 30 aufgeführt. Für den Zulauf der Kläranlage Emden-Larrelt wurden mittlere Tagesfrachten von 3256 g Cu/d (rsp. 4593 g Zn/d) ermittelt. Die mittleren Ablauffrachten, die in die Ems abgeleitet wurden, betrugen 104 g Cu/d (rsp. 367 g Zn/d). Aus der Gegenüberstellung der Zu- und Ablauffrachten ergaben sich Gesamtwirkungsgrade der Frachtrückhaltung der Kläranlage zwischen 96,8 % (Cu) und 92,0 % (Zn). Die auf Grundlage der Frachten ermittelten Wirkungsgrade unterscheiden sich geringfügig von denen, die auf der Konzentrationsebene (92,5 % (Cu); 85,2 % (Zn)) ermittelt wurden.

Die mittleren Ablauffrachten beider Vorklärungen waren für Zink vergleichbar, die geringfügig höhere Ablauffracht aus VK II korreliert mit den höheren Zuflußmengen, s. Tab. 25. Im Gegensatz dazu war die Ablauffracht für Kupfer aus VK II gegenüber der aus VK I deutlich erhöht (um 26 %). Die Gegenüberstellung der Zu- und Ablauffrachten ergibt bei Betrachtung der Vorklärungen als Verfahrenseinheit Wirkungsgrade der Frachtrückhaltung zwischen 69 % (Cu) und 76 % (Zn). Diese liegen eindeutig über den auf der Konzentrationsebene ermittelten Wirkungsgraden der Metallrückhaltung (56 % (Cu); 64 % (Zn)).

Der mittlere Frachtanteil des Trübwassers an der Zulauffracht lag zwischen 17 % (Cu) und 19 % (Zn). Wird die um den Trübwasseranteil verminderte Fracht (= kommunale

Zulauffracht) betrachtet, ergibt sich eine auffällig hohe kommunale Kupferfracht (2708 g/d), während die entsprechende Zinkfracht (3711 g/d) im durchschnittlichen Belastungsbereich liegt [ATV, 1999; Seyfried et al., 1987; Firk, 1986].

Tab. 30: Mittlere Kupfer- und Zinkfrachten im Abwasser der Kläranlage Emden-Larrelt

Abwasserart	Meß-	Kupfer			Zink		
	stelle	g/h	g/d	kg/a	g/h	g/d	kg/a
Zul. Vorklärung I	-	67	1613	589	95	2275	830
Zul. Vorklärung II	-	69	1644	600	97	2318	846
Zulauf gesamt	A1	136	3256	1188	191	4593	1676
Gesamt-Trübwasser (1)	A4	23	548	200	37	882	322
Zulauf kommunal (2)	-	113	2708	988	154	3711	1354
Abl. Vorklärung I	A2a	19	454	166	23	543	198
Abl. Vorklärung II	A2b	24	572	209	24	580	212
Abl. Vorklärung gesamt	-	43	1026	374	47	1122	410
Abl. Nachklärung I	A3a	2,2	52	19	7,6	182	66
Abl. Nachklärung II	A3b	2,2	52	19	7,7	185	68
Abl. Nachklärung gesamt	-	4,4	104	38	15,3	367	134

(1) Meßwert für Trübwasser im Meßwert der Zuläufe miterfaßt; (2) berechnet als Differenz aus Zu-lauf gesamt und Gesamt-Trübwasser

In Abb. 18 ist der zeitliche Verlauf der Metallfrachten im Zu- und Ablauf der Kläranlage dargestellt. Abb. 19 zeigt die Frachtganglinien in den Abläufen der Vorklärungen. Die Zulaufganglinien der Metallfrachten zeigen große Übereinstimmungen mit den bereits dargestellten Konzentrationsganglinien, s. Abb. 12, und bestätigen damit die geringe Korrelation zwischen Zuflußmengen und Metallgehalten, s. 5.2.1.2.

Im Ablauf der NK folgten die Ganglinien der Kupferfrachten mit großer Übereinstimmung den Konzentrationsganglinien, s. Abb. 12. Die Ablauffrachten waren weitgehend vergleichmäßigt, Tagesgangmuster lagen nicht mehr vor. Die Ganglinien der Zinkfrachten folgten einem typischen Tagesgang.

Im Ablauf der Vorklärungen verliefen die Ganglinien der Metallfrachten über einen weiten Bereich synchron zu den Konzentrationsganglinien, s. Abb. 13. Abweichungen davon wurden am Ende des Meßzeitraums erhalten. In den Vorklärungen ist für beide Metalle eine Tagesrhythmik der Frachtverläufe deutlich zu erkennen.

Wie bereits dargestellt, erfolgte die Probenahme der Zulaufproben aus technischen Gründen im Sandfang und beinhaltete damit die betriebsinterne Trübwasserfracht. Um deren Einfluß auf den zeitlichen Verlauf zu betrachten, wurden für die Metallfrachten des Trübwassers 2 h-Werte berechnet, auf Grundlage der Konzentrationen der 24 h-MP und der Volumenströme/2 h. Die kommunalen Frachten wurden als Differenz aus Gesamt- und Trübwasserfracht erhalten und sind im Anhang in Tab. A13, wie auch nachfolgend in Abb. 20, dargestellt.

Die Betrachtung der Gesamtfrachten im Zulauf ergab keinen Rückgang der Kupfer- und Zinkfrachten am Wochenende. Dieser Rückgang wurde nach Herausrechnung der betriebsinternen Trübwasserfrachten erhalten, wie Abb. 20 zeigt. Die Berechnung der kommunalen Metallfrachten ergab vereinzelt auch negative Frachtbeiträge, die vernachlässigt werden können, aufgrund ihrer geringen Häufigkeit und der Tatsache, daß

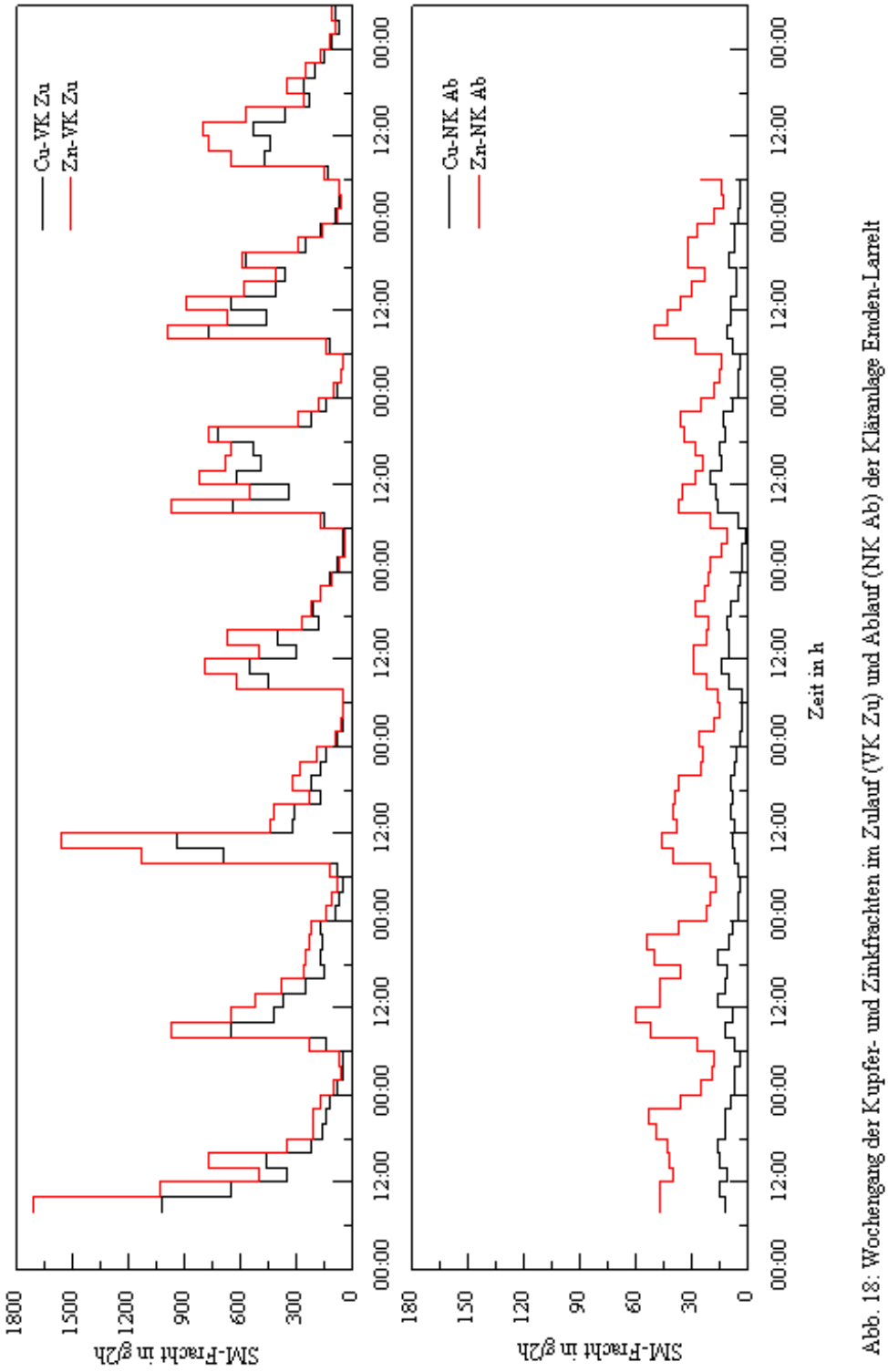


Abb. 18: Wochengang der Kupfer- und Zinkfrachten im Zulauf (VK Zu) und Ablauf (NK Ab) der Kläranlage Emden-Larrelt

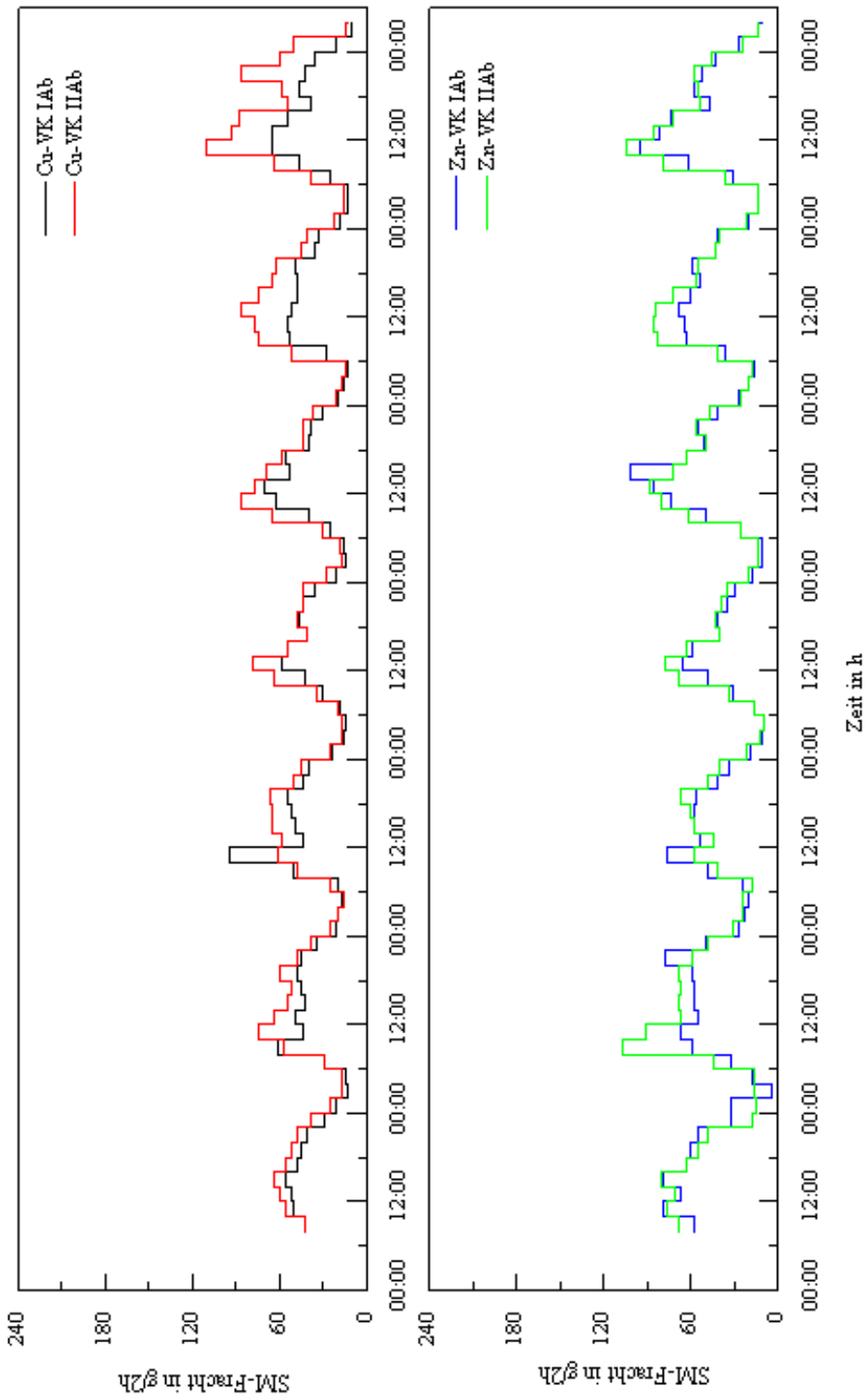


Abb. 19: Wochengang der Kupfer- und Zinkfrachten in den Abläufen aus Vorklärung I (VK IAb) und Vorklärung II (VK IIAb)

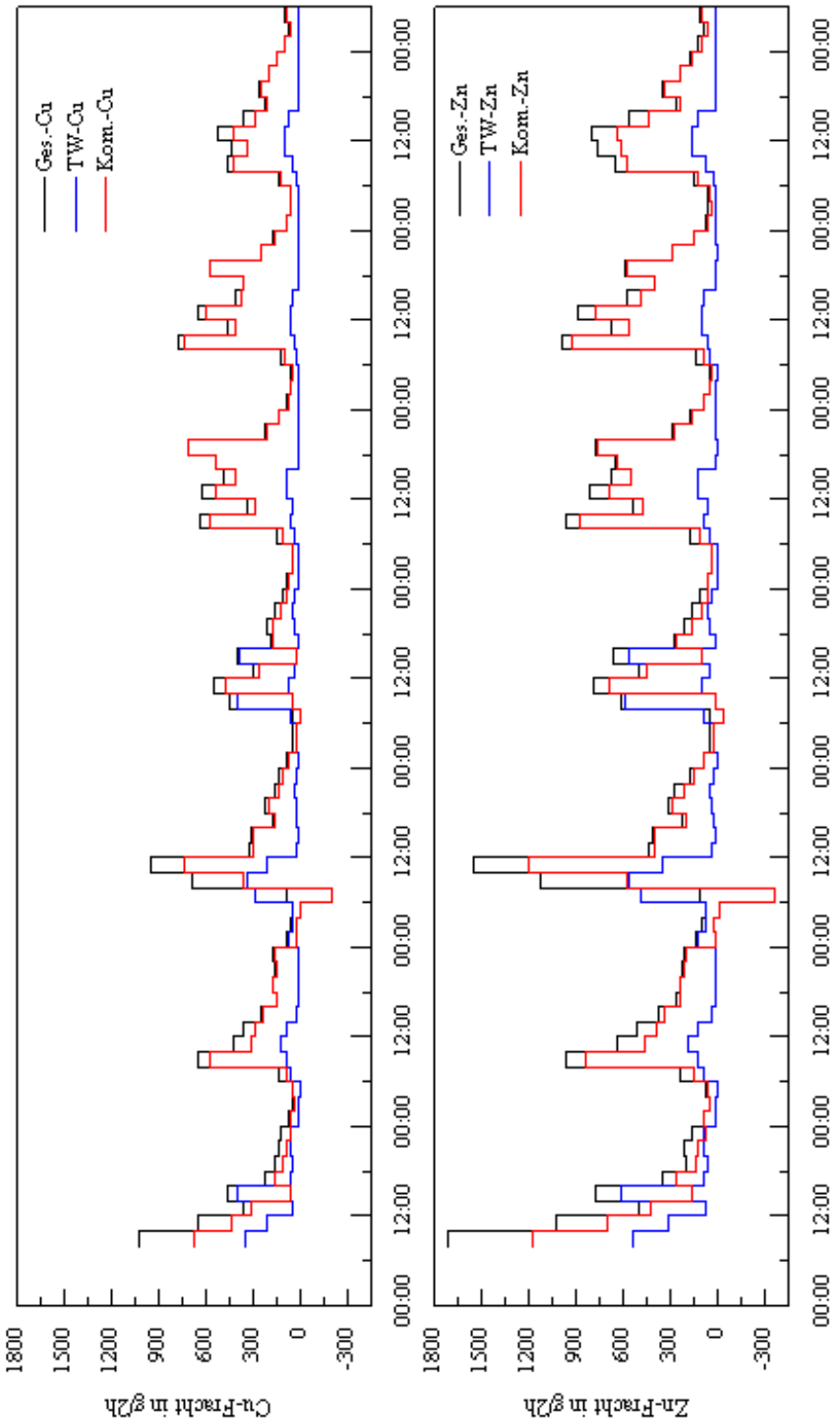


Abb. 20: Wochengang der Kupfer- und Zinkfrachten im Zulauf, dargestellt als Gesamtfracht (Ges.-Cu, Ges.-Zn), Trübwasserfracht (TW-Cu, TW-Zn) und kommunale Fracht (Kom.-Cu, Kom.-Zn)

die Berechnung nur der Veranschaulichung des kommunalen Einleiterverhaltens diente. Der Einfluß der Trübwasserfracht auf den zeitlichen Verlauf der Gesamtfracht des Zulaufs folgte der zeitlichen Rhythmik der betriebsinternen Schlammbehandlung. An Tagen ohne Siebbandpressenbetrieb (1., 3., 4. Meßtag) lag der Anteil der Trübwasserfracht an der Gesamtfracht zwischen 44 % (Cu) und 45 % (Zn), bedingt durch den erhöhten Trübwasserabzug zur Entlastung des Nacheindickers. An Meßtagen mit Betrieb der Siebbandpresse sank der Anteil der Trübwasserfracht an der Gesamtfracht auf 12 % (Cu) und 15 % (Zn) ab.

5.1.2.3.2 Kupfer- und Zinkfrachten in Schlämmen

Die mittleren Metallfrachten pro Tag der Schlämme sind in Tab. 31 aufgeführt. Die Kupfer- und Zinkfrachten der verschiedenen Schlämme korrespondieren gut mit den in Tab. 30 dargestellten Daten zur Abwasserfracht. Für Kupfer wurden ca. 88 % der kommunalen Zulauffracht im Klärschlamm, 4 % im gereinigten Abwasser wiedergefunden, rsp. für Zink 99 % im Klärschlamm und 10 % im gereinigten Abwasser, s. 5.1.2.3.3.1.

Tab. 31: Mittlere Kupfer- und Zinkfrachten in Schlämmen der Kläranlage Emden-Larrelt

Schlammart	Meß-	Kupfer			Zink		
	stelle	g/h	g/d	kg/a	g/h	g/d	kg/a
Überschußschlamm I	A10a	16	392	143	19	452	165
Überschußschlamm II	A10b	12	294	107	14	328	120
Gesamt (ÜS I + II)	-	29	686	250	33	780	283
Vorklärung I Rohschlamm	A7a	56	1348	492	76	1826	666
Vorklärung II Rohschlamm	A7b	49	1185	433	67	1619	591
Gesamt (VK I RS + VK II RS)	-	105	2533	925	143	3445	1257
Nacheindicker	A12	98	2344	855	148	3544	1294
Klärschlamm	A13	100	2391	873	153	3683	1344

Die größte Schwermetallentnahme aus der Abwasserbehandlung erfolgte in der Vorklärung mit dem Abzug der Rohschlämme. Von der eingetragenen Metallfracht wurden mit den Rohschlämmen 64 % der Kupfer-, rsp. 66 % Zinkfracht abgeführt. Der darin enthaltene Anteil der Überschußschlämme lag zwischen 15 % (Zn) bis 17 % (Cu).

Werden die beiden Abwasserbehandlungsstraßen vergleichend betrachtet, ist klar erkennbar, daß aus Str. II geringere Metallfrachten pro Tag abgezogen werden, im Vergleich zu Str. I. Diese sind für BB II um 25 %, für VK II um 14 % geringer als die entsprechenden Frachtwerte in Str. I.

Der verringerte Abzug der Metallfrachten aus Str. II korreliert direkt mit dem verringerten Abzug von Überschuß- und Rohschlamm aus Str.II, s. 5.1.1.2. Daraus folgt, daß zum Zeitpunkt der Untersuchung kein dynamischer Gleichgewichtszustand hinsichtlich der internen Schlammströme und deren Metallfrachten vorlag. Die Auswirkungen der Schlammrückhaltungen wurden bereits teilweise erläutert; zur Rückhaltung von Rohschlamm s. 5.1.1.3; zu erhöhten Metallgehalten in BB II s. 5.1.2.2.2; zu erhöhten TS-Gehalten in BB II s. 5.1.3.1. Eine ergänzende Betrachtung zu Ursachen, Ausmaß und Folgen der Metallrückhaltungen ist unter 5.1.2.3.3.4 im Anschluß an die Frachtbilanzierungen für Kupfer und Zink dargestellt.

Die Metallfrachten in der Schlammbehandlung (NE, KS) entsprachen den Frachten der Rohschlämme wie auch den Zulauffrachten des kommunalen Abwassers. Daraus folgt, daß der Ungleichgewichtszustand der Schlammströme im Meßzeitraum nur die betriebsinternen Metallströme beeinflußte. Für die Gesamtanlage sind die Voraussetzungen für eine Bilanzierung im Gleichgewichtszustand gegeben.

5.1.2.3.3 Kupfer- und Zinkbilanzierung der KA Emden-Larrelt

Die Bilanzierung der Kupfer- und Zinkfrachten der Kläranlage erfolgte in einer Systembilanz (Bilanzraum 1) zur Beschreibung der Verhältnisse der Gesamtanlage in Abgrenzung zur Umgebung. In sich geschlossene Verfahrenseinheiten (Abwasser: Str. I, Str. II; Schlammbehandlung) wurden in Gesamtbilanzen erfaßt. Für darin enthaltene Verfahrensstufen (Abwasser: VK I, BB I; VK II, BB II; Schlamm: NE, SBP) wurden Einzelbilanzen erstellt. In Abb. 21 sind die Systembilanz der Kläranlage Emden-Larrelt für Kupfer- und Zinkfrachten sowie die inneren Bilanzräume (Bilanzräume 2a - 7) der Verfahrenseinheiten und -stufen im Überblick dargestellt. Die Bilanzierung der internen Verfahrenseinheiten ist in den Abb. 22 bis Abb. 24 aufgeführt. Das zugehörige Basisdatenmaterial ist in Tab. 29, Tab. 30 sowie Tab. A12 und Tab. A15 dargestellt. Die Berechnung der Unsicherheitsbeträge der Metallein- und -austräge erfolgte entsprechend Gl. 25, s. 4.1.3.2.3.5, und ist in Tab. A15 aufgeführt.

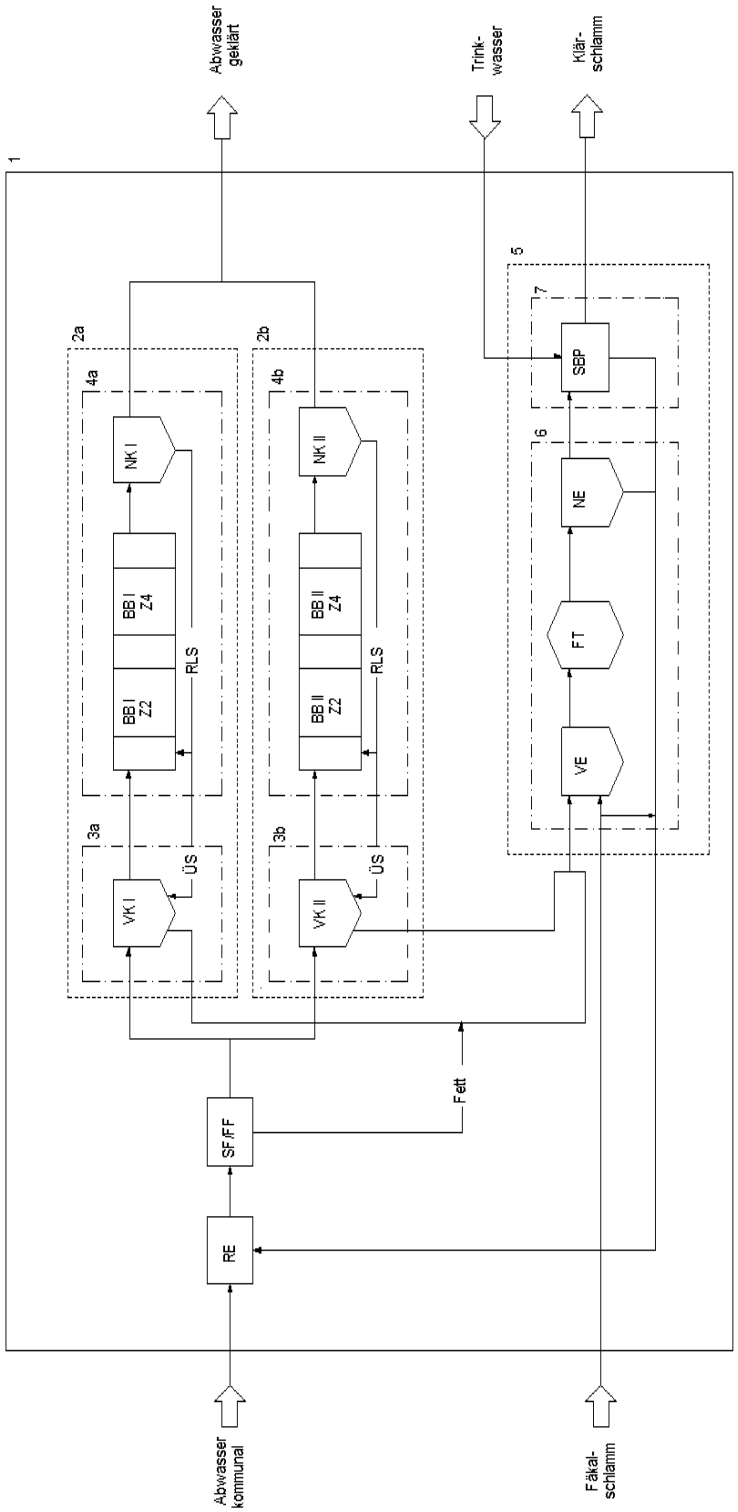
5.1.2.3.3.1 Systembilanz der Kläranlage (Bilanzraum 1)

Wie bereits dargestellt, wurde die kläranlageninterne Trübwasserfracht (548 g Cu/d; 882 g Zn/d) in der Zulauffracht (3256 g Cu/d; 4593 g Zn/d) miterfaßt, s. Tab 30. Um die realen Verhältnisse der Metallbelastung des kommunalen Abwassers und der Metallrückhaltung bilanzieren zu können, wurden die Beträge der Zulauffrachten um die Frachtbeträge des Trübwassers vermindert. Die Frachtbeträge der Fäkalschlämme (FS-Zu, FS-VE) wurden auf Grundlage der Metallgehalte des Trübwassers unter Berücksichtigung der zugehörigen Volumenströme rechnerisch ermittelt, s. Tab. A12.

Die der Kläranlage zugeführte Kupferfracht betrug (2774 ± 285) g/d**;** davon wurden 97,7 % mit dem kommunalen Abwasser (2708 g/d), 0,90 % mit dem zu Reinigungsarbeiten eingesetzten Trinkwasser (25 g/d) und 1,5 % mit dem Fäkalschlamm (41 g/d) eingebracht. Die aus der Kläranlage abgeleitete Kupferfracht betrug (2495 ± 679) g/d; davon wurden 95,8 % mit dem Klärschlamm (2391 g/d) und 4,2 % mit dem geklärten Abwasser (104 g/d) abgeführt.

Der Kläranlage wurde eine Zinkfracht von (3832 ± 418) g/d zugeführt, davon entstammten 96,8 % dem kommunalen Abwasser (3711 g/d), 1,4 % dem Trinkwasser (53 g/d) und 1,8 % dem Fäkalschlamm (68 g/d). Pro Tag wurden (4050 ± 1046) g Zn aus der KA abgeführt, davon 91 % mit dem entwässerten Klärschlamm (3683 g/d), 9 % mit dem geklärten Abwasser (367 g/d).

Die Wiederfindungsraten, bezogen auf den Vergleich der Metallein- und -austräge, liegen zwischen 90 % (Cu) und 106 % (Zn). Für beide Metalle gilt, daß die in die Kläranlage eingebrachten Frachten den ausgetragenen Frachten unter Berücksichtigung der angegebenen Unsicherheitsbereiche entsprechen. Daraus wird abgeleitet, daß die dargestellte Systembilanz der Kupfer- und Zinkfrachten die Verhältnisse in der Anlage im Untersuchungszeitraum mit einer hinreichenden Genauigkeit erfassen und widerspiegeln konnte.



BILANZRAUM 1

Eingang	VoL m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Ausgang	VoL m3/d	Cu g/d	Zn g/d
Abwasser, kommunal	11444	2708	3711	Abwasser, geklärt	11605	104	367
Fäkalschlamm	57	41	68	Klärschlamm	22	2391	3683
Trinkwasser	126	25	53	--	--	--	--
Summe	11627	2774	3832	Summe	11627	2495	4050

Abb. 21: Systembilanz der KA Emden-Larrelt für Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Durchflußmengen (Vol.) sowie interne Bilanzräume (2a -7)

5.1.2.3.3.2 Bilanzierungen in der Abwasserbehandlung (Bilanzräume 2a bis 4b)

Wie bereits dargestellt, lag zum Zeitpunkt dieser Untersuchung in der Kläranlage kein dynamischer Gleichgewichtszustand hinsichtlich der internen Schlammströme und deren Metallfrachten vor, s. 5.1.2.3.2. Infolge des verminderten RS-Abzugs aus beiden Vorklärungen wurden in beiden Straßen der Abwasserbehandlung Schlammströme zurückgehalten, die zu einen Anstieg der Rohschlammspiegel in beiden Vorklärungen führten, s. 5.1.1.3. Der verminderte ÜS II-Abzug korrespondiert mit erhöhten Metall- und Feststoffgehalten der Schlämme der BB II, im Vergleich mit BB I, s. Tab. A8.

Im Rahmen der Bilanzierung der einzelnen Verfahrenseinheiten der Abwasserbehandlung werden daher den Metalleinträgen in das betrachtete System die Summe aus Metallausträgen und im System zurückgehaltenen Metallmengen gegenübergestellt. Die Berechnung der zurückgehaltenen Metallmengen, die in den Abb. 22 und 23 mit dem Index z zur Probenbezeichnung gekennzeichnet sind, erfolgte mit dem Volumen der zurückgehaltenen Schlammströmen (RS I, RS II, ÜS II) und den mittleren Konzentrationen der jeweiligen Schlämme (RS I, RS II, ÜS II), s. 5.1.2.3.3.4.

Gesamtbilanz Vorklärung I/Belebung I (Bilanzraum 2a)

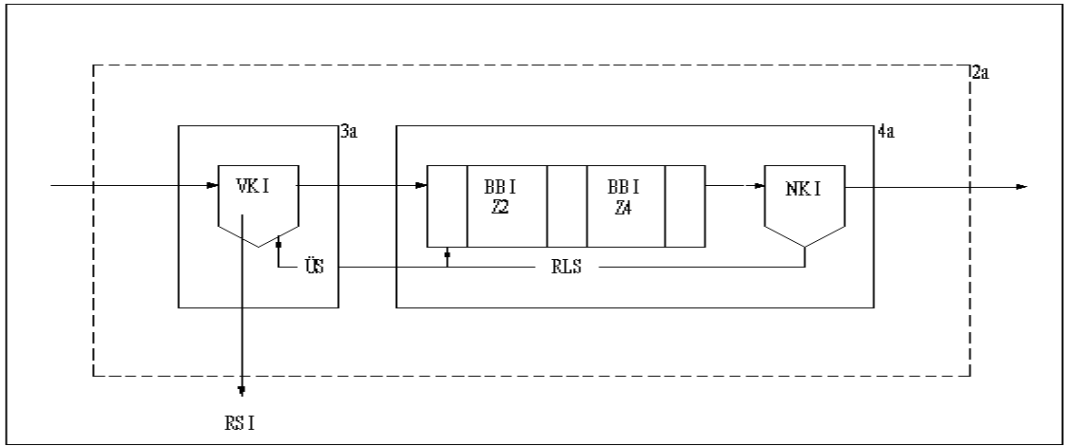
Die Übersicht über die Bilanzierungen des Systems VK I/BB I ist in Abb. 22 dargestellt. Dem Kupfereintrag von 1613 g Cu/d in das Gesamtsystem VK I/BB I steht die Summe von 1618 g Cu/d gegenüber, die aus dem Kupferaustrag (1400 g/d) und der Rückhaltung von RS I (218 g/d) resultiert. 83,6 % des Eintrags wurden mit dem Rohschlamm (1348 g/d), 3,2 % mit dem geklärten Abwasser (52 g/d) abgeleitet, 13,5 % (218 g/d) verblieben im System. Die Gesamt-Wiederfindungsrate betrug 100 % des Kupfereintrags.

Dem Zinkeintrag von 2275 g/d in VK I/BB I steht die Summe von 2309 g/d gegenüber, resultierend aus Zinkaustrag (2008 g/d) und -rückhaltung von RS I (301 g/d). 80,3 % des Eintrags entfielen auf den Rohschlamm (1826 g/d), 8,0 % auf das geklärte Abwasser (182 g/d), 13,2 % (301 g/d) verblieben im System. Die Gesamt-Wiederfindungsrate betrug 102 % des Zinkeintrags.

Vorklärung I (Bilanzraum 3a)

Die in die VK I eingeleitete Kupferfracht von 2005 g/d entstammte zu 80,4 % der Zulauffracht (1613 g/d) und zu 19,6 % dem aus BB I abgezogenen Überschußschlamm (392 g/d). Demgegenüber steht die Summe von 2020 g Cu/d, die aus dem Austrag (1802 g Cu/d) und der Rückhaltung von RS I (218 g Cu/d) resultiert. 66,7 % des Eintrags wurden mit dem Rohschlamm (1348 g/d) abgezogen, 22,6 % mit dem vorgeklärten Abwasser (454 g/d) in die BB I eingeleitet, 10,9 % verblieben in der VK I (218 g/d). Die Wiederfindungsrate entsprach 101 % des Kupfereintrags.

Der Zinkeintrag in VK I (2727 g/d) resultierte zu 83,4 % aus der Zulauffracht (2275 g pro Tag) und zu 16,6 % aus der ÜS I-Fracht (452 g/d). Dem Zinkeintrag steht die Summe von 2670 g Zn/d gegenüber, resultierend aus dem Zinkaustrag (2369 g/d) und der Rückhaltung von RS I (301 g/d). 67,0 % des Eintrags wurden mit dem RS I (1826 g/d) abgeleitet, 19,9 % mit dem vorgeklärten Abwasser (543 g/d) in die BB I eingeleitet, 11,0 % verblieben in der VK I (301 g/d). Die Wiederfindungsrate entsprach 97,9 % des Zinkeintrags.



	BILANZRAUM 2a				BILANZRAUM 3a				BILANZRAUM 4a			
	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d
Eingang	Zul. Vorklärung I	5758	1613	2275	Zul. Vorklärung I	5758	1613	2275	Abl. Vorklärung I	5758	454	543
	--	--	--	--	Überschußschamm I	151	392	452	--	--	--	--
	Summe	5758	1613	2275	Summe	5909	2005	2727	Summe	5758	454	543
Ausgang	Abl. Nachklärung I	5758	52	182	Abl. Vorklärung I	5758	454	543	Abl. Nachklärung I	5758	52	182
	Rohschlamm I	111	1348	1826	Rohschlamm I	111	1384	1826	Überschußschlamm I	151	392	452
	Rohschlamm Iz	18	218	301	Rohschlamm Iz	18	218	301	--	--	--	--
	Summe	5887	1618	2309	Summe	5887	2020	2670	Summe	5909	444	634

Abb. 22: Gesamtbilanz der Abwasserbehandlungsstr. I (Bilanzraum 2a) für Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Volumenströme (Vol.) sowie Einzelbilanzen für Vorklärung I (Bilanzraum 3a) und Belebung I (Bilanzraum 4a); z= zurückgehaltene Vol. und Metallmengen

Belebung I (Bilanzraum 4a)

Dem Kupfereintrag (454 g/d) in die BB I stand ein Austrag von 444 g Cu/d gegenüber. 11,5 % des Kupfereintrags wurden mit dem geklärten Abwasser (52 g/d) in die Ems abgeleitet, 86,3 % mit dem ÜS I (392 g/d) in die VK I eingebracht. Die Wiederfindungsrate entsprach 97,8 % des Kupfereintrags.

Dem Zinkeintrag (543 g/d) in die BB I stand ein Austrag von 634 g Zn/d gegenüber. 83,2 % des Zinkeintrags wurden mit dem ÜS I (452 g/d) in die VK I und 33,5 % mit dem geklärten Abwasser (182 g/d) in die Ems abgeleitet. Die Wiederfindungsrate entsprach 117 % des Zinkeintrags. Die Differenz zwischen Ein- und Austrag betrug 91 g Zn/d, s. 5.1.2.3.3.4.

Gesamtbilanz Vorklärung II/Belebung II (Bilanzraum 2b)

Mit dem Zulauf wurden 1644 g Cu/d in VK II/BB II eingebracht, s. Abb. 23. Dem Kupfereintrag steht die Summe von 1557 g Cu/d gegenüber, die aus dem Kupferaustrag (1237 g/d) und der Rückhaltung von RS II (320 g/d) resultiert. 72,1 % des Eintrags wurden mit dem Rohschlamm (1185 g/d), 3,2 % mit dem geklärten Abwasser (52 g/d) abgeleitet, 19,5 % verblieben im System (320 g/d). Die Gesamt-Wiederfindungsrate betrug 94,8 % des Kupfereintrags.

Dem Zinkeintrag von 2318 g/d in VK II/BB II steht eine Summe von 2246 g Zn/d gegenüber, resultierend aus Zinkaustrag (1804 g/d) und der -rückhaltung von RS II (442 g/d). 69,8 % des Zinkeintrags wurden mit dem Rohschlamm (1619 g/d) abgezogen, 8,0 % mit dem geklärten Abwasser (185 g/d), 19,0 % (442 g/d) verblieben im System. Die Gesamt-Wiederfindungsrate betrug 96,8 % des Zinkeintrags.

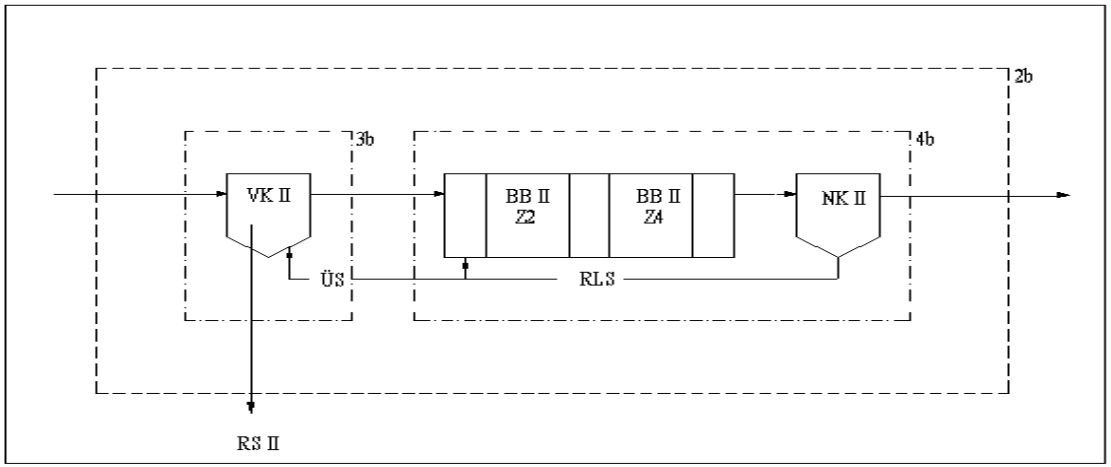
Vorklärung II (Bilanzraum 3b)

Die in die VK II eingeleitete Kupferfracht von 1938 g/d entstammte zu 84,8 % der Zulauffracht (1644 g/d) und zu 15,2 % dem aus BB II abgezogenen ÜS II (294 g/d). Dem Cu-Eintrag stand eine Summe von 2077 g Cu/d gegenüber, die aus dem Austrag (1757 g Cu/d) und der Rückhaltung von RS II (320 g Cu/d) resultierte. 29,5 % des Eintrags wurden mit dem vorgeklärten Abwasser (572 g Cu/d) in die BB II eingeleitet, 61,1 % mit dem Rohschlamm (1599 g Cu/d) abgezogen, 16,5 % verblieben in der VK II (320 g Cu/d). Die Wiederfindungsrate entsprach 107 % des Kupfereintrags.

Der Zinkeintrag von 2646 g/d in VK II resultierte zu 87,6 % aus der Zulauffracht (2318 g/d) und zu 12,4 % aus der ÜS II-Fracht (328 g/d). Dem Zinkeintrag stand eine eine Summe von 2641 g Zn/d gegenüber, resultierend aus dem Austrag (2199 g Zn/d) und der Rückhaltung von RS II (442 g Zn/d). 21,9 % des Eintrags wurden mit dem vorgeklärten Abwasser (580 g Zn/d) in die BB II eingeleitet, 61,3 % mit dem RS II (1619 g Zn/d) abgezogen und 16,7 % verblieben in der VK II (442 g Zn/d). Die Wiederfindungsrate entsprach 99,9 % des Zinkeintrags.

Belebung II (Bilanzraum 4b)

Dem Kupfereintrag (572 g/d) in die BB II stand die Summe (463 g Cu/d) aus Austrag (346 g Cu/d) und Rückhaltung (117 g/d) infolge des verminderten ÜS II-Abzugs gegenüber. 9,1 % des Kupfereintrags wurden mit dem geklärten Abwasser (52 g/d) in die Ems abgeleitet, 51,4 % mit dem ÜS II (294 g/d) in die VK I eingebracht, 20,5 % verblieben in der BB II. Die Wiederfindungsrate entsprach 81 % des Kupfereintrags. Die Differenz zwischen Ein- und Austrag (+ 109 g Cu/d) ergibt mit der im ÜS II zu-



	BILANZRAUM 2b				BILANZRAUM 3b				BILANZRAUM 4b			
	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d
Eingang	Zul. Vorklärung II	5869	1644	2318	Zul. Vorklärung II	5869	1644	2318	Abl. Vorklärung II	5869	572	580
	--	--	--	--	Überschußschamm II	108	294	328	--	--	--	--
	Summe	5869	1644	2318	Summe	5977	1938	2646	Summe	5869	572	580
Ausgang	Abl. Nachklärung II	5869	52	185	Abl. Vorklärung II	5869	572	580	Abl. Nachklärung II	5869	52	185
	Rohschlamm II	96	1185	1619	Rohschlamm II	96	1185	1619	Überschußschlamm II	108	294	328
	Rohschlamm IIz	26	321	438	Rohschlamm IIz	26	321	438	Überschußschlamm IIz	43	117	131
	Summe	5999	1558	2242	Summe	5991	2078	2637	Summe	6020	463	644

Abb. 23: Gesamtbilanz der Abwasserbehandlungsstr. II (Bilanzraum 2b) für Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Volumenströme (Vol.) sowie Einzelbilanzen für Vorklärung II (Bilanzraum 3b) und Belebung II (Bilanzraum 4b); z= zurückgehaltene Vol. und Metallmengen

rückgehaltenen Menge (117 g Cu/d) eine Gesamtmenge von 226 g Cu/d, die in BB II verblieb, s. 5.1.2.3.3.4.

Dem Zinkeintrag (580 g/d) in die BB II stand die Summe (643 g Zn/d) aus Austrag (513 g Zn/d) und Rückhaltung (130 g Zn/d) infolge des verminderten ÜS II-Abzugs gegenüber. 56,6 % des Zinkeintrags wurden mit dem ÜS II (328 g/d), 31,9 % mit dem geklärten Abwasser (185 g/d) abgeleitet, 22,6 % (130 g/d) verblieben in BB II. Die Wiederfindungsrate entsprach 111 % des Zinkeintrags. Die Differenz zwischen Ein- und Austrag betrug 63 g Zn/d, s. 5.1.2.3.3.4.

5.1.2.3.3.3 Bilanzierungen in der Schlammbehandlung (Bilanzräume 5 bis 7)

Gesamtbilanz Nacheindicker/Siebbandpresse (Bilanzraum 5)

Der Kupfereintrag von 2571 g/d in die Verfahrenseinheiten der Schlammbehandlung resultierte aus der Rohschlammfracht (2533 g/d, entsprechend 98,5 %), der in den Voreindicker eingebrachten Fäkalschlammfracht (13 g/d, entsprechend 0,5 %) und dem zu Reinigungszwecken eingesetzten Trinkwasser (25 g/d, entsprechend 1,0 %), s. Abb. 24. Dem Eintrag stand ein Kupferaustrag von 2939 g/d gegenüber. 93,1 % des Kupfereintrags wurden mit dem entwässerten Klärschlamm (2391 g/d) aus der Kläranlage entfernt, 21,3 % als Trübwasser (548 g/d) in den Zulauf wiedereingeleitet. Die Gesamt-Wiederfindungsrate betrug 114 % des Kupfereintrags.

Der Zinkeintrag (3520 g/d) in die Schlammbehandlung resultierte zu 97,8 % aus der Rohschlammfracht (3445 g/d), zu 0,6 % aus der Fäkalschlammfracht (22 g/d) und zu 1,5 % aus der Trinkwasserfracht (53 g/d). Der Zinkaustrag betrug 4565 g/d. 105 % des Zn-Eintrags wurden mit dem entwässerten Klärschlamm (3683 g/d) aus der Anlage entfernt, 23 % mit dem Trübwasser (882 g/d) in den Zulauf eingeleitet. Die Gesamt-Wiederfindungsrate betrug 130 % des Zinkeintrags.

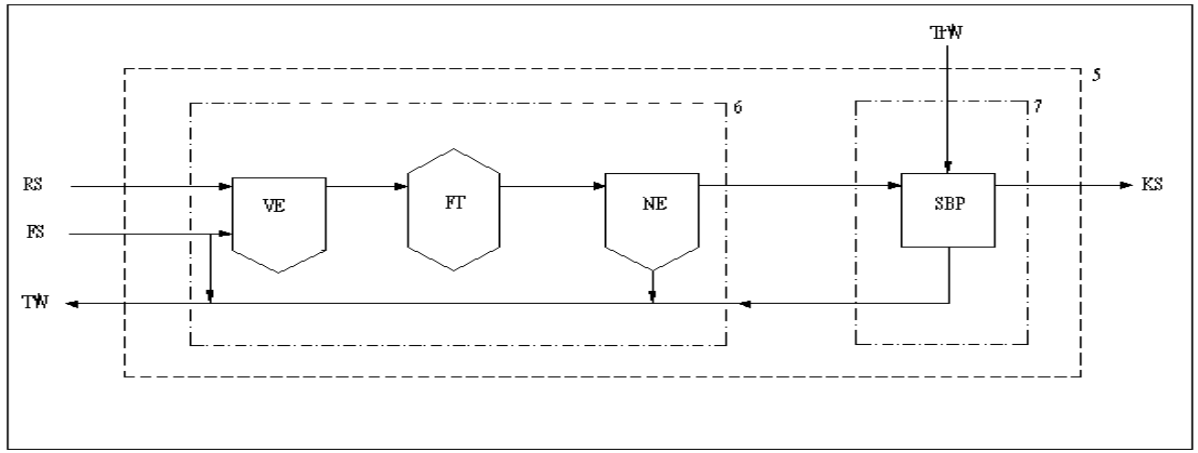
Nacheindicker (Bilanzraum 6)

Der Kupfereintrag in den Nacheindicker (2546 g/d) resultierte zu 99,5 % aus der Fracht der Rohschlämme (2533 g/d) und zu 0,5 % aus der Fäkalschlammfracht. Der Kupferaustrag aus dem Nacheindicker betrug 2678 g/d. 13,1 % des Kupfereintrags wurden als Trübwasser-NE (334 g/d) in den Zulauf eingeleitet, 92,1 % wurden mit dem Nacheindickerschlamm (2344 g/d) der Siebbandpresse zugeleitet. Die Wiederfindungsrate entsprach 105 % des Kupfereintrags.

Der Zinkeintrag in den NE (3467 g/d) entstammte zu 99,4 % der Rohschlammfracht (3445 g/d) und zu 0,6 % den Fäkalschlämmen. Der Zinkaustrag aus dem NE betrug 4072 g/d. 102 % des Zinkeintrags wurden der Siebbandpresse (3544 g/d) zugeleitet, 15,2 % als Trübwasser- NE (528 g/d) in den Zulauf eingeleitet. Die Wiederfindungsrate entsprach 117 % des Zinkeintrags.

Siebbandpresse (Bilanzraum 7)

In den Bilanzraum 7 wurden 2369 g Cu/d eingebracht; 98,9 % entstammten der Fracht des Nacheindickerschlamms (2344 g/d), 1,1 % dem Trinkwasser (25 g/d). Demgegenüber stand ein Austrag aus Bilanzraum 7 von 2563 g Cu/d. 101 % des Cu-Eintrags wurden mit dem entwässerten KS (2391 g/d) aus der Anlage entfernt, 7,3 % wurden mit dem Gemisch aus Filtrat-/Trinkwasser (172 g/d) in den Kläranlagenzulauf eingeleitet. Die Wiederfindungsrate entsprach 108 % des Kupfereintrags.



	BILANZRAUM 5				BILANZRAUM 6				BILANZRAUM 7			
	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d	Quelle	Vol. m3/d	Cu g/d	Zn g/d
Eingang	Rohschlamm I+II	207	2533	3445	Rohschlamm I+II	207	2533	3445	Nacheindickerschlamm	149	2344	3544
	Trübwasser-TrW	126	25	53	Fäkalschlamm-VE	19	13	22	Trübwasser-TrW	126	25	53
	Fäkalschlamm-VE	19	13	22	--	--	--	--	--	--	--	--
	Summe	352	2571	3520	Summe	226	2546	3467	Summe	275	2369	3597
Ausgang	Klärschlamm	22	2391	3683	Nacheindickerschlamm	149	2344	3544	Klärschlamm	22	2391	3683
	Trübwasser-Ges.	364	548	882	Trübwasser-NE	74	344	528	Trübwasser-FWTrW	233	172	286
	Summe	386	2939	4565	Summe	223	2678	4072	Summe	255	2563	3969

FWTrW = Filtrat-/Trinkwasser; VE = Voreindicker; Ges. = Gesamt; NE = Nacheindicker; TrW = Trinkwasser;

Abb. 24: Gesamtbilanz der Schlammbehandlung (Bilanzraum 5) für Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Volumenströme (Vol.) sowie Einzelbilanzen für Nacheindicker (Bilanzraum 6) und Siebbandpresse (Bilanzraum 7);

Der Zinkeintrag von 3597 g/d in den Bilanzraum Siebbandpresse resultierte zu 98,7 % aus der Fracht des Nacheindickerschlamms (3544 g/d) und zu 1,5 % aus der Trinkwasserfracht (53 g/d). Demgegenüber stand ein Austrag von 3969 g Zn/d. 102 % des Eintrags wurden mit dem KS (3683 g/d) aus der Anlage entfernt, 8,0 % als Filtrat-/Trinkwasser (286 g/d) in den Zulauf eingeleitet. Die Wiederfindungsrate entsprach 110 % des Zinkeintrags.

5.1.2.3.3.4 Ergänzende Betrachtungen zur Bilanzierung

Im Rahmen der Bilanzierung der Abwasserbehandlung wurden Metallrückhaltungen in einzelnen Verfahrensstufen (VK I, VK II, BB II) berücksichtigt, auf Grundlage des im Meßzeitraum beobachteten Schlammanwuchses in den Vorklärungen und des verminderten ÜS II-Abzugs aus BB II. Nachfolgend wird die Berechnung der zurückgehaltenen Metallmengen detailliert dargestellt und geprüft, ob die Rückhaltungen durch weitere Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigt werden können. Mögliche Auswirkungen der verminderten ÜS II-Einleitung auf die Metallabreicherung in der VK II wie auch mögliche Ursachen der erhöhten Zink-Wiederfindungsraten in beiden Belebungen werden erläutert.

Rückhaltung von Schwermetallfrachten in den Vorklärungen

Innerhalb des Meßzeitraums wurde in beiden Vorklärungen ein Anstieg der Rohschlammspiegel über den Sollwert hinaus beobachtet, s. 5.1.3. Auf dieser Grundlage wurden Rohschlammrückhaltungen (ΔQ_{RS}) von 18 m^3/d (VK I) und 26 m^3/d (VK II) berechnet, s. Tab. 28. Daraus folgt unter Berücksichtigung der mittleren Metallgehalte der Rohschlämme ($c_{RS}(Me)$) die pro Tag in den Vorklärungen zurückgehaltene Metallmenge ($\Delta m_{RSz}(Me)$)

$$\Delta m_{RSz}(Me) = c_{RS}(Me) * \Delta Q_{RS} * \Delta t \qquad (28)$$

Vorklärung I	Vorklärung II
218 g Cu = 12,1 g/m^3 * 18 m^3/d * d	320 g Cu = 12,3 g/m^3 * 26 m^3/d * d
301 g Zn = 16,7 g/m^3 * 18 m^3/d * d,	442 g Zn = 17,0 g/m^3 * 26 m^3/d * d,

die in VK I für beide Metalle, in VK II jedoch nur für Zink, direkt mit den berechneten Differenzen ($\Delta m_r(Me)$) zwischen Ein- ($\Delta F_E(Me)$) und Austrag ($\Delta F_A(Me)$) korrelieren, wie die folgende Gegenüberstellung für Δt = 1 d zeigt

$$\Delta m_r(Me) = \Delta F_E(Me) * \Delta t - \Delta F_A(Me) * \Delta t \qquad (29)$$

Vorklärung I	Vorklärung II
203 g Cu = 2005 g Cu - 1802 g Cu	181 g Cu = 1938 g Cu - 1757 g Cu
358 g Zn = 2727 g Zn - 2369 g Zn	447 g Zn = 2646 g Zn - 2199 g Zn.

In VK II wird für Kupfer eine Differenz von 139 g pro Tag beobachtet, die mit den höheren Metallfrachten im Ablauf der VK II (um 118 g Cu/d erhöht) im Vergleich zu VK I korreliert, s. Auswirkungen des verminderten ÜS II-Abzugs.

Rückhaltung von Schwermetallfrachten in Belebung II

In der Bilanzierung der BB II wurde eine im ÜS II zurückgehaltene Metallmenge ($\Delta m_{ÜSIIz}(Me)$) berücksichtigt, die unter Verwendung der mittleren Metallgehalte des ÜS II ($c_{ÜSII}(Me)$) und der Volumen-Differenz des ÜS II-Abzugs ($\Delta Q_{ÜSII}$) zum Sollwert berechnet wurde

$$\Delta m_{ÜSIIz}(Me) = c_{ÜSII}(Me) * \Delta Q_{ÜSII} * \Delta t \quad (30)$$
$$117\ g\ Cu = 2{,}72\ g/m^3 * 43\ m^3/d * d$$
$$130\ g\ Zn = 3{,}03\ g/m^3 * 43\ m^3/d * d.$$

Aus der Gegenüberstellung der Einträge ($\Delta F_E(Me)$) und der Summe aus Austrägen ($\Delta F_A(Me)$) und mit ÜS II zurückgehaltenen Mengen ($\Delta m_{ÜSIIz}(Me)$) folgen für BB II rechnerische Differenzen ($\Delta m_r(Me)$) von

$$\Delta m_r(Me) = \Delta F_E(Me) * \Delta t - (\Delta F_A(Me) * \Delta t + \Delta m_{ÜSIIz}(Me)) \quad (31)$$
$$109\ g\ Cu = 572\ g\ Cu/d * d - (346\ g\ Cu/d * d + 117\ g\ Cu)$$
$$-63\ g\ Zn = 580\ g\ Zn/d * d - (513\ g\ Zn/d * d + 130\ g\ Zn),$$

die auf metallspezifische Phänomene hinweisen. Für Kupfer korreliert die rechnerische Differenz direkt mit den höheren Cu-Frachten im Zulauf zur BB II im Vergleich zu BB I und ergibt mit der im ÜS II zurückgehaltenen Menge eine Gesamtrückhaltung von 226 g Cu/d in BB II.

Aus dem Rückhalt von 226 g Cu/d berechnet sich unter Berücksichtigung des gesamten Belebtschlammvolumen in Str. II ($V_{BSII} = 6158\ m^3$ [van Lessen, 1996]) ein Anstieg des Cu-Gehalts in BB II von 0,037 g Cu/(m³ * d), entsprechend 0,26 g Cu/m³ im Meßzeitraum (7 d). Die Konsistenz der berechneten Cu-Rückhaltung in BB II kann anhand der Cu-Gehalte der BB II bei einer Meßwertstreuung von s = 0,2 g Cu/m³, s. Tab. A8, nicht direkt belegt werden. Ein indirekter Beleg für die Metallrückhaltung in BB II ergibt sich aus dem Vergleich der mittleren Cu-Gehalte beider Belebungen, der erhöhte Cu-Gehalte der Schlämme der BB II (um 0,26 g/m³) im Vergleich zu BB I aufzeigt, s. 5.1.2.2.2.

Für Zink ergibt sich eine andere Situation, bedingt durch das zeitgleiche Auftreten zweier sich gegenseitig überlagernder Effekte. Gleichzeitig mit der Zinkrückhaltung in der BB II infolge des verminderten ÜS II-Abzugs (130 g Zn/d) wird aus der BB II mehr Zink aus- als eingetragen (63 g Zn/d). Da in BB I ebenfalls ein höherer Zinkaus- als -eintrag (um 91 g Zn/d höher) beobachtet wurde, scheint ein spezifisches Phänomen vorzuliegen, daß in Verbindung mit der Zunahme des gelösten Zinks, betrachtet zwischen Ablauf der VK und in der BB, auf Rücklösungsprozesse bereits gebundener Zinkanteile im Verlauf der Passage durch BB/NK hindeutet, s. Erhöhte Zn-Wiederfindungsraten in den Belebungen und Tab. A16.

Rückhaltung von Schwermetallfrachten in der Abwasserbehandlung

Die in der Abwasserbehandlung beider Straßen pro Tag zurückgehaltene Metallmenge ($\Delta m_{Abwz}(Me)$) folgt aus der Summe der in VK I ($\Delta m_{RSIz}(Me)$), in VK II ($\Delta m_{RSIIz}(Me)$) und mit ÜS II ($\Delta m_{ÜSIIz}(Me)$) zurückgehaltenen Metallmengen

$$\Delta m_{Abwz}(Me) = \Delta m_{RSIz}(Me) + \Delta m_{RSIIz}(Me) + \Delta m_{ÜSIIz}(Me) \quad (32)$$
$$655\ g\ Cu = 218\ g\ Cu + 320\ g\ Cu + 117\ g\ Cu$$
$$873\ g\ Zn = 301\ g\ Zn + 442\ g\ Zn + 130\ g\ Zn.$$

Diese Werte korrelieren mit den rechnerischen Differenzen (619 g Cu/d; 781 g Zn/d), die sich aus der Gegenüberstellung der Zulauf- und Ablauffrachten (Ablauf NK und Rohschlamm) des Gesamtsystems Abwasserbehandlung ergeben. Daraus wird abgeleitet, daß die Verhältnisse der Metallrückhaltung in VK I, VK II und BB II im Untersuchungszeitraum im Rahmen der Bilanzierung der Abwasserbehandlung mit einer hinreichenden Genauigkeit erfaßt werden konnten.

Erhöhte Zink-Wiederfindungsraten in den Belebungen

Die erhöhten Wiederfindungsraten für Zink (111 % (BB II); 117 % (BB I)), die im Rahmen der Bilanzierung beider Belebungen festgestellt wurden, weisen bei erhöhten Austrägen (um 91 g/d (BB I), rsp. 63 g/d (BB II) erhöht) im Vergleich zu den Einträgen auf Rücklösungen bereits gebundener Zinkfraktionen hin.

Gestützt wird diese Annahme durch den Anstieg der gelösten Zinkfraktionen ($\Delta c(Zn_g)$ zwischen Ablauf der VK (VKTM) und in der BB, wie die nachfolgende Gegenüberstellung der Daten aus Tab. A16 zeigt

$$\Delta c(Zn_g) = \bar{c}_{BB}(Zn_g) - c_{VKTM}(Zn_g) \qquad (34)$$

$\Delta c_I = \bar{c}_{BBI} - c_{VKITM}$ $\qquad$ $\Delta c_{II} = \bar{c}_{BBII} - c_{VKIITM}$

13,8 mg/m³ = 95,4 mg/m³ - 81,6 mg/m³ $\qquad$ 7,2 mg/m³ = 88,7 mg/m³ - 81,5 mg/m³.

Diese Werte korrelieren mit den gelösten Zinkgehalten ($c(Zn_{rg})$), die sich rechnerisch aus den erhöhten Zinkausträgen ($\Delta m_A(Zn)$) unter Berücksichtigung des Gesamtvolumens des Systems BB/NK ($V_{BB/NK}$) ergeben

$$c(Zn_{rg}) = \Delta m_A(Zn) \; : \; V_{BB/NK} \qquad (35)$$

$c_I(Zn_{rg}) = \Delta m_{AI} : V_{BB/NK}$ $\qquad$ $c_{II}(Zn_{rg}) = \Delta m_{AII} : V_{BB/NK}$

12,0 mg/m³ = 91 g : 7552 m³ $\qquad$ 8,3 mg/m³ = 63 g : 7552 m³.

Ansteigende gelöste Zinkfraktionen während der Passage durch BB/NK wurden auch von Schmiess [1990] beobachtet, der diesen Anstieg auf Zinkfreisetzungen aus lysiertem Zellmaterial zurückführte. Diese Interpretation kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, da in BB II (Schlammalter: 35 d) eine geringere Zunahme der gelösten Zinkfraktion beobachtet wird als in BB I (Schlammalter: 24 d). Ursache des Anstiegs der gelösten Zinkverbindungen während der Passage durch BB/NK könnten die infolge von Nitrifikation und Denitrifikation wechselnden Milieubedingungen (oxisch/anoxisch, pH-Wert) sein, die die Lage der Adsorptions- und Komplexierungsgleichgewichte beeinflussen.

Auswirkungen des verminderten Überschußschlammabzugs

Überschußschlämme werden zur Entwässerung in die Vorklärung eingeleitet, wirken dort als Flockenfilter und tragen somit zu einer Steigerung der Sedimentationsleistung bei. Die im Vergleich zu VK I verminderte ÜS II-Einleitung in VK II (um 43 m^3/d) entspricht, bezogen auf das ÜS-Volumen, einer Verminderung der zur Flockenfiltration zur Verfügung stehenden Oberflächen von 29 %. Die verminderte Flockenfiltration korreliert mit der verringerten Cu-Abreicherung in VK II (um 26 %) im Vergleich zu VK I.

Wird berücksichtigt, daß Kupfer im Zulauf zur VK vornehmlich partikulär gebunden (88 %) vorlag und die Cu-Abreicherung in beiden Vorklärungen nur auf der Entnahme des partikulär gebundenen Anteils beruhte, s. 5.1.2.4, ist der beobachtete Effekt der verminderten Cu-Abreicherung in VK II als Folge des Ungleichgewichtes der Schlammströme zu bewerten. Der Einfluß der Verringerung der Flockenfiltration auf die Zn-Abreicherung in VK II war gering (um 6,4 % verringert), da Zink im Zulauf zu einem wesentlich geringeren Anteil in partikulär gebundenen Form (66 %) vorlag, s. 5.1.2.4.

5.1.2.4 Verteilung von Kupfer und Zink auf gelöste und gebundene Phase

In Abwässern liegen Schwermetalle in gelöster (echt und kolloidal) und gebundener Form (z.B. an Feststoffe sorbiert) vor. Faktoren, die die Verteilung der Metalle auf die gelöste und ungelöste Phase beeinflussen, sind die Abwassermatrix (z.B. Gehalt an Komplexbildnern, Anionenart und -konzentration) und die umgebenden Milieubedingungen (pH-Wert, Redoxpotential u.a.).

Zur Ermittlung der Verteilung auf die gelöste und Feststoffphase wurden die Schwermetallgehalte in unbehandelten (Gesamtgehalt) und membranfiltrierten (0,45 µm; echt und kolloidal gelöste Anteile) Abwasser- und Schlammproben exemplarisch an zwei Tagen für alle Probenahmestellen bestimmt, s. 4.1.3.1 und miteinander in Bezug gesetzt. Die Ergebnisse sind im Anhang in Tab. A16 und im weiteren Text in Abb. 25 und 26 dargestellt.

Wie Abb. 25 zeigt, stieg der relative Anteil der gelösten Metallfraktionen im Verlauf der Abwasserbehandlung, bedingt durch die Abtrennung partikulär gebundener Anteile, für beide Metalle stark an. Die gelösten Kupferanteile stiegen von 12 % im Zulauf auf 65 % (NK I) bis 77 % (NK II) im Ablauf der Nachklärung an. Für Zink hingegen wurden im Zulauf deutlich höhere gelöste Anteile (34 %) bestimmt. Im Ablauf der Nachklärung lag die gesamte Zinkfraktion in gelöster Form vor. Die gelösten Metallanteile des Trübwassers waren vernachlässigbar gering (< 1%).

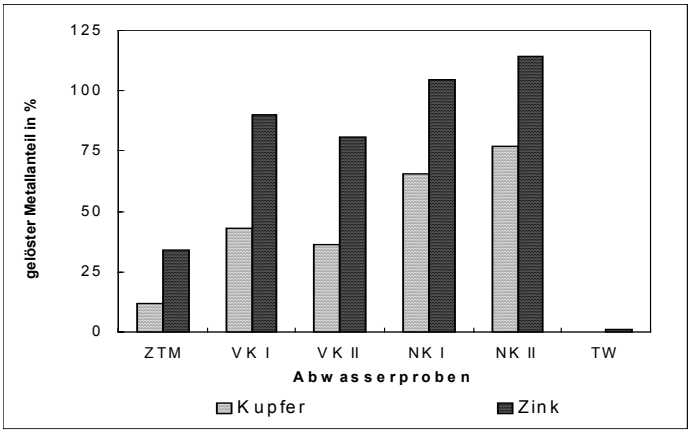


Abb. 25: Gelöste Kupfer- und Zinkanteile in Abwasserproben aus Zulauf (ZTM), Abl. Vorklärung I, II (VK I, VK II), Abl. Nachklärung I, II (NK I, NK II) und Trübwasser (TW) in Prozent

Die gelösten Metallgehalte (absolute Werte) weisen auf ein unterschiedliches Abreicherungsverhalten beider Metalle während der Abwasserbehandlung hin, s. Tab. A16. Die gelösten Kupfergehalte in Zu- und Ablauf der Vorklärungen blieben unverändert, die Abreicherung in der VK beruhte nur auf der Abtrennung partikulär gebundener Anteile. Für Zink wurde bereits in der VK eine Abreicherung aus der gelösten Phase (Reduktion um 39 %) erreicht. In der BB hingegen war die Cu-Abreicherung aus der gelösten Phase (76 %) im Vergleich zu Zink (42 %) deutlich erhöht.

Die gelösten Metallanteile der verschiedenen Schlämme waren sehr gering (Cu < 1 %; Zn < 5 %), s. Abb. 26. Im Verlauf der Schlammbehandlung sanken die relativen Anteile der gelösten Metallfraktionen ab. Eine Abreicherung aus der gelösten Phase wurde nur für Zink beobachtet, s. Tab. A16, deren Ausmaß vernachlässigbar gering war (Frachtbetrag < 20 g Zn/d).

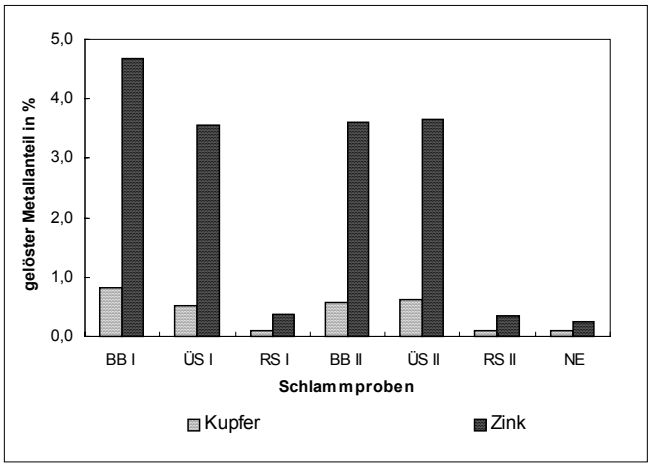


Abb. 26: Gelöste Kupfer- und Zinkanteile in Schlammproben aus Belebung I (BB I, ÜS I), Belebung II (BB II, ÜS II), Vorklärung I, II (RS I, RS II) und Nacheindicker (NE) in Prozent

5.1.2.5 Verhalten von Kupfer und Zink in der Kläranlage

Die spezifische Metallabreicherung aus der flüssigen Phase einzelner Verfahrensstufen wird durch den Wirkungsgrad (WG) erfaßt

$$WG = \frac{c(Zu) - c(Ab)}{c(Zu)} \cdot 100 \qquad (36)$$

c(Zu) = Zulaufkonzentrationen der betrachteten Verfahrensstufe (VK, BB, VK/BB)
c(Ab) = Ablaufkonzentrationen der betrachteten Verfahrensstufe (VK, BB, VK/BB).

Die in den einzelnen Verfahrensstufen erzielten Wirkungsgrade der Metallrückhaltung sind in Abb. 27a und 27b in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration dargestellt, das zugehörige Datenmaterial ist im Anhang in Tab. A4 und Tab. A5 aufgeführt.

Unabhängig von Metallart und Verfahrenseinheit wurde ein steigender Wirkungsgrad der Metallrückhaltung bei zunehmender Zulaufkonzentration beobachtet. Für Kupfer wurden Wirkungsgrade der Rückhaltung von 90 - 99 % für das Gesamtsystem Abwasserbehandlung (VK/BB) erzielt, dabei lag die Kupferrückhaltung auch bei niedrigen Zulaufkonzentrationen im Bereich der maximalen Eliminationsrate.

Die Wirkungsgrade der Zinkrückhaltung des Gesamtsystems lagen zwischen 65 % bis 92 %. Die maximale Eliminationsrate wurde erst mit höheren Zulaufkonzentrationen (> 250 µg Zn/l) erreicht und lag bei etwa 50 % aller Zulaufwerte vor. Bei niedrigen Zulaufkonzentrationen (< 250 µg Zn/l) sank die Eliminationsrate stark ab. In der Literatur werden häufig geringere Wirkungsgrade der Metallrückhaltung für Kläranlagen angegeben, die metallspezifisch zwischen 50 % bis 80 % liegen [ATV, 1999].

In den Vorklärungen ist die Abhängigkeit der Eliminationsleistung von der Zulaufkonzentration für beide Metalle gleichermaßen ausgeprägt mit einem asymptotischen Verlauf. Der Bereich der maximalen Eliminationsrate wurde nur bei hohen Zulaufkonzentrationen beobachtet. Im Vergleich mit VK I wurden in VK II geringfügig niedrigere Eliminationsraten mit gleichzeitig größeren Streuungsbreiten erreicht.

In der Belebung zeigten die Eliminationsraten für Kupfer und Zink bei vergleichbaren Zulaufkonzentrationen deutliche Unterschiede. Die Kupferelimination war gegenüber der Zinkabreicherung beträchtlich erhöht. Aufgrund niedriger Zulaufkonzentrationen zur BB wurden für beide Metalle keine maximalen Eliminationsraten erreicht.

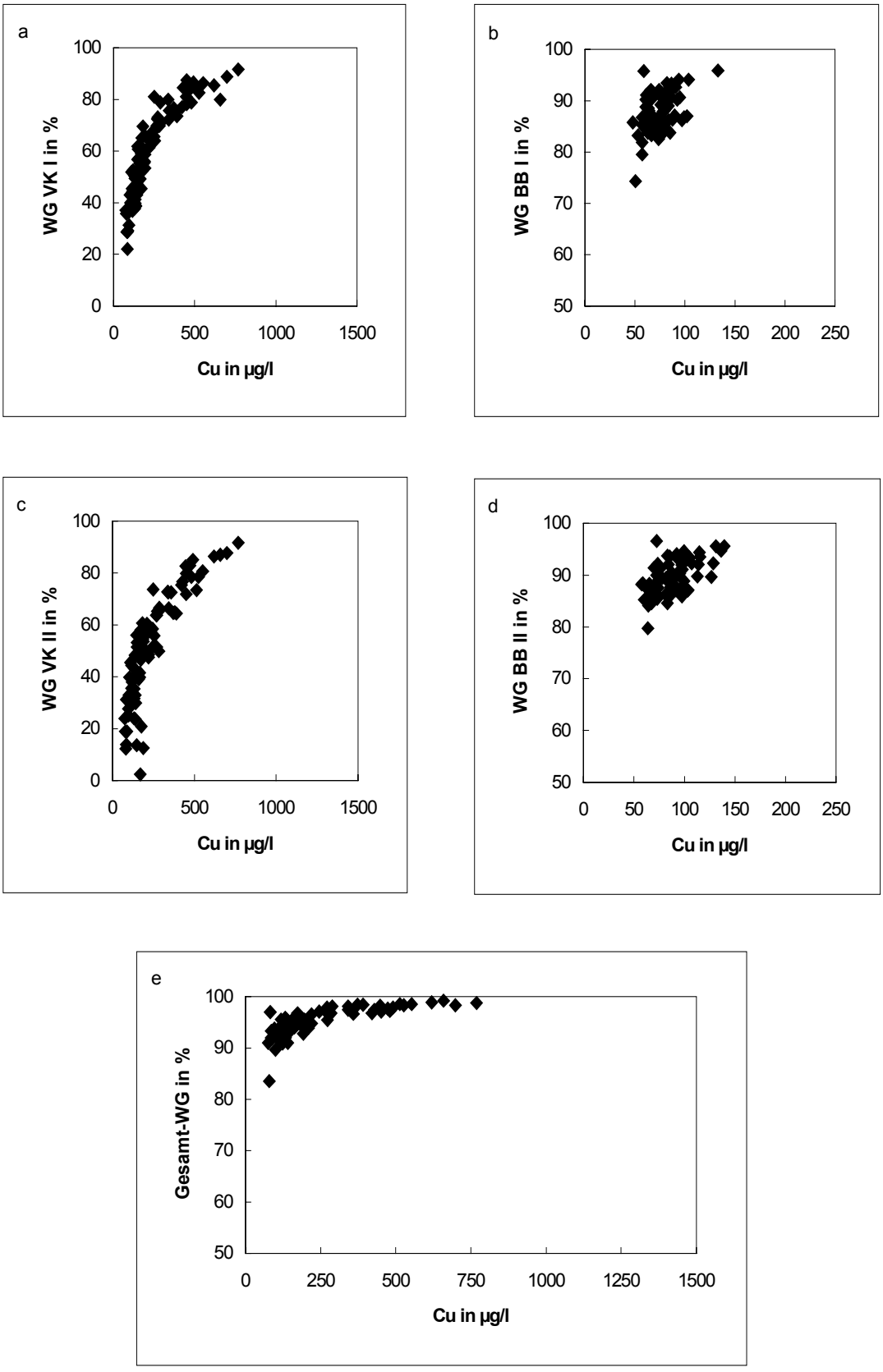


Abb. 27 a: Wirkungsgrade (WG) der Kupferrückhaltung in der Abwasserbehandlung in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration; a) Vorklärung I (VK I); b) Belebung I (BB I); c) Vorklärung II; d) Belebung II (BB II); e) Gesamtsystem Abwasserbehandlung (VK/BB)

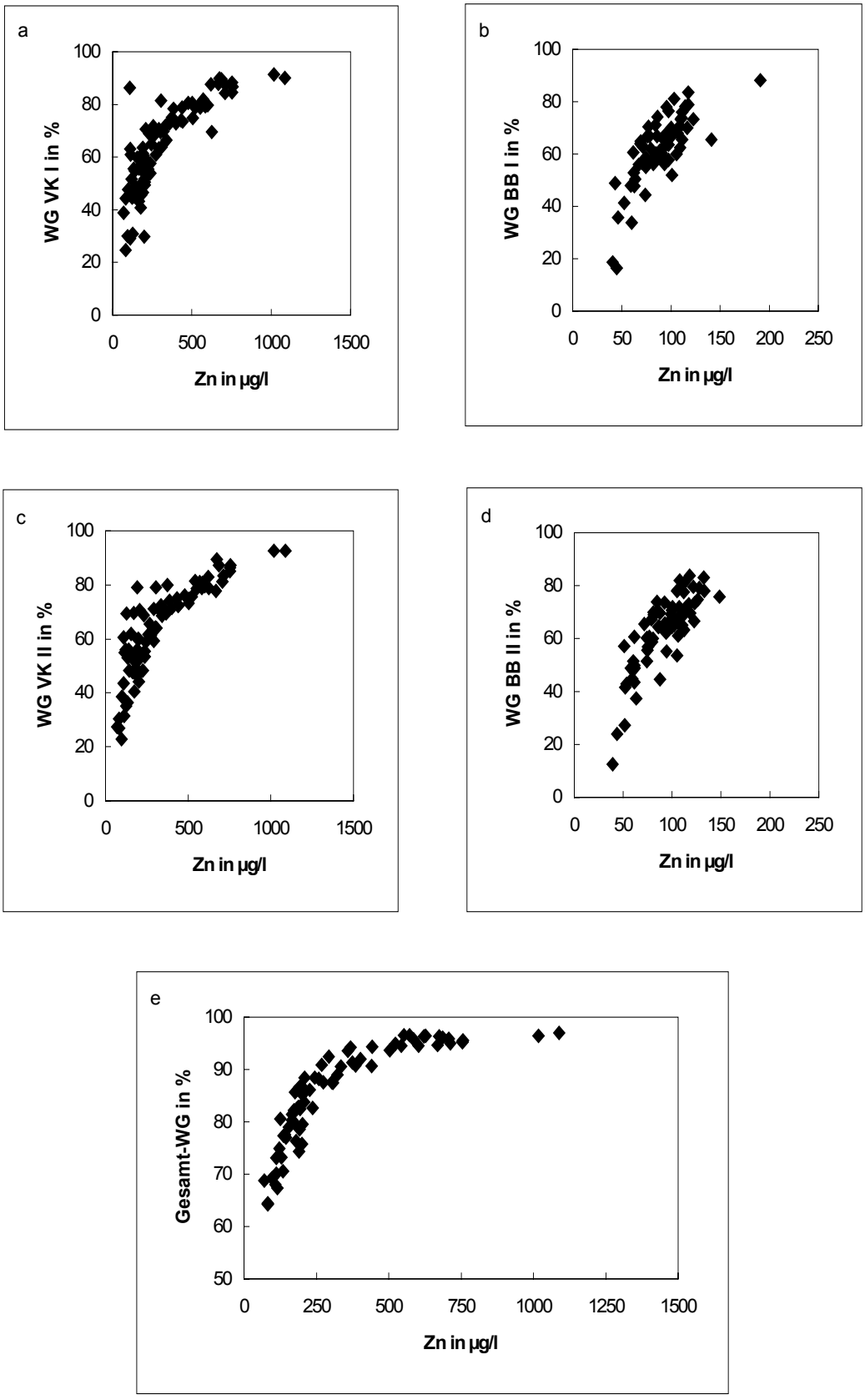


Abb. 27 b: Wirkungsgrade (WG) der Zinkrückhaltung in der Abwasserbehandlung in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration; a) Vorklärung I (VK I); b) Belebung I (BB I); c) Vorklärung II; d) Belebung II (BB II); e) Gesamtsystem Abwasserbehandlung (VK/BB

Die Anreicherung der Metalle an die Schlammphase wird in der Abwassertechnik üblicherweise durch einen Anreicherungsfaktor (f_l) beschrieben, der die Relation der angereicherten Konzentration ($C_{Schlamm}$) zur Zulaufkonzentration ($C_{Zufluß}$) beschreibt [Koppe u. Stozek, 1993].

$$f_l / (l / kg) = \frac{C_{Schlamm} / (mg / kg)}{C_{Zufluß} / (mg / l)}. \quad (37)$$

Über das tatsächliche Ausmaß der Anreicherung an die Schlammphase gibt der Biokonzentrierungsfaktor (BCF) mehr Auskunft, da definitionsgemäß die angereicherten Konzentrationen auf die im geklärten Abwasser verbleibenden Restgehalte (C_{Ablauf}) bezogen werden

$$BCF / (l / kg) = \frac{C_{Schlamm} / (mg / kg)}{C_{Ablauf} / (mg / l)}. \quad (38)$$

Im Verlauf der Schlammbehandlung wurden die höchsten Anreicherungsfaktoren (f_l) für beide Metalle in der Belebung erzielt, s. Abb. 28a. Für Nacheindicker- und Klärschlamm wurden f_l-Werte von 2.120 l/kg (Cu) bis 2.430 l/kg (Zn) beobachtet. Diese Werte liegen im üblichen Bereich für die Anreicherung von Schwermetallen innerhalb der Abwasserreinigung [ATV, 1999].

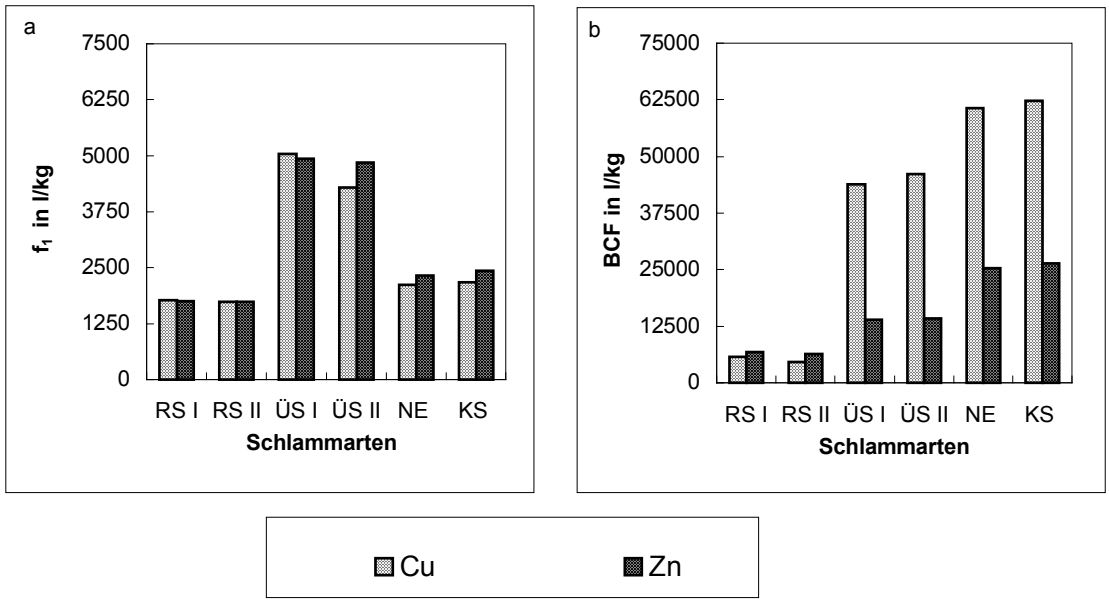


Abb. 28: Anreicherungsfaktoren für Kupfer und Zink in Schlämmen aus der Vorklärung (RS I, RS II), der Belebung (ÜS I, ÜS II), dem Nacheindicker (NE) und dem Abwurf der Siebbandpresse (KS); a) Anreicherung bezogen auf die Zulaufkonzentration (f_l); b) Anreicherung bezogen auf die Ablaufkonzentration (BCF)

Für Kupfer ist, wie auch bei den f_l-Werten, im Verlauf der Schlammbehandlung ein starker Anstieg der BCF-Werte zu beobachten (RS 4.200 l/kg bis 62.000 l/kg KS), wie Abb. 28b zeigt. Für Zink wird ein geringerer Anstieg (50 % geringer) im Verlauf der Schlammbehandlung (RS 6.200 l/kg bis 26.000 l/kg KS) erhalten, verglichen mit Kupfer, verursacht durch die höheren Zinkgehalte im Ablauf der NK.

5.1.3 Gehalt an Trockensubstanz (TS)

Die TS-Gehalte der Abwasser- und Schlammproben wurden als Gesamt-Trockenrückstände entsprechend DIN 38 414-H2 [DEV, 1985] bestimmt und repräsentieren den Trockenrückstand aus gelösten und partikulären Anteilen. In der Abwassertechnik wird zur Charakterisierung der TS-Gehalte der Filtratrückstand (partikulärer Anteil) bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die TS-Gehalte im wesentlichen als charakterisierende Größe für die Interpretation der Schwermetallergebnisse eingesetzt. Daher erschien die auf einem Mangel an technischen Kapazitäten beruhende Einschränkung akzeptabel und vertretbar.

Die TS-Gehalte wurden in allen Abwasser- und Schlammproben bestimmt. Eine Ausnahme stellen hierbei die Proben aus den Abläufen der Nachklärungen dar, die mangels analytischer Kapazität nicht bestimmt wurden. Die TS-Gehalte der Abwasserproben sind im Anhang in Tab. A17 (2 h-MP) und Tab. A6 (24 h-MP) dargestellt, die der Schlammproben in Tab. A7 bis A9. Im folgenden werden daraus berechnete mittlere Gehalte und Frachten dargestellt, s. Tab. 32 und Tab. 33.

5.1.3.1 Trockensubstanz-Gehalte in der Abwasserreinigung

Die mittlere TS-Konzentration im Zulauf lag bei 1,9 kg/m^3, s. Tab. 32. Nach Passage durch die Vorklärungen betrug der mittlere TS-Gehalt des vorgeklärten Abwassers 1,39 kg/m^3. Der daraus resultierende Wirkungsgrad der Feststoffrückhaltung (24 %) lag deutlich unter den Wirkungsgraden der Metallrückhaltung (Cu: 55 %; Zn: 64 %). Der Trübwasseranteil an der Feststoffracht des Zulaufs lag bei 8,3 %.

Tab. 32: Trockensubstanz im Abwasser: Konzentrationen, Frachten und Wirkungsgrade

	TS-Gehalt kg/m^3					**TS-Fracht kg/h**					**WG %**	
	Zul.	**TW**	**VK I_{Ab}**	**VK II_{Ab}**	.	**VK I_{Zu}**	**VK I_{Zu}**	**TW**	**VK I_{Ab}**	**VK II_{Ab}**	.	**VK I**	**VK II**
Mittelwert	1,90	9,42	1,39	1,39		477	487	80	316	321		24,3	24,7
Minimum	1,2	1,9	1,1	1,1		132	136	39	122	124		-17,3	-0,8
Maximum	3,5	18,0	2,5	2,6		1089	1102	143	662	694		64,1	64,5
s	0,6	7,6	0,3	0,3		252	257	42	138	143		17	16
Anzahl	84	6	83	83		84	84	6	83	83		83	83

WG = Wirkungsgrad; VK I_{Zu}, VK II_{Zu} = Zulauf Vorklärung I bzw. II; VK I_{Ab}, VK II_{Ab} = Ablauf Vorklärung I bzw. II; TW = Trübwasser; s = Standardabweichung

Der zeitliche Verlauf der TS-Gehalte im Zu- und Ablauf der Vorklärungen findet sich in Abb. 29, der Verlauf der Frachten in Abb. 30. Die Ganglinien der TS-Gehalte im Zulauf zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Ganglinien für Kupfer und Zink. Gegen Ende des Meßzeitraums wurde, aus nicht geklärten Ursachen, ein Anstieg der TS-Gehalte im Zulauf beobachtet, der sich bis in die Vorklärungen fortsetzte. Im Zulauf sind deutliche Tagesgangmuster zu unterscheiden, die im Ablauf der VK erst ab dem 28.11. erkennbar werden. Zwischen beiden Vorklärungen wurden nur geringfügige Unterschiede beobachtet.

Die Frachtganglinien der TS-Gehalte im Zu- und Ablauf beider Vorklärungen zeigten eine vergleichbare Belastung und Sedimentationsleistung beider Becken. Sowohl für den Zulauf als auch den Ablauf der Vorklärungen wurden typische Tagesgangmuster erhalten. Für das Wochenende wurde ein leichter Frachtrückgang beobachtet.

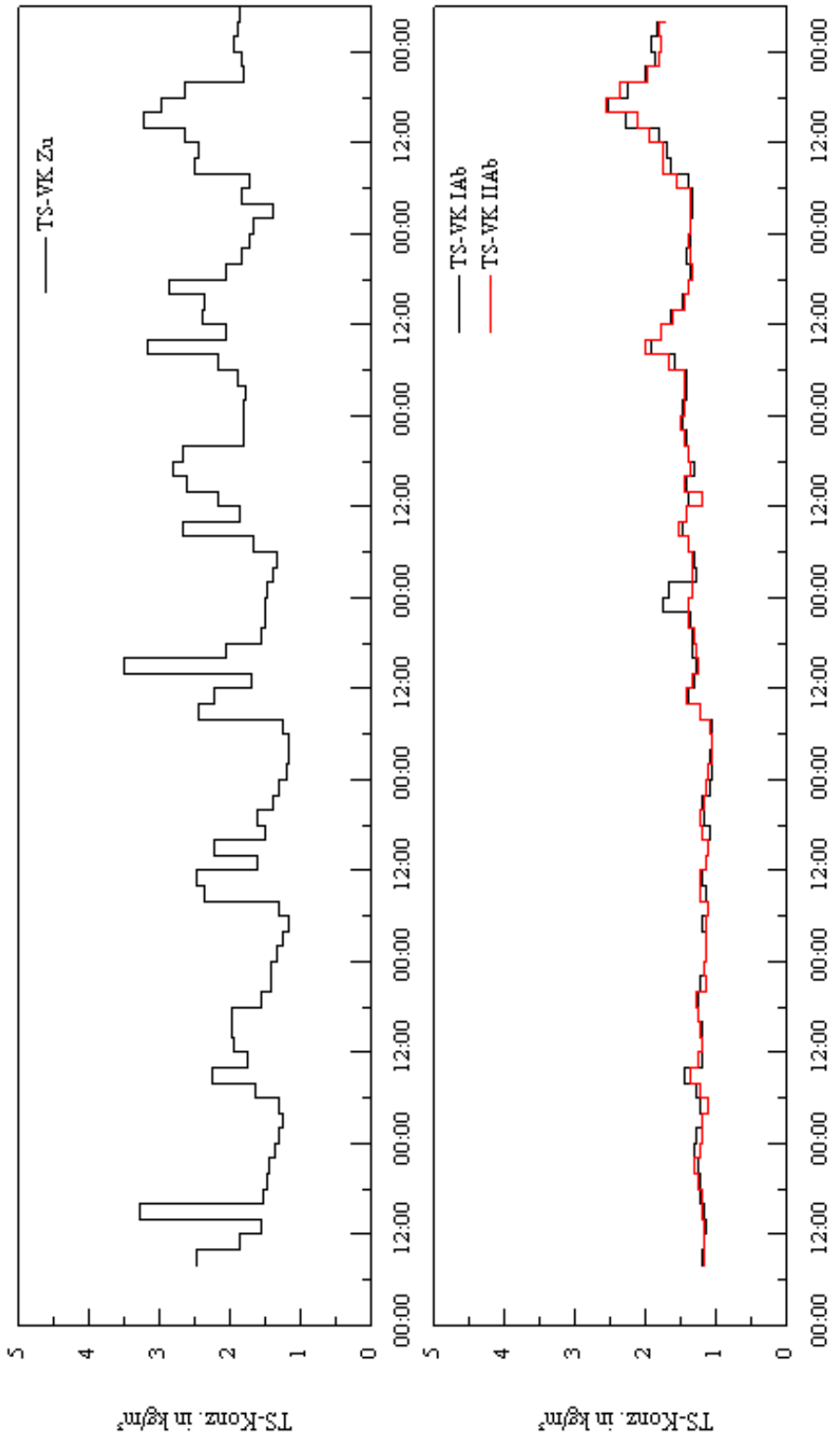


Abb. 29: Wochengang der Trockensubstanzgehalte (TS) im Zulauf zu Vorklärung I und II (VK Zu) und den Abläufen beider Vorklärungen (VK IAb, VK IIAb)

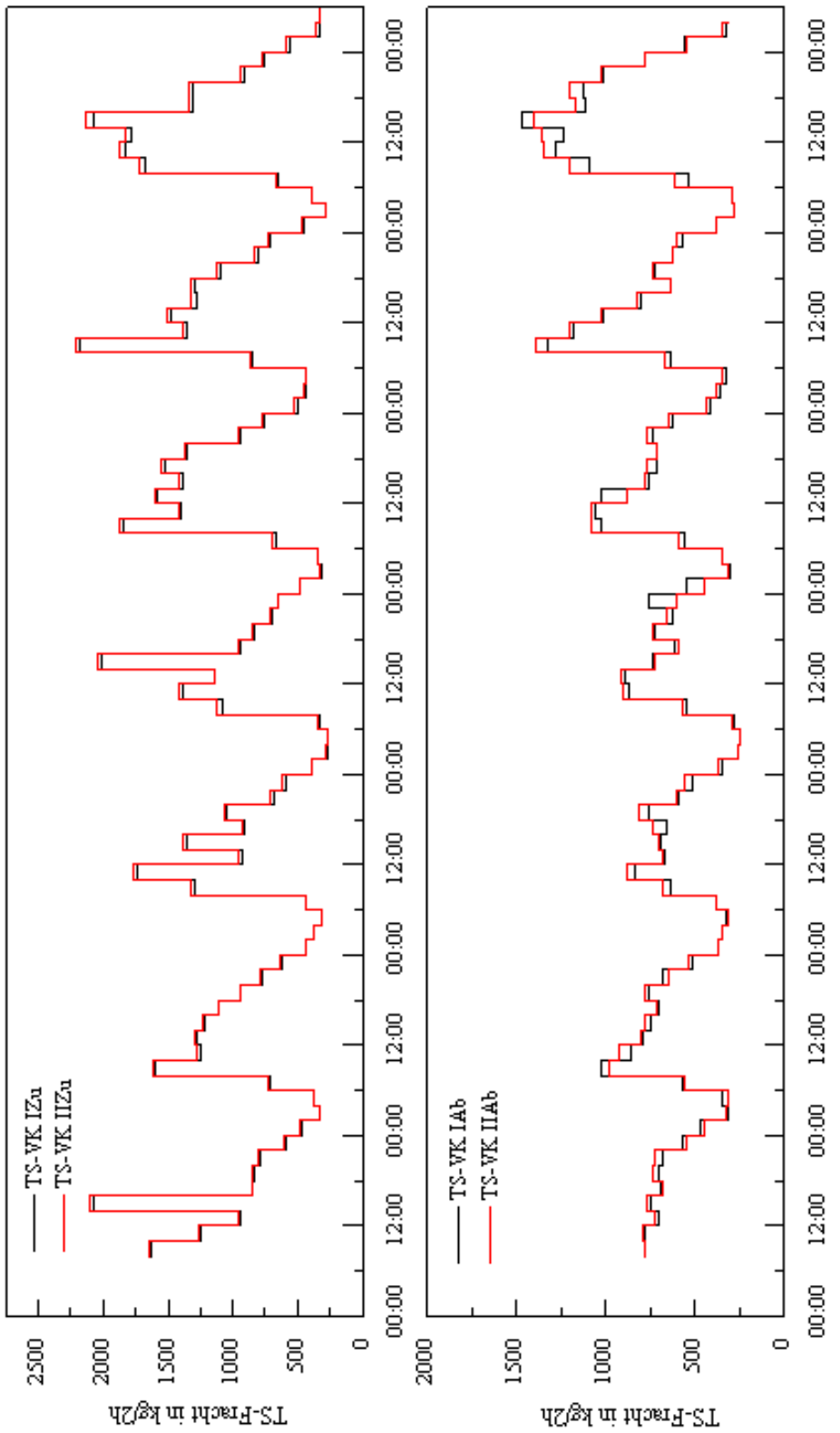


Abb. 30: Wochengang der Feststoffrachten (TS) in Zu- (VK IZu; VK IIZu) und Abläufen beider Vorklärungen (VK IAb, VK IIAb)

5.1.3.2 Trockensubstanz-Gehalte in der Schlammbehandlung

Wie aus Tab. 32 hervorgeht, waren die TS-Gehalte in BB II im Vergleich mit BB I erhöht (um 5 %, bezogen auf die Mittelwerte). Auch diese Erhöhung ist als Folge der ungleichen Schlammführung während des Meßzeitraums zu bewerten. Die fast identischen TS-Gehalte der Überschußschlämme sind auf unterschiedliche Eindickleistungen der Nachklärbecken zurückzuführen.

Tab. 32: Trockensubstanzgehalte in Schlämmen(zusammengefaßt aus Tab. A7-A9)

	Trockensubstanzgehalt in kg/m³									
	BB I Z2	**BB I Z4**	**ÜS I**	**BB II Z2**	**BB II Z4**	**ÜS II**	**VK I RS**	**VK II RS**	**NE**	**KS**
MW	5,56	5,09	6,78	5,90	5,35	6,79	27,7	28,5	29,7	201
Min	4,79	4,47	6,53	5,38	4,93	6,45	24,7	25,6	26,6	195
Max	6,58	5,75	7,06	6,56	5,82	7,44	32,7	33,6	33,2	207
s	0,6	0,5	0,2	0,4	0,4	0,3	2,8	3,0	3,7	5,8
Anzahl	7	7	7	7	7	7	42	42	5	5

BB I, II = Belebung I bzw. II; Z2, Z4 = Zone 2 bzw. 4; ÜS I, II = Überschußschlamm I bzw. II; VK I RS, VK II RS = Rohschlamm Vorklärung I bzw. II; NE = Nacheindicker; KS = Klärschlamm; MW = Mittelwert; Min = Minimum; Max = Maximum; s = Standardabweichung;

Die TS-Gehalte der Rohschlämme aus VK II waren gegenüber denen aus VK I geringfügig erhöht (um 3 %). Der Unterschied zwischen den TS-Gehalten der Roh- und Nacheindickerschlämme ist sehr gering, da die Gehaltsbestimmung in den teilentwässerten Schlämmen des Nacheindickers (Trübwasserabzug) erfolgte. Die Abnahme der TS-Gehalte durch anaeroben Abbau ist daher von der Teilentwässerung überlagert. Die TS-Gehalte der Klärschlämme wurden nach Entwässerung mittels Siebbandpresse bestimmt und lagen mit mittleren Werten von 201 kg/m³ in einem für diese Technik üblichen Bereich.

5.1.4 Ergebnisse der Bestimmungen der physikochemischen Meßgrößen

Zur Charakterisierung der Randbedingungen der Schwermetallan- und -abreicherung im Verlauf der Abwasser- und Schlammbehandlung wurden die physikochemischen Meßgrößen pH-Wert, Temperatur und Leitfähigkeit in allen Abwasser- und Schlammproben bestimmt. Die Ergebnisse sind im Anhang in Tab. A19 bis Tab. A22 dargestellt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der pH-Werte und Leitfähigkeit der Abwasser- und Schlammproben in Form von Mittelwerten dargestellt und bewertet, s. Tab. 34 bis Tab. 36. Für die Abwasserproben (2 h-MP) wird dies um eine Betrachtung im zeitlichen Verlauf ergänzt, s. Abb. 31.

5.1.4.1 pH-Wert und Leitfähigkeit in Abwasserproben

Der optimale pH-Wert für die biologische Abwasserbehandlung liegt im Bereich von pH 6,5 bis pH 8,5, bedingt durch die Erfordernisse der mikrobiellen Mischzönose. In Bezug auf die Schwermetalle ist der pH-Wert eine der entscheidenden Größen, die die Lage des Gleichgewichts der verschiedenen Anreicherungsreaktionen beeinflußen.

Die elektrische Leitfähigkeit ermöglicht als Summenparameter für gelöste dissoziierte Stoffe Rückschlüsse auf den Gesamt-Mineralstoffgehalt und die Ionenstärke (I), die sich näherungsweise mittels der Beziehung

$$I / (mol / l) = \frac{Lf_{25} / (mS / m)}{6200} \quad (39)$$

abschätzen läßt [Worch, 1997].

Das der Kläranlage zufließende Abwasser lag im gesamten Meßzeitraum mit einem mittleren pH-Wert von pH 7,7 in dem für die Abwasserbehandlung optimalen Bereich, s. Tab. 34, ohne daß im Zulauf pH-regulierende Maßnahmen eingesetzt wurden. Der Aufenthalt des Abwassers in den Vorklärungen beeinflußte die pH-Werte nicht. Im Ablauf der NK lagen die pH-Werte im Mittel ca. 0,4 pH-Einheiten niedriger als die pH-Werte des Zulaufs, infolge der mikrobiellen Umsetzungen in der Belebung. Die pH-Werte des Trübwassers zeigten keine Auffälligkeiten (im Mittel pH 7,4).

Tab. 34: *pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Abwasserproben*

	Zulauf Gesamt		**Abl. Vorklärung I**		**Abl. Vorklärung II**		**Abl. Nachklärung**		**Trüb-wasser**	
	pH	**Lf_{25} mS/cm**	**pH**	**Lf_{25} mS/cm**	**pH**	**Lf_{25} mS/cm**	**pH**	**Lf_{25} mS/cm**	**pH**	**Lf_{25} mS/cm**
Mittelwert	7,70	2,60	7,68	2,59	7,71	2,56	7,30	2,19	7,38	3,60
Minimum	7,36	1,91	7,52	1,99	7,53	1,99	7,01	1,85	7,24	3,01
Maximum	8,08	4,91	7,97	4,68	7,84	4,73	7,64	2,99	7,62	4,28
s	0,16	0,60	0,10	0,60	0,07	0,58	0,18	0,31	0,13	0,55
Anzahl	84	84	83	83	83	83	72	72	6	6

s = Standardabweichung

Die elektrische Leitfähigkeit des Abwassers wird durch den Aufenthalt in der Vorklärung nicht verändert, wie aus Tab. 34 hervorgeht, während der Aufenthalt in der Belebung zu einer Reduktion der gelösten dissoziierten Stoffe führt (ΔLf_{25}(Zulauf - NK) = 0,41 mS/cm). Diese Abnahme entspricht, unter Berücksichtigung von Gleichung (39), einer Verringerung der Ionenstärke um 6,6 mmol/l.

Der zeitliche Verlauf der pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeiten ist in Abb. 31 in Form von Tagesganglinien für die jeweiligen Meßstellen dargestellt. Im Zulauf verlaufen die Ganglinien für pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit relativ gleichmäßig ohne Stoßbelastungen. Auffällig ist der Anstieg der Leitfähigkeit ab dem 28.11. auf maximal 4,91 mS/cm, während die pH-Werte im zeitlichen Verlauf geringfügig absinken. Die Ursache des Anstiegs der elektrischen Leitfähigkeit im Zulauf konnte nicht geklärt werden, korreliert aber mit dem Anstieg der TS-Gehalte, s. 3.1.3.1.

In den Abläufen aus VK I und II zeigten die Ganglinien für pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit einen stark vergleichmäßigten Verlauf ohne erkennbare Tagesrhythmik, Unterschiede zwischen beiden Vorklärungen sind nicht zu erkennen. Der im Zulauf beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit setzte sich bis in die Vorklärungen mit Maxima zwischen 4,68 mS/cm (VK I) und 4,73 mS/cm (VK II) fort.

Im Ablauf der NK waren die Ganglinien für pH und elektrische Leitfähigkeit stark vergleichmäßigt, infolge der langen Verweilzeit in BB/NK. Der im Zulauf beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit wurde abgeschwächt auch in der NK beobachtet (maximal 2,99 mS/cm).

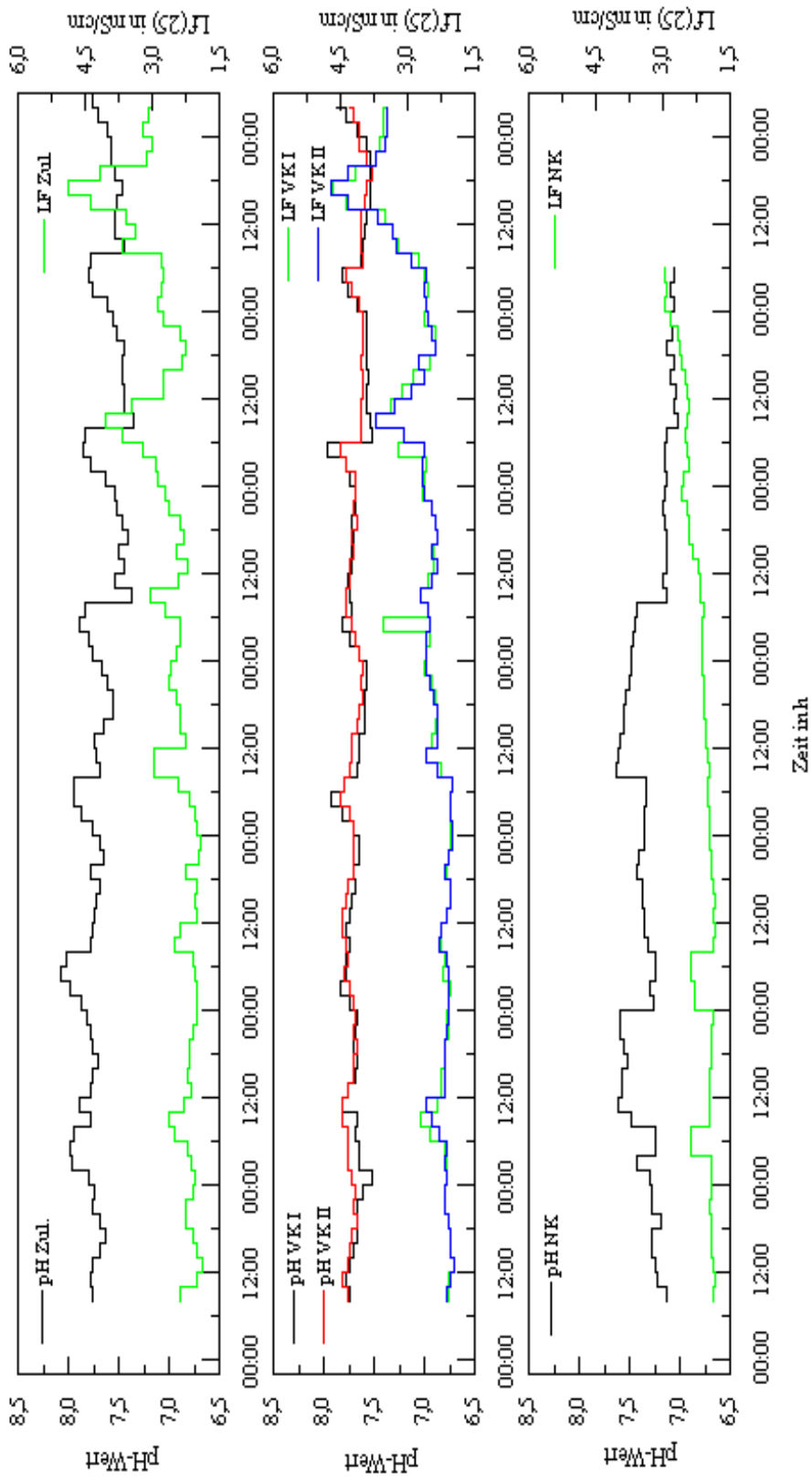


Abb. 31: Wochengang für pH-Werte und elektrische Leitfähigkeit (Lf(25)) im Zulauf und den Abläufen aus Vorklärung I (VK I), II (VK II) und Nachklärung (NK)

5.1.4.2 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in Schlämmen

Die pH-Werte der Rohschlämme (pH 6,4) weisen auf eine beginnende Versäuerung während der Feststoffeindickung hin, s. Tab. 35, im Vergleich mit den pH-Werten des Zulaufs. Entlang der Beckentiefe war kein pH-Gradient ausgebildet, s. Tab. A21. Die pH-Werte der Nacheindickerschlämme (pH 6,9 ± 0,1) deuten auf eine ausgeprägte Stabilität der anaeroben Faulprozesse hin.

Tab. 35: *pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Rohschlämmen aus Vorklärung I (VK I RS) und II (VK II RS) und in Nacheindickerschlämmen (NE)*

	VK I RS			VK II RS			NE		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
Mittelwert	6,44	12,6	3,06	6,43	13,6	2,98	6,89	14,6	5,39
Minimum	6,31	9,6	2,26	6,25	11,4	2,20	6,82	5,4	4,71
Maximum	6,63	15,5	3,65	6,74	15,8	3,63	6,96	21,7	6,74
s	0,1	1,6	0,41	0,13	1,1	0,45	0,1	5,9	0,9
Anzahl	42	42	42	42	42	42	5	5	5

s = Standardabweichung;

In Rohschlämmen lag die elektrische Leitfähigkeit mit Werten von 3,06 mS/cm (VK I) und 2,98 mS/cm (VK II) etwa 10 % über den entsprechenden Werten des Zulaufs. Diese Differenz entspricht 4,8 mmol/l, bezogen auf die Ionenstärke. Die hohen Leitfähigkeitswerte der Nacheindickerproben (5,19 mS/cm) spiegeln, in Verbindung mit den hohen TS-Gehalten (29,67 g/l), die Teilmineralisierung als Resultat der anaeroben Stabilisierung wider.

Die pH-Werte der Belebt- und Überschußschlämme lagen zwischen pH 6,9 - pH 7,3, s. Tab. 36. In der Belebung wurde eine pH-Wert-Absenkung um 0,6 pH-Einheiten beobachtet als Resultat der Nitrifikation/Denitrifikation. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit verhalten sich beide Belebungen, mit Werten zwischen 2,17 mS/cm und 2,25 mS/cm, nahezu identisch.

Tab. 36: *pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Belebtschlämmen*

	BB I Z2			BB I Z4			ÜS I		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
Mittelwert	7,14	8,0	2,25	7,12	8,2	2,25	6,94	6,3	2,17
Minimum	6,92	5,7	1,84	6,91	5,2	1,84	6,27	4,0	1,84
Maximum	7,41	14,6	3,05	7,23	13,9	3,06	7,31	11,4	2,76
s	0,2	3,4	0,4	0,1	3,0	0,4	0,5	2,6	0,4
Anzahl	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	BB II Z2			**BB II Z4**			**ÜS II**		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
Mittelwert	7,15	8,2	2,24	7,27	7,6	2,25	7,23	6,3	2,17
Minimum	6,98	5,8	1,83	6,97	5,1	1,84	6,96	4,0	1,86
Maximum	7,27	13,8	3,03	7,73	14,2	3,05	7,35	11,1	2,76
s	0,1	3,3	0,4	0,3	3,3	0,4	0,1	2,5	0,4
Anzahl	7	7	7	7	7	7	7	7	7

BB I = Belebung I; BB II = Belebung II; Z2 = Zone 2; Z4 = Zone 4; ÜS I = Überschußschlamm I; ÜS II = Überschußschlamm II; s = Standardabweichung;

5.1.5 Abwassertechnische Charakterisierung der KA Emden-Larrelt

Im Hinblick auf eine vergleichende Betrachtung mit den im Rahmen der Schwermetallbilanz und der gezielten Schwermetallanreicherung an Belebtschlämme gewonnenen Ergebnissen, wurde die KA Emden-Larrelt abwassertechnisch charakterisiert. Im Vordergrund stand dabei die Erfassung der Belastung (organisch, Nährstoffe) der Anlage und die Beurteilung ihres Leistungszustandes im Hinblick auf den Abbau bzw. die Elimination der organischen und Nährstoffrachten. Dazu wurden in Tagesmischproben des Zulaufs, der Abläufe aus Vor- und Nachklärung beider Straßen und des Trübwassers im Zeitraum vom 23.11. - 29.11.1995 die abwasserrelevanten Kenngrößen BSB_5, CSB, Gesamt-, Kjeldahl-, Ammonium-, Nitrit- und Nitrat-Stickstoff sowie Gesamt-Phosphat bestimmt. Diese Ergebnisse sind gemeinsam mit den berechneten C-, N- und P-Frachten im Anhang in Tab. A22 dargestellt.

5.1.5.1 Organische Belastung und Abbauleistung

Kenngrößen der organischen Belastung eines Abwassers sind BSB_5 und CSB. Der Anteil biologisch abbaubarer Stoffe (BSB_5) beträgt bei wenig industriell belastetem Abwasser ca. 50 % der gesamten organischen Fracht (CSB). In Tab. 37 sind die im Meßzeitraum innerhalb der Abwasserbehandlung bestimmten mittleren Konzentrationen für BSB_5 und CSB zusammengestellt.

Tab. 37: *Mittlere organische Belastung (BSB_5 und CSB) in der Abwasserbehandlung (s. Tab. A22)*

	BSB_5 in mg/l					**CSB in mg/l**					**CSB/BSB_5-Verhältnis**				
	Zul.	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**
MW	281	124	143	4	1323	907	330	363	49	6507	3,3	2,7	2,6	13,7	5,2
Min	195	111	121	3	232	675	257	305	42	1350	2,9	2,1	2,1	7,3	2,8
Max	369	143	165	9	2790	1100	375	403	62	13800	4,2	3,0	3,1	17,0	7,5
s	69	12	17	2	1152	163	42	40	7	5908	0,5	0,3	0,4	3,1	1,9
n	7	7	7	7	6	7	7	7	7	6	7	7	7	7	6

Zul. = Zulauf; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; MW = Mittelwert; Min. = Minimum; Max. = Maximum; s = Standardabweichung; n= Anzahl

Die mittlere organische Belastung des Zulaufs (281 mg BSB_5/l; 907 mg CSB/l) kennzeichnet ein biologisch mittelbelastetes Abwasser mit einem hohen Anteil biologisch nicht abbaubarer Stoffe, wie der CSB/BSB_5-Quotient von 3,3 bestätigt. Im Ablauf der Kläranlage wurden geringe organische Restgehalte (4 mg BSB_5/l; 49 mg CSB/l) bestimmt, die typisch für schwachbelastete Verfahren (bezogen auf die Schlammbelastung (B_{TS})) sind. In der Gesamtanlage wurden Wirkungsgrade der Rückhaltung der organischen Fracht von 98,4 % (BSB_5) bzw. 94,6 % (CSB) erreicht.

Die Vorklärung bewirkte eine Reduktion der organischen Fracht um 51 % (BSB_5) bzw. 61 % (CSB). Diese Wirkungsgrade sind im Vergleich mit üblichen Werten um etwa 20 % erhöht. Der mittlere CSB/BSB_5-Quotient des vorgeklärten Abwassers (2,65) weist auf eine erhöhte Rückhaltung von biologisch nicht abbaubaren Stoffen hin, die partikulär gebunden vorlagen. Der Vergleich beider Vorklärungen zeigte eine effektivere Rückhaltung der organischen Fracht in VK I (5 %) gegenüber VK II.

Die betriebsinterne Behandlung des Trübwassers beeinflußte die organische Zulauffracht mit Anteilen zwischen 14,3 % (BSB_5) bzw. 17,6 % (CSB), Tab. A22. Der Anteil

der biologisch nicht abbaubaren Stoffe des Trübwassers (CSB/BSB_5 = 5,2) war stark erhöht, infolge des anaeroben Abbaus im Verlauf der Schlammbehandlung.

Der zeitliche Verlauf der organischen Frachten im Meßzeitraum ist gemeinsam mit den Nährstoffrachten in Abb. 33 dargestellt, s. 5.1.5.4.

5.1.5.2 Stickstoffbelastung und -elimination in der Kläranlage

Kenngrößen der Stickstoffbelastung sind Gesamtstickstoff ($N_{ges.}$) als Summe aller im Abwasser vorhandenen N-Verbindungen; Kjeldahl-Stickstoff (TKN) als Summe des organisch gebundenen Anteils ($N_{org.}$) und des in reduzierter Form vorliegenden Ammonium-Stickstoffs (NH_4-N) sowie die in oxiderter Form vorliegenden Nitrit-Stickstoff (NO_2-N) und Nitrat-Stickstoff (NO_3-N). Bestimmende Größen für einen optimalen biologischen Abbau der Stickstoffverbindungen sind das $N_{ges.}/BSB_5$-Verhältnis im Zulauf und die Art der im Abwasser vorliegenden Stickstoffverbindungen. Die im Meßzeitraum erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 38 in Form von Mittelwerten zusammengestellt.

Tab. 38: Stickstoffbelastung und -eliminierung in der Abwasserbehandlung (s. Tab. A22)

	$N_{ges.}$ in mg/l					**$N_{org.}$ in mg/l**				
	Zul.	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**
Mittelwert	77,1	53,9	60,2	9,76	n.b.	30,6	11,0	18,2	*2*	474
Minimum	66,7	37,2	54,8	7,40	n.b.	19,2	-7,4	11,5	*2*	79
Maximum	85,7	62,9	64,3	12,7	n.b.	38,1	18,5	24,5	*2*	867
s	6,7	8,6	3,4	2,1	n.b.	6,8	9,1	4,2	n.b.	n.b.
Anzahl	7	7	7	7	n.b.	7	7	7	7	6
	TKN in mg/l					**NH_4-N in mg/l**				
	Zul.	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**
Mittelwert	75,6	52,5	59,0	n.b.	659	43,6	40,3	39,6	3,6	185
Minimum	65,8	35,2	52,9	n.b.	231	39,2	37,5	31,7	2,9	152
Maximum	84,9	61,2	63,4	n.b.	1103	51,6	42,3	44,1	4,1	236
s	6,8	8,9	3,6	n.b.	452	4,4	1,8	4,1	0,5	33,5
Anzahl	7	7	7	n.b.	6	7	7	7	7	6
	NO_2-N in mg/l					**NO_3-N in mg/l**				
	Zul.	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**
Mittelwert	0,02	0,13	0,02	0,46	n.b.	1,44	1,19	1,18	3,71	n.b.
Minimum	0,01	0,01	0,01	0,31	n.b.	0,74	0,67	0,59	1,30	n.b.
Maximum	0,04	0,81	0,03	0,77	n.b.	2,26	1,94	1,89	7,99	n.b.
s	0,01	0,30	0,01	0,16	n.b.	0,68	0,44	0,48	2,15	n.b.
Anzahl	7	7	7	7	n.b.	7	7	7	7	n.b.

Zul. = Zulauf; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; $N_{ges.}$ = Gesamtstickstoff; TKN = Total Kjeldahl Nitrogen; $N_{org.}$ = organisch gebundener Stickstoff; NH_4-N = Ammonium-Stickstoff; NO_2-N = Nitrit-Stickstoff; NO_3-N = Nitrat-Stickstoff; s = Standardabweichung; kursiv: Erfahrungswert nach [Koppe u. Stozek, 1993]

Im Meßzeitraum wurde im Zulauf eine für kommunale Abwässer typische Stickstoffbelastung (im Mittel 77 mg N_{ges} /l) bestimmt. Davon lagen 98 % als Kjeldahl-N, der Rest als Nitrat-N vor. Der als Kjeldahl-N bestimmte Anteil im Zulauf verteilte sich zu 58 % auf NH_4-N und zu 42 % auf organisch gebundenen Stickstoff. Der $N_{ges.}/BSB_5$-Quotient (0,27) im Zulauf lag etwas ungünstiger als der für eine optimale Denitrifikation beschriebene Wert von 0,2 [ATV A-131, 1993].

In der NK wurden nur die überwachungspflichtigen N-Verbindungen (anorganische) bestimmt. Zur Betrachtung der relativen Verteilung der einzelnen N-Fraktionen wurde

für den organisch gebundenen Stickstoff ein Erfahrungswert von 2 mg/l gesetzt, da für diese Meßgröße eine relativ konstante Restbelastung des gereinigten Abwassers durch schwerabbaubare organische N-Verbindungen vorliegt, die wenig von regionalen, saisonalen oder anlagenspezifischen Gegebenheiten beeinfußt wird [Koppe u. Stozek, 1993].

Im Ablauf der Kläranlage wurden mittlere Restgehalte von 9,8 mg $N_{ges.}$/l erreicht. Davon entfielen 37 % auf NH_4-N, 38 % auf NO_3-N, 20 % auf $N_{org.}$ sowie 5 % auf NO_2-N. In der Gesamtanlage wurde ein Wirkungsgrad der N-Rückhaltung von 90 % erreicht. Der Anteil der Belebung an der N-Reduktion (86 %) war im Hinblick auf die im Meßzeitraum herrschenden Außentemperaturen (< 12 °C) ungewöhnlich hoch und deutet auf sehr stabile Betriebsverhältnisse hin.

Die Vorklärung bewirkte eine Reduktion der Stickstoffracht um 25 % im Mittel. Die Reduktion beruhte vornehmlich auf der Abtrennung der organisch gebundenen N-Fracht (53 %), während die gelöste N-Fracht in der VK erwartungsgemäß nicht zurückgehalten wurde. Der Vergleich beider Vorklärungen zeigte eine effektivere Rückhaltung in VK I (8 %) gegenüber VK II.

Der Anteil der Trübwassers an der N-Fracht des Zulaufs lag im Mittel bei 10,5 %, die als organisch gebundener Stickstoff (62 %) und als NH_4-N (38 %) vorlagen. Die im Verlauf der Abwasserbehandlung erzielten Veränderungen der N-Speziationen sind in Abb. 32 für die einzelnenVerfahrensstufen dargestellt.

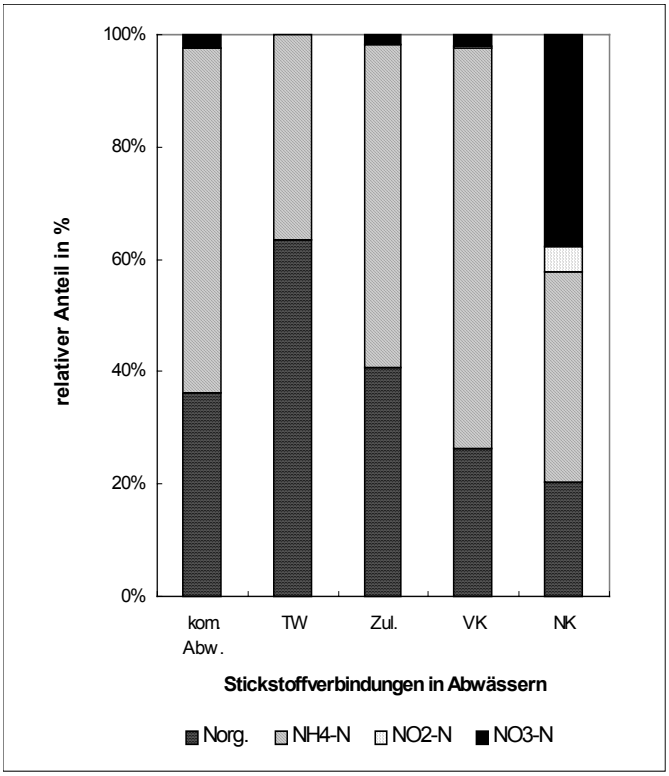


Abb. 32: Relative Verteilung der Stickstoffverbindungen im kommunalen Abwasser (kom. Abw.), Trübwasser, Zulauf (Zul.), Ablauf Vor- (VK) und Ablauf Nachklärung (NK) der KA Emden-Larrelt im Untersuchungszeitraum.

5.1.5.3 Phospatbelastung und -elimination

Die im Abwasser vorliegenden Phosphorverbindungen leiten sich von der Phosphorsäure ab und liegen in gelöster (ortho-Phosphat) und gebundener Form (anorganisch u. organisch) vor. Der Anteil anorganisch gebundener polymolekularer Phosphate (Pyro-, Tripoly- und Trimetaphosphate) beträgt in häuslichen Abwässern ca. 40 % des Gesamtgehaltes [Fresenius, 1994]. Um bei möglichst geringem analytischen Aufwand alle maßgeblichen Phosphorverbindungen zu erfassen, wurde Gesamt-Phosphat ($P_{ges.}$) als Meßgröße der Phospatbelastung und -elimination gewählt. Die im Meßzeitraum erhaltenen Mittelwerte sind in Tab. 39 zusammengestellt.

Tab. 39: Mittlere Phosphatgehalte und -frachten in der Abwasserbehandlung (s. Tab. A22)

	$P_{ges.}$ in mg/l					$P_{ges.}$-Fracht in kg/d					
	Zul.	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
Mittelwert	13,8	5,9	6,7	0,5	n.b.	161	74	6,2	n.b.	34	40
Minimum	9,6	5,1	6,2	n.b.	n.b.	121	65	n.b.	n.b.	29	36
Maximum	16,1	7,5	8,2	n.b.	n.b.	193	84	n.b.	n.b.	40	47
s	2,3	0,8	0,7	n.b.	n.b.	23,4	7	n.b.	n.b.	4	4
Anzahl	7	7	7	1	n.b.	7	7	1	n.b.	7	7

Zul. = Zulauf; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; $P_{ges.}$ = Gesamt-Phosphat; s = Standardabweichung; n.b.= nicht bestimmt

Die P-Belastung des Zulaufs lag mit 13,8 mg $P_{ges.}$/l in einem für kommunale Abwässer üblichen Bereich [Koppe u. Stozek, 1993]. Im Ablauf der Kläranlage wurden Restgehalte von 0,54 mg $P_{ges.}$/l bestimmt. Daraus ergibt sich für die Gesamtanlage ein Wirkungsgrad der P-Rückhaltung von 96 %.

Die Reduktion der P-Fracht in der Vorklärung war mit 54 % im Mittel ungewöhnlich hoch und weist auf einen hohen Anteil partikulär gebundener Phosphate hin. Der in VK II erreichte Wirkungsgrad der P-Reduktion lag, wie auch für alle anderen abwasserrelevanten Meßgrößen, unterhalb des in VK I erzielten Wirkungsgrades. Der Trübwasseranteil der Phosphatfracht wurde nicht erfaßt.

5.1.5.4 Organische und Nährstofffrachten im zeitlichen Verlauf

Im Zulauf zur KA korrespondieren die Frachtganglinien für BSB_5, CSB, Gesamt-N und -P sehr gut miteinander und zeigen im Verlauf des Meßzeitraums einen Anstieg der Zulauffrachten, der nach dem Wochenende (3. u. 4. Meßtag) begann, s. Abb 33. Im Ablauf der Vorklärung weisen die BSB_5-, CSB- und Gesamt-P-Ganglinien schon starke Vergleichmäßigungen auf, infolge der Abtrennung partikulär gebundener Anteile. Die Gesamt-N-Ganglinie verläuft synchron zu der des Zulaufs. Im Ablauf der Nachklärung sind alle Frachtganglinien (organische u. Nährstoffe) stark vergleichmäßigt aufgrund der langen Verweilzeit in der Belebung.

Im Gegensatz zum zeitlichen Verlauf der Schwermetallfrachten war der Einfluß des Wochenendes auf die Verringerung der Abwasserfrachten (organisch und N-Fracht) im Zulauf deutlich ausgebildet. Auf die mittlere Werktagsfracht bezogen wurden Frachtrückgänge für Stickstoff von 32 %, für CSB von 15 % (rsp. BSB_5 28 %), während für Phosphat nur ein geringer Rückgang von 5 % beobachtet wurde.

Der Einfluß der Trübwasserfracht auf die Zulauffracht ist ebenso wie für die Schwermetalle auch für die C- und N-Frachten erheblich, s. 5.1.2.3.1. Die Anteile der Trübwasserfrachten korrelieren zeitlich mit der betriebsinternen Schlammbehandlung. Für

die Betriebstage der Siebbandpresse betrug der Frachtanteil des Trübwassers für CSB und Gesamt-N etwa 5 %. Infolge des vermehrten Trübwasserabzugs aus dem Nacheindicker an Tagen ohne Siebbandpressenbetrieb stiegen diese Anteile auf ca. 17 % (Gesamt-N) bis 30 % (CSB) der Zulauffracht an. Abweichungen von diesem Verhalten zeigten die BSB_5-Frachten des Trübwassers, die mit einem mittleren Anteil von 14,3 % durch die betriebsinternen Prozesse nicht beeinflußt wurden.

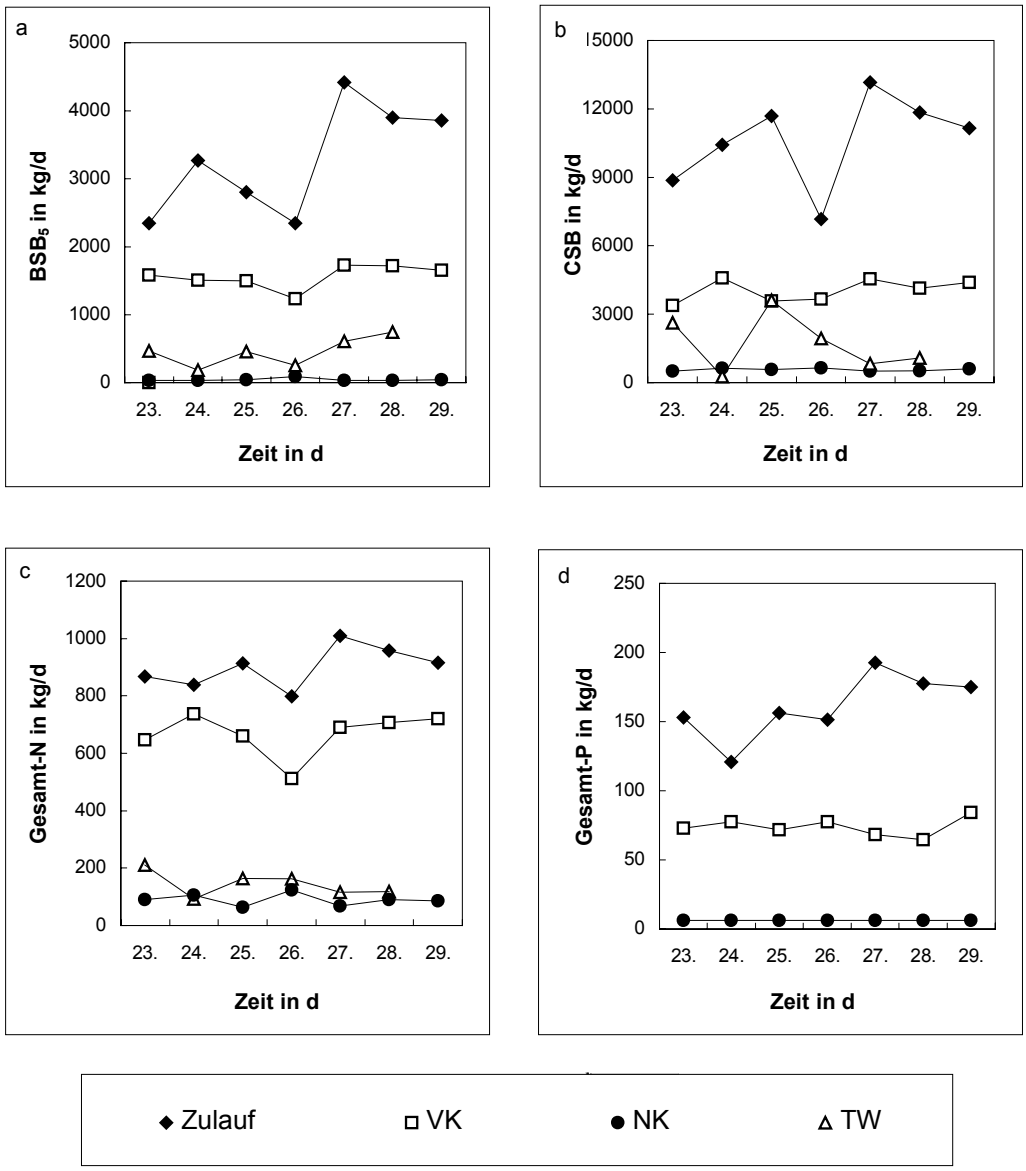


Abb. 33: Nährstofffrachten in Zulauf, Trübwasser (TW) sowie den Abläufen aus Vor- (VK) und Nachklärung (NK) der KA Emden-Larrelt im Zeitraum vom 23.11. bis 29.11.1995; a) BSB_5-;b) CSB-; c) Stickstoff- (Nges.) und d) Phosphor-(Pges.) Frachten.

5.2 Charakterisierung der zur Biosorption eingesetzten Belebtschlämme

Mit gezielten Laborversuchen wurden die Anreicherung von Schwermetallen, deren Bindungsformen und der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Metallanreicherung anhand von Belebtschlämmen verschiedener Herkunft vergleichend untersucht. Die kommunalen Belebtschlämme (k-BS) entstammten den Kläranlagen Emden-Larrelt (Deutschland) und Nybro (Schweden), der Laborschlamm (L-BS) einer Labor-Kläranlage. Der Schlamm der KA Nybro diente lediglich in den Untersuchungen zum Polysaccharidgehalt kommunaler Schlämme als Referenz. Daher erfolgt die stoffliche Charakterisierung für alle drei Schlammarten, der verfahrenstechnische Vergleich nur für die Labor- und kommunale KA Emden-Larrelt.

5.2.1 Charakterisierung anhand verfahrenstechnischer Kenngrößen

Der Aufbau der Laborkläranlage wurde von Heyen [1996], der Aufbau der KA Emden in Kap. 4.1.1 der vorliegenden Arbeit beschrieben. Die verfahrenstechnischen Kenngrößen beider Kläranlagen sind in Tab. 40 zusammengefaßt.

Tab. 40: Verfahrenstechnische Kenngrößen der KA Emden-Larrelt und der Laboranlage

Kenngröße	Labor-KA	KA Emden	Einheit
Substrat	Abwasser nach DIN 38 412-L24*	kommunales Abwasser	-
pH-Wert	7,8	7,7	-
CSB : N: P	14,3 : 2,5 : 1	66,7 : 6 : 1	-
Reaktorvolumen	1,8 E-03	9.620	m^3
hydr. Belastung	3,3 E-03	11.627	m^3/d
hydr. Verweilzeit	13	19	h
Rücklaufverhältnis	189	200	%
TS_{BB}	1,6 E-02	50.695	kg
ÜS-Produktion	5,0 E-03	2.049	kg/d
Schlammalter	3,2	25	d
spez. Schlammbelastung			kg/(kg TS * d)
BSB_5	0,40	0,03	kg BSB_5/(kg TS * d)
CSB	0,80	0,08	kg CSB/(kg TS * d)
Gesamt-N	0,10	0,01	kg N_{ges}/(kg TS * d)
Gesamt-P	0,05	0,002	kg P_{ges}/(kg TS * d)
Wirkungsgrad			%
BSB_5	92,4	96,9	%
CSB	92,4	85,8	%
Gesamt-N	80,3	86,1	%
Gesamt-P	8,0	91,6	%

** Konzentration der Bestandteile 12-fach erhöht im Vergleich zur DIN 38 412-L 24 [DEV, 1984]; hydr. = hydraulisch; spez. = spezifisch; WG = Wirkungsgrad; ÜS = Überschußschlamm; TS_{BB} = TS-Gehalt der Belebung;*

Die größten Unterschiede zwischen beiden Anlagen, Größenverhältnisse ausgenommen, bestanden in der Nährstoffbelastung und im Schlammalter. Die spezifische Nährstoffbelastung der Laborschlämme war gegenüber den kommunalen Schlämme um

einen Faktor von 10 (C- und N-Belastung) bis 50 (P-Belastung) erhöht. Die hohe spezifische Nährstoffbelastung der Laboranlage resultierte aus dem Kompromiß bei einem kleinen Reaktorvolumen eine akzeptable Biomasseproduktion mit gleichzeitig hohen Abbauleistungen zu erzielen.

Die Abbauleistungen beider Anlagen waren hinsichtlich der C- und N-Reduktion vergleichbar hoch. In der Laboranlage erfolgte keine Phosphatfällung, dementsprechend lag der Wirkungsgrad der P-Elimination < 10 % und beruhte lediglich auf der Phosphataufnahme durch die Biomasse zum Aufbau von Zellmaterial.

5.2.2 Stoffliche Charakterisierung der untersuchten Belebtschlämme

Die mikroskopische Analyse der Schlämme der Laboranlage und der Kläranlagen Emden-Larrelt und Nybro ergab große Unterschiede hinsichtlich der Struktur und der mikrobiellen Zusammensetzung der Belebtschlammflocken. Die kommunalen Schlämme wiesen lockere Flockenstrukturen mit mittleren Größen < 150 µm auf. Die Laborschlämme zeigten kompakte Flocken mit mittleren Größen > 500 µm.

Hinsichtlich der mikrobiellen Zusammensetzung überwogen in den Laborschlämmen schleimbildende Bakterien (*Zoogloea sp.*), fädige Bakterien und *Spirillen* waren von untergeordneter Bedeutung. In den kommunalen Belebtschlämmen war die Anzahl fädiger Bakterien erhöht, schleimbildende Bakterien waren vereinzelt vorhanden. Zusätzlich wurden im Schlamm aus Nybro *Spirillen* in hohe Anzahlen bestimmt.

Die artenreiche Besiedlung der Belebtschlämme der Kläranlage Emden mit Flagellaten, Ciliaten (sessil und frei) und Metazoen weist auf stabile Betriebsbedingungen mit geringen Nährstoffbelastungen hin. Im Schlamm aus Nybro wurden verschiedene Ciliaten (sessil und frei) und Metazoen nachgewiesen. Die Protozoenbesiedlung des Labor-Belebtschlamms beschränkte sich auf sessile Ciliaten [Rydh, 1997].

Die restlichen Kenngrößen zur stofflichen Charakterisierung der Belebtschlämme unterschiedlicher Herkunft sind in Tab. 41 dargestellt.

Tab. 41: Kenngrößen zur stofflichen Charakterisierung der untersuchten Belebtschlämme

Kenngröße	Belebtschlämme			Einheit
	Labor-schlamm	Kommunal		
		Emden	Nybro	
TS-Gehalt	5,34	7,05	6,90	g/l
oTS-Gehalt	87,5	60,4	77,8	% TS
SVI	542	91	125	ml/g TS
Gesamt-PS	66,8	27,6	48,5	mg Glu-AE/g TS
Kupfer	111	542	367	mg/kg
Cadmium	n.n	1,7	n.b.	mg/kg

TS = Trockensubstanz; oTS = organische Trockensubstanz; SVI = Schlammvolumenindex; Gesamt-PS = Gesamt-Polysaccharidgehalt; Glu-AE = Glucose-Äquivalent; n.n. = nicht nachweisbar; n.b. = nicht bestimmt;

Die TS-Gehalte der kommunalen Schlämme waren vergleichbar hoch, während die Laborschlämme wesentlich geringere TS-Gehalte aufwiesen. Für die Biosorption sind vor allem die oTS-Gehalte entscheidend, diese lagen für alle Schlämme in der gleichen Größenordnung von (4,67 ± 0,5) g/l. Die auffällig hohen oTS-Anteile der Laborschlämme sind verfahrensbedingt durch den Betrieb mit synthetischem Abwasser (ohne

Feststoffanteil) und das sehr geringe Schlammalter verursacht. In kommunalen Schlämmen führt die lange Verweilzeit in der Belebung zur partiellen Autoxidation der Biomasse (Schlammalter > 14 d) und damit zu einer Erhöhung des anorganischen Feststoffanteils. Für die Laboranlage ist eine Autoxidation bei einem Schlammalter von 3,2 d sehr unwahrscheinlich.

Das Absetzverhalten der kommunalen Schlämme lag im üblichen Bereich für gut absetzbare Schlämme (SVI: 91 ml/g TS (Emd-BS); 125 ml/g TS (N-BS)). Die Labor-BS zeigten ein schlechtes Absetzverhalten (SVI: 562 ml/g TS), das im wesentlichen auf zwei Faktoren zurückzuführen ist. Zum einen wurde in der Laborkläranlage keine Phosphatfällung durchgeführt, die das Absetzverhalten der Schlämme durch Flockenbeschwerung positiv beeinflußt. Zum anderen waren die Polysaccharidgehalte der Laborschlämme gegenüber denen der kommunalen Schlämmen erhöht, s. 5.2.3.1.

Hohe Polysaccharidgehalte können infolge der starken Wasseranlagerung an die Belebtschlammflocken zu voluminösen, schlecht entwässerbaren Schlämmen führen. Für *Zoogloeen*-reiche Schlämme wurde dieses Phänomen mehrfach in der Literatur beschrieben [Eikelboom, 1987; Steiner, 1983]. Für das vermehrte Auftreten von *Zoogloeen* und anderer schleimbildender Bakterien wurden hohe organische Belastungen und eine einseitige Nährstoffzusammensetzung (stark erhöhter Kohlenhydratanteil) als Ursachen diskutiert. [Forster, 1983; Brown et al, 1982].

5.3 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Belebtschlämmen

5.3.1 Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämmen

Die Anreicherung von Cadmium und Kupfer an Belebtschlämme wurde in einfachen Batchversuchen (1 h, pH 6,5 (Cu), pH 7,5 (Cd)) für den Konzentrationsbereich von 1 bis 400 mg/l untersucht [Uhlenhut, 1995; Heyen, 1996], s. 4.2.1. Schlammspezifische Einflüsse auf die Anreicherung wurden durch den Einsatz von Belebtschlämmen verschiedener Herkunft (kommunal und Labor) am Beispiel von Cadmium geprüft. Am Beispiel von Kupfer wurde der Einfluß der Adsorbenskonzentration für Laborschlämme mit unterschiedlichen TS-Gehalten (hohe TS-Gehalte (TS_h): 4,10 g/l; niedrige TS-Gehalte (TS_n): 2,32 g TS/l) betrachtet. Der zeitliche Verlauf der Biosorption an Belebtschlamm wurde durch Variation der Kontaktzeiten (10 Min. bis 120 Min.) bei einer Anfangskonzentration von 50 mg Cd/l überprüft. Die Abreicherung aus der wäßrigen Phase und die Anreicherung an die Biomasse wurde durch Bestimmung der Schwermetallgehalte der jeweiligen Phase ermittelt.

5.3.1.1 Einfluß der Reaktionszeit

Die Abreicherung von Cadmium aus der wäßrigen Phase erfolgte im Minutenbereich. Bereits nach 10 Min. waren ca. 80 % der dotierten Cd-Menge an die Biomasse adsorbiert, s. Abb. 34, mit einer Abreicherungsrate von 4,1 mg/(l * min). Die maximale Anreicherung wurde nach einer Kontaktzeit von 60 Min. erreicht, eine weitere Verlängerung auf 120 Min. ergab keine wesentliche Steigerung der An- bzw. Abreicherung. Da dieses Ergebnis mit denen anderer Autoren übereinstimmte [Lawson et al, 1984; Steritt u. Lester 1986], wurde in allen anderen Anreicherungsversuchen stan-

dardmäßig eine Reaktionszeit von 60 Min. eingehalten, um die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes zu gewährleisten.

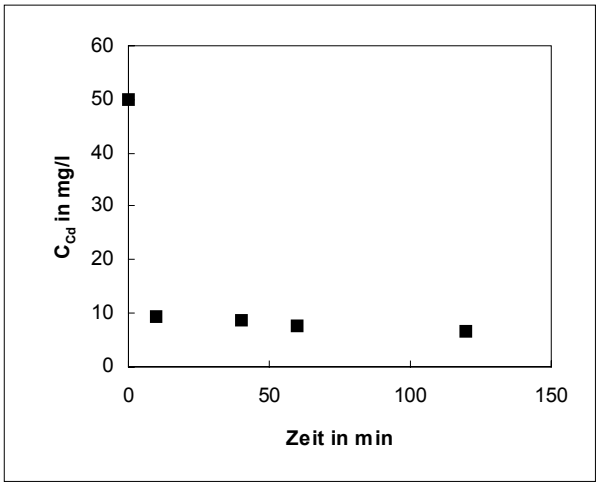


Abb. 34: Zeitlicher Verlauf der Abreicherung von Cadmium aus der wäßrigen Phase durch Zugabe von kommunalem Belebtschlamm; TS-Gehalt 2,1 g TS/l; pH 7,5; C_{Cd} = Cadmiumkonzentration der wäßrigen Phase [Uhlenhut, 1995].

5.3.1.2 Einfluß der Belebtschlammart

Die Versuche zur Metallanreicherung an Belebtschlämme verschiedener Herkunft ergaben mit steigender Dotierung eine Zunahme der absoluten angereicherten Schwermetallmenge, unabhängig von Metall- und Schlammart. Bei maximaler Metalldotierung wurde eine maximale Anreicherung erreicht, die, abhängig von der eingesetzten Schlammart, für Cadmium zwischen 37,4 g Cd/kg TS (k-BS) und 83,1 g Cd/kg TS (L-BS) lag, s. Tab. 41. Für Kupfer varrierte die maximale Anreicherung zwischen 64,1 g Cu/kg TS (TS_h) und 87,5 g Cu/kg TS (TS_n), in Abhängigkeit von dem TS-Gehalt der eingesetzten Laborschlämme, s. Tab. 42. Die Kapazität der Laborschlämme zur Anreicherung von Cd war gegenüber der der kommunalen Schlämme um einen Faktor von 2,2 erhöht. Für Kupfer wurden wesentlich höhere molare Beladungskapazitäten (TS_n: 35 %; TS_h: 85 %) im Vergleich mit Cadmium erzielt, in Abhängigkeit von dem TS-Gehalt der eingesetzten Laborschlämme.

Tab. 42: An- und Abreicherungskapazitäten von Belebtschlämmen (kommunal (k-BS) und Labor-Belebtschlamm (L-BS)) für Cadmium und Kupfer

Metall	Anreicherung Max. g/kg TS	Restgehalt Min. - Max. mg/l	Molare Beladung mmol/kg TS	Trockensubstanz (TS) g/l
Cadmium (k-BS)	37,41	0,04 - 95,5	333	3,56
Cadmium (L-BS)	83,11	0,11 - 28,2	742	3,24
$Kupfer_{TSh}$ (L-BS)	64,05	0,13 - 8,8	1.008	4,10
$Kupfer_{TSn}$ (L-BS)	87,48	0,20 - 173,8	1.377	2,32

Anfangskonzentrationen: Cd und Cu_{TSh}: 1 - 300 mg/l; Cu_{TSn}: 1 - 400 mg/l; Max. = Maximum; Min. = Minimum; TSh = hoher TS-Gehalt; TSn = niedriger TS-Gehalt

5.3.1.3 Adsorptionsisothermen für Cadmium und Kupfer

Adsorptionsisothermen beschreiben das Verhältnis der angereicherten Metallmenge zur freien Metallkonzentration im Gleichgewicht. Die Isothermen der einzelnen Versuchsreihen zur Anreicherung von Cadmium und Kupfer sind in Abb. 35 dargestellt. Der Verlauf der Cd-Isothermen beider Schlammarten unterscheidet sich auffällig und deutet, in Verbindung mit den bereits dargestellten Ergebnissen, auf ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten der verschiedenen Schlämme hin.

Die Cd-Isotherme des kommunalen Belebtschlamms stellt eine asymptotisch verlaufende Sättigungskurve dar, die von verschiedenen Autoren auch als L-Form beschrieben wird [Sterritt u. Lester, 1986; de Rome u. Gadd, 1987]. Die Isothermen der Laborschlämme (Cd, Cu_{TSn}) sind durch einen S-förmigen Kurvenverlauf charakterisiert, der in 4 Bereiche mit unterschiedlicher Steigung gegliedert werden kann. S-förmige Isothermenverläufe wurden auch von anderen Autoren für die Metallsorption an Belebtschlämmen beschrieben und auf hohe Gehalte an Exopolysacchariden und schleimbildenden Bakterien [Lawson et al, 1984; Sterritt u. Lester, 1986] zurückgeführt.

Die ähnlich verlaufenden Cd- und Cu-Isothermen der Laborschlämme weisen auf eine schlammspezifische Abhängigkeit des Anreicherungsverhaltens hin, das durch die vorliegende Metallspezies wenig beeinflußt wird. Der Einfluß der Biomassekonzentration auf das Adsorptionsverhalten wird anhand der beiden Cu-Isothermen deutlich. Für Schlämme mit niedrigen TS-Gehalten strebt die aufgenommene Isotherme (Cu_{TSn}) einem Sättigungsbereich zu, der bei hohen TS-Gehalten (Cu_{TSh}) nicht erreicht wird.

Zum Vergleich des Adsorptionsverhaltens der Schlämme wurden die klassischen Adsorptionsmodelle nach Langmuir, BET und die empirische Gleichung von Freundlich, benutzt. Die linearisierten Isothermen beider Schlammarten sind am Beispiel von Cadmium in Abb. 36 dargestellt. Die Parameter der linearen Funktionen sind für Cadmium in Tab. 43a und für Kupfer in Tab. 43b aufgeführt.

Tab. 43a: Charakteristische Daten für Cadmiumisothermen verschiedener Belebtschlämme, linearisiert nach Freundlich, Langmuir und BET

Linearisierung nach	**kommunaler Belebtschlamm**			**Labor-Belebtschlamm**		
	m	b	r	m	b	r
Freundlich	4,3E-01	3,8E+00	0,9870	9,8E-01	3,7E+00	0,8643
Langmuir	4,0E-05	6,0E-05	0,9418	4,0E-04	-1,0E-04	0,9740
BET	2,7E-05	1,5E-10	0,9850	n.b.	n.b.	n.b.

m = Steigung; b = Achsenabschnitt; r = Korrelationskoeffizient; n. b. = nicht bestimmt;

Das Anreicherungsverhalten der kommunalen Schlämme kann am besten mit der Gleichung nach Freundlich beschrieben werden, s. Abb. 36, bestätigt durch den Korrelationskoeffizienten von r = 0,9870, s. Tab. 43a. Die Auftragung der Daten gemäß den Modellen nach Langmuir und BET ergab keine befriedigende lineare Anpassung über den gesamten Meßbereich. Die erhaltenen Kurvenverläufe weisen auf ein konzentrationsabhängiges Anreicherungsverhalten hin, das durch eine abnehmende Bindungsaffinität bei steigender Adsorbensbeladung gekennzeichnet ist. Dieses Verhalten wird in der Gleichung von Freundlich über den Exponenten (1/n) berücksichtigt.

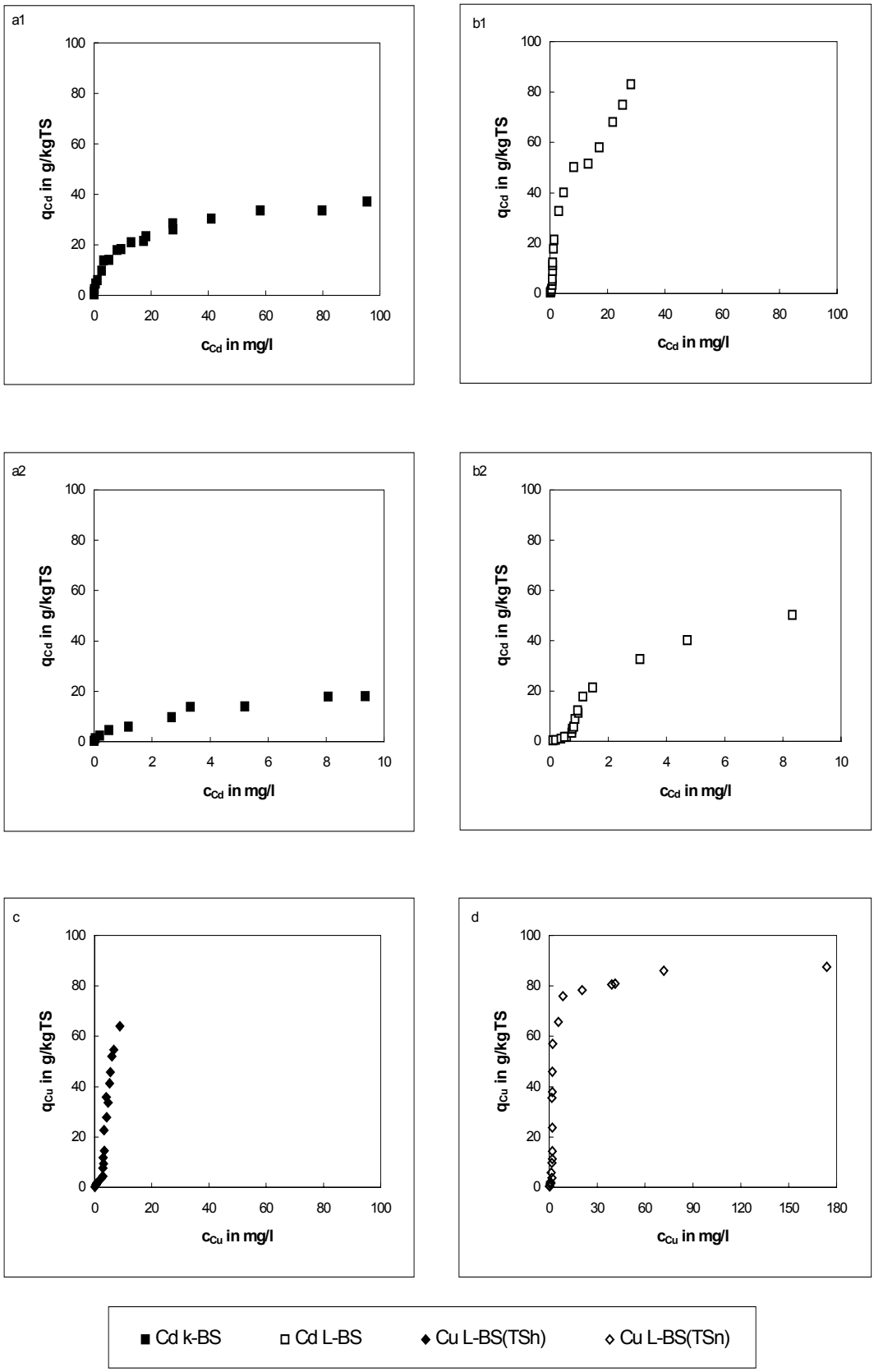


Abb. 35: Adsorptionsisothermen für Cadmium (Cd) und Kupfer (Cu) in Belebtschlämmen unterschiedlicher Herkunft. a1, a2) Cd-Isotherme für kommunalen Belebtschlamm; b1, b2) Cd-Isotherme für Labor-Belebtschlamm; c, d) Cu-Isothermen für Labor-Belebtschlamm mit unterschiedlichen TS-Gehalten c) 4,1 g/l; d) 2,3 g/l); q_{Me} = Metallgehalt der Biomasse; c_{Me} = Metallgehalt der wäßrigen Phase im Gleichgewicht; [Uhlenhut, 1995; Heyen, 1996]

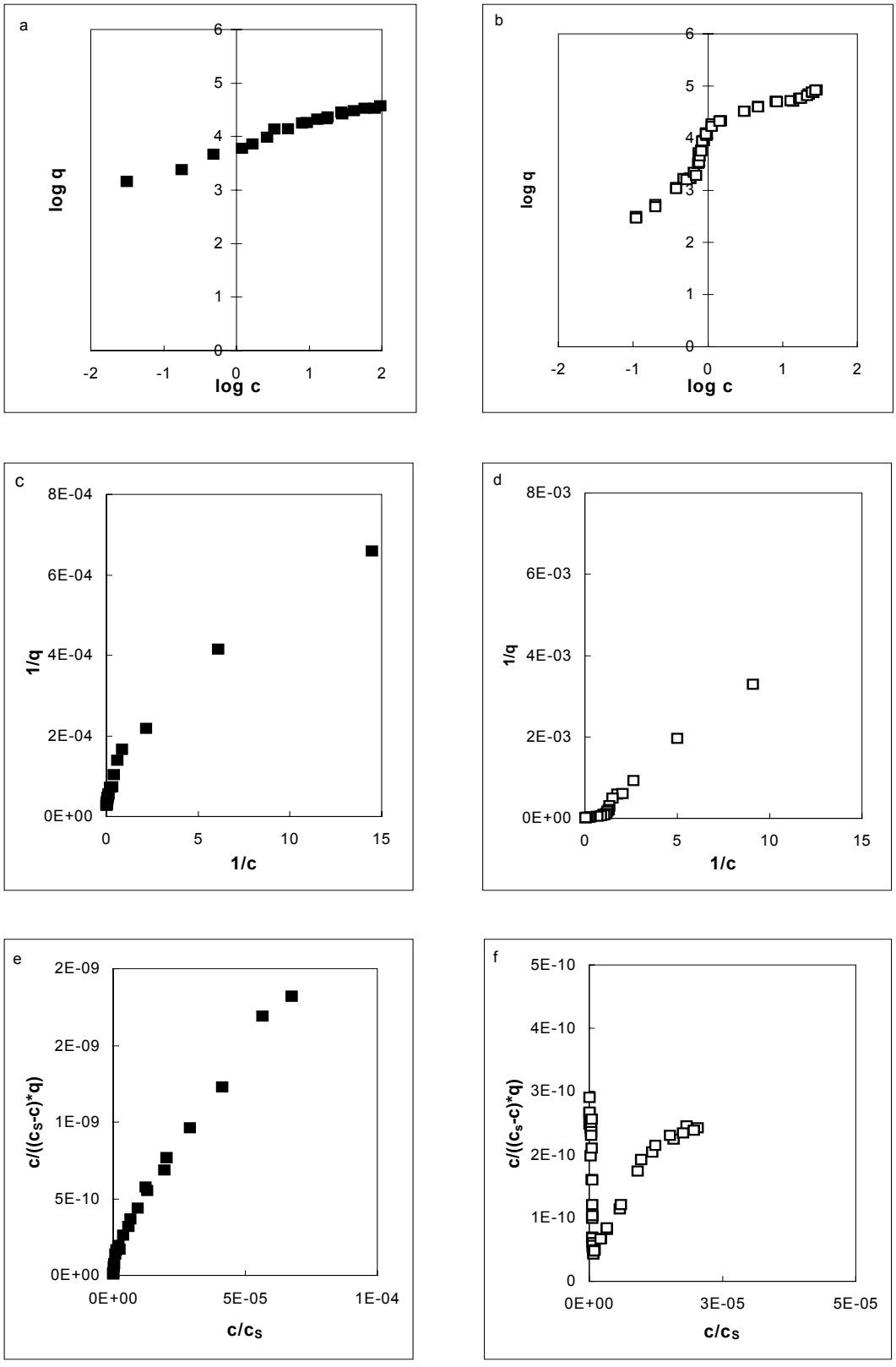


Abb. 36: Linearisierte Cadmiumisothermen für Belebtschlämme verschiedener Herkunft. a, b) Linearisierung nach Freundlich für k-BS (a) und L-BS (b); c, d) Linearisierung nach Langmuir für k-BS (c) und L-BS (d); e, f) Linearisierung nach BET für k-BS (e) und L-BS (f); q = Metallgehalt der Biomasse; c = Metallgehalt der wäßrigen Phase im Gleichgewicht; c_s = Sättigungskonzentration für $CdCl_2$ in Wasser bei 20 °C; k-BS = kommunaler Belebtschlamm; L-BS = Labor-Belebtschlamm [Uhlenhut, 1995; Heyen, 1996]

Tab. 43b: Charakteristische Daten für Kupferisothermen von Labor-Belebtschlämmen, linearisiert nach Freundlich, Langmuir und BET

Linearisierung nach	**Cu_{TSh}**			**Cu_{TSn}**		
	m	b	r	m	b	r
Freundlich	9,3E-01	3,7E+00	0,7135	1,5E+00	3,4E+00	0,9177
Langmuir	5,0E-04	1,0E-04	0,9561	6,0E-04	7,0E-05	0,95610
BET	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

m = Steigung; b = Achsenabschnitt; r = Korrelationskoeffizient; Cu_{TSh} = Cu-Isotherme für hohe TS-Gehalte; Cu_{TSn} = Cu-Isotherme für niedrige TS-Gehalte;

Zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der Laborschlämme ist keines der klassischen Adsorptionsmodelle geeignet, da mit keinem Modell eine durchgehende Anpassung für Cadmium und Kupfer über den gesamten Meßbereich erreicht wird, s. Abb. 36, Tab. 43a und Tab. 43b.

Die Auftragung der Daten nach Langmuir ergibt für beide Metalle Isothermen mit zwei unterschiedlichen Steigungen, die auf ein konzentrationsabhängiges Bindungsverhalten hinweisen. Der Verlauf der BET-Isotherme zeigt noch deutlicher, daß mit zunehmender Beladung (Ak > 60 mg/l) eine steigende Bindungsaffinität vorliegt. Damit sind die Modellvorausetzungen nach Langmuir und BET, energetisch gleichwertiger Bindungsstellen ohne wechselseitige Beeinflußung der Adsorptivmoleküle, nicht gegeben.

Eine mit steigender Beladung zunehmende Bindungsaffinität wird auch in der Gleichung von Freundlich nicht berücksichtigt. Der linearisierte Kurvenverlauf zeigt drei Bereiche unterschiedlicher Steigung. Für den mittleren Belastungsbereich (75 mg/l) wird die größte Steigung und damit höchste Bindungsaffinität erhalten. Die Werte der Korrelationskoeffizienten bestätigen die geringe lineare Anpassung für Cadmium und für beide Kupferisothermen.

5.3.1.4 Biokonzentrierungsfaktoren (BCF)

Die Verteilung der Schwermetalle auf die flüssige und feste Phase kann gemäß Gleichung (38) durch den Biokonzentrierungsfaktor beschrieben werden, s. 5.1.2.5. Der maximale BCF-Wert kennzeichnet das unter gegebenen Reaktionsbedingungen optimale Anreicherungsverhältnis und korreliert mit dem linearen Bereich der Adsorptionsisothermen, s. 5.3.1.3. Die in den Anreicherungsversuchen erhaltenen Verteilungskoeffzienten sind in Abb. 37 in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration dargestellt.

In Abhängigkeit von der eingesetzten Schlammart wurden BCF-Optima für Cd von 15.800 l/kg (L-BS) und 21.800 l/kg (k-BS) erreicht. Die Restgehalte der wäßrigen Phasen lagen bei 0,09 mg/l (k-BS), rsp. 1,13 mg/l (L-BS).

Für Kupfer wurden BCF-Optima von 8.600 l/kg (Cu_{TSh}) und 27.000 l/kg (Cu_{TSn}) erzielt, abhängig vom TS-Gehalt der eingesetzten Laborschlämme. Die Restgehalte der wäßrigen Phasen lagen bei 2,12 mg/l (Cu_{TSh}) und 4,46 mg/l (Cu_{TSn}).

Die Auftragung der BCF-Werte vs. der Gleichgewichtskonzentration ergab Kurvenverläufe, die die schlammspezifische Abhängigkeit des Adsorptionverhaltens der kommunalen und Laborschlämme bestätigen, s. Abb. 37a und 37b. Im Vergleich mit den

kommunalen Schlämmen scheint die Metallsorption der Laborschlämme bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen behindert, unabhängig von der eingesetzten Metallart.

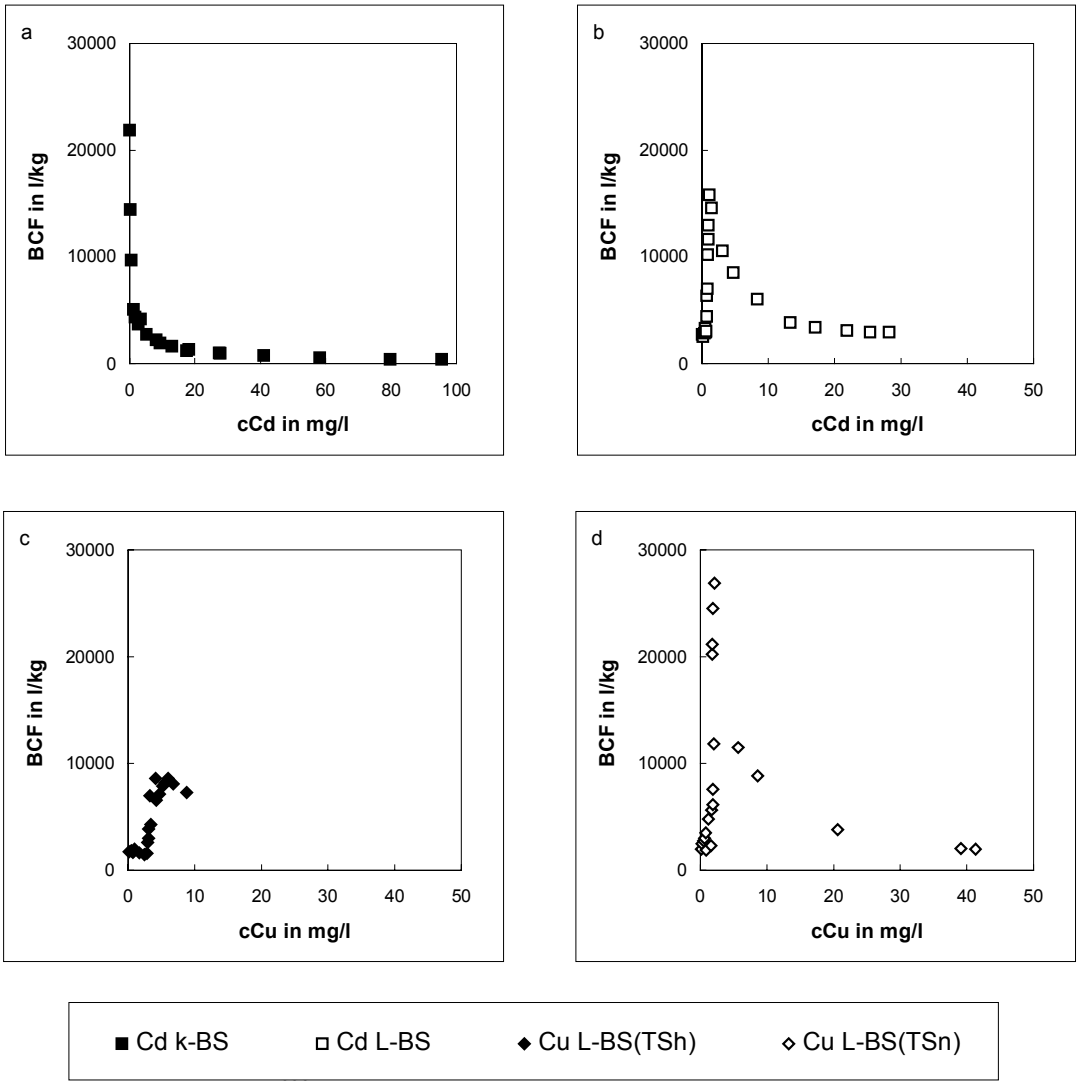


Abb. 37: Biokonzentrierungsfaktoren (BCF) verschiedener Belebtschlämme für Cadmium (Cd) und Kupfer (Cu) in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration (cMe). BCF für Cd in a) kommunalem (k-BS) und b) Labor-Belebtschlamm (L-BS); c, d) BCF für Cu in Labor-Belebtschlämmen (L-BS) mit unterschiedlichen TS-Gehalten: c) Cu_{TSh} = 4,1 g/l; d) Cu_{TSn} = 2,3 g/l;

Das Adsorbensangebot beeinflußt das Adsorptionsverhalten der Laborschlämme sehr stark, wie der Vergleich der Cu-Reihen mit unterschiedlichen TS-Gehalten zeigt, s. Abb. 37c und 37d. Bei hohen TS-Gehalten scheint die Metallsorption stärker behindert als bei niedrigen TS-Gehalten, dies wird insbesondere bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen deutlich. Da allerdings die Erhöhung der freien Kupferkonzentration zu einer Zunahme der adsorbierten Metallmenge, sowohl bei hohem als auch bei niedrigem Adsorbensangebot führt, scheiden rein sterische Hinderungen durch überlagerte Bindungsstellen aus. Vielmehr scheint die Anlagerung einiger Kupferionen die Bindung weiterer Kupferionen zu begünstigen.

5.3.2. Bindungsformen von Kupfer in dotierten Belebtschlämmen

Die Versuche zur Biosorption von Cadmium und Kupfer an kommunale und Labor-Belebtschlämme ergaben stark unterschiedliche Anreicherungskapazitäten sowie ein spezifisches Adsorptionsverhalten der verschiedenen Schlammarten. Daher wurden in Cu-dotierten Schlämmen die vorherrschende Bindungsformen mittels der Extraktionsfolge nach Förstner [1995] vergleichend untersucht [ten Doornkaat Koolmann, 1996], s. 4.2.2.

Entsprechend den Anfangskonzentrationen (Ak), an denen die deutlichsten Unterschiede im Adsorptionsverhalten vorlagen, wurden, bei weitestgehender Übereinstimmung der restlichen Versuchsbedingungen, kommunale und Laborschlämme mit Kupfer dotiert (Ak: 5, 10, 100, 200 mg/l). Die festen Phasen der dotierten Schlämme wurden in drei parallelen Reihen pro Schlammart und Cu-Ak zur Erfassung der vorherrschenden Bindungsformen (Reihe 1) sequentiellen Extraktionen unterworfen, zur Erfassung der wassermobilisierbaren Kupferanteile (Reihe 2) mit Aqua bidest. eluiert und zur Bestimmung der Gesamtkupfergehalte der festen Phasen (Reihe 3) aufgeschlossen.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktionen sind in Abb. 38, die der Elutionen mit Aqua bidest. in Abb. 39 dargestellt. Infolge von pH-Werten < 5,5 im Reaktionsansatz war die Adsorption von Kupfer an Laborschlämme in 2 Ansätzen (jeweils Ak: 100 mg Cu/l für L-BS und L-BS mit verringerter TS) stark vermindert (31 und 38 mg/l). Die Ergebnisse dieser Ansätze (Extraktion und Elution) werden bei der Ergebnisdarstellung mitaufgeführt, blieben in der Bewertung jedoch unberücksichtigt, da das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht im leicht sauren Milieu in Richtung Desorption verschoben ist.

Die sequentielle Extraktion von Kupfer aus dotierten kommunalen und Laborschlämmen ergab, daß die vorhandenen Bindungsstellen schlammspezifisch im unterschiedlichem Ausmaß, welches von der Metalldotierung abhängig ist, besetzt werden. Bei niedrigen Ausgangsbelastungen (5, 10 mg/l) waren in Laborschlämmen etwa 50 % des Gesamtgehalts in der austauschbaren Fraktion, die restlichen 50 % zu fast gleichen Teilen an schwach und an stark sauren Gruppen gebunden, wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt

	L-BS	**k-BS**
austauschbare Kationen	47,7 bis 51,6 %	25,9 bis 39,8 %
schwach saure Gruppen	26,1 bis 27,3 %	26,0 bis 36,9 %
stark saure Gruppen	21,3 bis 23,1 %	17,4 bis 19,1 %
sulfidische Gruppen	< 1 %	16,1 bis 17,5 %.

Die Anteile der austauschbaren Fraktion waren in kommunalen Schlämmen deutlich geringer im Vergleich zu den Laborschlämmen, während die Anteile des über schwach und über stark saure Gruppen gebundenen Kupfers im vergleichbaren Ausmaß vorlagen. Der wesentliche Unterschied lag in dem hohen Anteil sulfidisch gebundenen Kupfers, der auf die Vorbelastung der kommunalen Schlämme mit Kupfer (542 mg/kg TS) während der langen Verweilzeit in der Belebung (Schlammalter > 20 Tage) infolge aktiver Aufnahmeprozesse in das Zellinnere zurückgeführt werden kann. Für beide Schlammarten lagen die mineralisch gebundenen und aus Amino-N-Komplexen eluierbaren Kupferanteile bei niedrigen Belastungen < 1 % des Gesamtgehalts.

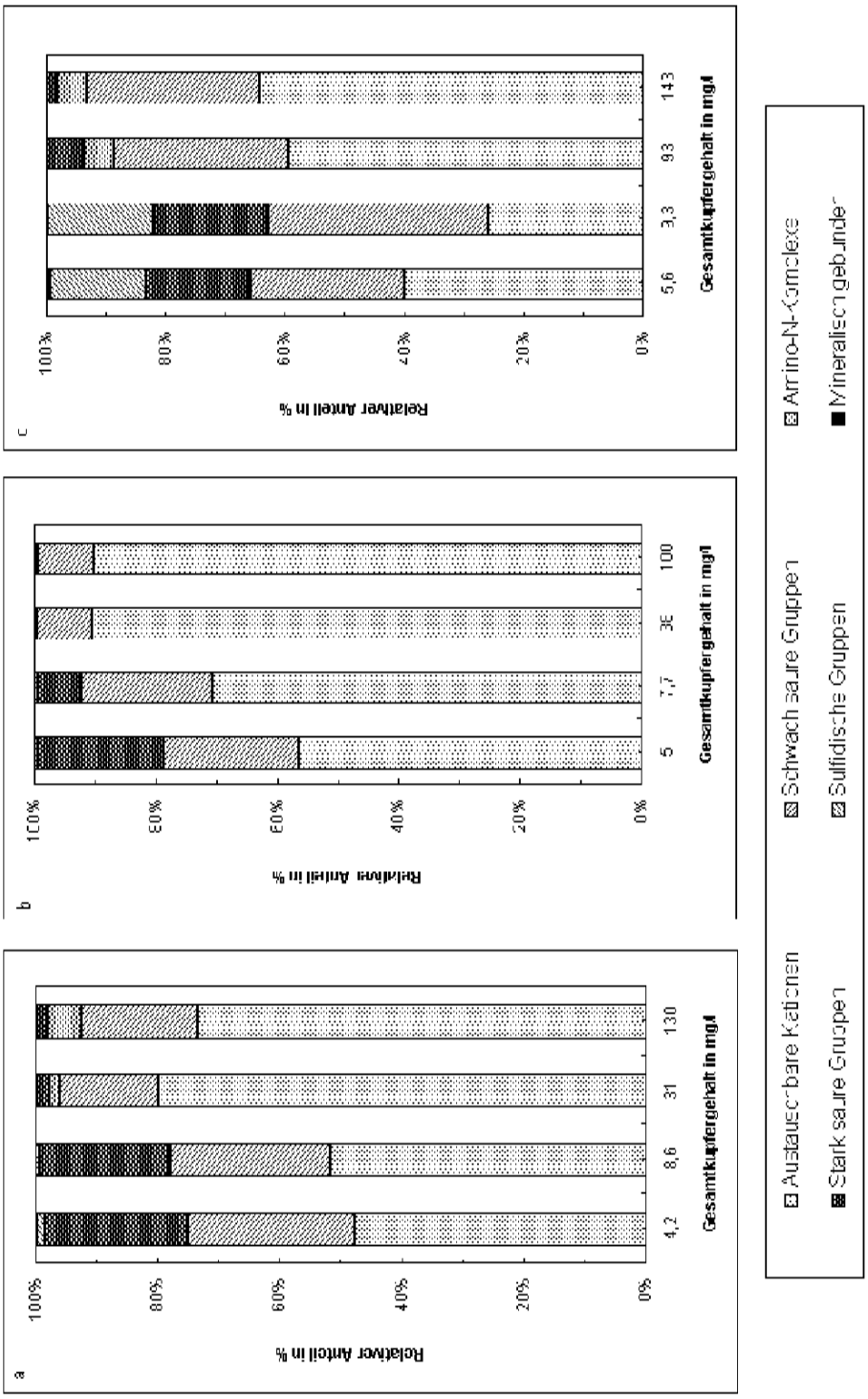


Abb. 38: Ergebnisse der sequentiellen Extraktionen Kupfer-dotierter Schlämme (Tabor (a, b) und Kommunal (c)). TS-Gehalte: a) 2,6 g/l; b) 1,5 g/l; c) 4,1 g/l; (Ten Dookkaat Koolmans, 1995)

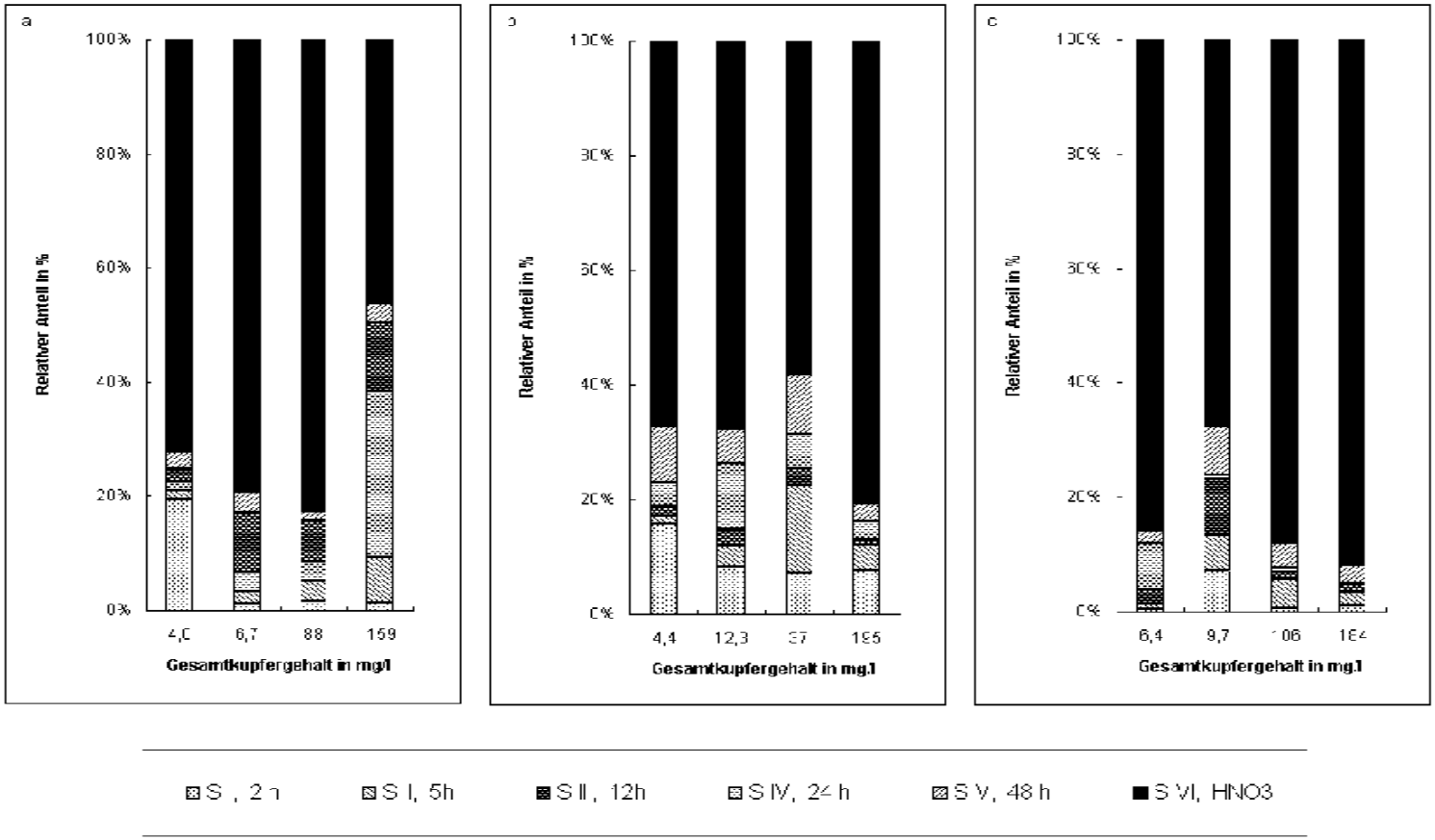


Abb. 39: Wassereluierbare Kupferanteile aus dotierten Belebtschlämmen (Labor (a,b) kommunal (c)). TS-Gehalte: a) 2,6 g/l; b) 1,5 g/l; c) 4,1 g/l. S I - S VI = Extraktionsstufe, deren Elutionsdauer bzw. Behandlung (S VI) der jeweiligen Stufe der sequentiellen Extraktion nach Forstner [1993] entsprach; [ten Doornkaat Koolmann, 1995]

Bei hohen Ausgangsbelastungen (100 und 200 mg/l) ergab sich eine Verlagerung der gebundenen Anteile zugunsten der Fraktionen mit geringer Bindungsstärke. Die Anteile der austauschbaren Fraktionen stiegen in beiden Schlämmen stark an, es ergab sich folgende Verteilung:

	L-BS	**k-BS**
austauschbare Kationen	73,1 bis 79,9 %	59,3 bis 63,5 %
schwach saure Gruppen	16,1 bis 18,9 %	28,8 bis 29,3 %
Amino-N-Komplexe	1,7 bis 5,6 %	5 %
stark saure Gruppen	2,0 bis 2,3 %	1,8 bis 6,3 %.

Die Anteile des sulfidisch und des mineralisch gebundenen Kupfers waren in beiden Schlämmen bei hohen Belastungen vernachlässigbar (< 1 % des Gesamtgehalts).

Das Adsorbensangebot hat einen entscheidenden Einfluß auf die Anreicherung. Um dessen Einfluß auf die bevorzugte Bindungsform zu prüfen, wurden dotierte Laborschlämme mit verringertem TS-Gehalt unter gleichen Bedingungen extrahiert. In Abhängigkeit von der Ausgangsbelastung ergab sich folgende Verteilung:

	5 - 10 mg/l	**100 - 200 mg/l**
austauschbare Kationen	56,2 bis 70,6 %	88,5 bis 89,5 %
schwach saure Gruppen	21,6 bis 22,4 %	8,9 bis 9,0 %
stark saure Gruppen	7,1 bis 20,6 %	0,9 bis 2,0 %.

Die Verringerung der verfügbaren Bindungstellen führt ebenso wie die Erhöhung der Metalldotierung zu steigenden Anteilen der Fraktionen mit geringer Bindungsstärke wie aus der veränderten Verteilung der Anteile der einzelnen Fraktionen hervorgeht.

Die Elution zuvor Cu-dotierter Schlämme mit Aqua bidest. führte zu Kupferfreisetzungen, deren Ausmaß in Abhängigkeit von der Schlammart variierte, s. Abb. 39. Eine eindeutige Zuordnung der eluierbaren Kupferanteile zu den Zeitintervallen der einzelnen Elutionsstufen (S I bis S V, s. 4.2.2) war aufgrund der zu großen Schwankungsbreite der Ergebnisse nicht möglich. Die Gegenüberstellung der Summe der eluierbaren Anteile (S I bis S IV) und den nicht-eluierbaren Anteilen (S VI) läßt eine schlammspezifische Tendenz erkennen, da in kommunalen Schlämmen eindeutig höhere Anteile stabil gebundenen Kupfers vorlagen als in Laborschlämmen. Unabhängig von der Metalldotierung wurden aus kommunalen Schlämmen nur 8 bis 14 % des gebundenen Kupfers remobilisiert mittels der Elution mit Aqua bidest, während für Laborschlämme eine Remobilisierung von 18 bis 28 % des gebundenen Kupfers, rsp. 20 bis 33 % für Schlämme mit verringertem TS-Gehalt, erreicht wurde.

Auffällig abweichende Ergebnisse wurden in drei Elutionsreihen (L-BS 200 mg/l; L-BS mit niedrigem TS-Gehalt 100 mg/l; k-BS 10 mg/l) erhalten, die auf Fehler bei der Probenbearbeitung (Feststoffabtrennung) zurückgeführt werden müssen und daher bei der Auswertung unberücksichtigt blieben.

5.3.3 Der Einfluß von Polysacchariden auf die Biosorption von Schwermetallen an Belebtschlämmen

In Bakterien liegen Polysaccharide als Komponenten der Zellwand in die Stützschicht (Murein, Mucopeptid) integriert, an die Zellwand gebunden oder in Form von Kapseln oder Schleimen extrazellulär vor. Exopolysaccharide sind maßgeblich am Aufbau der

Flockenstruktur von Belebtschlämmen beteiligt und fungieren im wäßrigen Milieu aufgrund ihrer funktionellen Gruppen (Carboxyl- und Hydroxyl-) als Polyanionen, die auch als Bindungstellen für Metallkationen dienen können. Die Polysaccharidgehalte von Belebtschlämmen sind vornehmlich von der Belastung und Zusammensetzung der Abwässer sowie der mikrobiellen Zusammensetzung der Belebtschlämme und dem Schlammalter abhängig.

5.3.3.1 Polysaccharidgehalte der untersuchten Belebtschlämme

In unterschiedlichen Belebtschlämmen (kommunal und Labor-BS) wurden die Polysaccharidgehalte (PS-Gehalte) in der wäßrigen Phase als gelöste Fraktion, in der festen Phase als extrahierbare Fraktion (EPS) bestimmt [Rydh, 1997]. Der Gesamtgehalt (Ges.-PS) wurde nach Zellaufschluß (1 h; 121 °C; 1,4 bar) bestimmt. Die in der Biomasse gebundene Fraktion (BPS) wurde berechnet als Differenz aus Gesamt- und Exopolysaccharidgehalt. Repräsentative Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tab. 44 dargestellt.

Tab. 44: Polysaccharidgehalte in verschiedenen Fraktionen von Labor- und kommunalen Belebtschlämmen [Rydh, 1997]

Polysaccharid-fraktion	**Labor-BS**		**Kommunale BS**			
			KA Emden		**KA Nybro**	
	mg Glu-AE/g TS	% von Ges.-PS	mg Glu-AE/g TS	% von Ges.-PS	mg Glu-AE/g TS	% von Ges.-PS
gelöste PS (LPS)	2,2	3,2	1,2	4,5	0,3	0,6
extrahierbare PS (EPS)	30,9	46,2	12,6	45,8	20,2	41,7
Exo-PS (LPS + EPS)	33,0	49,4	13,9	50,3	20,5	42,3
in Biomasse geb. PS (BPS)*	33,8	50,6	13,7	49,7	28,0	57,7
Ges.-PS	66,8	100	27,6	100	48,5	100

*BS = Belebtschlamm; KA = Kläranlage; Glu-AE = Glucose-Äquivalent; TS = Trockensubstanz; PS = Polysaccharid; Exo-PS = Exopolysaccharide; geb. = gebunden; Ges.-PS = Gesamtgehalt PS; * = berechnet als Differenz aus Ges.-PS und Exo-PS;*

Wie Tab. 44 zeigt, variieren die Gesamtgehalte an PS wie auch die Gehalte der einzelnen Fraktionen der untersuchten Schlämme stark. Für kommunale Schlämme werden in der Literatur Vergleichswerte für den Gesamtgehalt mit 20,2 mg Glu-AE/g TS angegeben [Brown u. Lester, 1980].

Die Polysaccharidgehalte der Laborschlämme (Gesamt- und extrahierbare Fraktion) sind im Vergleich mit denen der kommunalen Schlämme der KA Emden-Larrelt um einen Faktor von 2,4 erhöht. Dieser Zahlenwert korreliert mit dem Verhältnis der maximalen Cd-Anreicherung beider Schlammarten (L-BS : k-BS = 2,2 : 1), s. 5.3.1.2.

5.3.3.2 Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Kupfer

Um den Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Kupfer zu untersuchen, wurden Cu-dotierte Schlämme (Ak: 10, 50 mg/l) zwei unterschiedlichen Extraktionsverfahren unterworfen, um die Kupfer- und Polysaccharidgehalte in den verschiedenen Fraktionen zu bestimmen, s. 4.2.3.

Über eine Dampfextraktion wurden die Exopolysaccharide mit den daran gebundenen Kupferanteilen eluiert. Parallel dazu wurden dotierte feste Phasen mit NH_4-Acteat de-

sorbiert und nachfolgend dampfextrahiert. Die Ergebnisse des Extraktionsvergleichs sind in Abb. 40 dargestellt.

Die Ergebnisse der Dampfextraktion zeigten eine Zunahme des an extrahierbare Polysaccharide gebundenen Kupfers bei steigenden EPS-Gehalten. Im Vergleich mit den kommunalen Schlämmen war der Gehalt an EPS in den Laborschlämmen um einen Faktor von 3 erhöht. In Abhängigkeit von der Metalldotierung waren an den extrahierbaren PS der Laborschlämme 20 - 40 % Kupfer gebunden. Der entsprechende Wert für die kommunalen Schlämmen war wesentlich geringer (10 %). Die Zunahme des EPS gebundenen Kupfers bei steigender Metalldotierung wurde für die kommunalen Schlämme nicht beobachtet.

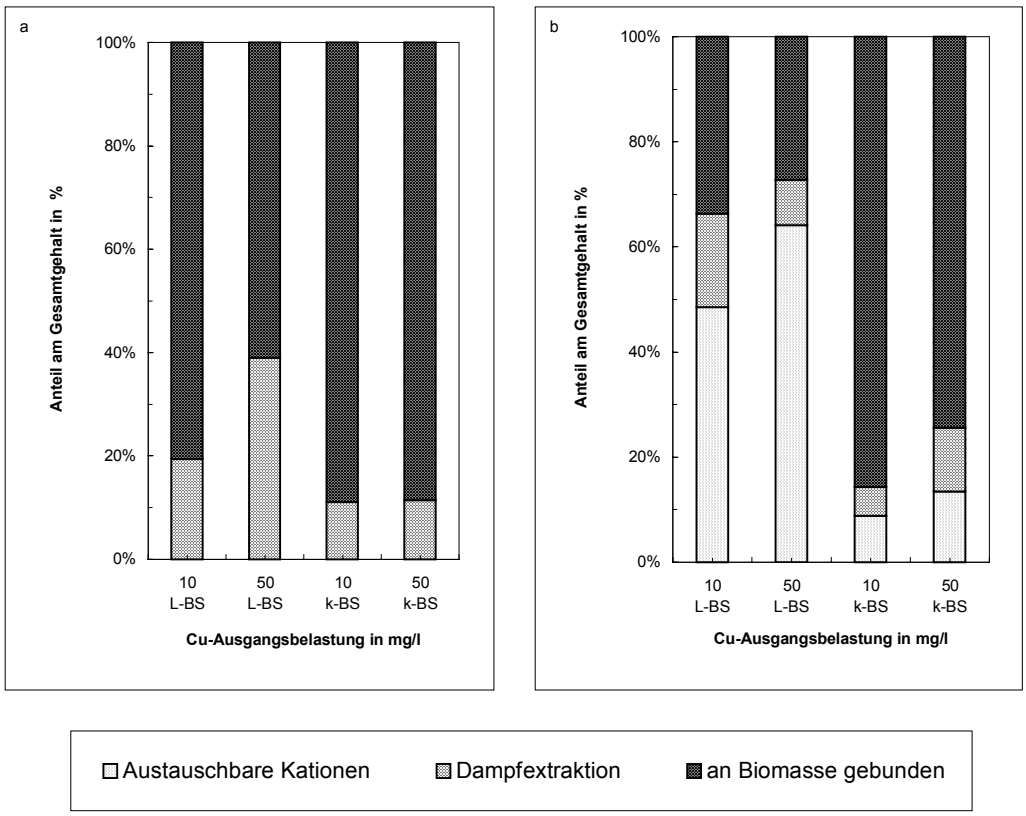


Abb. 40: Einfluß des Exopolysaccharidgehaltes auf die Biosorption von Kupfer in kommunalen (k-BS) und Laborschlämmen (L-BS) bei Ausgangsbelastungen von 10 und 50 mg/l; a) Polysaccharid angreifende Dampfextraktion, b) Dampfextraktion nach vorangegangener Desorption mit NH_4-Acetat [Rydh, 1997].

Die zweite Extraktionsreihe, bestehend aus Desorption mit nachfolgender Dampfextraktion, bestätigte den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an EPS und den daran sorbierten Kupferanteilen, ebenso wie die Zunahme des EPS gebundenen Kupferanteils bei steigender Metalldotierung.

Das Ausmaß der Kupferbeladung der EPS in Laborschlämmen war auch in der zweiten Extraktionreihe gegenüber den kommunalen Schlämmen stark erhöht. Insgesamt ergab die Kombination von Desorption/Dampfextraktion höhere Gehalte an Kupfer und an EPS als die Dampfextraktion. Dieses Ergebnis ist auf die längere Extraktionsdauer (Desorption/Dampfextraktion: 140 Min.; Dampfextraktion: 10 Min.) zurückzuführen.

6 Diskussion

6.1 Schwermetalle in kommunalen Kläranlagen

Schwermetalle werden im Verlauf der Abwasser- und Schlammbehandlung aus der wäßrigen Phase ab- und an die entstehenden Feststoffphasen (Primär-, Belebt- und Faulschlamm) angereichert. Bestimmende Größen für die Anreicherung sind Metallart, -speziation und -konzentration, Abwassermatrix, Milieubedingungen sowie spezifische Kenngrößen der Verfahrenseinheiten. Als Anreicherungsmechanismen kommen Sedimentations- und Flockungsvorgänge, Fällungs- Komplexierungs- und Adsorptionsprozesse in Betracht, die mit den entsprechenden Rückreaktionen Verwirbelung, Auflösung, Umkomplexierung und Desorption in enger Wechselwirkung stehen. Die Lage dieser Gleichgewichtsreaktionen ist von den im Verlauf der Abwasserpassage durch Kanalisation und Kläranlage mehrfach wechselnden Milieuverhältnissen stark abhängig. Das Verhalten von Schwermetallen in kommunalen Kläranlagen wird i.d.R. mit Hilfe von Bilanzierungen erfaßt und im Rahmen der Abwasserbehandlung indirekt mit Wirkungsgraden der Rückhaltung sowie im Bereich der Schlammbehandlung anhand von Anreicherungsfaktoren beschrieben [ATV, 1999; Seyfried et al., 1987; Firk, 1986]. Zur weiteren Charakterisierung des Metallverhaltens in Kläranlagen werden ihre Verteilung auf gelöste und partikuläre Abwasserphase [Schmeiss, 1990], ihre Bindungsformen in Schlämmen [Schulze u. Gunkel, 1988, Hoffmann, 1982] sowie ihre Auswirkungen auf den Stoffumsatz der aktiven Biomasse in Belebtschlämmen [Scherb u. Steiner, 1982] herangezogen.

6.1.1 Herkunft der Kupfer- und Zinkbelastung im kommunalen Abwasser

Die Metallbelastung kommunaler Abwässer resultiert aus dem Eintrag aus diffusen und punktförmigen Quellen. Die mittleren Belastungen häuslicher Abwässer liegen zwischen 2 µg Cd/l bis 500 µg Zn/l, für Cu werden Werte von 150 µg/l angegeben [ATV, 1999]. Höhere Metallgehalte kommunaler Abwässer werden i.d.R. auf den Einfluß gewerblicher Einleitungen bzw. regionaler Gegebenheiten zurückgeführt [Koppe u. Stozek, 1993]. Vielfach wurde eine Abhängigkeit der Metallbelastung kommunaler Abwässer vom zugehörigen Einzugsgebiet nachgewiesen [Bischofsberger, 1982; Faltin, 1984; Nolte, 1986; Bauer et al, 1991]. Dabei konnten die Einträge von Cd, Ni und Cr zumeist auf gewerbliche Einleitungen, Cu und Zn überwiegend auf häusliche Abwässer zurückgeführt werden [Gutekunst, 1986].

Im Zulauf der KA Emden-Larrelt lag eine überproportional hohe Cu- (249 µg/l) und eine mittlere Zn- Belastung (343 µg/l) vor, s. 5.1.2.1. Der weitgehend übereinstimmende zeitliche Verlauf beider Metalle im Zulauf ($r > 0{,}93$) weist auf eine gemeinsame Herkunftsquelle hin. Bei deutlich ausgeprägter Tagesrhythmik, für Konzentrationen wie auch Frachten, wird ein typischer Wochengang nach Auftrennung der Zulauffracht in kommunale und betriebsinterne Fracht erhalten. Das Absinken der kommunalen Einträge am Wochenende wurde durch vermehrte betriebsinterne Einträge kompensiert, mit Anteile an der Gesamtfracht von 31 % (Zn) bis 40 % (Cu). Gewerbliche wie auch betriebsinterne Quellen konnten als Verursacher ausgeschlossen werden, da keine typischen Cu- und Zn-Emittenten an der KA angeschlossen und darüberhinaus keine produktionsbedingten externen Einleitungen im Wochengang zu erkennen waren. Im Hinblick auf die internen Quellen verblieb, nach Abzug der betriebsinternen

Frachteinträge, eine nach wie vor hohe Cu-Belastung (220 µg/l) des kommunalen Abwassers bestehen.

Innerhalb der häuslichen Quellen können hohe Cu- und Zn-Belastungen insbesondere aus Trink- und Reinigungswassereinträgen resultieren [ATV, 1999]. Die vergleichende Untersuchung der Metallgehalte in Trinkwässern der Stadt Emden vor (Ablauf Wasserwerk Tergast) und nach Passage der Hausinstallationen (Leitungswasser) wies das Leitungswasser als entscheidende Quelle der hohen Cu-Belastung des kommunalen Abwassers der Stadt Emden aus, wie folgende Gegenüberstellung zeigt

	Kupfer [µg/l]	Zink [µg/l]
Ablauf Tergast	68	34
Leitungswasser	196	250.

Bei einem durchschnittlichen Wasserverbrauch von 0,14 m^3/(E*d) und einem Anschlußwert der KA von ca. 90.000 EW beträgt der Anteil des Leitungswassereintrags an der Metallbelastung des kommunalen Abwassers 85 % (Zn) bis 91 % (Cu) und überragt damit alle anderen möglichen Quellen, so daß die Herkunftsquelle der hohen Cu-Belastung des kommunalen Abwassers den häuslichen Quellen und hier speziell dem Leitungswasser zugeordnet werden kann. Zur Vervollständigung der Trinkwasserdaten ist in Anh. 23 eine Analyse des Emder Leitungswassers aufgeführt.

6.1.2 Bilanzierung von Kupfer und Zink in einer kommunalen Kläranlage

Zur Beschreibung des Verhaltens von Kupfer und Zink in einer kommunalen Kläranlage wurden die Metall- und Volumenströme in allen relevanten Verfahrenseinheiten der KA Emden-Larrelt über einen Zeitraum von einer Woche erfaßt. Im Gegensatz zu früheren Metallbilanzierungen von Kläranlagen, die i.d.R. auf einer Bilanzierung der Gesamtanlage beruhten und interne Stoffströme nur punktuell erfaßten [Bischofsberger, 1981; Firk, 1986, Seyfried et al, 1987], wurde in der vorliegenden Untersuchung eine vollständige Abbildung der Metallströme der Anlage und ihrer internen Kreisläufe für den Wochengang erreicht.

Wesentliche Grundlage dafür war die verfahrensspezifisch angepaßte Probenahme der einzelnen Einheiten. Die Abwasserprobennahme erfolgte in der traditionellen Weise mittels 2 h-MP (Zulauf, VK, NK) sowie 24 h-MP (TW), während für die Schlammprobenahme eine Kombination verschiedener Probenahmetechniken (Gradientenstich- (RS), Stich- (BB), 24 h-Misch- (ÜS) sowie Tagesmischproben (NE, SBP)) eingesetzt wurde, um die in der Schlammbehandlung auftretenden Feststoffgradienten angemessen zu berücksichtigen. Bilanziert wurden die Gesamtanlage, die Verfahrenseinheiten der Abwasser- und Schlammbehandlung sowie die darin enthaltenen einzelnen Verfahrensstufen anhand der Gegenüberstellung der jeweiligen Ein- und Ausgangsfrachten, ggf. unter Berücksichtigung zurückgehaltener Metallströme in den Verfahrensstufen der Abwasserbehandlung (VK I, VK II, BB II), in denen Schlammrückhaltungen auftraten.

Von der in die KA eingetragenen Cu- und Zn-Fracht entstammten ca. 98 % dem kommunalen Abwasser und ca. 3 % dem zu Reinigungszwecken eingesetzten Trinkwasser sowie dem zur anaeroben Behandlung eingeleiteten Fäkalschlamm. Von dem Metalleintrag wurden 86 % (Cu) rsp. 96 % (Zn) mit dem Klärschlamm aus der KA abgeführt, 4 % (Cu) rsp. 10 % (Zn) verblieben in der wäßrigen Phase und wurden in den

Vorfluter abgeleitet. Die Wiederfindungsraten für die Gesamtanlage liegen mit 90 % (Cu) rsp. 106 % (Zn) deutlich niedriger als die vergleichbarer Bilanzierungen (130 - 145 %; [Bischofsberger, 1981; Seyfried et al., 1987]).

In der Abwasserbehandlung (VK/BB als Verfahrenseinheit) wurde Cu im größeren Ausmaß als Zn aus der wäßrigen Phase abgereichert. Aus der Zusammenfassung der in Tab. 22 und Tab. 23 dargestellten Daten geht hervor, daß 94 % (Cu) rsp. 91 % (Zn) der Einträge in VK/BB in die feste Phase (RS) überführt wurden, 3 % (Cu) rsp. 8 % (Zn) wurden mit dem geklärten Abwasser abgeleitet. Von den an die Feststoffphase angereicherten Metallen wurden 78 % (Cu) rsp. 75 % (Zn) der Schlammbehandlung zugeführt, der Rest (17 % (Cu) rsp. 16 % (Zn)) verblieb in den Vorklärungen. Infolge des verminderten RS-Abzugs aus beiden Vorklärungen und dem verminderten ÜS II-Abzugs aus BB II lag hinsichtlich der Metallströme wie auch der Feststoffgehalte in der Abwasserbehandlung kein dynamischer Gleichgewichszustand vor.

In der anaeroben Schlammbehandlung (NE/SBP als Verfahrenseinheit) war eine für beide Metalle gleichartige Anreicherung an die Feststoffphase zu beobachten. Die Einträge resultierten vornehmlich aus der Rohschlammfracht (99 % (Cu) rsp. 98 % (Zn)) und zu geringen Teilen aus der Fäkalschlamm- und Trinkwasserfracht (1% (Cu) rsp. 2 % (Zn)), s. Tab. 24. In der festen Phase verblieben 93 % (Cu) rsp. 105 % (Zn) der Metalleinträge in die Schlammbehandlung, die mit dem Klärschlamm aus der Kläranlage abgeführt wurden. Mit dem Trübwasser wurden 21 % (Cu) rsp. 23 % (Zn) in den Zulauf der KA wiedereingeleitet. Der Metallaustrag aus der Schlammbehandlung überstieg den Metalleintrag um 14 % (Cu) rsp. 30 % (Zn) infolge des verminderten RS-Abzugs aus den Vorklärungen.

Die detaillierte Bilanzierung aller Verfahrenstufen der Abwasser- und Schlammbehandlung ergab ein differenziertes Bild des Verhalten von Cu und Zn in der KA, das im folgenden eingehend diskutiert wird.

6.1.3 Verhalten von Kupfer und Zink in der Kläranlage

Das unterschiedliche Verhalten von Cu und Zn in den einzelnen Verfahrenseinheiten der Kläranlage kann anhand von Wirkungsgraden der Metallrückhaltung, Anreicherungsfaktoren sowie dem Verlauf der gelösten Metallgehalte während der Anlagenpassage charakterisiert werden.

Die Wirkungsgrade der Metallrückhaltung kommunaler Kläranlagen früherer Untersuchungen variieren metallspezifisch zwischen 40 % (Ni) und 80 % (Hg, Pb), für Cu und Zn werden im Mittel ca. 50 % erreicht [ATV, 1999]. Die Rückhaltungen in einzelnen Verfahrenseinheiten der Abwasserbehandlung liegen bei ca. 50 % in der VK und in der BB zwischen 53 - 92 % [Firk, 1986; Seyfried et al., 1987; Schulze u. Gunkel, 1988]).

In der vorliegenden Arbeit wurden sehr hohe Wirkungsgrade der Metallrückhaltung für das Gesamtsystem KA (85 % (Zn) und 95 % (Cu)) wie auch in den einzelnen Einheiten der Abwasserbehandlung ermittelt, s. Tab. 44. Ein detaillierter Vergleich dieser Daten mit den Literaturwerten ist schwierig, da in dem verfügbaren Datenmaterial i.d.R. Angaben zu verfahrensspezifischen Kenngrößen (Verweilzeit, hydraulische Belastung, Schlammalter, pH-Wert) oder der Metallverteilung auf gelöste und partikuläre Phase fehlen.

Tab. 44: Wirkungsgrade der Metallrückhaltung in der Kläranlage Emden-Larrelt sowie in einzelnen Verfahrensstufen der Abwasserbehandlung (s. Tab. A4 und Tab. A5)

Metall	Wirkungsgrade der Rückhaltung in %						
	Gesamt	VK I	VK II	VK MW	BB I	BB II	BB MW
Kupfer	95,2	60,1	51,1	55,6	88,1	89,9	89,0
Zink	85,2	64,6	63,3	64,0	61,9	62,9	62,4

VK = Vorklärung; BB = Belebung; I, II = Str. I bzw. Str. II; MW = Mittelwert

Somit bleibt festzuhalten, daß in der KA Emden-Larrelt ein im Vergleich mit anderen Anlagen hoher Wirkungsgrad der Metallrückhaltung erreicht wird und dabei, ebenso wie in anderen Anlagen, metall- und verfahrensspezifische Variationen der Rückhaltung zu beobachten sind. Verfahrensspezifische Variationen der Metallanreicherung korrespondieren zumeist mit dem in der jeweiligen Einheit wirksamen abwassertechnischen Verfahren, während metallspezifische Variationen der Anreicherung durch Metallart, -konzentration und -speziation, Abwassermatrix und Milieubedingungen beeinflußt werden.

6.1.3.1 Zulauf

Den ersten Hinweis auf metallspezifische Unterschiede im Anreicherungsverhalten von Cu und Zn ergibt die Verteilung beider Metalle auf gelöste und partikuläre Phase im Zulauf zur KA. Cu lag überwiegend in partikulär gebundener Form (88 %), Zn hingegen mit relativ hohen gelösten Anteilen (34 %) vor. Eine derartige Verteilung wird durch den pH-Wert im Zulauf (im Mittel pH 7,7) begünstigt, da die Fällungs-pH-Werte für Cu sowohl als Hydroxid (pH 7,4) als auch Carbonat (pH 7,0) deutlich unter den entsprechenden Werten für Zn (pH 8,4 ($Zn(OH)_2$; pH 7,7 ($ZnCO_3$)) liegen [Hartinger, 1993].

Nach Koppe u. Stozek [1993] können die im Abwasser vorliegenden gelösten Cu-Anteile aufgrund der starken Neigung von Cu zur Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden als Indikator für die im Abwasser enthaltenen Komplexbildner dienen. Im Vergleich mit dem gelösten Cu-Anteil häuslicher Abwässer, der i.d.R bei ca. 50 % liegt, weisen die im Zulauf zur KA Emden-Larrelt wesentlich geringeren gelösten Cu- Anteile auf relativ geringe Gehalte gelöster Komplexbildner hin.

6.1.3.2 Vorklärung

In der Vorklärung beruht die Abreicherung von Metallen aus der wäßrigen Phase auf der verfahrensspezifischen Abtrennung partikulär gebundener Fraktionen mittels Sedimentation und Flockenfiltration, infolge von ÜS-Einleitungen in die VK. Für die Rückhaltung beider Metalle in der VK der KA Emden-Larrelt wurde eine Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration beobachtet. Die maximalen Wirkungsgrade der Rückhaltung wurden bei hohen Zulaufmetallgehalten, die minimalen während der Nachtstunden bei Zulaufgehalten von ca. 40 µg/l gefunden. Metallspezifische Unterschiede traten bei der Abreicherung von Cu und Zn aus der gelösten Phase hervor.

Die Cu-Rückhaltung in der VK beruhte nur auf der Abtrennung partikulär gebundener Fraktionen, aus der gelösten Fraktion erfolgte keine Abreicherung, s. Tab. A15. Beide Vorklärungen unterschieden sich deutlich im Ausmaß der Cu-Rückhaltung wie auch im ÜS-Eintrag. Die in VK II im Vergleich mit VK I verringerte ÜS-Einleitung (29 %)

korrespondierte mit der geringeren Cu-Rückhaltung (26 %) in VK II. Dies deutet, bei gleicher hydraulischer Belastung beider Becken, auf hohe Anteile schwebstoffgebundenen Kupfers innerhalb der partikulären Fraktion hin, die ohne Flockenfiltration in der VK nicht zurückgehalten werden können.

Die Zn-Rückhaltung in der VK lag deutlich über der Cu-Rückhaltung, s. Tab. 44, und erfolgte in beiden Becken im gleichen Ausmaß. Neben der Abtrennung partikulär gebundener Fraktionen erfolgte eine Abreicherung aus der gelösten Phase, deren Anteil an der Gesamtrückhaltung 17 % betrug. Die Abreicherung von Zn aus der gelösten Phase (ca. 9 mol Zn/d) ist vermutlich auf Fällungsprozesse zurückzuführen, die aufgrund veränderter Ionenkonzentrationen (CO_3^{2-}/HCO_3^-, OH^-) infolge der ÜS-Einleitung auftreten können.

Die Metallgehalte der Rohschlämme (436 mg Cu/kg TS; 598 mg Zn/kg TS, s. Tab. A7) entsprechen üblichen Gehalten, die bei der Vorklärung industriell gering beeinflußter Abwässer entstehen [Koppe u. Stozek, 1993]. Die Anreicherung an die Feststoffphase erfolgte in beiden Vorklärungen im gleichen Ausmaß und für beide Metalle mit einer gleichartigen Anreicherungsrate, wie die Zn/Cu-Verhältnisse im Zulauf zur VK (1,38) und den Rohschlämmen (1,37) und die zulaufbezogenen Anreicherungsfaktoren (f_1: 1751 l/kg (Cu); 1744 l/kg (Zn)) zeigen. Die ablaufbezogenen BCF-Werte (5209 l/kg (Cu); 6585 l/kg (Zn)) korrespondieren mit den Wirkungsgraden der Rückhaltung der VK und spiegeln die im Vergleich zu Cu höhere Zn-Rückhaltung wider.

Die gelösten Zinkgehalte der Rohschlämme sind im Vergleich zu Kupfer etwa 5-fach erhöht, begünstigt durch die pH-Werte der Rohschlämme (pH 6,4), die infolge beginnender Versäuerungsprozesse im Vergleich mit denen des vorgeklärten Abwassers um etwa 1,5 pH-Einheiten erniedrigt sind. Die prozentualen Anteile der gelösten Metallgehalte (< 1 %) an den Gesamtmetallgehalten der Rohschlämme weisen auf keine erhöhte Rücklösung infolge der Versäuerungsprozesse hin.

6.1.3.2 Belebung

In der Belebung beruht die Metallrückhaltung auf der Sorption an den Feststoffoberflächen der Belebtschlämme (anorganische, organische, Zellen), der aktiven Aufnahme durch Mikroorganismen sowie Mitfällungen infolge der simultanen Phosphatfällung. Eine Quantifizierung des Beitrags der Phosphatfällung an der Metallrückhaltung ist aufgrund der Vielzahl der möglichen Wechselwirkungen und Vielfalt der entstehenden Fällungsprodukte ohne detaillierte Untersuchungen nicht möglich.

Die Wirkungsgrade der Metallrückhaltung in der BB (im Mittel: 89 % (Cu); 62 % (Zn)) weisen auf ausgeprägte metallspezifische Unterschiede im Anreicherungsverhalten hin, die im gleichen Ausmaß in beiden Belebungen auftraten, s. Tab. 44. In der BB erfolgte eine im Vergleich zu Zn wesentlich effektivere und stabilere Rückhaltung von Cu, wie der Vergleich der Restmetallgehalte (Minima: 5,2 µg Cu/l; 19,3 µg Zn/l) zeigt. Darüberhinaus weisen die im Rahmen der Bilanzierung der Metallfrachten erhaltenen erhöhten Zn-Wiederfindungsraten (BB II: 110 %; BB I: 117 %) auf Rücklösungsprozesse von Zn in der Belebung/Nachklärung hin.

Während der Passage durch BB/NK stieg der gelöste Zinkanteil im Vergleich zum vorgeklärten Abwasser um etwa 12 % an und entspricht mit einem Frachtbetrag von 135 g/d etwa 1/5 der pro Tag abgezogenen ÜS-Fracht beider Belebungen. Schmeiss [1990] führte den Anstieg gelöster Zinkfraktionen innerhalb der BB/NK auf die Frei-

setzung aus lysiertem Zellmaterial infolge des hohen Schlammalters der Belebtschlämme zurück. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden in der Belebung mit niedrigem Schlammalter (BB I: 25 d) höhere Anteile gelösten Zinks ermittelt als in der Belebung mit hohem Schlammalter (BB II: 39 d), so daß die beobachtete Zn-Freisetzung nicht allein auf Lyseprozesse zurückgeführt werden kann. Während der Passage durch BB/NK sind die Belebtschlämme und daran assoziierte Metallfraktionen infolge der mikrobiellen Stoffwechseltätigkeit (aerober Abbau, Nitrifikation/Denitrifikation) wechselnden Milieubedingungen (oxisch/anoxisch, pH-Wert) ausgesetzt, so daß als Ursache der Zn-Freisetzung eine Remobilisierung aus labilen Bindungen mit geringer Bindungsstärke wahrscheinlicher erscheint.

Schulze u. Gunkel [1989] wiesen in Untersuchungen zu Bindungsformen von Metallen in Belebtschlämmen hohe Anteile komplexierbarer, leicht verfügbarer Zinkverbindungen nach, für Cu überwogen die Anteile festgebundener nicht mobilisierbarer Fraktionen. Diese Ergebnisse korrespondieren mit denen von Gutekunst [1986], die u.a. den Einfluß oxidativer Bedingungen auf die Mobilisierung von Metallen aus Sielhäuten untersuchte. Die Belüftung von Sielhautsuspensionen führte für Zn und Cd zu einer Zunahme labil gebundener Fraktionen (austauschbar gebunden: um 10 %; carbonatisch gebunden: um 20 %), während für Cu ein wesentlich geringeres Ausmaß der Verlagerung zu labilen Bindungsformen (ca. 5 %) beobachtet wurden.

In der BB erfolgte die Abreicherung aus der wäßrigen Phase aus sehr niedrigen Konzentrationsbereichen (75,8 - 93,5 µg/l, s. Tab. 29) heraus und führte zu mittleren Metallgehalten der Überschußschlämme (392 mg/kg TS (Cu); 444 mg/kg TS (Zn), s. Tab. A8), die im Rahmen üblicher Literaturwerte liegen [Koppe u. Stozek, 1993; Seyfried et al., 1987]. Die während der Passage durch BB/NK höhere Cu-Abreicherung im Vergleich mit Zn findet ihren Ausdruck in den etwa 3-fach höheren BCF-Werten wie auch in den geringeren Restmetallgehalten (Faktor 3,2). Die erzielten BCF-Werte (45.000 l/kg (Cu); 14.095 l/kg (Zn)) weisen auf das enorm große Biosorptionspotential kommunaler Belebtschlämme hin und sind im Vergleich mit typischen BCF-Werten anderer Untersuchungen stark erhöht, infolge der sehr hohen Schlammverweilzeiten in der BB der KA Emden-Larrelt.

Kupfer und Zink können die Stoffwechseltätigkeit der autotrophen Biomasse bereits bei sehr geringen Gelöstkonzentrationen (0,005 - 0,5 mg Cu/l; 0,08 - 23 mg Zn/l) hemmen [Scherb u. Steiner, 1982]. Die im Rahmen dieser Untersuchung ermittelten gelösten Metallgehalte (0,009 mg Cu/l; 0,032 mg Zn/l) liegen im unteren Grenzbereich für den noch Stoffwechselinhibitionen beobachtet wurden. Die im gleichen Zeitraum erfassten Daten zur Stickstoffeliminierung deuten jedoch mit Restgehalten von 9,8 mg $N_{ges.}$/l auf keine akuten toxischen Wirkungen von Cu und Zn in der BB hin.

6.1.4 Schlammbehandlung

Im Bereich der anaeroben Schlammbehandlung beruht die Metallanreicherung auf dem Abbau von organischer Substanz (Faulturm). Gleichzeitig erfolgt unter den reduzierenden Bedingungen im Faulturm eine Fixierung der bereits partikulär gebundenen Metallfraktionen der Rohschlämme in stabilen sulfidischen Bindungen.

Stellvertretend für die Faulschlämme wurden die Nacheindickerschlämme untersucht, deren Metallgehalte (527 Cu/kg TS; 797 mg Zn/kg TS, s. Tab. A9) gegenüber denen der Rohschlämme (436 mg Cu/kg TS; 598 mg Zn/kg TS, s. Tab. A7) infolge des

anaeroben Abbaus der organischen Substanz deutlich erhöht sind. Die Gehalte der entwässerten Klärschlämmen (542 mg/kg TS (Cu); 833 mg/kg TS (Zn), s. Tab. A9) entsprechen in etwa denen der Nacheindickerschlämme, die Entwässerung mittels Siebbandpresse führt weder zu einer weiteren Anreicherung noch zu größeren Metallverlusten. Gegenüber dem bundesweiten Durchschnitt sind die Cu-Gehalte der KS um einen Faktor von 2 erhöht [ATV, 1999], während die Zn-Gehalte gegenüber diesen Vergleichswerten nur geringfügig erhöht sind [ATV, 1999]. Die Grenzwerte der Klärschlammverordnung wurden für keines der beiden Metalle überschritten [AbfKV, 1992]. Die für Nacheindicker- und Klärschlämme ermittelten zulaufbezogenen Anreicherungsfaktoren (f_I) liegen im üblichen Bereich der für die Anreicherung von Metallen in kommunalen Kläranlagen angegebenen Werte [ATV, 1999].

6.2 Beschaffenheit des Biosorptionsmaterials Belebtschlamm

Technische Adsorbermaterialien werden i.d.R. anhand von physikalischen Daten wie spezifische Oberfläche, Mikro- und Makroporenvolumen, Schüttgewicht, Dichte und spezifische Wärme charakterisiert. Belebtschlämme sind komplex zusammengesetzte mikrobielle Mischzönosen deren jeweilige Auspägung von vielfältigen Faktoren bestimmt und häufigen Änderungen unterworfen ist, so daß der hohe Aufwand zur Erfassung vergleichbarer Daten, die bei lebender Materie nur einen momentanen Zustand beschreiben, nicht gerechtfertigt ist. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Kombination aus stofflichen und abwassertechnischen Kenndaten gewählt, um die wichtigsten die Adsorptionsleistung beeinflussenden Unterschiede der eingesetzten Belebtschlämme zu erfassen.

Die biologische Beschaffenheit von Belebtschlämmen wird vornehmlich durch die Qualität des Abwassers, die Belastung der Schlämme mit abbaubarer organischer Substanz, das Nährstoffverhältnis, den Sauerstoffgehalt und das Schlammalter geprägt [Hartmann, 1992]. Hinsichtlich der Qualität des Abwassers repräsentierte das kommunale, vorgeklärte Abwasser ein biologisch schwachbelastetes Abwasser mit einem mittleren Anteil biologisch nicht abbaubarer Stoffe (CSB/BSB_5: 2,7). Die Laborklärlage wurde mit einen biologisch gut abbaubaren hochbelasteten Abwasser (CSB/ BSB_5: 2) ohne anorganischen Feststoffanteil betrieben. Die Schlammbelastung der Laborschlämme mit abbaubarer organischer Substanz und Stickstoff war gegenüber der der kommunalen Schlämme 10-fach hinsichtlich der Phosphat-Belastung 25-fach erhöht. Die Laborschlämme erreichten trotz niedrigem Schlammalter (3,2 d) eine akzeptable Nitrifikation, während die kommunalen Schlämme auch bei hohem Schlammalter (25 d) eine stabile Nitrifikation/Dentrifikation gewährleisteten. Demzufolge repräsentieren die nach Herkunft verschiedenen Schlämme die möglichen Extreme zwischen niedrigbelasteten kommunalen Belebtschlämmen und hochbelasteten Schlämmen, wie sie in der ersten Stufe von kombinierten Hochlast-/Schwachlastanlagen [Fresenius, 1994] oder in Anlagen zur Behandlung von Abwässern aus der Nahrungsmittelindustrie vorliegen [Koppe u. Stozek, 1993].

Mittels mikroskopischer Analysen ergaben sich für die nach Herkunft verschiedenen Schlammarten deutliche Unterschiede hinsichtlich Flockengröße, -aufbau und -struktur sowie ihrer biologischen Zusammensetzung. Wie, für Schlämme aus niedrigbelasteten

Anlagen typisch, waren die kommunalen Schlämme durch ein breites Spektrum unterschiedlicher Bakterien sowie Proto- und Metazoen gekennzeichnet. Die Flocken waren von lockerer Struktur und mittlerer Größe (< 150 µm). Das mikroskopische Bild der Laborschlämme war typisch für hochbelastete Schlämme, gekennzeichnet durch sehr große Flocken (> 500 µm) mit kompakter Struktur, die vornehmlich von schleimbildenden Bakterien gebildet wurden und auf denen nur wenige sessile Ciliaten angesiedelt waren.

Maßgeblich am Aufbau der Flockenstruktur von Belebtschlämmen sind die von Abwasserbakterien produzierten extrazelluläre Polymere beteiligt, die die Zellwände von Mikroorganismen in Form von Kapseln oder Schleimhüllen umgeben [Eikelboom, 1987; Horan, 1990]. Neben Glycoproteinen und Lipopolysacchariden bestehen diese Exopolymere überwiegend aus sauren oder neutralen Polysacchariden. Das quantitative Ausmaß wie auch ihre qualitative Zusammensetzung variiert mit der mikrobiellen Zusammensetzung der Schlämme, die maßgeblich von der Schlammbelastung [Berk u. Gunderson, 1993], dem Nährstoffverhältnis [Brown et al, 1982; Forster, 1983; Norberg u. Perrson, 1984] und dem Schlammalter [Rudd et al, 1984] beeinflußt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Differenzierung der Anteile gelöster und extern an die Biomasse gebundener Polysaccharide die Gehalte in verschiedenen Fraktionen der Belebtschlämme bestimmt. Die Gesamtpolysaccharidgehalte wurden nach Zellaufschluß erfaßt. Die Laborschlämme wiesen im Vergleich mit den kommunalen Schlämme der KA Emden-Larrelt für alle Fraktionen wesentlich höhere Polysaccharidgehalte (1,8 - 2,4-fach) auf und bestätigten damit die hohen Anteile schleimbildender Bakterien, die bereits im mikroskopischen Bild auffällig waren. Die Ursache für das in Laborschlämmen vermehrte Auftreten von *Zoogloeen sp.* und anderer schleimbildender Bakterien kann ihrer hohen Belastung mit organischer Substanz und Stickstoff zugeordnet werden.

Der mittlere organische Anteil der kommunalen Schlämme (60 %) ist deutlich geringer als der der Laborschlämme (87 %), da mit steigenden Schlammalter der anorganische Feststoffanteil in Schlämmen zunimmt. Die Mineralisierung der Schlämme erfolgt bei unzureichender Nährstoff- oder Sauerstoffzufuhr durch autoxidative Prozesse im Flockeninneren. Die mineralischen Kerne von Belebtschlammflocken bestehen aus Calciumcarbonat und -phosphat, Silicium-, Aluminium- und Eisenoxiden sowie Toneinlagerungen [Hartmann, 1992].

Für die Laborschlämme wurde ein deutlich vermindertes Absetzverhalten (SVI: 562 ml/g TS) im Vergleich zu dem der kommunalen Schlämme (SVI: 91 ml/g TS) erhalten. Dies kann zum einen auf die in der Laboranlage fehlende Phosphatfällung und zum anderen auf die hohen Polysaccharidgehalte der Laborschlämme zurückgeführt werden, da hohe Polysaccharidgehalte das Absetzverhalten der Schlämme infolge der starken Wasseranlagerung an die Belebtschlammflocken stark beeinträchtigen können [Eikelboom, 1987; Steiner, 1983].

6.3 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Belebtschlämmen

Im Bereich der biologischen Abwasserbehandlung sind Fällung und Adsorption von Schwermetallen an Feststoffoberflächen die beiden wichtigsten Mechanismen der Me-

tallabreicherung aus der gelösten Phase. Beide Mechanismen werden entscheidend vom vorliegenden pH-Wert sowie dem Redoxpotential beeinflußt, in dem die vorliegende Metallspeziation von beiden Größen, der Protonierungsgrad der Flockenoberflächen allein vom vorliegenden pH-Wert bestimmt wird. Im schwach sauren Milieu (pH 5 - 7) liegen an den Flockenoberflächen der Belebtschlämme deprotonierte, negative Ladung tragende Gruppen vor, die Adsorptionsprozesse begünstigen. Bei pH-Wert-Verschiebungen in den alkalischen Bereich treten Fällungsreaktionen in Konkurrenz zur Adsorption, die vorliegenden Metallspeziationen ändern sich. Wie Nelson [1981] in Studien zur pH-Wert-abhängigen Verteilung von Metallspeziationen für Cd und Cu in Belebtschlämmen zeigen konnte, dominiert bei Werten bis pH 8 der biomassegebundene Metallanteil, gleichzeitig sinkt der Anteil positiv geladener Metallspezies stark ab. Bei höheren pH-Werten (> pH 8) liegen Cd und Cu in einer thermodynamisch günstigeren Speziation, vornehmlich als Hydroxid gebunden, vor.

Im System Abwasser/Belebtschlamm fungieren organische (Mikroorganismen, Zellbestandteile) und anorganische Partikel als Adsorbentien an deren Feststoffoberflächen Schwermetalle mittels Physi- und Chemisorption gebunden werden können. Physisorption beruht auf schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen, derart gebundene Kationen können leicht desorbiert werden. Infolge der Ausbildung chemischer Bindungen ist die Desorption im zweiten Fall erschwert und setzt einen höheren Energieeintrag zur Spaltung der vorliegenden Bindungen voraus.

Unabhängig vom dominierenden Bindungsmechanismus kann die Gleichgewichtslage von Biosorptionsprozessen mittels Adsorptionsisothermen beschrieben werden, zu deren mathematischer Auswertung i.d.R. die klassischen Adsorptionsmodelle nach Langmuir und BET sowie die empirische Gleichung von Freundlich herangezogen werden [Rudd et al, 1984; de Rome u. Gadd, 1987; Wehrheim u. Wettern, 1994]. Die Charakterisierung des Bioadsorbers erfolgt anhand von systemspezifischen Konstanten, Kapazität ((K_F, q_{max}) und Bindungsaffinität (n, b), die nach Linearisierung der Isothermengleichung mittels linearer Regression aus den experimentellen Daten ermittelt werden.

Die Gleichgewichte Adsorption/Desorption wie auch Fällung/Auflösung werden von den umgebenden Milieubedingungen stark beeinflußt. Eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten der Freisetzung von Metallkationen wird im Abwasserbereich vornehmlich durch Änderungen von pH-Wert, Ionenart und -gehalt, Komplexbildnern sowie häufig wechselnde Redoxverhältnissen verursacht [Bever, 1990]. Unmittelbaren Einfluß auf die Freisetzung von Metallkationen hat die an der Flockenoberfläche der Belebtschlämme vorliegende Metallspeziation, deren selektive Extraktion und Erfassung aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungen zwischen Feststoffphasen und Schwermetallkomponenten nicht möglich ist [Förstner, 1984]. Ursprünglich für bodenkundliche Untersuchungen entwickelte sequentielle Laugungsverfahren erlauben eine Zuordnung von Bindungsformen ähnlicher Bindungsstärke zu größeren Gruppen von Feststoffphasen [Tessier, 1979; Förstner, 1995] mit deren Hilfe eine qualitative und quantitative Charakterisierung der domierenden Bindungsstellen erfolgen kann. Verschiedentlich wurden sequentielle Extraktionsverfahren auf biologische Materialien wie Sielhäute, Belebt- und Klärschlämme übertragen, um Aussagen über Bindungsformen und Anreicherungsmechanismen, Mobilität und Bioverfügbarkeit der gebundenen Schwermetalle zu erhalten [Gutekunst, 1986; Bever, 1990].

Maßgeblichen Einfluß auf die Anreicherung von Schwermetallen in Belebtschlämmen und deren Bindungsart haben Exopolysaccharide, in dem sie durch die Vielzahl an funktionellen negativ geladenen Gruppen wie auch durch eine deutliche Oberflächenvergrößerung günstige Voraussetzungen zur Adsorption von Metallkationen bieten. Die dominierenden Bindungsmechanismen sind Kationenaustausch und Komplexbildung [Hunt, 1986]. Die Bindung der Schwermetalle an Exopolysaccharide ist von quantitativen (Ausmaß der Beladung) und qualitativen (Art der Bindung, Adsorptionsverhalten) Aspekten abhängig, die ihrerseits, wie bereits dargestellt, insbesondere von verfahrenstechnischen Parametern des Belebtschlammverfahrens (Schlammbelastung und -alter) sowie der Abwassermatrix beeinflußt werden.

6.3.1 Anreicherung von Schwermetallen an Belebtschlämmen

Die Versuche zur Anreicherung von Cd und Cu an Belebtschlämme verschiedener Herkunft (kommunaler und Labor-Belebtschlamm) erfolgten im Konzentrationsbereich von 1 - 400 mg/l mittels Kurzzeitadsorptionen (1 h; pH 6,5 (Cu), pH 7,5 (Cd)), s. 4.2.1. Beide Schlammarten verfügen über ein sehr hohes Biosorptionspotential, in Abhängigkeit von Schlammart und eingesetzter Adsorbensmenge wurden maximale Anreicherungen für Cd von 37,4 g/kg TS (k-BS) rsp. 83,1 g/kg TS (L-BS), für Cu von 64,1 g/kg TS (TS_h) rsp. 87,5 g/kg TS (TS_n) erreicht. Die bis in den Prozentbereich reichende Anreicherung (3,7 - 8,8 % (w/w)) überschreitet den Mindestgehalt abbauwürdiger Erze (0,4 % (Cu), [Ullmann, 1985]) deutlich, so daß eine Wiederverwertung der metallbeladenen Belebtschlämme, bei Beladung mit seltenen Metallen, attraktiv erscheint.

Der Vergleich der Sorptionsleistung beider Schlammarten ergab Unterschiede im Ausmaß der Metallanreicherung wie auch im Adsorptionsverhalten. Die deutlich erhöhte Anreicherungskapazität der Laborschlämme (2,2-fach) korrespondiert mit ihren 2,4-fach höheren Exopolysaccharidgehalten im Vergleich mit den kommunalen Schlämmen. Brown et al. [1982] und Rudd et al. [1984] berichten ebenfalls von der Zunahme der Metallanreicherungskapazität von Belebtschlämmen bei steigenden Exopolysaccharidgehalten und führen dies auf eine höhere Anzahl von Bindungsstellen in exopolysaccharidreichen Schlämmen zurück.

Das schlammspezifische Adsorptionsverhalten wurde insbesondere im Verlauf der einzelnen Adsorptionsisothermen deutlich. Für den kommunalen Belebtschlamm wurde bei der Anreicherung von Cd eine asymptotisch verlaufende Sättigungskurve erhalten, die entsprechend der Klassifikation nach Giles [1960] als L-Form beschrieben und auf eine Abnahme der verfügbaren Bindungsstellen bei steigender Adsorbensbeladung zurückgeführt werden kann. Für den Laborschlamm wurde unabhängig von der eingesetzten Metallart (Cd, Cu) ein sigmoidaler Isothermenverlauf erhalten, der nach Giles [1960] als S-Form klassifiziert wird. S-förmig verlaufende Isotherme sind durch ein oder mehrere Wendepunkte charakterisiert, die sowohl im Anfangsbereich als auch nach Erreichen einer scheinbaren Sättigungsphase dann auftreten, wenn bereits gebundene Adsorptive als Zentren zur vertikalen Anlagerung weiterer Adsorptive dienen. Die Cu-Isothermen der Laborschlämme, die mit unterschiedlichen Adsorbensgehalten aufgenommen wurden, verlaufen im Anfangs- und mittleren Bereich nahezu übereinstimmend und unterscheiden sich lediglich im Endbereich durch das Auftreten einer Sättigungsphase, die nur in der Reihe mit niedrigen TS-Gehalten erreicht wird.

Das Anreicherungsverhalten der kommunalen Schlämme kann am besten mit der Gleichung nach Freundlich beschrieben werden, dies wird durch den Korrelationskoeffizienten von r = 0,9870 bestätigt. Die Auftragung der Daten gemäß den Modellen nach Langmuir und BET ergab keine befriedigende lineare Anpassung über den gesamten Meßbereich. Die erhaltenen Kurvenverläufe weisen auf ein konzentrationsabhängiges Anreicherungsverhalten hin, das durch eine abnehmende Bindungsaffinität bei steigender Adsorbensbeladung gekennzeichnet ist. Ein derartiges Verhalten wird in der Gleichung von Freundlich über den Exponenten (1/n) berücksichtigt, dessen experimentell bestimmter Wert (n = 2,33) eine mittlere Bindungsaffinität kennzeichnet und darüberhinaus auf das Vorliegen überwiegend homogener gleichwertiger Bindungsstellen im kommunalen Schlamm hinweist. Die Freundlich-analoge Kapazität des kommunalen Schlamms (K_F = 51,3 mmol Cd/kg) liegt in einem für biologische Adsorbentien (Belebtschlämme, Mikroorganismen, Sielhäute) üblichen Bereich [Rudd et al., 1984; Wehrheim u. Wettern; Gutekunst, 1986].

Das Anreicherungsverhalten der Laborschlämme kann durch keines der klassischen Adsorptionsmodelle befriedigend beschrieben werden, da weder für Cd noch für Cu eine durchgehende Anpassung über den gesamten Meßbereich erreicht wird. Die linearisierten Isothermen enthalten mehrere Bereiche verschiedener Steigungen, deren Verlauf auf eine wechselseitige Beeinflußung der Adsorptivmoleküle hindeutet. Damit sind die Grundannahmen des Adsorptionsmodells nach Langmuir, energetisch gleichwertige Bindungsstellen ohne wechselseitige Beeinflußung der Adsorptive, nicht erfüllt. Mit der Gleichung nach Freundlich ist das Adsorptionsverhalten der Laborschlämme ebenfalls nicht zu vereinbaren, da der Exponent (1/n) ein Absinken der Bindungsaffinität bei zunehmender Beladung der Bindungstellen voraussetzt. Von den zugrundeliegenden Annahmen wäre lediglich das Modell nach BET geeignet das Verhalten der Laborschlämme zu beschreiben, jedoch treten auch hier zwei Steigungen auf (negative Steigung im Bereich geringer Beladung, positive Steigung im Bereich hoher Beladung), die auf eine Mindestbeladung hindeuten, nach deren Erreichen eine vermehrte Sorptionsleistung zu beobachten ist. Somit liegt ebenfalls kein BET-analoges Adsorptionsverhalten der Laborschlämme vor.

Das Metallsorptionsverhalten von Biomasse wurde in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht, in denen Belebtschlämmen, einzelne Mikroorganismen rsp. ihre Bestandteile (Zellwände, extrahierte Exopolysaccharide) als Adsorbens eingesetzt wurden. Vielfach konnte das beobachtete Adsorptionsverhalten mit Hilfe der Modelle nach Langmuir und BET sowie der Gleichung nach Freundlich über den gesamten Konzentrationsbereich befriedigend beschrieben werden [Lawson et al., 1984; Rudd et al, 1984; Sterritt u. Lester, 1986; Stephenson et al, 1987; de Rome u. Gadd, 1987; Wehrheim u. Wettern, 1994]. Häufig wurden jedoch insbesondere für Cu und Ni sowie vereinzelt auch für Cr zweiphasige Isothermenverläufe erhalten, in denen auch nach Linearisierung Bereiche unterschiedlicher Steigungen auftraten [Gutekunst, 1986; Stephenson et al. 1986; Rudd, 1984; Sterritt u. Lester, 1987]. Die beobachteten Abweichungen wurden im allgemeinen auf die Bildung von Komplexen mit einem Metall-/Liganden-Verhältnis von 1:2 rsp. 2:1 zurückgeführt, die beim Vorliegen verschiedener Arten von Bindungstellen rsp. unterschiedlicher Bindungsenergien auftreten. In einigen Arbeiten werden demzufolge zur Charakterisierung des Bioadsorbers die jeweiligen Konstanten im entsprechenden Steigungsbereich getrennt ermittelt. Diesem Vorgehen wird in der vorliegenden Arbeit

nicht Folge geleistet, da das beobachtete Adsorptionsverhalten der Laborschlämme im Widerspruch zu den Grundannahmen der klassischen Adsorptionsmodelle nach Langmuir und BET steht und gleichfalls kein Freundlich-analoges Verhalten aufweist.

Zur Charakterisierung der Adsorberkapazität der untersuchten Schlämme wird daher die maximale Beladung herangezogen, die in Abhängigkeit der Schlammart für Cd bei 0,333 mol/kg TS (k-BS) rsp. 0,742 mol/kg TS (L-BS) und in Abhängigkeit der eingesetzten Adsorbensgehalte für Cu bei 1,008 mol/kg TS (TS_h) rsp. 1,377 mol/kg TS (TS_n) lag, s. 5.3.1.2. Die im Vergleich mit Cd höhere Cu-Beladung (36 - 86 %) der Laborschlämme kann weniger auf metallspezifische Unterschiede als vielmehr auf unterschiedliche Ausgangsbelastungen und Adsorbermengen zurückgeführt werden. Bei gleicher molarer Ausgangsbelastung erfolgt für beide Metalle eine Beladung, die sich umgekehrt proportional zur eingesetzten Adsorbensmenge verhält. Die höchste Beladung wurde in die Reihen mit den geringsten TS-Gehalten (Cu_{TSn}) erzielt, die geringste Beladung beim Einsatz der höchsten TS-Gehalte (Cu_{TSh}). Der Einsatz von mittleren Adsorbensgehalten in den Cd-Anreicherungen führte zu mittleren Beladungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten maximalen Beladungen sind in Tab. 46 als Austauschkapazitäten denen verschiedener natürlicher und synthetischer Materialien gegenübergestellt. Die Austauschkapazitäten der kommunalen Schlämme entsprechen denen von Tonmineralien. Die Laborschlämme erreichen Huminsäuren und Sielhäuten vergleichbare Austauschkapazitäten. Gegenüber den synthetischen Materialien, die als Ionenaustauscher in verschiedenen technischen Bereichen eingesetzt werden, sind die Austauschkapazitäten der Laborschlämme um 25 - 50 % geringer.

Tab. 46: Gegenüberstellung der Austauschkapazitäten (mval/100 g) natürlicher und synthetischer Materialien

Material	**Austauschkapazität in mval/100 g**	**Quelle**
Kaolinit	3 - 15	1
Illit	20 - 50	1
Montmorillionit	80 - 120	1
org. Substanz aus Böden	150 - 250	1
Huminsäuren aus Böden	170 - 590	2
Sielhaut	170 - 250	3
Duolite ES 346	350*	4
Chelite	420*	5
Lewatit	560*	6
Belebtschlamm, kommunal	65	
Belebtschlamm, Labor	150 - 265	

*1) - 3) zit. aus Gutekunst [1986]: 1) Scheffer u. Schachtschnabel [1966]; 2) Förstner u. Müller [1974];3) Gutekunst [1986]; 4) Loureiro et al. [1988]; 5) SERVA [1989]; 6) Kauczor [1978]; * Austauschkapazität für Cu;*

Für einen technischen Einsatz geeignete Bioadsorber zeichnen sich neben hohen Beladungskapazitäten durch die Einhaltung niedriger Effluent-Restgehalte aus. Eine geeignete Größe zur Charakterisierung der Verteilungsgleichgewichte von Metallen auf die flüssige und feste Phase ist der BCF-Wert, dessen maximaler Wert das unter gegebenen Reaktionsbedingungen optimale Anreicherungsverhältnis kennzeichnet. Die

optimalen Anreicherungsbedingungen sind in Tab. 47 neben den maximalen BCF-Werten für beide Schlammarten aufgeführt, s. 5.3.1.4.

Tab. 47: Anreicherungsoptima für Cadmium und Kupfer in Belebtschlämmen (kommunal (k-BS) und Labor-Belebtschlamm (L-BS))

Metall	Schlamm-art	BCF-Maximum l/kg	Rest-gehalt mg/l	Ausgangs-belastung mg/l	Trockensub-stanz g/l
Cadmium	k-BS	21.800	0,2	5 - 10	4,0
Cadmium	L-BS	15.800	1,1	60	3,4
Kupfer	L-BS	27.700	2,1	150	2,6
Kupfer	L-BS	8.600	4,2	175	4,5

Die in Kurzzeitadsorptionen ermittelten BCF-Optima sind gegenüber den im Rahmen der Schwermetallbilanz der KA Emden-Larrelt bestimmten BCF-Werte ca. 50 % niedriger, erreichen jedoch Größenordnungen die eine effektive Aufreinigung metallbelasteter Abwasserströme garantieren. Die Ursachen der niedrigeren BCF-Werte der Kurzzeitadsorptionen im Vergleich zu denen, die in der KA erreicht werden, liegen in der wesentlich geringeren Metallbelastung der kommunalen Belebtschlämme und den stark unterschiedlichen Kontaktzeiten (KA: 33 d/Kurzzeitadsorption 1 h). In der BB führen die langen Kontaktzeiten zu einer Metallaufnahme ins Zellinnere infolge aktiver Stoffwechselprozesse, während die Anreicherung in Kurzzeitadsorptionen vornehmlich auf passiven Biosorptionsprozessen beruht. Der Beitrag der aktiven Metallaufnahme in kommunalen Schlämmen wird durch die hohen Anteile sulfidisch gebundenen Kupfers (ca. 20 %) in gering dotierten kommunalen Schlämmen belegt, s. 5.3.2. Für nicht-dotierte kommunale Klärschlämme wurden etwa 40 - 87 % des Gesamtkupfergehalts in der sulfidisch gebundenen Form nachgewiesen [Förstner, 1981; Hoffmann, 1982; Bever, 1990].

6.3.2 Bindungsformen von Kupfer in Belebtschlämmen

Die vergleichende sequentielle Extraktion Cu-dotierter Schlämme verschiedener Herkunft und Zusammensetzung ergab eine schlammspezifische Belegung der vorhandenen Bindungsstellen, gekennzeichnet durch ein unterschiedliches Ausmaß der phasenspezifischen Beladung, s. 5.3.2. Im Vergleich mit den Laborschlämmen ergab sich für den kommunalen Belebtschlamm ein zu stabileren Bindungsformen verschobenes Verteilungsmuster, welches bei gering dotierten Schlämmen (5 und 10 mg/l) deutlich und bei höher dotierten (100 und 200 mg/l) tendenziell hervortrat.

Auslaugungsversuche, in denen Cu-dotierte Schlämme mit Aqua bidest. bei neutralem pH-Wert eluiert wurden, bestätigten aufgrund der deutlich geringeren wassermobilisierbaren Anteile der kommunalen Schlämme (8 - 14 %) im Vergleich mit den Laborschlämmen (18 - 28 % (TS_h) rsp. 20 - 33 % (TS_n)) das zu stabileren Bindungsformen verschobene Verteilungsmuster des kommunalen Schlamms.

Die bevorzugte Bindungsform für Cu war unabhängig von Schlammart und Metalldotierung die austauschbar gebundene Fraktion, die durch lockere Bindungen von Metallkationen mit oberflächenaktiven Gruppen organischer und anorganischer Feststoffphasen gekennzeichnet ist und auf Ionenaustauschvorgängen sowie unspezifischer Physisorption basiert. Das Ausmaß der Beladung dieser Fraktion variierte zwischen 40

bis 90 % des Gesamtgehalts in Abhängigkeit von Metalldotierung, Schlammart und Adsorbensangebot. Steigende Metalldotierungen führten ebenso wie die Verringerung der Adsorbensgehalte zu einer Verlagerung zugunsten labil gebundener Fraktionen, bevorzugt der austauschbaren Kationen. Der stets höhere Anteil der austauschbar gebundenen Fraktionen in Laborschlämmen im Vergleich mit den kommunalen Schlämmen korrespondiert mit ihren höheren Gehalten an oTS und Exopolysacchariden.

Für die an schwach sowie an stark sauren Gruppen gebundenen Cu-Anteile ergaben sich deutliche Hinweise auf eine Abhängigkeit von Metalldotierung, Schlammart und Adsorbensgehalt. Bei beiden Schlammarten und niedriger Dotierung waren ca. 30 % des gebundenen Kupfers an schwach saure Gruppen rsp. ca. 20 % an stark saure Gruppen gebunden. Bei hohen Ausgangsbelastungen waren die an stark sauren Gruppen gebundenen Anteile beider Schlammarten sowie der an schwach saure Gruppen gebundene Anteil der Laborschlämme rückläufig, während der Anteil dieser Fraktion in kommunalen Schlämmen konstant blieb. Die für beide Schlammarten vergleichbare Beladung der schwach sauren Gruppen (in mg/kg TS 9,5 (L-BS); 10,2 (k-BS)) deutet in Verbindung mit dem wesentlich höheren anorganischen Feststoffanteil des kommunalen Schlamms (40 %) im Vergleich zum Laborschlamm (13 %) auf hohe Anteile carbonatisch gebundenen Kupfers im kommunalen Schlamm hin. Ein direkter Nachweis carbonatisch gebundenen Kupfers und Zinks in Feststoffen von Primär- und Belebtschlämmen gelang Schulze u. Gunkel [1988] mittels Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (REM-EDS).

Nur bei hohen Ausgangsbelastungen werden aus Amino-N-Komplexen geringe Cu-Anteile (bis 6 %) desorbiert, bei geringen Dotierungen ist diese Fraktion bedeutungslos. In Verbindung mit der Abnahme der an stark saure Gruppen gebundenen Anteile deutet dies auf eine in beiden Schlämmen vergleichbare Verlagerung zugunsten der weniger stabil gebundenen Amino-N-Komplexe hin.

Die Anteile an sulfidisch gebundenen Kupfers waren nur bei niedrigen Dotierungen und nur für kommunalen Schlämme mit ca. 20 % von Bedeutung. Die ist auf die Anreicherung im Verlauf der Kläranlagenpassage zurückzuführen, da bei hohen Dotierungen keine Zunahme des sulfidisch gebundenen Kupfers beobachtet wurde. Daran wird deutlich, daß während der Metalldotierung (Reaktionzeit 1 h) keine nennenswerten Cu-Anteile in das Zellinnere aufgenommen werden und außerhalb der Zellen nur wenige freie SH-Gruppen vorliegen.

Die mineralisch gebundenen Kupferfraktionen waren bei beiden Schlammarten für alle Ausgangsbelastungen vernachlässigbar gering.

Erwartungsgemäß unterscheidet sich das im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltene Verteilungsmuster der Bindungsformen für Cu in dotierten Schlämmen deutlich von denen, die für nicht-dotierte kommunale Belebt- und Klärschlämme ermittelt wurden. In nicht-dotierten Schlämmen wird Cu überwiegend in stabilen Bindungsformen wiedergefunden. In Abhängigkeit von Schlammart (Belebt- oder Klärschlamm) und Schlammbehandlung (biologisch oder thermisch konditioniert) ist der Hauptanteil von Cu in sulfidischen (40 - 87 %) sowie in mäßig reduzierbaren Fraktionen (10 - 35 %) gebunden, während die restlichen Phasen mit Einzelanteilen < 5 % von untergeordneter Bedeutung sind [Bever, 1990, Gutekunst, 1986, Hoffmann, 1982].

6.3.3 Der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Kupfer

Der Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Metallen wurde in Reinkulturen exopolysaccharidbildender Bakterien [Norberg u. Persson; 1984; Rudd et al.; 1984], in Belebtschlämmen [Sterritt u. Lester, 1986; Stephenson et al., 1987] sowie direkt an extrahierten Exopolysacchariden [Steiner, 1976; Rudd et al.; 1984; Lawson, 1984; Schmiechen et al., 1992] untersucht. In allen Untersuchungen wurde eine Korrelation zwischen Exopolysaccharidgehalt und Metallanreicherungskapazität nachgewiesen, mit zunehmenden Exopolysaccharidgehalt steigt die Anreicherungskapazität an. Der Vergleich der Metallanreicherung an extrahierten Polymeren mit der paralleler nativer unbehandelter Proben ergab bei vergleichbarem Adsorptionsverhalten für die extrahierten Polysaccharide i.d.R. geringere Bindungskapazitäten als die der unbehandelten Proben. Die Ursache dafür wurde zumeist auf Strukturänderungen der extrahierten Polymere infolge der Extraktionsbedingungen zurückgeführt.

Um den Einfluß von Exopolysacchariden auf die Biosorption von Cu in Belebtschlämmen verschiedener Herkunft und Zusammensetzung direkt zu erfassen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Extraktion exopolysaccharidgebundener Cu-Anteile untersucht. Verglichen wurden zwei Extraktionsverfahren, eine auf die Extraktion der Exopolysaccharide und der daran gebundenen Cu-Anteile gerichtete Dampfextraktion und eine auf die Freisetzung der austauschbaren Cu-Anteile gerichtete Desorption mittels NH_4-Acteat mit nachfolgender Dampfextraktion.

Mittels Dampfextraktion wurden aus Laborschlämmen 2 - 4-fach höhere Cu-Anteile im Vergleich mit den kommunalen Schlämmen freigesetzt, in Abhängigkeit von der Metalldotierung, s. 5.3.3. Die Exopolysaccharidgehalte der Laborschlämme waren gegenüber den kommunalen Schlämmen um einen Faktor von 3 erhöht. Mittels der Kombination aus Desorption und nachfolgender Dampfextraktion wurden aus Laborschlämmen 3 - 5-fach höhere Cu-Anteile im Vergleich mit den kommunalen Schlämmen freigesetzt.

Die Anteile desorbierbaren und dampfextrahierbaren Kupfers waren in kommunalen Schlämmen etwa gleich groß. In den Laborschlämmen wurde der überwiegende Anteil als desorbierbare Fraktion freigesetzt, der dampfextrahierbare Cu- Anteil blieb nahezu konstant, unabhängig von der vorgeschalteten Desorption. Für die Bindung von Metallen an Exopolysacchariden wurden Kationenaustausch und Komplexbildung als dominierende Mechanismen nachgewiesen [Hunt, 1986]. Für die Exopolysaccharidfraktion der Laborschlämme scheinen Kationenaustausch und unspezifische Physisorption die dominierende Bindungsmechanismen darzustellen, die auf stabileren Bindungen beruhenden komplexgebundenen Anteile sind von untergeordneter Bedeutung. Für die Exopolysaccharidfraktion kommunaler Schlämmen sind Kationenaustausch und unspezifische Physisorption sowie Komplexbildung im nahezu gleichen Ausmaß an der Bindung von Cu beteiligt. Damit werden die Ergebnisse der sequentiellen Extraktionen ergänzt und in ihrer Aussage bestätigt.

6.4 Zusammenfassung

- Das Mikroaufschlußverfahren nach Zauke et al. [1995] wurde erfolgreich auf Abwasser- und Schlammproben übertragen, die Gleichwertigkeit mit bewährten Aufschlußverfahren wurde nachgewiesen. Der Einsatz des Mikroaufschlusses in der Routineanalytik im Großserienbetrieb führte neben validen Meßergebnissen zur effektiven Reduktion von Zeit-, Material- und Personalaufwand.
- Für die KA Emden-Larrelt wurde eine vollständige Abbildung der Cu- und Zn-Ströme der Gesamtanlage und der internen Stoffkreisläufe erreicht. Grundlage dafür war die Kombination aus verfahrensangepaßter Probenahme, weitgehend optimierter Aufschluß- und Meßtechnik sowie permanenter Qualitätssicherung der Analysenergebnisse.
- Verfahrensbedingt ist die VK der Ort der größten Schwermetallentnahme mittels Rohschlammabzug. Abgetrennt werden partikulär gebundene Fraktionen des Zulaufs und des Überschußschlamms (Cu, Zn) sowie gelöste Fraktionen (Zn). Die Anreicherungsmechanismen sind Sedimentation, Flockenfiltration und Fällung. Mittels Sorption, Mitfällung und aktiver Aufnahme werden gebundene und gelöste Metalle in der BB angereichert. Die Anreicherung von Cu an organische und anorganische Partikel der Belebtschlämme erfolgt im Vergleich zu Zn wesentlich stabiler. Die Zunahme gelösten Zinks in der BB beruht auf der labilen Bindung von Zink an suspendierte Feststoffe, die insbesondere von pH-Wert und Redoxpotential beeinflußt werden. Die gleichartige Metallrückhaltung in der Schlammbehandlung beruht auf der Fixierung bereits gebundener Metallfraktionen in stabilen sulfidischen Bindungen, die unter reduzierenden Bedingungen im Faulturm während des anaeroben Abbaus der Biomasse erfolgt.
- Die Anreicherung von Cd und Cu an Belebtschlämme verschiedener Herkunft ergab hohe Beladungskapazitäten, die ebenso wie das Adsorptionsverhalten, die Anreicherungsmechanismen und Bindungsformen schlammspezifisch geprägt waren. Die Ursache wurde stofflichen Unterschieden, insbesondere den Exopolysacchariden, zugeordnet, deren Quantität und Qualität von Schlammbelastung und -alter beeinflußt werden. Das Adsorptionsverhalten der unterschiedlichen Schlammarten kann gezielt für den Einsatz verschiedener Anwendungen genutzt werden. Der kommunale Schlamm kann bei geringen, der Laborschlamm bei hohen Belastungen optimal eingesetzt werden, zu prüfen wären Verfahrenskombinationen für die Vor- und Feinreinigung belasteter Abwässer.
- Belebtschlämme sind zum Einsatz als Bioadsorber für die Behandlung metallbelasteter Abwässer geeignet, die Anreicherung erfolgt bis in den Prozentbereich bei geringen in der wäßrigen Phase verbleibenden Restmetallgehalten. Die Metallbindung ist bei neutralem pH im wäßrigen Milieu relativ stabil, wie die Bestimmung der wassermobilisierbaren Anteile zeigte. In Verbindung mit den Ergebnissen der sequentiellen Extraktionen wird aber gleichfalls deutlich, daß bei pH 3 und dem Einsatz eines starken Komplexbildners auch das im kommunalen Schlamm stabiler gebundene Kupfer fast vollständig desorbierbar ist. Im Hinblick auf eine Wiederverwertung der metallbeladenen Belebtschlämme kann die Kombination von Biosorption/Desorption eine attraktive Perspektive zur kostengünstigen Behandlung metallbelasteter Abwasser bei gleichzeitig reduzierter Umweltbelastung bieten.

7 Literaturverzeichnis

Allgemeine Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Rahmen-AbwasserVwV). 1991. GMBl:.686.

Anthony RM, Breimhurst LH. 1981. Determining maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants. JWPCF **53**:1457-1468.

ARGO, Telematikzentrum, Rheinstr. 13, 26506 Norden. Persönliche Mitteilung von Kann-Dehn, T: Meßwerte für oTS in Rohschlämmen am 29.11.1995.

Arpaci E. 1995. Kupfer in kommunalen Abwässern und Klärschlämmen. IKZ 12-17: 197.

ATV - Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg). 1991. Arbeitsblatt A-131: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5.000 Einwohnerwerten. Hennef: Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V.

ATV - Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg). 1994. Arbeitsblatt ATV-A 115: Einleiten von nicht häuslichem Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage. Hennef: Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V.

ATV - Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg). 1996. ATV-Information: Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, 2. Aufl., Hennef: Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V.

ATV - Vereinigung für Abwasser, Abfall und Gewässerschutz (Hrsg). 1999. ATV-Arbeitsbericht: Schwermetalle in der aquatischen und terristrischen Umwelt. Hennef: Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V.

Bauer IK, Pietschmann I, Warnke P. 1991. Erfassung und Bewertung von Schwermetallen aus Abwassereinleitungen im Industriegebiet Berlin-Schöneweide und -Treptow unter territorialökonomischen Gesichtspunkten. Korrespondenz Abwasser **3**:410-419.

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.). 1992. Das mikroskopische Bild bei der aeorben Abwasserreinigung. 2. Aufl. München: Gebr. Parcus KG

Berk SG, Gunderson JH. 1993. Wastewater organisms - a color altas. Ann Arbor: Lewis Publishers.

Bever JG. 1990. Abschätzung des verbleibenden, längerfristigen Gefahrenpotentials durch Rücklösung von Schwermetallen aus Klärschlamm-Monodeponien. gwf Wasser, Abwasser **131**: 617-622.

Beveridge TJ, Koval SF.1981. Binding of Metals to Cell Envelopes of Escherichia coli K-12. Appl Environ Microbiol **42**: 325-335.

Beveridge, T.J.; 1989. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. Annual Reviews **43**: 147-171.

Bischofsberger W. 1981. Herkunft und Verbleib von Schwermetallen im Abwasser und Klärschlamm. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. Institut für Bauingenieurwesen V. Technische Universität München. Nr. 34.

Brown MJ, Lester JN. 1982. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge II (Effecets of cell retention time). Wat Res **16**: 1549-1560.

Büttner JR, Borth R, Boutwell HJ, Broughton PMG, Bowyer RC. 1980. Approved recommendation (1978) on quality control in clinical chemistry. J Clin Chem Clin Biochem **18**: 78-88.

Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference (BCR). 1988. The certification of the contents (mass fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in three sediments. Estuarine sediment CRM 277, Lake sediment CRM 280, River sediment CRM 320. Brüssel: ECSC-EEC-EAEC.

Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference (BCR). 1993. Certification of the total contents (mass fractions) of Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni and Zn and the Aqua Regia soluble contents (mass fractions) of Cr, Cu, Pb, Ni and Zn in a sewage sludge CRM 145. Brüssel: ECSC-EEC-EAEC.

Deutsche Industrie Norm. DIN 32 645. Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung. Mai 1994.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 404 Teil 5. Bestimmung des pH-Wertes (C5). Januar 1984.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN EN 27888. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (C8). November 1993.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 405Teil 9. Bestimmung des Nitrat-Ions (D9). Mai 1979.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 405Teil 11. Bestimmung von Phosphorverbindungen (D11). Oktober 1983.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 406 Teil 5. Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5). Oktober 1983.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 406 Teil 7, Kationen (Gruppe E). Bestimmung von Kupfer (E7-1). Oktober 1980.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 406 Teil 8, Kationen (Gruppe E). Bestimmung von Zink (E8-1). Oktober 1980.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 409 Teil 2. Bestimmung des Gesamttrockenrückstands (H2). November 1985.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 409 Teil 3. Bestimmung des Glühverlustes des Trockenrückstandes in der Originalsubstanz (H3). November 1985.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN EN 25 663 Teil 11. Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs. Verfahren nach Aufschluß mit Selen (H11). November 1993.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 405 Teil 12. Berechnung des Gesamtstickstoffs (H12). Mai 1979.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 409 Teil 41. Bestimmung des chemischer Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H41). Dezember 1980.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 409 Teil 51. Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarf in n Tagen nach dem Verdünnungsprinzip (H51). Mai 1987.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 412 Teil 24. Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit unter Anwendung spezieller Analysenverfahren (L24). April 1981.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 414 Teil 7. Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S7). Januar 1983.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN 38 414 Teil 10. Bestimmung des Schlammvolumenanteils und des Schlammindex (S10). September 1981.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung. DIN EN 26 777. Bestimmung von Nitrit - Spektrometrisches Verfahren. April 1993.

Doornkaat Koolman, J-U ten. 1996. Einsatz der sequentiellen Extraktion zur Differenzierung von an Belebtschlamm adsorbierten Kupferionen in Fraktionen unterschiedlich fester Bindung. Diplomarbeit. Universität Oldenburg.

Dubios M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. 1956. Colorimetric method of sugars and related substances. Analyt Chem **28**: 350-356.

Eikelboom DH, Buijsen HJJ van. 1987. Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung. 2. Aufl. München: F. Hirthammer Verlag.

Faltin M, Arendt G, Haag F, Wagner W, Farnik W, Fakiner H. 1984. Abwasserüberwachung von Indirketeinleiter und Schadstoffermittlung bei diffusen Quellen zur Verbesserung der Gewässergüte und der Klärschlammverwertung. Forschungsbericht 102 06 403 Umweltbundesamt Berlin.

Firk W. 1986. Schwermetalle in Abwasser und anfallenden Schlämmen, Gewässerschutz, Wasser, Abwasser **85**: 467-482.

Förstner U, Calmano W. 1982 Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. Vom Wasser **59**: 83-92.

Förstner U. 1984. Wechselwirkung zwischen gelösten und festen Metallspezies in Binnengewässern. Z Anal Chem **317**: 359-360.

Förstner U. 1995. Redoxeinflüsse auf die Bindungsform und Mobilität von Spurenmetallen im Untergrund. *In:* Schöttler U (Hrsg). Schadstoffe im Grundwasser. DFG. Weinheim. Bd 3: 309-391.

Forschungungseinrichtung für Wasser- und Reststofftechnologie FPI Institut Pöppinghaus GmbH und Institut Fresenius GmbH, Taunusstein-Neuhof (Hrsg). 1994. Abwassertechnologie: Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer. 2. Aufl. Berlin: Springer Verlag.

Forster CF. 1983. Heavy metals and activated sludge surfaces. Environ Tec Letters **4**: 417-424.

Frischmuth A, Weppen P, Deckwer WD. 1990. High efficient accumulation of mercury by active biomass in fixed beds. 5. European Congress on Biotechnology. Koppenhagen.

Gadd GM, Griffiths AJ. 1978. Microorganismen and heavy metal toxicity. Microbial Ecology **4**: 303-317

Gadd GM. 1986. The uptake of heavy metals by fungi and yeasts: The chemistry and physiology of the process and application for biotechnology. *In*: Immobibilization of ions by biosorption. Eccles H, Hunt S (eds). Chichester: Ellis Horwood Ltd: 135-149.

Gadd GM, White C. 1993. Microbial treatment of metall pollution - a working biotechnology? Trends Biotechnol **11**:353-359.

Geiger WF. 1990. New drain - new dimensions in urban storm drainage. Proceedings 5th International Conference on Urban Storm Drainage **1**:33-47.

Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz).1994. BGBl.

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz ChemG.). 1990. BGBl Teil I Nr. 13: 521-547.

Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG). 1996. BGBl I:1695

Gutekunst B. 1986. Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen. Dissertation. Insitut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe. Bd 49.

Gutekunst B. 1989. Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Sielhaut. gwf Wasser, Abwasser **130**: 456-462.

Harremos P, Johansen NB. 1986. Seeverschmutzung durch Nährstoffe aus der Regenentlastung. Korrespondenz Abwasser **33**:196-203.

Hartinger L. 1991. Taschenbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. 2.Aufl. München: Carl Hanser Verlag

Hartmann L. 1992. Biologische Abwasserreinigung. 3. Aufl. Heidelberg: Springer-Verlag.

Hernández A, Mellado RP, Martínez JL. 1998. Metal accumulation and vanadium-induced multidrug resistance by environmental isolates of *Escherichia hermanii* and *Enterobacter cloacae*. Appl Environm Microbiol **64**: 4317-4320.

Heyen U. 1996. Elimination von Schwermetallen durch Adsorption an Belebtschlamm. Diplomarbeit. Universität Oldenburg.

Hoffmann H-J. 1982. Untersuchung des Anreicherungsverhaltens von Schwermetallen in Klärschlämmen. *In*: Schwermetalle im Abwasser, Gewässer und Schlamm. Bd. 34. München: R. Oldenbourg Verlag: 159-176.

Horan NJ. 1990. Biological Wastewater Treatment Systems: Theory and Operation. Chicester: John Wiley & Sons.

Hunt S. 1986. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion binding application. *In*: Immobibilization of ions by biosorption. Eccles H, Hunt S (eds). Chichester: Ellis Horwood Ltd: 15-49.

Hutchins SR, Davidson MS, Brierley JA, Brierley CL. 1986. Microorganism in reclamation of metals. Ann Rev Microbiol **40**: 311-336.

Kauczor H-W. 1978. Reinigung von metallhaltigen Abwässern durch Ionenaustausch. Metall **32**: 339

Klärschlammverordnung (AbfKlärV). 1992. BGBI: 912

Koppe P, Klopp R. 1984. Herkunft der Schwermetalle im häuslichen Schmutzwasser. GWA **65**:371-386.

Koppe P, Stozek A. 1993. Kommunales Abwasser. 3. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag

Kronos Titan. Wassertechnische Information 1.5: Ferrifloc (Eisen-III-chloridsulfat-Lösung).

Kuhnle F. 1985. Untersuchungen zur Verteilung von Schwermetallen im kommunalen Abwasser zwischen fester und flüssiger Phase. Diplomarbeit. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe.

Kunz P, Frietsch G. 1986. Mikrozide Stoffe in biologischen Kläranlagen. Berlin: Springer Verlag.

Kurfürst U, Rehnert A, Hollenbach H, Peil B. 1995. Unsicherheit im Analysenergebnis für feste Proben mit Atomspektrometrie. Anwendung von ISO-Guide und Eurachem-Entwurf. GIT Fachzeitschrift Labor **7**: 662-667.

Kuyucak N, Volesky B. 1988. Biosorbents od recovery of metals from industrial Solutions. Biotechnology Letters **10 (**2): 137-142.

Kuyucak N, Volesky B. 1989. The mechanismen of Cobalt biosorption. Biotech and Bioeng **33**: 823-831.

Lawson PS.; Sterritt, RM; Lester, JN. 1984. Factors affecting the removal of metals during activated sludge wastewater treatment II. The role of mixed liquor biomass. Arch Environ Contam Toxicol **13**: 391-402.

Lessen van. 1995. Betriebsunterlagen der Kläranlage Emden-Larrelt, Teil Volumenströme der Schlammbehandlung.

Lessen van. 1996. Persönliche Mitteilung: Jahresmittel (1995) des Abwasserzulaufs pro Tag.

Lessen van. 1996. Persönliche Mitteilung: Belebtschlammvolumen: Gesamtvolumen sowie Volumina in Belebung und Nachklärung.

Loureiro JM, Costa C, Rodrigues A. 1988. Recovery of copper, zinc and lead from liqid strams by chelating ion exchange resins. Chem Engin Sci **43**: 1115-1123.

Lovley DR, Coates JD. 1997. Bioremediation of metal contamination. Curr Opin Biotechnol **8**:285-289.

Lütjens B-M, Gebauer R. 1996. Vergleich eines Aufschlußverfahrens für Schwermetalle mit bestehenden Aufschlußverfahren anhand von realen Abwasser- und Schlammproben. Studienarbeit. Fachhochschule Ostfriesland.

Morper M. 1986. Anaerobic sludge a powerful and low cost sorbent for heavy metals. *In*: Immobibilization of ions by biosorption. Eccles H, Hunt S (eds). Chichester: Ellis Horwood Ltd: 91-105.

Nelson PO, Chung AK, Hudson MC. 1981. Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. JWPCF **53**: 1323-1333.

Nikaido H. 1996. Multidrug efflux pumps of gram-negative bacteria. J Bacteriol **178**: 5853-5859.

Nolte RF. 1986. Herkunft und Stoffbilanz der sieben Schwermetalle aller 562 hessischen Kläranlagen. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser **85**:457-465.

Norberg AB, Persson H. 1984. Accumulation of heavymetal ions by Zoogloea ramigera. Biotechnol Bioeng **26**: 239-246.

Norberg AB, Rydin S. 1984. Developement of a continous process for metal accumulation by *Zoogloea ramigera.* Biotech. and Bioengineering. **26**. 265-268.

Pazirandeh M, Wells BM, Ryan RL. 1998. Development of bacterium-based heavy metal biosorbents: enhanced uptake of cadmium and mercury by *Escherichia coli* expressing a metal binding motif. Appl Environ Microbiol **64**: 4068-4072.

Port E, 1978. Die Verwendung von Belebtschlamm zur selektiven Adsorption toxischer Abwasserinhaltsstoffe. Dissertation. TH Darmstadt.

Randt C, Anken A, Merz W. 1991. Einsatz der Mikrowellentechnik im Vergleich zu DIN-Methoden beim naßchemischen Aufschluß von Abwasser zur Bestimmung von Schwermetallen. Vom Wasser **77**: 57-65.

Reimann K. 1969. Adsorption und echter Abbau bei Belebtschlamm. Wasser- und Abwasser-Forschung **6**:201-203.

Ritz J, Jekel M. 1994. Modellrechnungen zur Hydroxidfällung von Schwermetallen aus komplexer Abwassermatrix. Vom Wasser **82**:1-18.

Röhricht M, Weppen P, Deckwer WD. 1990. Abtrennung von Schwermetallen aus Abwassertrömen - Biosorption im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren. Chem Ing Tech **62**: 582-583.

Röhricht M, Daginnus K, Fahr C, Pralle K, Weppen P, Deckwer WD. 1990. Biosorber zur Entfernung von giftigen Schwermetallen. Biotec:59-63.

Rome L de, Gadd GM. 1987. Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*. Appl Microbiol Biotechnol **26**:84-90.

Romp. Produktinformation zu Altoflux K 300 (IDM)

Rudd T, Sterritt RM, Lester JN. 1983. Stability constants and complexation capacities of comlexes formed between heavy metals and extracellular polymers from activated sludge. J Chem Tech Biotechnol **33** A: 374-380.

Rudd T, Sterritt RM, Lester JN. 1984. Complexation of heavy metals by extracellular polymerts in the activated sludge. JWPCF **56**: 1260-1268.

Rydh CJ. 1997. Role of bacterial extracellular polysaccharides for heavy metal adsorption to activated Sludge. Examination Project Work. Department of Natural Science. University of Kalmar, Sweden.

Sager M, Belocky R, Pucsko R. 1990. Zur Ermittlung der Bindungsformen von Haupt- und Spruenelementen in Sedimenten durch sequentielle Löseverfahren. Acta hydrochim hydrobiol **18**: 157-173.

Sager M, Vogel W. 1993. Heavy metal load of sediments of the river Gurk (Carinthia/Austria) - Merits and Limitations of sequential leaching. Acta hydrochim hydrobiol **21**: 21-32.

Salomons W, Förstner U, 1980. Trace metals analysis on polluted sediments. Evaluation of enviromental impact. Environ Technol Letters **1**; 506-517.

Scherb K, Steiner A. 1982. Zur Toxizität von Schwermetallen bei der biologischen Abwasserreinigung *In*: Schwermetalle im Abwasser, Gewässer und Schlamm. Bd. 34. München: R. Oldenbourg Verlag: 191-209.

Schmeiss H-J. 1990. Das Verhalten von Schwermetallen bei der Abwasserbehandlung im Normalbetrieb und während Feldversuchen mit Nitriloessigsäure (NTA) in einer kommunalen Kläranlage. Dissertation. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen Bd. 38.

Schmiechen H, Wittig H, Martin S. 1992. Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern mittels Sorption am Biopolymer der Mikroorganismus Ectothiorhodospira shaposhniovii. Bioengineering **1**: 38-41.

Schulze G, Gunkel G. 1988. Verteilung und Umsetzungen von Schwermetallen in der biologischen Stufe einer kommunale Kläranlage. Vom Wasser **70**: 209-220.

Seyfried CF, Abeling U, Dammann E. 1987. Bericht über die Schadstoffuntersuchung auf den Kläranlagen Bremen-Seehausen und Bremen-Farge.

SERVA GmbH & Co. 1989. Produktinformation Chelite.

Silver S. 1996. Bacterial resistance to toxic metal ions - a review. Gene **179**: 9-19.

STAWA Aurich. Persönliche Mitteilung: Phosphatwerte im Ablauf NK am 29.11.1995;

Stephenson T, Lawson PS, Rudd T, Sterritt RM, Lester JN. 1987. Mechanism of metal removal in activated sludge. J Environ Engineering **113 (**5): 1074-1088.

Steiner AE, McLaren DA, Forster CF. 1976. The Nature of Activated Sludge Flocs. Wat Res **10**: 25-30.

Sterritt RM, Lester JN. 1986. Heavy metal immobilisation by bacterial extracellular polymers. *In*: Immobibilization of ions by biosorption. Eccles H, Hunt S (eds). Chichester: Ellis Horwood Ltd: 121-135.

Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequentiell extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analyt Chem **51**: 844-851

Uhlenhut F. 1996. Persönliche Mitteilung: Meßwerte für TKN im Ablauf NK

Uhlenhut F. 1995. Aufnahme einer Adsorptionsisothermen für Cadmium an Belebtschlamm aus der Kläranlage Emden-Larrelt. Diplomarbeit. Universität Oldenburg.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 1985. Bd 15. 4. Aufl Weinheim New York: Verlag Chemie.

Unz RF, Shuttleworth KL. 1996. Microbial mobilization and immobilization of heavy metals. Curr Opin Biotechnol **7**:307-310.

Volesky B. 1987. Biosorbents for metal recovery. Trends Biotech **5**: 96-101.

Volesky B, Holan ZR. 1995. Biosorption od heavy metals. Biotechnol Prog **11**:235-250.

Wagner M, Rath G, Amann R, Koops H-P, Schleifer K-H. 1994. In situ analysis of microbial consortia in activated sludge using fluorescently labelled, rRNA-targeted oligonucleotide probes and confocal scanning laser microscopy. J Microscopy **176**: 181-187.

Wehrheim B, Wettern M. 1994. Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*. Appl Microbiol Biotechnol **41**: 725-728.

Welz B, 1983. Atomabsorptionsspektrometrie. 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie.

White C, Wilkinson SC, Gadd GM. 1995. The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides. Intern Biodeterioration and Biodegradation: 17-40.

Worch E. 1997. Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Stuttgart: BG Teubner Verlagsgesellschaft.

Zauke G-P, Lemm R von, Meurs H-G, Butte W. 1995. Validation of estuarine gammarid collectives (amphipoda: crustacea) as biomonitors for cadmium in semi-controlled toxicokinetic flow experiments. Environ Pollution **90**: 209-219.

Zur Homepage der Dissertation

8 Anhang

Tabellenübersicht:

Tab. A1: Ergebnisse der Validierung des Mikroaufschlusses und der AAS-Meßtechnik für Kupfer(A) und Zink (B) in Abwasser-(1) und Schlammproben (2) der KA Emden-Larrelt

Tab. A2: Volumenströme für Zulauf und Trübwasser der KA Emden-Larrelt vom 23.11. - 30.11.1995

Tab. A3: Ergebnisse der Schlammspiegelmessungen

Tab. A4: Kupfer im Abwasser: Konzentrationen, Unsicherheitsbeiträge und Wirkungsgrade der Rückhaltung

Tab. A5: Zink im Abwasser: Konzentrationen, Unsicherheitsbeiträge und Wirkungsgrade der Rückhaltung

Tab. A6: Kupfer- (A), Zink- (B) und Feststoffgehalte im Abwasser (Tagesmischproben (TM; 24 h-MP))

Tab. A7: Metall- und Feststoffgehalte in Rohschlämmen der VK I und II; Gradientenstich- (A) und Tagesmischproben (B)

Tab. A8: Kupfer-, Zink- und Feststoffgehalte in Belebt- und Überschußschlämmen aus Str. I (A) und II (B)

Tab. A9: Kupfer-, Zink- und Feststoffgehalte in Nacheindicker- (NE) und Klärschlämmen (KS)

Tab. A10: Frachten und Unsicherheitsbeträge für Kupfer in der Abwasserbehandlung in 2 h-Mischproben (A) und als Tagesfrachten (B)

Tab. A11: Frachten und Unsicherheitsbeträge für Zink in der Abwasserbehandlung in 2 h-Mischproben (A) und als Tagesfrachten (B)

Tab. A12: Frachtberechnung für Kupfer und Zink in Trübwässern

Tab. A13: Metallfrachten im Zulauf: Gesamt-, Trübwasser- (TW) und kommunale Fracht

Tab. A14: Metallfrachten und Unsicherheitsbeträge in Schlämmen

Tab. A15: Kupfer-(A) und Zinkfrachten (B) in der Abwasser- und Schlammbehandlung, dargestellt als Frachtsummen pro Tag und Verfahrenseinheit sowie mittlere Tagesfrachten der einzelnen Verfahrenseinheiten sowie Berechnungen (C) zur Metallbilanz (Bilanzraum 1) und deren Unsicherheitsbeträge

Tab. A16: Gegenüberstellung der Gesamt- und gelösten Metallgehalte in Abwasser- und Schlammproben

Tab. A17: Trockensubstanz im Abwasser: Konzentrationen, Frachten und Wirkungsgrade der Feststoffrückhaltung (2 h-MP)

Tab. A18: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Abwasserproben (2 h-MP)

Tab. A19: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Abwasserproben (24 h-MP)

Tab. A20: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Rohschlämmen aus Vorklärung I und II

Tab. A21: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) Schlämmen aus Belebung I und II sowie dem Nacheindicker

Tab. A22: Organische und Nährstoffbelastung im Abwasser: Konzentrationen und Frachten

Tab. A23: Analysendaten für Emder Trinkwasser

Tab. A1: Ergebnisse der Validierung des Mikroaufschlusses und der AAS-Meßtechnik für Kupfer und Zink in Abwasser- und Schlammproben der KA Emden-Larrelt

	Kupfer-Gehalt in µg/l													Zink-Gehalt in µg/l										
	ZTM				VK I TM				NK I TM					ZTM				VK I TM				NK I TM			
	MA		DEV*		MA		DEV*		MA		DEV*			MA		DEV*		MA		DEV*		MA		DEV*	
	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP		AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
	245	230	255	231	75,4	77,0	71,6	71,4	6,8	(1)	6,3	15,5		287	303	316	309	71,6	62,6	78,3	65,0	33,5	15,8	21,0	14,8
	252	231	263	232	77,3	73,9	75,2	72,1	7,8	(1)	6,8	15,6		320	310	320	312	72,7	83,7	81,3	69,8	22,2	21,0	21,0	15,3
	254	233	265	232	78,1	76,7	78,2	72,5	8,0	(1)	6,8	15,7		323	314	322	315	80,1	84,2	81,3	74,6	22,2	21,2	27,0	18,6
	254	243	270	234	78,5	75,7	82,6	73,3	8,0	(1)	7,3	15,8		333	330	325	346	83,2	87,0	83,3	76,7	25,3	24,4	28,0	19,2
	257	245	272	241	79,2	74,8	85,0	74,4	8,1	(1)	7,3	15,9		341	330	359	350	83,2	87,6	89,3	80,7	33,7	24,9	33,0	20,5
	257	245	273	246	80,6	73,8	85,4	74,6	8,4	(1)	7,8	16,0		347	337	363	352	85,3	89,9	94,3	84,3	39,0	34,7	34,0	22,6
	258	248	278	253	81,5	74,7	85,4	75,2	8,6	(1)	8,9	16,1		352	339	368	353	92,7	92,2	97,3	89,1	42,2	54,6	43,0	29,1
	262	251	279	256	81,7	73,1	86,2	75,6	8,9	(1)	8,9	16,2		362	343	369	366	98,0	92,8	99,3	90,7	44,3	58,5	44,0	40,3
	269	263	281	278	84,0	75,9	87,0	78,8	10,3	(1)	9,2	16,3		362	352	372	387	101	94,8	99,3	95,8	45,3	n.b.	54,0	62,2
MW	256	243	271	245	79,6	75,1	81,8	74,2	8,3		7,7	15,9	MW	336	329	346	343	85,3	86,1	89,3	80,8	34,2	31,9	33,9	27,0
C.I. 95%	5,05	8,23	6,46	12,0	2,02	1,04	4,25	1,74	0,73		0,80	0,21	C.I. 95%	18,4	12,5	18,7	20,4	7,9	7,4	6,5	7,8	7,1	13,2	8,6	11,9
s	6,56	10,7	8,40	15,6	2,63	1,35	5,52	2,26	0,95		1,04	0,27	s	23,9	16,3	24,3	26,5	10,3	9,6	8,5	10,2	9,2	16,2	11,2	15,4
Varianz	43	114	70	243	6,90	1,82	30,5	5,11	0,91		1,09	0,07	Varianz	570	265	593	700	106	92,3	71,8	104	85,3	261	126	238

	Kupfer-Gehalt in mg/l													Zink-Gehalt in mg/l										
	ÜS I				RS I 6,00 m				NE					ÜS I				RS I 6,00 m				NE			
	MA		MW		MA		MW		MA		MW			MA		MW		MA		MW		MA		MW	
	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP		AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
	2,55	2,64	2,51	2,17	13,1	13,4	13,7	12,7	12,4	13,7	12,7	12,1		2,88	2,81	2,99	2,79	17,6	15,9	17,8	16,1	17,1	15,7	15,9	15,3
	2,59	2,69	2,53	2,21	13,4	13,7	13,7	12,7	12,5	13,8	13,0	12,2		2,94	2,81	3,05	2,82	17,8	16,0	17,9	16,2	17,3	15,7	15,9	15,4
	2,60	2,72	2,58	2,22	13,5	13,7	13,8	12,8	12,7	13,9	13,0	12,2		2,99	2,83	3,05	2,86	18,0	16,0	18,1	16,4	17,3	16,0	15,9	15,4
	2,60	2,72	2,58	2,24	13,6	13,9	14,0	12,9	12,7	14,0	13,1	12,3		3,00	2,84	3,08	2,88	18,1	16,1	18,1	16,5	17,4	16,3	15,9	15,4
	2,63	2,75	2,59	2,24	13,7	13,9	14,0	13,1	12,7	14,0	13,1	12,3		3,03	2,87	3,09	2,90	18,2	16,2	18,2	16,6	17,5	16,5	16,1	15,4
	2,64	2,77	2,59	2,26	13,7	14,0	14,2	13,2	12,8	14,4	13,1	12,3		3,08	2,90	3,12	2,90	18,2	16,3	18,2	16,8	18,0	16,6	16,2	15,5
	2,70	2,84	2,63	2,26	13,9	14,1	14,3	13,3	12,8	14,6	13,1	12,4		3,10	2,94	3,14	2,92	18,8	17,2	18,4	16,8	18,0	16,6	16,4	15,6
	2,72	2,90	2,65	2,28	15,7	14,9	14,5	14,8	13,8	14,7	13,6	13,8		3,11	2,96	3,16	2,97	19,7	17,3	18,4	16,9	18,5	16,7	16,5	15,9
	2,82	2,96	2,67	2,32	15,7	14,9	14,5	15,8	13,9	14,8	13,6	13,8		3,11	3,06	3,18	3,18	20,6	17,6	18,5	19,7	18,6	17,0	17,5	17,4
MW	2,65	2,78	2,59	2,24	14,0	14,1	14,1	13,5	12,9	14,2	13,1	12,6	MW	3,03	2,89	3,09	2,91	18,5	16,5	18,2	16,9	17,7	16,3	16,2	15,7
C.I. 95%	0,06	0,08	0,04	0,03	0,7	0,4	0,2	0,8	0,43	0,34	0,21	0,52	C.I. 95%	0,06	0,06	0,05	0,09	0,77	0,50	0,19	0,83	0,42	0,36	0,39	0,52
s	0,08	0,10	0,05	0,04	1,0	0,5	0,3	1,1	0,55	0,44	0,28	0,68	s	0,08	0,08	0,06	0,11	1,00	0,65	0,24	1,08	0,54	0,47	0,51	0,67
Varianz	0,007	0,011	0,003	0,002	0,93	0,26	0,09	1,19	0,31	0,20	0,08	0,46	Varianz	0,01	0,01	0,00	0,01	0,99	0,42	0,06	1,16	0,29	0,22	0,26	0,45

KA = Kläranlage; ZTM, VK I TM, NK I TM = Tagesmischproben aus Zulauf (ZTM), Vorklärung I (VK I TM) und Nachklärung I (NK I TM); ÜS I = Überschußschlamm I, RS I 6,00 m = Rohschlamm aus Vorklärung I, Wassertiefe 6,00 m); NE = Nacheindickerschlamm; MA = Mikroaufschluß; DEV = Aufschluß nach DIN 38 406-E7/E8, modifiziert; MW = Mikrowellenaufschluß; AAS = Atomabsorptions-spektrometrie; ICP = Atomemissionsspektrometrie; C.I. 95 % = Konfidenzintervall 95 %; s = Standardabweichung;(1) = Meßwerte unterhalb Nachweisgrenze;*

Tab. A2: Volumenströme für Zulauf und Trübwasser der KA Emden-Larrelt vom 23.11. - 30.11.1995

Datum	Uhr-zeit	Volumenstrom in m^3/h				Volumenstrom in $m^3/2h$			
		Zulauf			Trüb-	Zulauf			Trüb-
		Str. I	Str. II	Gesamt	wasser	Str. I	Str. II	Gesamt	wasser
23.11.	01:00	122	126	248	2,7				
	02:00	120	122	242	2,7	242	248	490	5,4
	03:00	122	125	247	3,4				
	04:00	178	178	356	34,2	300	303	603	37,6
	05:00	163	167	329	12,9				
	06:00	246	253	499	25,8	409	419	828	38,7
	07:00	335	338	673	12,9				
	08:00	324	330	653	25,8	659	667	1326	38,7
	09:00	361	367	728	10,0				
	10:00	313	318	631	13,2	674	684	1359	23,2
	11:00	313	316	630	3,0				
	12:00	299	302	601	2,2	613	619	1231	5,1
	13:00	327	331	657	32,0				
	14:00	310	315	625	12,3	637	645	1282	44,2
	15:00	297	297	594	5,6				
	16:00	265	271	536	0,7	562	568	1130	6,3
	17:00	273	275	549	1,6				
	18:00	296	305	601	3,2	570	580	1149	4,8
	19:00	292	294	586	1,9				
	20:00	253	259	513	4,3	546	553	1099	6,2
	21:00	200	205	405	2,5				
	22:00	233	240	473	4,2	433	445	878	6,7
	23:00	217	225	442	3,8				
	24:00	145	148	293	3,8	362	373	735	7,6
24.11.	01:00	132	134	266	5,0				
	02:00	132	134	266	0,8	264	268	532	5,8
	03:00	129	131	260	0,8				
	04:00	156	158	314	0,8	285	289	574	1,5
	05:00	186	188	374	0,8				
	06:00	259	262	521	46,1	445	450	895	46,9
	07:00	369	374	743	17,5				
	08:00	348	351	699	54,6	717	724	1441	72,1
	09:00	398	406	804	52,7				
	10:00	323	332	655	54,0	720	739	1459	106,7
	11:00	344	347	691	51,6				
	12:00	318	322	640	24,2	662	670	1331	75,8
	13:00	323	325	648	20,1				
	14:00	298	304	602	0,5	621	629	1250	20,5
	15:00	306	308	614	5,7				
	16:00	259	260	519	1,2	565	568	1133	6,8
	17:00	340	338	678	2,0				
	18:00	267	272	539	1,6	606	611	1217	3,6
	19:00	313	315	627	3,7				
	20:00	240	248	487	3,4	553	562	1115	7,1
	21:00	218	217	435	4,1				
	22:00	229	237	466	4,0	446	454	901	8,2
	23:00	198	201	398	6,3				
	24:00	126	127	253	5,0	324	327	651	11,4
25.11.	01:00	175	177	352	3,4				
	02:00	127	130	257	3,8	302	307	609	7,1
	03:00	123	125	248	3,8				
	04:00	147	149	296	3,8	270	274	544	7,5
	05:00	131	132	263	4,0				
	06:00	203	204	407	41,0	334	336	670	45,0

Fortsetzung Tab. A2

Datum	Uhr-zeit	Volumenstrom in m^3/h				Volumenstrom in $m^3/2h$			
		Zulauf			Trüb-	Zulauf			Trüb-
		Str. I	Str. II	Gesamt	wasser	Str. I	Str. II	Gesamt	wasser
25.11.	07:00	248	253	501	12,9				
	08:00	301	308	609	39,2	550	561	1110	52,0
	09:00	377	383	760	30,8				
	10:00	331	336	667	2,3	708	719	1427	33,1
	11:00	270	278	548	1,2				
	12:00	308	313	622	1,8	579	591	1170	3,0
	13:00	327	335	662	0,9				
	14:00	289	294	582	0,9	615	629	1244	1,8
	15:00	276	280	556	2,0				
	16:00	329	333	662	0,2	605	613	1218	2,2
	17:00	343	353	695	1,5				
	18:00	306	310	616	1,6	649	663	1312	3,0
	19:00	268	274	542	2,1				
	20:00	232	241	473	3,0	499	515	1015	5,1
	21:00	232	239	471	1,4				
	22:00	235	243	478	1,6	467	482	949	3,0
	23:00	161	165	325	0,1				
	24:00	162	166	328	0,1	323	331	653	0,3
26.11.	01:00	117	122	238	1,5				
	02:00	116	118	233	1,3	232	239	472	2,8
	03:00	113	117	231	1,3				
	04:00	114	117	231	1,3	228	235	462	2,6
	05:00	137	137	274	3,7				
	06:00	130	133	263	3,6	267	270	537	7,3
	07:00	194	197	391	36,9				
	08:00	253	261	514	16,5	446	459	905	53,4
	09:00	344	350	694	5,8				
	10:00	285	288	573	3,2	629	638	1267	9,1
	11:00	381	381	762	1,9				
	12:00	298	302	599	2,7	678	683	1361	4,6
	13:00	329	335	664	39,9				
	14:00	248	250	498	10,8	577	585	1162	50,7
	15:00	232	240	472	0,3				
	16:00	228	229	457	0,3	460	469	929	0,7
	17:00	245	254	499	2,8				
	18:00	296	298	594	1,5	541	552	1093	4,3
	19:00	241	246	487	1,7				
	20:00	221	226	447	3,9	462	472	934	5,5
	21:00	211	215	426	2,0				
	22:00	218	221	440	1,9	430	436	866	3,8
	23:00	179	181	359	1,9				
	24:00	147	149	296	2,7	325	330	655	4,5
27.11.	01:00	117	119	236	1,5				
	02:00	119	117	236	1,5	235	236	472	3,1
	03:00	114	114	228	1,5				
	04:00	144	147	291	2,4	258	261	519	3,9
	05:00	147	155	302	0,7				
	06:00	258	264	522	47,7	406	418	824	48,4
	07:00	330	338	669	24,5				
	08:00	364	369	733	53,9	694	707	1402	78,4
	09:00	405	411	816	39,8				
	10:00	347	352	699	18,0	752	763	1515	57,8
	11:00	372	379	750	56,5				
	12:00	361	365	726	58,5	733	743	1477	115,0

Fortsetzung Tab. A2

Datum	Uhr-zeit	Volumenstrom in m^3/h				Volumenstrom in $m^3/2h$			
		Zulauf			Trüb-	Zulauf			Trüb-
		Str. I	Str. II	Gesamt	wasser	Str. I	Str. II	Gesamt	wasser
27.11.	13:00	281	285	566	60,4				
	14:00	252	259	511	47,4	533	544	1077	107,9
	15:00	282	288	570	6,5				
	16:00	266	270	536	0,3	548	558	1106	6,8
	17:00	240	247	486	1,7				
	18:00	267	268	535	1,5	507	515	1022	3,2
	19:00	270	279	549	2,7				
	20:00	247	250	496	3,8	517	528	1045	6,5
	21:00	176	187	363	6,0				
	22:00	245	246	491	5,4	421	432	854	11,4
	23:00	144	157	301	6,2				
	24:00	135	137	272	4,9	279	294	573	11,1
28.11.	01:00	126	133	259	3,1				
	02:00	123	125	248	5,7	249	258	507	8,8
	03:00	121	120	241	4,8				
	04:00	112	114	227	1,0	233	234	467	5,8
	05:00	178	180	358	1,0				
	06:00	219	224	444	47,8	398	404	802	48,8
	07:00	311	314	624	21,0				
	08:00	379	383	762	51,7	690	697	1387	72,7
	09:00	354	362	715	56,6				
	10:00	307	311	617	61,9	660	672	1332	118,5
	11:00	340	346	686	53,7				
	12:00	279	287	565	63,9	618	633	1251	117,6
	13:00	306	313	619	58,0				
	14:00	239	249	488	42,6	545	561	1106	100,6
	15:00	231	231	463	3,6				
	16:00	223	231	454	4,0	455	462	917	7,6
	17:00	242	250	493	4,0				
	18:00	292	298	590	3,7	534	549	1083	7,7
	19:00	229	234	463	2,1				
	20:00	216	228	444	3,4	444	462	906	5,5
	21:00	207	210	417	2,1				
	22:00	207	216	423	4,4	414	426	840	6,5
	23:00	144	144	289	5,7				
	24:00	128	135	263	4,2	272	280	552	10,0
29.11.	01:00	101	100	201	6,7				
	02:00	106	108	214	6,4	207	208	415	13,1
	03:00	117	115	232	6,3				
	04:00	99	99	198	1,6	216	214	431	7,9
	05:00	149	154	303	0,3				
	06:00	236	238	474	18,1	385	392	777	18,4
	07:00	284	294	578	8,4				
	08:00	387	398	785	52,2	671	691	1362	60,6
	09:00	401	410	811	72,7				
	10:00	349	360	709	54,0	750	769	1520	126,7
	11:00	325	335	660	66,9				
	12:00	351	359	711	63,9	676	695	1371	130,7
	13:00	351	361	712	55,8				
	14:00	297	305	602	42,3	648	666	1314	98,1
	15:00	220	227	447	11,9				
	16:00	222	227	449	1,4	442	454	896	13,3
	17:00	272	282	554	3,9				
	18:00	227	231	457	2,9	499	512	1011	6,7

Fortsetzung Tab. A2

Datum	Uhr-zeit	Volumenstrom in m^3/h Zulauf Str. I	Str. II	Gesamt	Trüb-wasser	Volumenstrom in $m^3/2h$ Zulauf Str. I	Str. II	Gesamt	Trüb-wasser
29.11.	19:00	290	299	589	3,2				
	20:00	217	220	438	3,3	507	520	1027	6,5
	21:00	203	213	416	3,3				
	22:00	214	213	427	6,5	417	426	843	9,9
	23:00	154	166	320	5,2				
	24:00	136	140	276	7,0	291	306	596	12,2
30.11.	01:00	64	72	136	5,9				
	02:00	114	117	231	6,9	178	189	367	12,7
	03:00	107	105	212	5,0				
	04:00	71	75	146	1,7	178	180	358	6,7
	05:00	151	152	303	0,2				
	06:00	255	256	511	20,1	406	408	814	20,3

Tab. A3: Ergebnisse der Schlammspiegelmessungen

	Schlammspiegelhöhe ab Beckensohle in m		Differenz zum Soll-Schlammspiegel in m	
	Vorklä-rung I	Vorklä-rung II	Vorklä-rung I	Vorklä-rung II
24.11.	0,75	1,15	-0,25	0,15
25.11.	0,90	1,15	-0,10	0,15
26.11.	1,15	1,20	0,15	0,20
27.11.	1,15	1,65	0,15	0,65
28.11.	1,40	1,60	0,40	0,60
29.11.	1,40	1,40	0,40	0,40
30.11.	1,40	1,60	0,40	0,60

Tab. A4: Kupfer im Abwasser: Konzentrationen, Unsicherheitsbeiträge und Wirkungsgrade der Rückhaltung

		Kupfer								**Wirkungsgrad (s. Gl. 36)**				
Datum	**Uhrzeit**	**Zulauf Gesamt**		**Abl. VK I**		**Abl. VK II**		**Abl. NK**		**Str. I**		**Str. II**		**Gesamt**
		$\overline{c}$	u^r_c	$\overline{c}$	u^r_c	$\overline{c}$	u^r_c	$\overline{c}$	u^r_c	VK I	BB I	VK II	BB II	
		µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	%	%	%	%	%
23.11.	08:00	768	4,8	64,5	1,6	64,3	1,1	9,2	18,5	91,6	85,8	91,6	85,7	98,8
	10:00	474	5,7	75,5	4,9	81,3	0,8	11,2	15,9	84,1	85,2	82,9	86,2	97,6
	12:00	286	4,5	83,7	1,9	95,6	6,8	9,2	21,3	70,7	89,0	66,5	90,3	96,8
	14:00	358	4,4	87,5	1,9	98,5	1,9	12,0	21,8	75,6	86,3	72,5	87,8	96,7
	16:00	192	2,3	85,1	0,6	97,2	5,3	13,8	20,4	55,7	83,8	49,3	85,9	92,8
	18:00	133	10,0	78,0	3,1	89,4	4,9	10,5	34,5	41,3	86,6	32,7	88,3	92,1
	20:00	124	2,2	74,0	5,1	85,7	3,1	11,3	7,2	40,5	84,7	31,1	86,8	90,9
	22:00	133	4,7	67,1	1,7	86,0	2,1	10,6	8,8	49,5	84,3	35,3	87,7	92,1
24.11.	00:00	100	1,9	57,0	2,3	67,2	2,7	10,3	7,7	43,1	81,9	33,0	84,6	89,7
	02:00	78,8	1,1	50,5	2,9	63,9	2,4	13,0	11,4	35,9	74,3	18,9	79,7	83,5
	04:00	76,0	0,6	47,8	3,9	57,7	2,3	*6,8*	*18,7*	37,1	85,8	24,0	88,2	91,1
	06:00	148	1,0	*64,0*	*3,9*	65,1	5,8	*7,6*	*7,8*	56,8	88,1	56,1	88,3	94,9
	08:00	448	1,2	*85,6*	*3,4*	77,8	2,4	8,2	12,3	80,9	90,4	82,6	89,4	98,2
	10:00	288	2,3	61,2	1,7	99,5	4,0	5,4	19,3	78,8	91,1	65,5	94,5	98,1
	12:00	274	5,9	73,6	3,8	95,2	1,7	12,3	45,3	73,1	83,2	65,2	87,1	95,5
	14:00	200	2,4	69,0	1,9	86,2	5,5	9,3	23,6	65,6	86,5	57,0	89,2	95,4
	16:00	132	3,9	79,5	7,7	90,5	6,4	9,4	33,0	39,8	88,2	31,6	89,6	92,9
	18:00	141	9,3	77,9	2,2	98,5	4,9	12,7	34,2	44,6	83,7	29,9	87,1	90,9
	20:00	142	4,5	80,9	7,6	84,4	2,1	9,0	9,3	43,0	88,9	40,6	89,4	93,7
	22:00	187	1,7	77,8	1,8	85,4	0,9	9,4	11,7	58,4	87,9	54,4	88,9	95,0
25.11.	00:00	131	3,4	65,2	0,6	74,5	2,6	*8,1*	*7,5*	50,4	87,6	43,3	89,1	93,8
	02:00	105	1,1	63,2	6,1	63,4	6,3	*8,0*	*19,5*	40,0	87,4	39,9	87,4	92,4
	04:00	85,4	1,9	60,9	5,3	58,7	8,8	*6,8*	*18,7*	28,7	88,8	31,3	88,4	92,0
	06:00	121	1,2	57,5	1,2	74,9	11,3	*7,6*	*7,8*	52,6	86,8	38,1	89,9	93,7
	08:00	619	4,4	90,6	4,2	84,1	9,0	6,7	16,3	85,4	92,6	86,4	92,0	98,9
	10:00	658	3,3	133	4,2	85,4	2,8	5,5	12,4	79,8	95,9	87,0	93,6	99,2
	12:00	271	7,7	74,5	0,7	97,9	2,9	5,8	25,5	72,5	92,1	63,8	94,0	97,8
	14:00	246	3,8	79,3	2,3	102	1,0	7,0	5,9	67,8	91,1	58,4	93,1	97,1
	16:00	138	10,2	84,4	2,1	105	22,3	7,0	13,2	38,7	91,7	23,8	93,4	94,9
	18:00	167	7,0	84,5	2,6	100	3,8	6,7	6,1	49,3	92,1	39,9	93,3	96,0
	20:00	161	4,8	87,6	3,9	97,9	3,4	6,5	10,5	45,5	92,5	39,0	93,3	95,9
	22:00	138	2,0	84,5	5,8	92,3	2,7	6,1	12,0	38,8	92,8	33,1	93,4	95,6
26.11.	00:00	118	6,2	74,6	5,7	76,0	1,0	6,6	9,1	36,8	91,1	35,5	91,3	94,4
	02:00	96,6	14,6	66,4	4,6	72,5	1,9	6,4	27,3	31,3	90,4	25,0	91,2	93,4
	04:00	89,3	7,3	63,2	6,8	72,3	4,8	7,2	9,8	29,2	88,6	19,0	90,0	91,9
	06:00	85,5	0,5	66,5	4,5	73,7	3,2	5,7	1,4	22,2	91,4	13,8	92,2	93,3
	08:00	491	0,8	66,2	1,5	72,9	1,9	10,6	28,3	86,5	83,9	85,2	85,4	97,8
	10:00	429	3,1	66,4	3,0	99,7	3,3	11,1	17,7	84,5	83,3	76,8	88,9	97,4
	12:00	220	3,3	84,8	1,5	115	2,6	7,5	20,3	61,4	91,2	47,5	93,5	96,6
	14:00	341	3,4	94,8	4,1	93,7	1,1	8,9	27,6	72,2	90,7	72,5	90,5	97,4
	16:00	192	0,7	89,7	3,9	86,0	1,7	11,5	17,8	53,4	87,1	55,3	86,6	94,0
	18:00	189	4,3	84,1	1,9	87,3	1,0	8,3	31,5	55,4	90,2	53,7	90,5	95,6
	20:00	173	3,9	94,1	3,5	92,4	2,8	5,5	23,8	45,6	94,1	46,5	94,0	96,8
	22:00	131	4,5	81,8	2,4	99,7	0,9	5,4	12,2	37,7	93,5	24,1	94,6	95,9
27.11.	00:00	118	1,3	65,8	2,0	83,4	4,2	5,2	7,4	44,3	92,1	29,4	93,8	95,6
	02:00	96,9	3,7	61,6	0,9	70,0	1,9	6,0	21,2	36,5	90,2	27,8	91,4	93,8

Fortsetzung Tab. A4

Datum	Uhrzeit	Kupfer								Wirkungsgrad (s. Gl. 36)				
		Zulauf Gesamt		Abl. VK I		Abl. VK II		Abl. NK		Str. I		Str. II		Gesamt
		$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	VK I	BB I	VK II	BB II	
		µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	%	%	%	%	%
27.11.	04:00	82,5	3,0	58,8	2,4	72,3	2,7	**2,5**	(1)	28,7	95,7	12,4	96,5	97,0
	06:00	175	0,9	61,0	7,1	73,3	6,4	5,9	45,1	65,1	90,3	58,0	91,9	96,6
	08:00	452	11,9	57,2	6,1	91,2	1,5	11,7	6,7	87,3	79,5	79,8	87,2	97,4
	10:00	219	5,2	83,6	1,8	113	3,6	11,5	14,4	61,8	86,2	48,6	89,8	94,7
	12:00	421	3,0	96,8	5,7	103	2,3	13,4	18,8	77,0	86,2	75,5	87,1	96,8
	14:00	451	2,4	98,9	5,6	127	4,8	13,1	15,5	78,1	86,7	72,0	89,6	97,1
	16:00	481	1,6	102	3,0	104	9,0	13,3	15,5	78,8	87,0	78,5	87,2	97,2
	18:00	699	3,8	78,6	5,5	85,5	1,5	11,9	4,4	88,8	84,8	87,8	86,0	98,3
	20:00	210	8,1	73,8	1,0	83,2	1,7	12,9	19,1	64,9	82,6	60,4	84,5	93,9
	22:00	163	9,7	72,9	1,6	85,1	2,9	9,8	3,3	55,3	86,6	47,9	88,5	94,0
28.11.	00:00	139	3,8	70,4	5,3	71,5	1,9	9,6	2,2	49,2	86,4	48,4	86,6	93,1
	02:00	115	3,6	62,8	6,6	64,0	5,2	10,2	15,5	45,6	83,8	44,5	84,1	91,2
	04:00	150	1,9	57,4	2,9	70,4	2,9	8,4	11,8	61,8	85,3	53,2	88,0	94,4
	06:00	168	1,9	64,0	2,0	98,0	3,0	8,7	17,3	61,8	86,3	41,5	91,1	94,8
	08:00	448	1,2	*85,6*	*3,4*	77,8	2,4	8,2	12,3	80,9	90,4	82,6	89,4	98,2
	10:00	288	2,3	61,2	1,7	99,5	4,0	5,4	19,3	78,8	91,1	65,5	94,5	98,1
	12:00	274	5,9	73,6	3,8	95,2	1,7	12,3	45,3	73,1	83,2	65,2	87,1	95,5
	14:00	200	2,4	69,0	1,9	86,2	5,5	9,3	23,6	65,6	86,5	57,0	89,2	95,4
	16:00	391	3,8	104	2,9	139	3,0	6,1	9,7	73,4	94,1	64,4	95,6	98,4
	18:00	527	4,0	92,3	5,2	114	1,8	9,1	13,4	82,5	90,2	78,4	92,0	98,3
	20:00	268	4,0	81,1	2,1	97,3	1,9	7,8	13,4	69,8	90,4	63,7	92,0	97,1
	22:00	195	0,5	80,4	2,9	96,1	1,5	8,7	22,0	58,8	89,1	50,8	90,9	95,5
29.11.	00:00	156	3,8	66,8	1,7	81,7	3,4	8,6	11,3	57,3	87,1	47,7	89,4	94,5
	02:00	153	2,5	59,9	0,7	74,0	3,1	9,2	22,3	60,7	84,6	51,5	87,6	94,0
	04:00	150	1,9	57,4	2,9	70,4	2,9	8,4	11,8	61,8	85,3	53,2	88,0	94,4
	06:00	168	1,9	64,0	2,0	98,0	3,0	8,7	17,3	61,8	86,3	41,5	91,1	94,8
	08:00	338	2,6	68,2	5,8	92,4	3,0	k.P.	k.P.	79,8	k.P.	72,7	k.P.	k.P.
	10:00	284	7,9	86,1	7,3	142	5,1	k.P.	k.P.	69,7	k.P.	49,8	k.P.	k.P.
	12:00	382	5,5	95,5	6,6	134	6,0	k.P.	k.P.	75,0	k.P.	64,9	k.P.	k.P.
	14:00	271	3,3	83,0	3,7	132	6,3	k.P.	k.P.	69,4	k.P.	51,5	k.P.	k.P.
	16:00	250	8,0	85,7	6,8	121	6,2	k.P.	k.P.	65,7	k.P.	51,6	k.P.	k.P.
	18:00	255	12,7	91,6	9,8	113	4,3	k.P.	k.P.	64,1	k.P.	55,8	k.P.	k.P.
	20:00	190	7,6	83,5	5,0	166	7,7	k.P.	k.P.	56,0	k.P.	12,4	k.P.	k.P.
	22:00	177	12,4	84,3	7,4	140	7,2	k.P.	k.P.	52,3	k.P.	20,9	k.P.	k.P.
30.11.	00:00	170	8,8	70,1	8,2	166	2,6	k.P.	k.P.	58,9	k.P.	2,5	k.P.	k.P.
	02:00	182	2,2	55,6	3,7	71,7	3,3	k.P.	k.P.	69,5	k.P.	60,7	k.P.	k.P.
	04:00	250	2,1	47,6	2,7	65,9	3,9	k.P.	k.P.	81,0	k.P.	73,7	k.P.	k.P.
	06:00	252	4,0	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
Mittelwert		249	4,3	75,8	3,7	93,6	3,8	8,7	15,9	60,1	88,1	51,1	89,9	95,2
Minimum		76,0	-	47,6	-	57,7	-	2,5	-	22,2	74,3	2,5	79,7	83,5
Maximum		768	-	132,9	-	166	-	13,8	-	92	95,9	92	96,5	99
s		158	-	14	-	24	-	2,5	-	-	-	-	-	-
Anzahl		84	84	83	83	83	83	72	71	83	72	83	72	72

VK = Vorklärung; BB = Belebung; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (n = 5); u^r_c= relative Unsicherheit des Konzentrationswertes(s. Gl.18); s = Standardabweichung; n = Anzahl;(1) = Wert unterhalb der Nachweisgrenze; k.P. = keine Probe; kursiv: Werte berechnet aus zeitgleichen Proben im Wochengang; fett gedruckt: Werte gesetzt als 50 % Wert der Nachweisgrenze;

Tab. A5: Zink im Abwasser: Konzentrationen, Unsicherheitsbeiträge und Wirkungsgrade der Rückhaltung

Datum	Uhrzeit	Zinkkonzentration								Wirkungsgrad (s. Gl. 36)				
		Zulauf Gesamt		Abl. VK I		Abl. VK II		Abl. NK		Str. I		Str. II		Gesamt
		$\overline{c}$	u^r_c	$\overline{c}$	u^r_c	$\overline{c}$	u^r_c	$\overline{c}$	u^r_c	VK I	BB I	VK II	BB II	
		µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	%	%	%	%	%
23.11.	08:00	1291	2,0	88,0	5,2	102	3,7	35,6	6,7	93,2	59,5	92,1	65,0	97,2
	10:00	754	1,3	116	3,7	112	4,1	34,8	6,4	84,6	70,1	85,2	68,8	95,4
	12:00	402	1,3	109	2,4	114	3,2	32,2	4,2	72,8	70,6	71,5	71,8	92,0
	14:00	602	1,6	123	2,8	123	2,9	32,7	11,8	79,6	73,4	79,5	73,5	94,6
	16:00	307	3,3	111	4,4	110	2,2	38,4	10,0	63,7	65,5	64,1	65,1	87,5
	18:00	179	3,2	106	4,6	94,5	3,7	42,4	6,4	40,9	59,9	47,2	55,1	76,3
	20:00	190	1,8	101	5,0	87,9	2,1	48,7	4,9	46,7	51,9	53,7	44,6	74,4
	22:00	191	0,9	74,1	4,1	40,1	5,9	41,1	5,5	61,3	44,5	79,0	< 0	78,5
24.11.	00:00	128	7,8	88,8	3,8	39,3	4,6	34,4	10,3	30,8	61,3	69,4	12,4	73,2
	02:00	109	5,1	14,9	17,9	61,6	11,2	34,8	6,5	86,3	< 0	43,4	43,5	68,0
	04:00	122	4,9	59,1	6,3	53,8	6,2	*30,7*	*8,4*	51,6	48,1	56,0	42,9	74,9
	06:00	258	3,3	*73,2*	*4,5*	98,8	4,7	*30,5*	*8,0*	71,6	58,3	61,7	69,1	88,2
	08:00	669	2,4	*81,9*	*4,5*	148	1,5	35,8	8,4	87,8	56,3	77,8	75,9	94,7
	10:00	440	0,5	93,5	4,9	123	2,9	40,9	3,9	78,7	56,3	72,1	66,6	90,7
	12:00	386	1,9	83,4	3,7	100	2,2	35,7	1,5	78,4	57,2	74,1	64,3	90,7
	14:00	303	4,5	91,9	4,5	108	3,8	37,8	4,8	69,6	58,8	64,1	65,1	87,5
	16:00	227	9,0	101	2,4	117	3,4	31,6	4,3	55,4	68,8	48,4	73,1	86,1
	18:00	201	2,1	97,5	2,5	112	5,1	41,2	24,0	51,6	57,7	44,2	63,3	79,5
	20:00	201	4,4	141	1,4	105	6,1	48,8	4,7	29,7	65,5	47,7	53,6	75,7
	22:00	238	2,3	110	2,1	106	2,6	41,2	6,3	53,9	62,4	55,3	61,2	82,7
25.11.	00:00	208	4,1	84,8	3,1	94,4	3,8	*33,7*	*10,3*	59,2	60,3	54,6	64,3	83,8
	02:00	166	2,7	73,8	3,5	79,3	5,7	*32,7*	*8,9*	55,6	55,7	52,3	58,8	80,3
	04:00	135	1,6	74,3	7,5	86,2	7,7	*30,7*	*8,4*	45,1	58,7	36,3	64,4	77,3
	06:00	172	5,1	70,5	4,6	52,2	4,6	*30,5*	*8,0*	58,9	56,7	69,6	41,6	82,2
	08:00	1017	0,8	86,8	7,9	74,1	4,1	36,0	7,5	91,5	58,6	92,7	51,5	96,5
	10:00	1088	1,1	107	3,2	80,6	2,0	32,2	8,8	90,2	70,0	92,6	60,1	97,0
	12:00	375	1,7	93,7	4,2	75,3	5,7	32,4	9,4	75,0	65,4	79,9	57,0	91,4
	14:00	334	1,6	94,1	2,2	92,0	5,3	31,7	11,7	71,9	66,3	72,5	65,5	90,5
	16:00	189	2,0	93,7	3,8	97,9	1,8	32,4	9,4	50,4	65,4	48,2	66,9	82,9
	18:00	244	6,9	85,8	2,6	100	3,1	28,3	1,9	64,8	67,0	58,8	71,8	88,4
	20:00	268	2,7	84,2	2,7	92,4	4,3	24,4	7,1	68,6	71,0	65,5	73,6	90,9
	22:00	191	3,7	69,9	6,1	84,2	4,3	25,4	9,7	63,5	63,6	56,0	69,8	86,7
26.11.	00:00	135	4,1	59,9	9,7	63,3	5,1	39,7	15,5	55,6	33,7	53,1	37,3	70,5
	02:00	115	2,1	44,8	6,6	51,5	6,1	37,4	5,8	60,9	16,5	55,0	27,3	67,3
	04:00	111	3,4	40,7	7,8	43,6	8,9	33,2	8,0	63,2	18,6	60,7	23,9	70,1
	06:00	82,3	2,8	62,0	3,2	60,2	3,8	29,2	8,7	24,6	52,9	26,9	51,4	64,5
	08:00	675	1,0	68,6	5,4	71,5	9,4	24,6	6,8	89,8	64,1	89,4	65,5	96,4
	10:00	621	2,1	77,2	6,2	106	6,1	22,8	6,9	87,6	70,5	82,9	78,5	96,3
	12:00	367	3,0	95,7	3,2	112	2,7	21,2	7,4	73,9	77,9	69,4	81,2	94,2
	14:00	571	1,9	103	4,9	108	2,8	19,5	10,5	81,9	81,1	81,1	82,0	96,6
	16:00	292	2,8	86,1	6,2	84,6	5,9	22,2	14,0	70,5	74,2	71,0	73,7	92,4
	18:00	197	2,9	78,1	2,5	78,7	4,4	25,8	11,0	60,4	67,0	60,1	67,2	86,9
	20:00	176	2,7	76,0	2,6	81,2	5,8	25,2	14,9	56,8	66,9	53,8	69,0	85,7
	22:00	125	5,8	69,2	4,4	81,0	2,3	24,3	9,4	44,5	64,9	35,1	70,0	80,5
27.11.	00:00	99,7	2,4	52,3	5,3	61,2	6,4	30,6	13,9	47,6	41,4	38,6	50,0	69,3
	02:00	82,7	1,9	46,1	5,5	57,6	5,9	29,6	7,7	44,3	35,8	30,3	48,7	64,2

Fortsetzung Tab. A5

Datum	Uhrzeit	Zinkkonzentration								Wirkungsgrad (s. Gl. 36)				
		Zulauf Gesamt		Abl. VK I		Abl. VK II		Abl. NK		Str. I		Str. II		Gesamt
		$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	VK I	BB I	VK II	BB II	
		µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	%	%	%	%	%
27.11.	04:00	70,5	3,9	43,1	8,4	51,2	2,7	22,0	10,2	38,8	49,0	27,3	57,1	68,8
	06:00	208	0,7	61,4	6,7	61,2	7,5	24,1	4,4	70,6	60,7	70,7	60,6	88,4
	08:00	687	2,5	71,3	4,8	87,5	3,1	26,5	11,4	89,6	62,8	87,3	69,7	96,1
	10:00	359	2,1	97,6	3,8	105	5,3	23,1	8,3	72,8	76,3	70,6	78,1	93,6
	12:00	553	3,6	117	4,4	118	7,9	19,3	13,7	78,8	83,6	78,6	83,7	96,5
	14:00	626	2,9	191	5,9	132	1,4	22,5	10,8	69,5	88,2	78,9	83,0	96,4
	16:00	586	3,2	114	5,3	112	5,2	25,0	10,9	80,5	78,2	80,9	77,7	95,7
	18:00	756	1,7	99,9	3,8	95,7	4,2	33,2	6,6	86,8	66,8	87,3	65,3	95,6
	20:00	273	6,2	107	3,0	106	7,4	34,0	10,4	61,0	68,1	61,1	68,0	87,5
	22:00	203	5,2	100	5,1	107	7,2	30,0	7,7	50,5	70,1	47,2	71,9	85,2
28.11.	00:00	165	3,7	94,0	6,8	86,6	3,6	30,7	1,5	43,2	67,4	47,6	64,6	81,5
	02:00	112	2,7	79,5	3,6	76,9	5,7	30,2	13,2	29,2	62,0	31,5	60,8	73,1
	04:00	96,5	7,6	67,5	6,7	74,4	3,4	29,7	7,9	30,1	56,0	22,9	60,1	69,2
	06:00	173	5,7	92,1	5,5	103	1,5	34,9	11,2	46,8	62,1	40,5	66,1	79,8
	08:00	713	1,6	90,5	2,3	118	5,4	35,8	2,6	87,3	60,4	83,4	69,7	95,0
	10:00	503	1,5	97,6	3,1	126	2,2	32,0	4,3	80,6	67,2	74,9	74,7	93,6
	12:00	708	1,9	111	3,8	133	2,7	29,1	9,2	84,3	73,8	81,2	78,1	95,9
	14:00	523	1,8	111	4,0	128	2,7	26,8	8,1	78,7	75,9	75,6	79,0	94,9
	16:00	443	2,8	118	2,9	122	2,1	24,9	7,3	73,4	78,8	72,5	79,6	94,4
	18:00	543	2,1	110	2,3	100	2,0	29,4	20,8	79,8	73,3	81,6	70,7	94,6
	20:00	322	6,8	97,3	4,7	93,8	7,5	35,4	2,1	69,8	63,6	70,9	62,3	89,0
	22:00	182	7,1	98,7	1,6	93,0	4,0	31,8	8,3	45,7	67,7	48,8	65,8	82,5
29.11.	00:00	145	5,3	74,2	7,5	74,9	7,8	33,3	10,2	48,7	55,1	48,3	55,5	77,0
	02:00	141	4,9	63,7	4,1	61,8	3,7	31,6	11,2	54,7	50,4	56,0	48,8	77,5
	04:00	155	5,9	62,5	6,4	59,1	8,6	32,7	7,4	59,8	47,7	61,9	44,7	79,0
	06:00	194	5,9	79,8	2,5	92,9	6,0	33,9	7,8	58,8	57,5	52,0	63,5	82,5
	08:00	477	2,5	92,5	2,3	114	4,2	k.P.	k.P.	80,6	k.P.	76,1	k.P.	k.P.
	10:00	504	1,0	127	1,2	135	3,9	k.P.	k.P.	74,8	k.P.	73,3	k.P.	k.P.
	12:00	583	0,6	121	2,9	123	4,7	k.P.	k.P.	79,2	k.P.	78,8	k.P.	k.P.
	14:00	431	1,3	112	4,5	107	3,8	k.P.	k.P.	73,9	k.P.	75,1	k.P.	k.P.
	16:00	292	1,7	107	3,3	119	4,0	k.P.	k.P.	63,4	k.P.	59,3	k.P.	k.P.
	18:00	340	2,7	114	2,5	107	2,9	k.P.	k.P.	66,4	k.P.	68,5	k.P.	k.P.
	20:00	239	2,1	101	3,3	111	6,0	k.P.	k.P.	57,6	k.P.	53,4	k.P.	k.P.
	22:00	203	2,4	102	1,7	107	3,8	k.P.	k.P.	49,5	k.P.	47,4	k.P.	k.P.
30.11.	00:00	199	2,4	92,0	5,7	80,3	1,8	k.P.	k.P.	53,8	k.P.	59,7	k.P.	k.P.
	02:00	232	2,4	72,0	3,8	72,5	3,9	k.P.	k.P.	69,0	k.P.	68,8	k.P.	k.P.
	04:00	306	2,4	56,5	2,3	63,6	1,8	k.P.	k.P.	81,5	k.P.	79,2	k.P.	k.P.
	06:00	304	2,2	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
Mittelwert		343	3,1	89,1	4,4	92,6	4,5	31,5	8,6	64,6	61,9	63,3	62,9	85,2
Minimum		70,5	-	14,9	-	39,3	-	19,3	-	24,6	16,5	22,9	12,4	64,2
Maximum		1291	-	191	-	148	-	48,8	-	93	88,2	93	83,7	97
s		243	-	25	-	25	-	6,2	-	-	-	-	-	-
Anzahl		84	84	83	83	83	83	72	72	83	71	83	71	72

VK = Vorklärung; BB = Belebung; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (n = 5); u^r_c= relative Unsicherheit des Konzentrationswertes(s. Gl.18); s = Standardabweichung; n = Anzahl; k.P. = keine Probe; kursiv: Werte berechnet aus zeitgleichen Proben im Wochengang;

Tab. A6: Kupfer- (A), Zink- (B) und Feststoffgehalte im Abwasser (Tagesmischproben (TM; 24 h-MP))

A	**Kupfer**												**Trockensubstanz**			
	Zulauf		**VK I TM**		**VK II TM**		**NK I TM**		**NK II TM**		**TW**		**Zulauf**	**VK I TM**	**VK II TM**	**TW**
Datum	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	$\bar{c}$	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	**g/l**	**g/l**	**g/l**	**g/l**
23.11.	306	3,4	84,0	4,8	117	0,4	8,3	2,9	11,0	27,9	9025	3,2	1,37	1,26	1,24	18,0
24.11.	218	4,4	63,9	1,2	85,8	1,0	16,2	8,8	10,6	16,9	1096	4,1	1,44	1,19	1,21	3,66
25.11.	251	7,9	55,2	1,8	77,3	6,4	19,7	9,6	8,3	14,6	6370	3,4	1,64	1,12	1,11	15,9
26.11.	227	4,0	57,6	5,0	70,4	2,4	9,3	21,6	7,7	80,4	7546	2,6	n.b.	1,31	1,37	15,0
27.11.	415	6,4	67,4	5,9	89,4	2,5	9,4	11,4	10,8	37,5	766	3,7	1,97	1,41	1,42	2,16
28.11.	371	4,1	76,0	5,8	95,2	3,2	9,8	2,8	14,0	5,5	442	2,7	2,15	1,50	1,51	1,85
29.11.	292	7,9	65,1	7,6	70,5	2,3	5,2	29,7	6,6	12,7	k.P.	k.P.	2,54	2,04	1,96	k.P.
Mittelwert	297	5,4	67,0	4,6	86,5	2,6	11,6	12,4	9,9	27,9	4207	3,3	1,85	1,40	1,40	9,42
Minimum	218	-	55,2	-	70,4	-	5,2	-	6,6	-	442	-	1,37	1,12	1,11	1,85
Maximum	415	-	84,0	-	117	-	19,7	-	14,0	-	9025	-	2,54	2,04	1,96	18,0
s	73,9	-	10,1	-	16,4	-	5,3	-	2,5	-	3866	-	0,45	0,31	0,28	7,61
Anzahl	7	7	7	7	7	7	6	7	7	7	6	6	6	7	7	6

B	**Zink**												**Trockensubstanz**			
	Zulauf		**VK I TM**		**VK II TM**		**NK I TM**		**NK II TM**		**TW**		**Zulauf**	**VK I TM**	**VK II TM**	**TW**
Datum	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	u^r_c	$\bar{c}$	$\bar{c}$	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	µg/l	%	**g/l**	**g/l**	**g/l**	**g/l**
23.11.	391	1,6	91,8	3,8	99,5	3,9	42,9	1,6	39,6	10,7	13779	3,2	1,37	1,26	1,24	18,0
24.11.	252	2,5	89,5	5,1	102	1,3	46	5,0	42,8	10,0	1738	1,8	1,44	1,19	1,21	3,66
25.11.	348	2,1	31,3	3,8	54,9	3,6	165[1]	2,0	45,2	10,5	10751	4,1	1,64	1,12	1,11	15,9
26.11.	396	1,6	68,9	5,2	97,5	6,9	105[1]	3,5	48,6	7,2	11132	3,8	n.b.	1,31	1,37	15,0
27.11.	487	2,3	90,0	2,1	99,9	3,6	91,7[1]	2,6	30,2	6,2	1159	1,8	1,97	1,41	1,42	2,16
28.11.	435	1,6	82,7	4,1	91,3	5,1	246[1]	6,3	34,7	3,1	888	3,5	2,15	1,50	1,51	1,85
29.11.	356	1,8	87,8	1,6	96,3	2,4	238[1]	6,0	33,5	1,7	k.P.	k.P.	2,54	2,04	1,96	k.P.
Mittelwert	381	1,9	77,4	3,7	91,7	3,8	44,7	3,9	39,2	7,1	6575	3,0	1,85	1,40	1,40	9,42
Minimum	252	-	31,3	-	54,9	-	42,9	-	30,2	-	888	-	1,37	1,12	1,11	1,85
Maximum	487	-	91,8	-	102	-	46,4	-	48,6	-	13779	-	2,54	2,04	1,96	18,0
s	74,0	-	21,8	-	16,6	-	2,5	-	6,7	-	5919	-	0,45	0,31	0,28	7,61
Anzahl	7	7	7	7	7	7	2	7	7	7	6	6	6	7	7	6

VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (Cu, Zn: n = 5; TS: n = 2); u^r_c= relative Unsicherheit des Konzentrationswertes (s. Gl. 18); s = Standardabweichung; n = Anzahl; k. P. = keine Probe; [1] = Wert zur Mittelwertbildung nicht benutzt, da Proben kontaminiert;

Tab. A7: Metall- und Feststoffgehalte (TS) in Rohschlämmen der VK I und II; Gradientenstich- (A) und Tagesmischproben (B)

A		Kupfer						Zink						TS	
Da-	Tiefe	VK I RS			VK II RS			VK I RS			VK II RS			VK I	VK II
tum	ab Wsp.	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	m	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	g/l	g/l
24.11.	6,00	16,5	3,7	423	15,8	1,2	432	26,0	5,0	667	25,1	3,2	686	39,0	36,6
	5,00	10,7	3,5	357	13,7	2,7	422	16,9	6,6	563	20,8	3,0	640	30,1	32,5
	4,25	13,2	3,2	413	12,5	2,4	423	19,7	3,1	618	18,8	2,3	633	32,0	29,6
	4,00	11,6	4,5	412	11,8	2,6	421	17,1	5,4	606	17,6	3,6	626	28,2	28,1
	3,75	12,6	1,8	421	11,6	2,5	426	19,3	5,2	643	18,0	4,0	659	30,0	27,3
	3,50	13,4	3,3	440	11,2	2,4	398	20,0	3,5	656	17,0	2,6	602	30,5	28,2
25.11.	6,00	15,5	3,0	437	13,7	3,5	418	22,4	2,5	633	20,5	4,2	628	35,4	32,7
	5,00	12,0	1,3	416	12,6	3,3	415	17,3	2,8	603	19,8	2,8	650	28,8	30,5
	4,25	12,8	1,8	424	12,2	2,0	436	19,1	2,4	633	18,6	5,3	666	30,2	28,0
	4,00	10,9	4,8	420	11,4	1,7	437	16,6	2,4	638	17,6	5,0	674	26,0	26,0
	3,75	11,5	3,2	423	11,1	2,2	442	17,4	3,2	637	16,6	3,3	658	27,3	25,2
	3,50	11,6	3,3	418	12,4	3,4	452	17,8	1,7	637	18,1	2,1	663	27,9	27,4
26.11.	6,00	9,6	2,9	434	14,3	1,8	415	13,2	2,1	595	19,5	2,7	565	22,1	34,5
	5,00	12,2	3,9	445	13,1	2,5	457	16,9	4,4	614	17,2	1,8	599	27,5	28,7
	4,25	10,9	1,2	421	10,6	2,7	418	14,4	1,5	557	14,2	3,6	561	25,8	25,3
	4,00	10,9	6,4	451	11,1	4,4	444	14,9	5,3	618	14,0	3,3	562	24,1	25,0
	3,75	11,1	3,4	440	10,8	1,5	459	15,1	3,8	597	13,8	5,0	588	25,3	23,4
	3,50	9,8	2,2	421	10,6	4,5	402	12,7	3,7	547	15,6	3,2	593	23,3	26,4
27.11.	6,00	14,4	3,5	458	14,1	2,6	444	18,6	1,7	591	18,8	3,6	589	31,5	31,8
	5,00	12,0	4,0	456	13,4	3,4	455	15,6	1,7	594	18,2	1,7	616	26,3	29,5
	4,25	12,9	3,0	461	11,0	2,9	442	16,9	1,5	604	15,1	4,2	608	28,0	24,9
	4,00	11,3	6,3	459	11,6	4,5	388	14,1	4,5	569	15,6	2,9	523	24,7	29,9
	3,75	12,4	1,6	463	10,3	3,4	428	16,0	2,0	598	13,9	3,3	577	26,8	24,0
	3,50	13,3	4,5	491	12,5	5,3	510	17,1	2,6	630	14,1	3,1	575	27,1	24,5
28.11.	6,00	14,4	6,6	492	14,1	1,8	460	20,1	8,0	689	18,4	1,3	601	29,2	30,6
	5,00	11,9	2,7	466	12,0	1,4	421	15,7	3,8	616	16,2	2,3	566	25,5	28,6
	4,25	11,2	3,0	466	11,3	2,4	439	14,9	2,9	620	14,5	2,2	564	24,0	25,8
	4,00	11,3	1,7	460	11,2	5,8	400	14,7	2,6	597	13,7	3,9	491	24,6	27,9
	3,75	12,2	5,2	452	12,5	1,8	446	16,0	3,0	593	16,3	2,5	583	26,9	28,0
	3,50	10,8	1,8	460	11,5	4,1	442	13,6	3,1	580	14,3	2,3	550	23,5	26,0
29.11.	6,00	14,6	4,8	430	17,1	5,4	495	20,2	4,3	596	23,3	2,2	677	33,9	34,5
	5,00	11,9	1,1	432	11,2	3,8	423	16,1	1,6	585	14,5	2,2	552	27,5	26,4
	4,25	11,8	3,5	422	11,7	1,5	421	16,0	5,5	574	16,5	2,4	596	27,9	27,7
	4,00	11,5	6,2	435	13,0	5,1	443	15,2	4,7	579	17,2	5,7	588	26,3	29,3
	3,75	11,4	4,7	450	11,2	4,1	382	15,6	2,5	618	15,6	1,6	531	25,2	29,4
	3,50	12,4	6,2	481	12,4	5,2	461	16,3	3,0	634	17,0	2,8	634	25,7	26,8
30.11.	6,00	13,9	1,9	435	15,4	1,6	448	18,8	1,7	588	20,5	1,2	596	32,0	34,3
	5,00	9,7	2,3	417	12,5	2,2	446	12,9	2,7	554	16,1	1,6	578	23,3	27,9
	4,25	11,6	3,4	413	12,1	3,0	442	15,4	5,8	547	15,6	3,4	573	28,1	27,3
	4,00	12,4	3,9	454	11,6	2,2	416	15,4	1,6	563	14,8	1,9	531	27,3	27,9
	3,75	13,0	6,9	470	11,6	0,3	396	15,2	0,8	548	15,3	1,9	519	27,8	29,4
	3,50	10,7	1,8	395	12,1	4,9	419	13,4	2,3	494	15,2	4,2	524	27,1	29,0
Mittelwert		12,1	3,5	439	12,3	3,0	433	16,7	3,3	601	17,0	3,0	595	27,7	28,5
Minimum		9,6	-	357	10,3	-	382	12,7	-	494	13,7	-	491	22,1	23,4
Maximum		16,5	-	492	17,1	-	510	26,0	-	689	25,1	-	686	39,0	36,6
s		1,5	-	26	1,5	-	25	2,7	-	37	2,6	-	48	3,4	3,0
Anzahl		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42

VK I RS, VK II RS = Rohschlamm Vorklärung I bzw. II; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (n = 5; TS: n = 2); u^r_c= relative Unsicherheit des Konzentrationswertes (s. Gl. 18); c_{TS} = Konzentration auf TS bezogen; s= Standardabweichung;

Fortsetzung Tab. A7: Tagesmittelwerte für Cu, Zn und TS in Rohschlämmen aus VK I und II

B	Kupfer						Zink						TS	
Da-	VK I RS			VK II RS			VK I RS			VK II RS			VK I	VK II
tum	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	g/l	g/l
24.11.	13,0	3,3	411	12,8	2,3	420	19,8	4,8	626	19,5	3,1	641	31,6	30,4
25.11.	12,4	2,9	423	12,2	2,7	433	18,4	2,5	630	18,5	3,8	657	29,2	28,3
26.11.	10,8	3,3	436	11,7	2,9	432	14,5	3,5	588	15,7	3,3	578	24,7	27,2
27.11.	12,7	3,8	465	12,2	3,7	444	16,4	2,3	598	15,9	3,1	581	27,4	27,4
28.11.	12,0	3,5	466	12,1	2,9	435	15,8	3,9	616	15,6	2,4	559	25,6	27,8
29.11.	12,2	4,4	442	12,7	4,2	438	16,6	3,6	598	17,4	2,8	596	27,8	29,0
30.11.	11,9	3,4	431	12,5	2,4	428	15,2	2,5	549	16,3	2,4	554	27,6	29,3
Mittelwert	12,1	3,5	439	12,3	3,0	433	16,7	3,3	601	17,0	3,0	595	27,7	28,5
Minimum	10,8	-	411	11,7	-	420	14,5	-	588	15,7	-	578	24,7	27,2
Maximum	13,0	-	436	12,8	-	433	19,8	-	630	19,5	-	657	31,6	30,4
s	0,7	-	20,5	0,4	-	7,5	1,9	-	27,6	1,5	-	39,6	2,3	1,1
Anzahl	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

VK I RS, VK II RS = Rohschlamm Vorklärung I bzw. II; $\bar{c}$ *= mittlere Konzentration (n = 6);* u^r_c *= relative Unsicherheit des Konzentrationswertes (s. Gl. 18);* c_{TS} *= Konzentration auf TS bezogen; s= Standardabweichung;*

Tab. A8: Kupfer-, Zink- und Feststoffgehalte in Belebt- und Überschußschlämmen aus Str. I (A) und II (B)

A	Kupfer									Zink									TS		
Datum	BB I Z2			BB I Z4			ÜS I			BB I Z2			BB I Z4			ÜS I			BB I Z2	BB I Z4	ÜS I
	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	g/l	g/l	g/l
24.11.	1,64	2,2	337	1,68	7,2	376	2,86	1,7	417	2,22	3,7	455	1,94	1,2	433	3,30	2,0	481	4,87	4,47	6,86
25.11.	1,82	5,2	379	1,97	4,1	440	2,86	6,5	417	2,06	1,2	429	1,97	3,3	441	2,90	2,9	422	4,79	4,47	6,86
26.11.	2,01	5,8	366	2,02	3,3	390	2,42	1,7	356	2,38	3,1	434	2,29	1,8	442	3,17	1,6	466	5,49	5,17	6,80
27.11.	2,06	1,5	358	1,91	5,2	369	2,45	2,9	375	2,32	2,8	402	2,17	4,2	419	2,84	3,0	435	5,76	5,19	6,54
28.11.	1,84	2,3	326	1,69	5,5	328	2,21	3,5	324	2,17	1,3	384	2,07	7,0	402	2,84	6,2	416	5,64	5,15	6,83
29.11.	2,37	3,6	410	2,01	5,5	371	2,66	2,6	407	2,63	3,8	456	2,23	3,4	412	2,85	1,4	437	5,78	5,42	6,53
30.11.	1,93	3,3	293	1,84	4,7	320	2,66	4,7	377	2,21	1,5	336	2,22	2,0	387	2,97	2,1	420	6,58	5,75	7,06
MW	1,95	3,41	353	1,87	5,08	370	2,59	3,39	382	2,28	2,48	414	2,13	3,26	419	2,98	2,75	440	5,56	5,09	6,78
Min	1,64	-	293	1,68	-	320	2,21	-	324	2,06	-	336	1,94	-	387	2,84	-	416	4,79	4,47	6,53
Max	2,37	-	410	2,02	-	440	2,86	-	417	2,63	-	456	2,29	-	442	3,30	-	481	6,58	5,75	7,06
s	0,2	-	38,2	0,1	-	39,9	0,2	-	35	0,2	-	43	0,1	-	21	0,2	-	25	0,6	0,5	0,2
n	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

B	Kupfer									Zink									TS		
Datum	BB II Z2			BB II Z4			ÜS II			BB II Z2			BB II Z4			ÜS II			BB II Z2	BB II Z4	ÜS II
	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	mg/l	%	mg/kg	g/l	g/l	g/l
24.11.	2,45	2,0	455	2,57	3,4	442	2,75	1,3	416	2,55	2,4	474	2,78	0,9	478	3,22	2,0	488	5,38	5,82	6,61
25.11.	2,13	1,8	396	1,93	2,6	331	2,89	1,2	437	2,34	1,0	435	2,17	2,7	372	3,07	2,7	464	5,38	5,82	6,61
26.11.	2,44	2,4	419	2,08	2,9	415	2,58	3,0	386	2,87	3,3	492	2,34	1,5	468	3,23	2,8	483	5,83	5,00	6,69
27.11.	2,31	1,5	375	1,96	3,8	398	2,70	4,6	395	2,64	2,7	428	2,24	0,9	455	2,99	1,4	437	6,17	4,93	6,84
28.11.	1,86	5,3	306	1,69	2,7	329	2,47	5,2	359	2,67	4,6	438	2,11	3,5	413	2,83	3,9	411	6,08	5,12	6,89
29.11.	2,36	4,6	399	2,06	2,2	411	2,61	6,1	405	2,54	3,3	429	2,16	3,9	430	2,81	4,9	436	5,92	5,02	6,45
30.11.	2,28	1,5	347	2,30	6,1	401	3,04	4,4	408	2,81	6,2	429	2,41	1,5	421	3,09	3,2	416	6,56	5,73	7,44
MW	2,26	2,73	385	2,08	3,40	390	2,72	3,68	401	2,63	3,37	446	2,32	2,13	434	3,03	3,00	448	5,90	5,35	6,79
Min	1,86	-	306	1,69	-	329	2,47	-	359	2,34	-	428	2,11	-	372	2,81	-	411	5,38	4,93	6,45
Max	2,45	-	455	2,57	-	442	3,04	-	437	2,87	-	492	2,78	-	478	3,23	-	488	6,56	5,82	7,44
s	0,2	-	49,8	0,3	-	46,7	0,2	-	35	0,2	-	27	0,2	-	39	0,2	-	30	0,3	0,4	0,2
n	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

TS = Trockensubstanz; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (n = 5; TS: n = 2); u^r_c= relative Unsicherheit des Konzentrationswertes (s. Gl. 18); c_{TS} = Konzentration bez. auf TS-Gehalt; MW = Mittelwert; Min = Minimum; Max = Maximum; s = Standardabweichung; n = Anzahl; BB = Belebung; Z2 = Zone 2; Z4 = Zone 4; ÜS = Überschußschlamm

Tab. A9: Kupfer-, Zink- und Feststoffgehalte in Nacheindicker- (NE) und Klärschlämmen (KS)

Datum	**Kupfer**						**Zink**						**TS**	
	Nachein-dicker			**Klär-schlamm**			**Nachein-dicker**			**Klär-schlamm**			**NE**	**KS**
	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	u^r_c	c_{TS}	$\bar{c}$	$\bar{c}$
	mg/l	**%**	**mg/kg**	**mg/l**	**%**	**mg/kg**	**mg/l**	**%**	**mg/kg**	**mg/l**	**%**	**mg/kg**	**g/l**	**g/l**
24.11.	17,7	2,5	548	113	3,3	547	28,4	3,5	880	182	1,8	880	32,3	207
25.11.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
26.11.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
27.11.	17,6	2,4	530	110	1,6	532	26,9	3,1	811	172	1,4	831	33,2	207
28.11.	16,1	0,8	514	104	2,2	534	25,3	1,2	806	159	2,8	815	31,4	195
29.11.	14,1	3,6	530	106	3,5	540	20,1	2,1	754	161	3,8	814	26,6	197
30.11.	12,7	2,6	513	109	1,4	556	18,2	2,3	735	162	0,6	827	24,8	196
MW	15,7	2,4	527	109	2,4	542	23,8	2,4	797	167	2,1	833	29,7	200
Min	12,7	-	514	104	-	532	20,1	-	754	159	-	814	26,6	195
Max	17,7	-	548	113	-	547	28,4	-	880	182	-	880	33,2	207
s	2,2	-	14,4	3,4	-	10,1	4,4	-	56,9	9,6	-	27,0	3,7	5,8
n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

TS = Trockensubstanz; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (n = 5; TS: n = 2); u^r_c= = relative Unsicherheit der Konzentration (s. Gl. 18); c_{TS} = Konzentration bez. auf TS-Gehalt; MW = Mittelwert; Min = Minimum; Max = Maximum, s = Standardabweichung; n = Anzahl; k.P. = keine Probe

Tab. A10: Frachten und Unsicherheitsbeträge für Kupfer in der Abwasserbehandlung in 2 h-Mischproben (A) und als Tagesfrachten (B)

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Kupfergehalt in µg/l				Kupferfrachten Str. I (F) in g/2h			Kupferfrachten Str. II (F) in g/2h			Kupferfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
23.11.	08:00	659	667	768	64,5	64	9,2	506	42,5	6,1	513	42,9	6,1	1018,9	85,4	12,2	22,9	22,4	29,0
	10:00	674	684	474	75	81	11,2	320	50,9	7,5	325	55,6	7,7	644,2	106,5	15,2	23,1	22,6	27,4
	12:00	613	619	286	84	96	9,2	175	51,2	5,7	177	59,1	5,7	351,6	110,4	11,4	22,8	22,9	30,9
	14:00	637	645	358	87	98	12,0	228	55,7	7,6	231	63,6	7,7	459,1	119,3	15,4	22,8	22,4	31,2
	16:00	562	568	192	85	97	13,8	108	47,8	7,7	109	55,2	7,8	216,8	103,0	15,5	22,5	22,7	30,3
	18:00	570	580	133	78	89,4	10,5	75,6	44,4	6,0	77,0	51,8	6,1	152,6	96,2	12,1	24,5	22,7	41,1
	20:00	546	553	124	74	85,7	11,3	67,8	40,4	6,2	68,8	47,4	6,2	136,6	87,8	12,4	22,5	22,8	23,5
	22:00	433	445	133	67,1	86,0	10,6	57,6	29,1	4,6	59,1	38,3	4,7	116,7	67,3	9,3	22,9	22,4	24,0
24.11.	00:00	362	373	100	57,0	67,2	10,3	36,3	20,6	3,7	37,4	25,1	3,9	73,7	45,7	7,6	22,4	22,5	23,6
	02:00	264	268	79	50,5	63,9	13,0	20,8	13,3	3,4	21,1	17,1	3,5	41,9	30,5	6,9	22,4	22,5	25,1
	04:00	285	289	76	47,8	57,7	*6,8*	21,6	13,6	1,9	22,0	16,7	2,0	43,6	30,3	3,9	22,4	22,6	29,1
	06:00	445	450	148	*64,0*	65,1	*7,6*	66,0	28,5	3,4	66,7	29,3	3,4	132,7	57,7	6,8	22,4	22,9	23,7
	08:00	717	724	448	*85,6*	78	8,2	321	61,4	5,9	325	56,4	6,0	646,3	117,8	11,8	22,4	22,6	25,5
	10:00	720	739	288	61,2	99	5,4	208	44,1	3,9	213	73,5	4,0	420,6	117,6	7,9	22,5	22,6	29,5
	12:00	662	670	274	73,6	95	12,3	181	48,7	8,2	183	63,7	8,3	364,3	112,5	16,4	23,1	22,6	50,5
	14:00	621	629	200	69,0	86	9,3	124	42,8	5,8	126	54,2	5,8	250,5	97,0	11,6	22,5	22,7	32,5
	16:00	565	568	132	80	90	9,4	74,6	44,9	5,3	75,1	51,4	5,4	149,8	96,3	10,7	22,7	23,5	39,9
	18:00	606	611	141	77,9	99	12,7	85,2	47,2	7,7	85,8	60,2	7,8	171,0	107,4	15,5	24,2	22,7	40,9
	20:00	553	562	142	81	84	9,0	78,4	44,7	5,0	79,8	47,4	5,0	158,3	92,1	10,0	22,8	23,0	24,2
	22:00	446	454	187	78	85	9,4	83,6	34,7	4,2	85,0	38,8	4,3	168,6	73,5	8,5	22,4	22,4	25,3
25.11.	00:00	324	327	131	65,2	74,5	*8,1*	42,5	21,1	2,6	43,1	24,4	2,7	85,6	45,5	5,3	22,6	22,4	23,6
	02:00	302	307	105	63,2	63,4	*8,0*	31,8	19,1	2,4	32,4	19,5	2,5	64,2	38,6	4,9	22,4	23,2	29,7
	04:00	270	274	85	60,9	58,7	*6,8*	23,0	16,4	1,8	23,4	16,1	1,9	46,4	32,5	3,7	22,4	23,5	29,1
	06:00	334	336	121	57,5	74,9	*7,6*	40,5	19,2	2,5	40,7	25,2	2,6	81,2	44,4	5,1	22,4	23,7	23,7
	08:00	550	561	619	90,6	84,1	6,7	340	49,8	3,7	347	47,2	3,8	687,7	97,0	7,4	22,8	23,4	27,7
	10:00	708	719	658	133	85,4	5,5	466	94,1	3,9	474	61,4	3,9	939,6	155,5	7,8	22,6	22,6	25,6
	12:00	579	591	271	74,5	97,9	5,8	157	43,1	3,4	160	57,9	3,5	316,6	101,0	6,8	23,7	22,5	33,9
	14:00	615	629	246	79,3	102,4	7,0	151	48,8	4,3	155	64,4	4,4	306,0	113,2	8,8	22,7	22,4	23,1
	16:00	605	613	138	84,4	104,9	7,0	83,3	51,1	4,2	84,3	64,3	4,3	167,7	115,4	8,5	24,6	27,0	26,0

Fortsetzung Tab. A10

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Kupfergehalt in µg/l				Kupferfrachten Str. I (F) in g/2h			Kupferfrachten Str. II (F) in g/2h			Kupferfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
25.11	18:00	649	663	167	84,5	100	6,7	108	54,8	4,3	110	66,4	4,4	218,6	121,2	8,8	23,4	22,6	23,2
	20:00	499	515	161	87,6	97,9	6,5	80,2	43,7	3,3	82,8	50,5	3,4	163,0	94,2	6,6	22,9	22,7	24,7
	22:00	467	482	138	84,5	92,3	6,1	64,5	39,5	2,8	66,5	44,5	2,9	130,9	84,0	5,8	22,5	22,8	25,4
26.11.	00:00	323	331	118	74,6	76,0	6,6	38,1	24,1	2,1	39,0	25,1	2,2	77,1	49,2	4,3	23,2	22,7	24,1
	02:00	232	239	97	66,4	72,5	6,4	22,4	15,4	1,5	23,1	17,3	1,5	45,6	32,8	3,0	26,7	22,6	35,3
	04:00	228	235	89	63,2	72,3	7,2	20,3	14,4	1,6	20,9	17,0	1,7	41,3	31,4	3,3	23,5	23,1	24,4
	06:00	267	270	85,5	66,5	73,7	5,7	22,8	17,7	1,5	23,1	19,9	1,6	45,9	37,6	3,1	22,4	22,7	22,4
	08:00	446	459	491	66,2	72,9	10,6	219	29,5	4,7	225	33,5	4,9	444,6	63,0	9,6	22,4	22,4	36,1
	10:00	629	638	429	66,4	100	11,1	270	41,8	7,0	274	63,7	7,1	544,2	105,4	14,1	22,6	22,6	28,5
	12:00	678	683	220	84,8	115	7,5	149	57,5	5,1	150	78,6	5,1	298,8	136,2	10,2	22,6	22,5	30,2
	14:00	577	585	341	95	94	8,9	197	54,7	5,1	200	54,9	5,2	396,5	109,5	10,3	22,6	22,6	35,5
	16:00	460	469	192	89,7	86,0	11,5	88,5	41,3	5,3	90,2	40,3	5,4	178,7	81,6	10,7	22,4	22,6	28,6
	18:00	541	552	189	84,1	87,3	8,3	102	45,5	4,5	104	48,2	4,6	206,3	93,7	9,0	22,8	22,4	38,6
	20:00	462	472	173	94,1	92,4	5,5	79,8	43,4	2,5	81,6	43,6	2,6	161,4	87,1	5,1	22,7	22,6	32,7
	22:00	430	436	131	81,8	99,7	5,4	56,4	35,1	2,3	57,3	43,5	2,3	113,7	78,6	4,6	22,8	22,4	25,5
27.11.	00:00	325	330	118,2	65,8	83,4	5,2	38,4	21,4	1,7	39,0	27,5	1,7	77,5	49,0	3,4	22,4	22,6	23,6
	02:00	235	236	96,9	61,6	70,0	6,0	22,8	14,5	1,4	22,9	16,5	1,4	45,7	31,0	2,9	22,7	22,4	30,8
	04:00	258	261	82,5	58,8	72,3	**2,5**	21,3	15,2	0,6	21,5	18,8	0,7	42,8	34,0	1,3	22,6	22,5	n.b.
	06:00	406	418	175	61,0	73,3	5,9	70,8	24,7	2,4	73,0	30,7	2,5	143,8	55,4	4,9	22,4	23,4	50,3
	08:00	694	707	452	57,2	91,2	11,7	314	39,7	8,1	320	64,5	8,3	633,2	104,2	16,4	25,3	22,8	23,3
	10:00	752	763	219	83,6	113	11,5	165	62,9	8,7	167	86,0	8,8	332,1	148,9	17,4	23,0	22,5	26,6
	12:00	733	743	421	97	103	13,4	309	71,0	9,8	313	76,7	9,9	621,9	147,8	19,7	22,6	22,8	29,2
	14:00	533	544	451	99	127	13,1	241	52,8	7,0	245	68,9	7,1	486,2	121,6	14,1	22,5	23,0	27,2
	16:00	548	558	481	102	104	13,3	264	56,0	7,3	268	57,8	7,4	532,2	113,8	14,7	22,4	23,3	27,2
	18:00	507	515	699	78,6	85,5	11,9	354	39,8	6,0	360	44,0	6,1	714,2	83,9	12,2	22,7	22,7	22,8
	20:00	517	528	210	74	83	12,9	109	38,1	6,6	111	43,9	6,8	219,6	82,0	13,4	23,8	22,4	29,4
	22:00	421	432	163	73	85	9,8	68,7	30,7	4,1	70,5	36,8	4,2	139,2	67,5	8,4	24,4	22,5	22,6

Fortsetzung Tab. A10

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Kupfergehalt in µg/l				Kupferfrachten Str. I (F) in g/2h			Kupferfrachten Str. II (F) in g/2h			Kupferfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
28.11.	00:00	279	294	139	70,4	71,5	9,6	38,7	19,7	2,7	40,7	21,0	2,8	79,4	40,7	5,5	22,7	22,7	22,5
	02:00	249	258	115	62,8	64,0	10,2	28,7	15,6	2,5	29,8	16,5	2,6	58,5	32,2	5,2	22,6	23,1	27,2
	04:00	233	234	110,2	53,0	60,0	8,9	25,7	12,3	2,1	25,8	14,1	2,1	51,5	26,4	4,1	23,1	22,8	23,7
	06:00	398	404	149	70,4	129	10,0	59,2	28,0	4,0	60,1	52,0	4,0	119,4	80,0	8,0	22,9	22,5	22,9
	08:00	690	697	553	76,0	107	8,2	381	52,4	5,7	385	74,5	5,7	766,3	126,9	11,4	22,8	23,0	25,3
	10:00	660	672	342	82,8	115	6,5	226	54,7	4,3	230	77,3	4,4	455,8	131,9	8,6	22,8	22,7	24,1
	12:00	618	633	514	84	136	7,2	318	51,7	4,4	325	86,2	4,5	643,0	137,9	9,0	22,8	22,6	27,3
	14:00	545	561	372	87	131	5,8	203	47,2	3,2	209	73,8	3,3	411,5	121,0	6,4	22,4	22,5	23,6
	16:00	455	462	391	104	139	6,1	178	47,2	2,8	181	64,4	2,8	358,8	111,6	5,6	22,7	22,6	24,4
	18:00	534	549	527	92	114	9,1	281	49,3	4,8	289	62,4	5,0	570,4	111,7	9,8	22,7	22,7	26,1
	20:00	444	462	268	81,1	97,3	7,8	119	36,0	3,5	124	45,0	3,6	243,1	81,0	7,1	22,7	22,5	26,1
	22:00	414	426	195	80,4	96,1	8,7	80,9	33,3	3,6	83,2	40,9	3,7	164,0	74,3	7,3	22,4	22,5	31,4
29.11.	00:00	272	280	156	66,8	81,7	8,6	42,6	18,2	2,4	43,7	22,8	2,4	86,3	41,0	4,8	22,7	22,5	25,1
	02:00	207	208	153	59,9	74,0	9,2	31,6	12,4	1,9	31,8	15,4	1,9	63,3	27,8	3,8	22,5	22,5	31,6
	04:00	216	214	150	57,4	70,4	8,4	32,5	12,4	1,8	32,2	15,1	1,8	64,8	27,5	3,6	22,4	22,5	25,3
	06:00	385	392	168	64,0	98,0	8,7	64,6	24,7	3,4	65,7	38,4	3,4	130,2	63,1	6,8	22,4	22,5	28,3
	08:00	671	691	338	68,2	92	k.P.	227	45,8	k.P.	234	63,9	k.P.	461,0	109,6	k.P.	22,5	22,8	k.P.
	10:00	750	769	284	86	142	k.P.	213	64,6	k.P.	218	110	k.P.	431,3	174,2	k.P.	23,7	23,2	k.P.
	12:00	676	695	382	95	134	k.P.	258	64,5	k.P.	265	93,2	k.P.	523,9	157,8	k.P.	23,0	23,2	k.P.
	14:00	648	666	271	83	132	k.P.	176	53,8	k.P.	181	87,6	k.P.	356,3	141,4	k.P.	22,6	22,9	k.P.
	16:00	442	454	250	86	121	k.P.	110	37,9	k.P.	113	54,8	k.P.	223,7	92,7	k.P.	23,8	23,3	k.P.
	18:00	499	512	255	92	113	k.P.	127	45,7	k.P.	131	57,7	k.P.	257,7	103,4	k.P.	25,7	23,6	k.P.
	20:00	507	520	190	84	166	k.P.	96,3	42,4	k.P.	98,7	86,4	k.P.	195,0	128,8	k.P.	23,6	23,3	k.P.
	22:00	417	426	177	84	140	k.P.	73,6	35,1	k.P.	75,3	59,6	k.P.	148,9	94,7	k.P.	25,6	23,5	k.P.
30.11.	00:00	291	306	170	70,1	166,1	k.P.	49,5	20,4	k.P.	52,1	50,8	k.P.	101,6	71,1	k.P.	24,0	23,2	k.P.
	02:00	178	189	182	55,6	71,7	k.P.	32,4	9,9	k.P.	34,4	13,5	k.P.	66,8	23,4	k.P.	22,5	22,6	k.P.
	04:00	178	180	250	47,6	65,9	k.P.	44,5	8,5	k.P.	45,1	11,9	k.P.	89,7	20,4	k.P.	22,5	22,6	k.P.
	06:00	406	408	252	k.P.	k.P.	k.P.	102	k.P.	k.P.	103	k.P.	k.P.	205,1	k.P.	k.P.	22,5	k.P.	k.P.

Fortsetzung Tab. A10

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Kupfergehalt in µg/l				Kupferfrachten Str. I (F) in g/2h			Kupferfrachten Str. II (F) in g/2h			Kupferfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
Mittelwert		480	489	249	75,8	93,6	8,7	134	37,6	4,3	137	45,4	4,4	271	83,0	8,7	23,0	22,8	28,3
Minimum		178	180	76,0	47,6	57,7	2,5	20,3	12,3	0,6	20,9	14,1	0,7	41,3	26,4	1,3	22,4	22,4	22,4
Maximum		752	769	768	133	166	14	506	94,1	9,8	513	86,2	9,9	1019	155	19,7	26,7	27,0	50,5
s		161	164	158	14	24	2	112	17	2,1	114	22	2,1	226	38	4,2	-	-	-
Anzahl		84	84	84	83	83	72	84	83	72	84	83	72	84	83	72	84	83	71

VK I_{Zu}, VK II_{Zu} = Zulauf Vorklärung I bzw. II; VK I_{Ab}, VK II_{Ab} = Ablauf Vorklärung I bzw. II; NK I_{Ab}, NK II_{Ab} = Ablauf Nachklärung; Zul. = Zulauf; $\overline{u}_{F,ges}$ *= mittlere Gesamt unsicherheit eines Frachtergebnisses (2 h-MP; s. Gl. 21); s= Standardabweichung; kursiv gedruckt: Werte berechnet als Mittelwerte zeitgleicher Proben des Wochengangs; fett gedruckt: Werte gesetzt als 50 % Wert der Nachweisgrenze; k.P. = keine Probe*

Fortsetzung Tab. A10: Tagesfrachten und Unsicherheitsbeträge der Tagesfrachten für Kupfer in der Abwasserbehandlung

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/d		Kupfergehalt (Mittelwert/d) in µg/l				Kupferfracht Str. I (F_d) in g/d			Kupferfracht Str. II (F_d) in g/d			Kupferfracht Σ Str. I + Str. II (F_d) in g/d			Unsicherheit der Tagesfracht (u_{Fd}) in g		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
23.11.		4693	4761	308	76,9	87,2	11,0	1538	362	51,3	1559	414	52,1	3097	776	103	313	63,0	10,2
24.11.		6245	6337	185	68,7	80,9	9,5	1301	445	58,4	1320	534	59,2	2621	978	118	219	68,6	9,9
25.11.		5903	6017	237	80,4	86,4	6,8	1589	501	39,4	1619	542	40,1	3208	1042	79,5	296	74,2	6,5
26.11.		5271	5369	213	77,7	86,8	7,9	1265	420	43,3	1289	486	44,2	2554	906	87,5	212	64,4	7,7
27.11.		5930	6037	297	75,9	90,8	9,8	1977	467	63,9	2012	572	65,0	3988	1039	129	324	74,7	11,7
28.11.		5520	5653	306	78,6	105,0	8,2	1939	447	43,5	1983	628	44,6	3922	1076	88,1	318	76,5	7,2
29.11.		5692	5827	231	77,2	113,7	8,8	1453	457	9,4	1489	705	9,6	2942	1162	19,0	229	84,6	2,7
30.11.		1052	1083	214	57,8	101,2	k.P.	229	38,7	k.P.	234	76,2	k.P.	463	115	k.P.	58,0	17,6	0,0
Mittelwert/d		5758	5869	249	74	94	9	1613[(1)]	454[(1)]	52[(1)]	1644[(1)]	572[(1)]	52[(1)]	3256[(1)]	1025[(1)]	104[(1)]	281[(2)]	76[(2)]	9[(2)]

VK I_{Zu}, VK II_{Zu} = Zulauf Vorklärung I bzw. II; VK I_{Ab}, VK II_{Ab} = Ablauf Vorklärung I bzw. II; NK I_{Ab}, NK II_{Ab} = Ablauf Nachklärung;); Zul. = Zulauf; F_d = Tagesfracht (s. Gl. 22); Σ *= Summe;* u_{Fd} *= Unsicherheit der Tagesfracht (s. Gl. 23); k.P. = keine Probe;* [(1)] *= mittlere Tagesfracht (*$\overline{F}_d$*; s. Gl. 24);* [(2)] *= mittlere Unsicherheit der Tagesfracht (*$\overline{u}_{F_d}$*; s. Gl. 25);*

Tab. A11: Frachten und Unsicherheitsbeträge für Zink in der Abwasserbehandlung in 2 h-Mischproben (A) und als Tagesfrachten (B)

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Zinkgehalt in µg/l				Zinkfrachten Str. I (F) in g/2h			Zinkfrachten Str. II (F) in g/2h			Zinkfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
23.11.	08:00	659	667	1291	88,0	102	35,6	850	58,0	23,5	861	68,0	23,8	1711,4	125,9	47,3	22,4	22,8	23,3
	10:00	674	684	754	116	112	34,8	508	78,5	23,5	516	76,3	23,8	1024,5	154,8	47,3	22,4	22,7	23,3
	12:00	613	619	402	109	114	32,2	246	67,0	19,7	249	70,7	19,9	494,6	137,8	39,6	22,4	22,5	22,8
	14:00	637	645	602	123	123	32,7	383	78,3	20,8	389	79,6	21,1	772,1	157,9	41,9	22,4	22,5	25,3
	16:00	562	568	307	111	110	38,4	173	62,6	21,6	174	62,5	21,8	346,7	125,1	43,4	22,6	22,6	24,5
	18:00	570	580	179	106	94,5	42,4	101,9	60,2	24,1	103,8	54,8	24,6	205,7	115,0	48,7	22,6	22,7	23,3
	20:00	546	553	190	101	87,9	48,7	103,6	55,2	26,6	105,0	48,6	26,9	208,6	103,8	53,5	22,4	22,7	22,9
	22:00	433	445	191	74,1	40,1	41,1	82,9	32,1	17,8	85,1	17,9	18,3	168,0	50,0	36,1	22,4	22,9	23,0
24.11.	00:00	362	373	128	88,8	39,3	34,4	46,5	32,2	12,5	47,9	14,7	12,8	94,4	46,8	25,3	23,7	22,8	24,6
	02:00	264	268	109	14,9	61,6	34,8	28,7	3,9	9,2	29,2	16,5	9,3	57,9	20,4	18,5	22,9	26,8	23,3
	04:00	285	289	122	59,1	53,8	*30,7*	34,7	16,8	8,7	35,3	15,5	8,9	70,1	32,4	17,6	22,9	23,2	23,9
	06:00	445	450	258	*73,2*	98,8	*30,5*	114,9	32,6	13,6	116,1	44,4	13,7	230,9	77,0	27,3	22,6	22,8	23,7
	08:00	717	724	669	*81,9*	148	35,8	480	58,7	25,6	485	107,4	25,9	964,1	166,1	51,6	22,5	22,6	23,9
	10:00	720	739	440	93,5	123	40,9	317	67,4	29,4	325	90,6	30,2	642,0	157,9	59,7	22,4	22,7	22,7
	12:00	662	670	386	83,4	100	35,7	255	55,2	23,6	258	67,0	23,9	513,6	122,2	47,5	22,4	22,6	22,4
	14:00	621	629	303	91,9	108	37,8	188	57,0	23,5	190	68,3	23,8	378,3	125,3	47,3	22,8	22,7	22,9
	16:00	565	568	227	101	117	31,6	128,1	57,1	17,8	128,9	66,6	17,9	257,0	123,7	35,8	24,1	22,6	22,8
	18:00	606	611	201	97,5	112	41,2	122,1	59,1	25,0	123,0	68,6	25,2	245,0	127,7	50,2	22,5	22,7	32,8
	20:00	553	562	201	141	105	48,8	111,1	78,1	27,0	113,1	59,1	27,4	224,2	137,2	54,4	22,8	22,8	22,8
	22:00	446	454	238	110	106	41,2	106,1	48,9	18,4	108,0	48,2	18,7	214,1	97,1	37,1	22,5	22,5	23,2
25.11.	00:00	324	327	208	84,8	94,4	*33,7*	67,3	27,4	10,9	68,1	30,9	11,0	135,4	58,3	21,9	22,7	22,6	24,6
	02:00	302	307	166	73,8	79,3	*32,7*	50,2	22,3	9,9	51,0	24,3	10,0	101,2	46,6	19,9	22,5	22,9	24,1
	04:00	270	274	135	74,3	86,2	*30,7*	36,5	20,0	8,3	37,1	23,6	8,4	73,6	43,6	16,7	22,4	23,6	23,9
	06:00	334	336	172	70,5	52,2	*30,5*	57,4	23,6	10,2	57,6	17,5	10,2	115,0	41,1	20,4	22,9	22,8	23,7
	08:00	550	561	1017	86,8	74,1	36,0	559	47,7	19,8	570	41,6	20,2	1129,4	89,3	39,9	22,4	23,2	23,6
	10:00	708	719	1088	107	80,6	32,2	770	75,8	22,8	783	58,0	23,1	1552,7	133,8	45,9	22,4	22,5	24,0
	12:00	579	591	375	93,7	75,3	32,4	217	54,2	18,7	221	44,5	19,1	438,2	98,8	37,9	22,4	22,9	24,3
	14:00	615	629	334	94,1	92,0	31,7	206	57,9	19,5	210	57,9	20,0	415,9	115,8	39,5	22,4	22,7	25,2
	16:00	605	613	189	93,7	97,9	32,4	114,3	56,7	19,6	115,7	60,0	19,8	230,1	116,7	39,4	22,4	22,6	24,3

Fortsetzung Tab. A11

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Zinkgehalt in µg/l				Zinkfrachten Str. I (F) in g/2h			Zinkfrachten Str. II (F) in g/2h			Zinkfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
25.11.	18:00	649	663	244	85,8	100	28,3	158	55,7	18,4	162	66,5	18,8	320,0	122,2	37,2	23,4	22,5	22,4
	20:00	499	515	268	84,2	92,4	24,4	133,8	42,0	12,2	138,1	47,6	12,6	271,9	89,7	24,7	22,5	22,6	23,5
	22:00	467	482	191	69,9	84,2	25,4	89,4	32,7	11,9	92,2	40,6	12,3	181,7	73,2	24,1	22,7	23,0	24,4
26.11.	00:00	323	331	135	59,9	63,3	39,7	43,5	19,3	12,8	44,6	20,9	13,1	88,2	40,3	26,0	22,7	23,7	27,2
	02:00	232	239	115	44,8	51,5	37,4	26,6	10,4	8,7	27,4	12,3	9,0	54,0	22,7	17,7	22,5	23,2	23,1
	04:00	228	235	111	40,7	43,6	33,2	25,2	9,3	7,5	26,0	10,2	7,8	51,2	19,5	15,3	22,6	23,9	23,7
	06:00	267	270	82,3	62,0	60,2	29,2	22,0	16,5	7,8	22,2	16,2	7,9	44,2	32,8	15,7	22,5	22,6	24,0
	08:00	446	459	675	68,6	71,5	24,6	301	30,6	11,0	310	32,8	11,3	610,6	63,4	22,3	22,4	23,6	23,4
	10:00	629	638	621	77,2	106	22,8	391	48,5	14,3	397	67,7	14,5	787,1	116,3	28,9	22,5	23,2	23,4
	12:00	678	683	367	95,7	112	21,2	249	64,9	14,4	251	76,7	14,4	500,1	141,7	28,8	22,6	22,6	23,6
	14:00	577	585	571	103	108	19,5	329	59,4	11,2	334	63,2	11,4	663,0	122,6	22,6	22,4	22,7	24,7
	16:00	460	469	292	86,1	84,6	22,2	134,4	39,6	10,2	136,9	39,6	10,4	271,4	79,2	20,6	22,5	23,2	26,4
	18:00	541	552	197	78,1	78,7	25,8	107	42,2	14,0	109	43,4	14,2	215,4	85,7	28,2	22,5	22,6	24,9
	20:00	462	472	176	76,0	81,2	25,2	81,2	35,1	11,6	83,1	38,4	11,9	164,4	73,4	23,5	22,5	22,8	26,9
	22:00	430	436	125	69,2	81,0	24,3	53,6	29,7	10,4	54,4	35,3	10,6	108,0	65,1	21,0	23,1	22,6	24,3
27.11.	00:00	325	330	99,7	52,3	61,2	30,6	32,4	17,0	10,0	32,9	20,2	10,1	65,4	37,2	20,1	22,5	23,1	26,3
	02:00	235	236	82,7	46,1	57,6	29,6	19,4	10,8	7,0	19,5	13,6	7,0	39,0	24,5	13,9	22,4	23,1	23,6
	04:00	258	261	70,5	43,1	51,2	22,0	18,2	11,1	5,7	18,4	13,4	5,7	36,6	24,5	11,4	22,7	23,2	24,6
	06:00	406	418	208	61,4	61,2	24,1	84,5	24,9	9,8	87,2	25,6	10,1	171,7	50,5	19,9	22,4	23,5	22,8
	08:00	694	707	687	71,3	87,5	26,5	477	49,5	18,4	486	61,9	18,8	963,1	111,4	37,2	22,5	22,7	25,1
	10:00	752	763	359	97,6	105	23,1	270	73,4	17,4	274	80,4	17,6	543,6	153,8	35,0	22,5	22,8	23,9
	12:00	733	743	553	117	118	19,3	405	86,1	14,2	411	87,9	14,3	815,8	173,9	28,5	22,6	23,3	26,2
	14:00	533	544	626	191	132	22,5	334	101,8	12,0	341	72,0	12,2	674,9	173,8	24,2	22,5	22,8	24,8
	16:00	548	558	586	114	112	25,0	321	62,7	13,7	327	62,5	13,9	648,3	125,2	27,6	22,6	23,0	24,9
	18:00	507	515	756	99,9	95,7	33,2	383	50,6	16,8	389	49,3	17,1	772,0	99,9	33,9	22,4	22,7	23,3
	20:00	517	528	273	107	106	34,0	141	55,1	17,6	144	56,1	18,0	285,4	111,2	35,6	23,2	23,1	24,7
	22:00	421	432	203	100	107	30,0	85,4	42,2	12,6	87,7	46,3	13,0	173,1	88,5	25,6	23,0	23,2	23,6

Fortsetzung Tab. A11

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in $m^3/2h$		Zinkgehalt in µg/l				Zinkfrachten Str. I (F) in g/2h			Zinkfrachten Str. II (F) in g/2h			Zinkfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
28.11.	00:00	279	294	165	94,0	86,6	30,7	46,2	26,3	8,6	48,6	25,4	9,0	94,8	51,7	17,6	22,7	23,0	22,4
	02:00	249	258	112	79,5	76,9	30,2	27,9	19,8	7,5	29,0	19,9	7,8	56,9	39,7	15,3	22,5	22,9	26,0
	04:00	233	234	96,5	67,5	74,4	29,7	22,5	15,7	6,9	22,6	17,4	7,0	45,1	33,2	13,9	23,6	23,0	23,7
	06:00	398	404	173	92,1	103	34,9	68,8	36,6	13,9	69,9	41,6	14,1	138,7	78,2	28,0	23,1	22,7	25,0
	08:00	690	697	713	90,5	118	35,8	492	62,4	24,7	497	82,6	25,0	989,3	145,0	49,7	22,4	22,7	22,5
	10:00	660	672	503	97,6	126	32,0	332	64,5	21,2	338	85,0	21,5	670,1	149,4	42,7	22,4	22,5	22,8
	12:00	618	633	708	111	133	29,1	438	68,6	18,0	448	84,2	18,4	886,1	152,7	36,4	22,4	22,6	24,2
	14:00	545	561	523	111	128	26,8	285	60,6	14,6	293	71,7	15,0	578,2	132,3	29,6	22,4	22,6	23,8
	16:00	455	462	443	118	122	24,9	201	53,5	11,3	205	56,3	11,5	406,3	109,8	22,8	22,5	22,5	23,5
	18:00	534	549	543	110	100	29,4	290	58,7	15,7	298	54,9	16,1	587,8	113,6	31,8	22,5	22,5	30,5
	20:00	444	462	322	97,3	93,8	35,4	143	43,2	15,7	149	43,4	16,4	291,9	86,6	32,1	23,4	23,2	22,5
	22:00	414	426	182	98,7	93,0	31,8	75,2	40,9	13,2	77,4	39,6	13,6	152,6	80,5	26,8	23,5	22,6	23,9
29.11.	00:00	272	280	145	74,2	74,9	33,3	39,4	20,2	9,1	40,5	20,9	9,3	79,9	41,2	18,4	23,0	23,6	24,6
	02:00	207	208	141	63,7	61,8	31,6	29,1	13,2	6,5	29,3	12,9	6,6	58,4	26,1	13,1	22,9	22,7	25,0
	04:00	216	214	155	62,5	59,1	32,7	33,6	13,5	7,1	33,3	12,7	7,0	66,9	26,2	14,1	23,1	23,6	23,6
	06:00	385	392	194	79,8	92,9	33,9	74,6	30,8	13,1	75,8	36,4	13,3	150,5	67,2	26,4	23,1	22,8	23,7
	08:00	671	691	477	92,5	114	k.P.	320	62,1	k.P.	330	78,8	k.P.	650,2	140,9	k.P.	22,5	22,6	k.P.
	10:00	750	769	504	127	135	k.P.	378	95,3	k.P.	388	104	k.P.	766,3	198,8	k.P.	22,4	22,5	k.P.
	12:00	676	695	583	121	123	k.P.	394	81,9	k.P.	405	85,7	k.P.	799,4	167,6	k.P.	22,4	22,7	k.P.
	14:00	648	666	431	112	107	k.P.	280	72,9	k.P.	287	71,5	k.P.	566,8	144,4	k.P.	22,4	22,7	k.P.
	16:00	442	454	292	107	119	k.P.	129	47,3	k.P.	132	53,9	k.P.	261,7	101,2	k.P.	22,4	22,7	k.P.
	18:00	499	512	340	114	107	k.P.	170	57,1	k.P.	174	55,0	k.P.	344,4	112,1	k.P.	22,5	22,5	k.P.
	20:00	507	520	239	101	111	k.P.	121,3	51,5	k.P.	124,3	57,9	k.P.	245,6	109,3	k.P.	22,5	22,9	k.P.
	22:00	417	426	203	102	107	k.P.	84,4	42,6	k.P.	86,4	45,4	k.P.	170,8	88,1	k.P.	22,5	22,6	k.P.
30.11.	00:00	291	306	199	92,0	80,3	k.P.	57,8	26,7	k.P.	60,8	24,5	k.P.	118,6	51,3	k.P.	22,5	22,8	k.P.
	02:00	178	189	232	72,0	72,5	k.P.	41,2	12,8	k.P.	43,8	13,7	k.P.	85,1	26,5	k.P.	22,5	22,7	k.P.
	04:00	178	180	306	56,5	63,6	k.P.	54,4	10,0	k.P.	55,2	11,5	k.P.	109,5	21,5	k.P.	22,5	22,5	k.P.
	06:00	406	408	304	k.P.	k.P.	k.P.	123	k.P.	k.P.	124	k.P.	k.P.	247,5	k.P.	k.P.	22,5	k.P.	k.P.

Fortsetzung Tab. A11

A Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/2h		Zinkgehalt in µg/l				Zinkfrachten Str. I (F) in g/2h			Zinkfrachten Str. II (F) in g/2h			Zinkfracht Σ Str. I + Str. II (F) in g/2h			Unsicherheit der Fracht ($\overline{u}_{F,ges}$) in %		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
Mittelwert		480	489	343	89,1	92,6	31,5	190	44,4	15,1	193	47,3	15,4	383	91,7	30,6	22,6	22,9	24,2
Minimum		178	180	70,5	14,9	39,3	19,3	18,2	3,9	5,7	18,4	10,2	5,7	36,6	19,5	11,4	22,4	22,5	22,4
Maximum		752	769	1291	191	148	49	850	101,8	29,4	861	107,4	30,2	1711	173,9	59,7	24,1	26,8	32,8
s.		161	164	221	25	25	6,3	158	23	5,9	160	25	6,0	318	46	12,0	-	-	-
Anzahl		84	84	84	83	83	72	84	83	72	84	83	72	84	83	72	84	83	72

VK I_{Zu}, VK II_{Zu} = Zulauf Vorklärung I bzw. II; VK I_{Ab}, VK II_{Ab} = Ablauf Vorklärung I bzw. II; NK I_{Ab}, NK II_{Ab} = Ablauf Nachklärung; Zul. = Zulauf; $\overline{u}_{F,ges}$ *= mittlere Gesamtunsicherheit eines Frachtergebnisses (2 h-MP; s. Gl. 21); s= Standardabweichung; kursiv gedruckt: Werte berechnet als Mittelwerte zeitgleicher Proben des Wochen gangs; fett gedruckt: Werte gesetzt als 50 % Wert der Nachweisgrenze; k.P. = keine Probe*

Fortsetzung Tab. A11: Tagesfrachten und Unsicherheitsbeträge/d für Zink in der Abwasserbehandlung

B Datum	Uhr-zeit	Volumen-strom in m^3/d		Zinkgehalt (Mittelwert/d) in µg/l				Zinkfracht Str. I (F_d) in g/d			Zinkfracht Str. II (F_d) in g/d			Zinkfracht Σ Str. I + Str. II (F_d) in g/d			Unsicherheit der Tagesfracht (u_{Fd}) in g		
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	NK	VK I_{Zu}	VK I_{Ab}	NK I_{Ab}	VK II_{Zu}	VK II_{Ab}	NK II_{Ab}	Zul.	VK	NK	Zul.	VK	NK
23.11.		4693	4761	489	104	98,0	38,2	2449	492	178	2482	478	180	4931	970	358	507	80,9	30,5
24.11.		6245	6337	273	86,4	97,8	37,0	1932	567	234	1960	667	238	3892	1234	472	323	89,1	34,6
25.11.		5903	6017	366	84,9	84,1	30,9	2459	516	182	2506	513	186	4965	1029	368	471	72,1	26,7
26.11.		5271	5369	289	71,8	78,5	27,1	1763	406	134	1795	457	137	3557	863	271	308	64,3	19,1
27.11.		5930	6037	375	91,8	91,3	26,7	2572	585	155	2617	589	158	5189	1174	313	423	87,6	22,7
28.11.		5520	5653	374	97,2	105	30,9	2422	551	171	2476	622	175	4898	1173	347	404	83,6	25,4
29.11.		5692	5827	309	96,5	101	32,9	2054	588	35,8	2107	635	36,2	4161	1223	72,0	341	90,7	9,0
30.11.		1052	1083	260	73,5	72,1	k.P.	277	49,6	k.P.	284	49,7	k.P.	561	99,3	k.P.	69,4	14,0	k.P.
Mittelwert/d		5758	5869	342	88	91	32	2275(1)	543(1)	182(1)	2318(1)	580(1)	185(1)	4593(1)	1122(1)	367(1)	407(2)	84(2)	28(2)

VK I_{Zu}, VK II_{Zu} = Zulauf Vorklärung I bzw. II; VK I_{Ab}, VK II_{Ab} = Ablauf Vorklärung I bzw. II; NK I_{Ab}, NK II_{Ab} = Ablauf Nachklärung;); Zul. = Zulauf; F_d = Tagesfracht (s. Gl. 22); Σ *= Summe;* u_{Fd} *= Unsicherheit der Tagesfracht (s. Gl. 23); k.P. = keine Probe;* (1)*= mittlere Tagesfracht (*$\overline{F}_d$ *; s. Gl. 24);* (2) *= mittlere Unsicherheit der Tagesfracht (*$\overline{u}_{F_d}$ *; s. Gl. 25);*

Tab. A12: Frachtberechnung für Kupfer und Zink in Trübwässern

Datum	Volumenströme der einzelnen Trübwässer in m^3/d							Kupfer (c(Cu)) in mg/m^3		Kupferfrachten der einzelnen Trübwasserströme in g/d						
	TW Ges. Q4	TW NE Q14	Fäkalschlamm Zu Q5	Fäkalschlamm VE Q6	Filtrat-/Trinkwasser Ges. (Q15)	Filtrat-/Trinkwasser FW (Q16)	Filtrat-/Trinkwasser TrW (Q17)	TW Ges. A4	TrW A17*	TW Ges. F_d4	TW NE F_d14	Fäkalschlamm Zu F_d5	Fäkalschlamm VE F_d6	Filtrat-/Trinkwasser Ges. F_d15	Filtrat-/Trinkwasser FW F_d16	Filtrat-/Trinkwasser TrW F_d17
23.11.	*191*	*146*	*32*	0	13	0	*13*	*9025*	*0,195*	*1728*	*1318*	*289*	0	*3*	0	3
24.11.	366	61	5	6	294	123	171	1096	0,195	401	67	5	7	322	289	33
25.11.	163	147	0	0	16	0	16	6370	0,195	1037	1034	0	0	3,1	0	3,1
26.11.	149	138	0	0	11	0	11	7546	0,195	1123	1120	0	0	2,1	0	2,1
27.11.	453	64	97	24	268	164	104	766	0,195	347	49	74	18	205	185	20
28.11.	510	58	21	39	392	181	211	442	0,195	225	25	9	17	174	133	41
29.11.	504	23	54	46	381	168	213	768	0,195	387	18	41	35	293	251	42
30.11.	406	29	89	19	269	115	154	768	0,195	312	22	68	15	207	177	30
MW	364	74	38	19	233	107	126	3348	0,195	548	334	28	13	172	148	25

Datum	Volumenströme der einzelnen Trübwässer in m^3/d							Zink (c(Zn)) in mg/m^3		Zinkfrachten der einzelnen Trübwasserströme in g/d						
	TW Ges. Q4	TW NE Q14	Fäkalschlamm Zu Q5	Fäkalschlamm VE Q6	Filtrat-/Trinkwasser Ges. (Q15)	Filtrat-/Trinkwasser FW (Q16)	Filtrat-/Trinkwasser TrW (Q17)	TW Ges. A4	TrW A17*	TW Ges. F_d4	TW NE F_d14	Fäkalschlamm Zu F_d5	Fäkalschlamm VE F_d6	Filtrat-/Trinkwasser Ges. F_d15	Filtrat-/Trinkwasser FW F_d16	Filtrat-/Trinkwasser TrW F_d17
23.11.	*191*	*146*	*32*	0	13	0	*13*	*13779*	*0,42*	*2638*	*2012*	*441*	0	*6*	0	6
24.11.	366	61	5	6	294	123	171	1738	0,42	636	106	9	10	511	439	72
25.11.	163	147	0	0	16	0	16	10751	0,42	1751	1744	0	0	7	0	7
26.11.	149	138	0	0	11	0	11	11132	0,42	1657	1652	0	0	5	0	5
27.11.	453	64	97	24	268	164	104	1159	0,42	525	74	112	28	310	267	44
28.11.	510	58	21	39	392	181	211	888	0,42	453	51	19	35	348	259	89
29.11.	504	23	54	46	381	168	213	1262	0,42	636	29	68	58	481	391	90
30.11.	406	29	89	19	269	115	154	1262	0,42	513	37	112	24	340	275	65
MW	364	74	38	19	233	107	126	5246	0,42	882	528	46	22	286	233	53

*TW = Trübwasser; Ges. = Gesamt; NE = Nacheindicker; FW = Filtratwasser; TrW = Trinkwasser; Zu = Zulauf; VE = Voreindicker; Q4, Q5, Q6, Q14, A4 = Durchfluß- (Q) und Analytikmeßstellen (A); (Q15, Q16, Q17) = berechnete Durchflüsse, s. nachfolgende Angaben; * = exemplarische Trinkwasseranalyse aus Kläranlagenlabor; Fd(4) - Fd(17) = Tagesfracht, Berechnung s. nachfolgende Angaben; kursiv gedruckt = Werte nicht zur Mittelwertbildung benutzt, da zur Berechnung der TW-Frachten die übliche Betriebspraxis die übliche Betriebspraxis (5 Tage Siebbandpresse, 2 Tage vermehrter TW-Abschlag aus dem NE) zugrunde gelegt wurde*

Fortsetzung Tab. A12

Berechnung von Trübwasserströmen (Vol. (TWx))

Q15) Vol. Filtrat/Trinkwasser (FW/TrW): ΔVol. = Vol. TW-Ges. - (Vol. TW-NE + Vol TW-FS-Zu + Vol TW-FS-VE).

Q16) Vol. Filtratwasser (FW): ΔVol. = Vol.FW/TrW - Vol TrW

Q17) Vol.Trinkwasser (TrW): ΔVol. = Vol. TW-FW/TrW. - (Vol. NE-Schlamm + Vol. Klärschlamm)

Berechnung von Trübwasserfrachten (F_d (TWx))

*F_d4) F(TW-Ges.) = Vol.(TW-Ges.) * c(Me(TW-Ges.))*

*F_d14) F(TW-NE) = Vol.(TW-NE) * c(Me(TW-Ges.))*

*F_d5) F(FS-Zu) = Vol. FS-Zu * c(Me(TW-Ges.))*

*F_d6) F(FS-VE) = Vol.(FS-VE) * c(Me(TW-Ges.))*

F_d15) F(FW/TrW): ΔF = F (TW-Ges.) - (F(TW-NE) + F(FS-Zu) + F(FS-VE))

F_d16) F(FW): ΔF(FW) = F(FW/TrW) - F(TrW)

*F_d17) F(TrW) = Vol. TrW * c(Me(TrW))*

Tab. A13: Metallfrachten im Zulauf: Gesamt-, Trübwasser- (TW) und kommunale Fracht

Datum	Uhrzeit	Volumenstrom Zulauf Gesamt	Volumenstrom Trübwasser	Konzentration Trübwasser		Frachten im Zulauf: Zulauf Gesamt		Trübwasser		kommunal	
				Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
		$m^3/2h$		mg/m^3		g/2h		g/2h		g/2h	
23.11.	08:00	1326	38,6	9025	13779	1019	1711	349	532	670	1179
	10:00	1359	23,2	9025	13779	644	1024	209	319	435	705
	12:00	1231	5,1	9025	13779	352	495	46	71	305	424
	14:00	1282	44,2	9025	13779	459	772	398,5	608	61	164
	16:00	1130	6,3	9025	13779	217	347	56,7	86,6	160	260
	18:00	1149	4,7	9025	13779	153	206	42,8	65,4	110	140
	20:00	1099	6,2	9025	13779	137	209	55,6	84,9	81,0	124
	22:00	878	6,7	9025	13779	117	168	60,4	92	56,4	75,9
24.11.	00:00	735	7,6	1096	1738	73,7	94,4	8,3	13,2	65,4	81,2
	02:00	532	5,8	1096	1738	41,9	57,9	6,3	10,0	35,6	47,9
	04:00	574	1,5	1096	1738	43,6	70,1	1,7	2,7	41,9	67,4
	06:00	895	46,9	1096	1738	133	231	51,4	81	81,3	149
	08:00	1441	72	1096	1738	646	964	79	125	567	839
	10:00	1459	107	1096	1738	421	642	117	185	304	457
	12:00	1331	75,8	1096	1738	364	514	83,0	132	281	382
	14:00	1250	20,5	1096	1738	251	378	22,5	35,6	228	343
	16:00	1133	6,8	1096	1738	150	257	7,5	11,9	142	245
	18:00	1217	3,6	1096	1738	171	245	3,9	6,2	167	239
	20:00	1115	7,1	1096	1738	158	224	7,8	12,3	151	212
	22:00	901	8,2	1096	1738	169	214	8,9	14,2	160	200
25.11.	00:00	651	11,4	6370	10751	85,6	135	72,3	122	13,3	13,4
	02:00	609	7,1	6370	10751	64,2	101	45,2	76,3	19,0	24,9
	04:00	544	7,5	6370	10751	46,4	73,6	48	81	-1	-7
	06:00	670	44,9	6370	10751	81,2	115	286	483	-205	-368
	08:00	1110	51,9	6370	10751	688	1129	331	558	357	571
	10:00	1427	33,1	6370	10751	940	1553	211	355	729	1197
	12:00	1170	3,0	6370	10751	317	438	19,2	32,4	297	406
	14:00	1244	1,8	6370	10751	306	416	11,3	19,1	295	397
	16:00	1218	2,2	6370	10751	168	230	13,8	23,3	154	207
	18:00	1312	3,0	6370	10751	219	320	19,3	32,6	199	287
	20:00	1015	5,1	6370	10751	163	272	32,6	55,0	130	217
	22:00	949	3,0	6370	10751	131	182	18,8	31,8	112	150
26.11.	00:00	653	0,3	7546	11132	77,1	88,2	2,1	3,2	75,0	85,0
	02:00	472	2,8	7546	11132	45,6	54,0	21,2	31,3	24,4	22,7
	04:00	462	2,6	7546	11132	41,3	51,2	19,3	28,5	21,9	22,7
	06:00	537	7,3	7546	11132	45,9	44,2	55	81	-9	-37
	08:00	905	53,2	7546	11132	445	611	402	593	43	18
	10:00	1267	9,0	7546	11132	544	787	68,2	101	476	686
	12:00	1361	4,6	7546	11132	299	500	35	51	264	449
	14:00	1162	50,5	7546	11132	397	663	381	562	15	101
	16:00	929	0,7	7546	11132	179	271	5,3	7,8	173	264
	18:00	1093	4,2	7546	11132	206	215	32,1	47,3	174	168
	20:00	934	5,5	7546	11132	161	164	41,5	61,2	120	103
	22:00	866	3,8	7546	11132	114	108	28,9	42,7	84,7	65,4
27.11.	00:00	655	4,5	766	1159	77,5	65,4	3,5	5,2	74,0	60,1
	02:00	472	3,0	766	1159	45,7	39,0	2,3	3,5	43,4	35,5
	04:00	519	3,9	766	1159	42,8	36,6	3,0	4,5	39,8	32,1
	06:00	824	48,3	766	1159	144	172	37,0	56,0	107	116
	08:00	1402	78,3	766	1159	633	963	60,0	90,7	573	872
	10:00	1515	58	766	1159	332	544	44,2	67	288	477
	12:00	1477	115	766	1159	622	816	87,9	133	534	683
	14:00	1077	108	766	1159	486	675	82,5	125	404	550

Fortsetzung Tab. A13

Da-tum	Uhr-zeit	Volumenstrom Zulauf Gesamt	Volumenstrom Trüb-wasser	Konzentration Trübwasser Cu	Konzentration Trübwasser Zn	Frachten im Zulauf Zulauf Gesamt Cu	Zulauf Gesamt Zn	Trübwasser Cu	Trübwasser Zn	kommunal Cu	kommunal Zn
		$m^3/2h$		mg/m^3		g/2h		g/2h		g/2h	
27.11.	16:00	1106	6,8	766	1159	532	648	5,2	7,9	527	640
	18:00	1022	3,2	766	1159	714	772	2,4	3,7	712	768
	20:00	1045	6,5	766	1159	220	285	5,0	7,5	215	278
	22:00	854	11,4	766	1159	139	173	8,7	13,2	131	160
28.11.	00:00	573	11,1	442	888	79,4	94,8	4,9	9,8	74,5	85,0
	02:00	507	8,8	442	888	58,5	56,9	3,9	7,8	54,7	49,2
	04:00	467	5,8	442	888	51,5	45,1	2,6	5,1	49,0	40,0
	06:00	802	48,7	442	888	119	139	21,5	43,3	97,8	95,4
	08:00	1387	73	442	888	766	989	32,1	64	734	925
	10:00	1332	118	442	888	456	670	52,3	105	404	565
	12:00	1251	118	442	888	643	886	51,9	104	591	782
	14:00	1106	101	442	888	412	578	44,4	89,3	367	489
	16:00	917	7,6	442	888	359	406	3,3	6,7	355	400
	18:00	1083	7,7	442	888	570	588	3,4	6,8	567	581
	20:00	906	5,5	442	888	243	292	2,4	4,9	241	287
	22:00	840	6,5	442	888	164	153	2,9	5,8	161	147
29.11.	00:00	552	9,9	768	1262	86,3	79,9	7,6	12,6	78,6	67,4
	02:00	415	13,1	768	1262	63,3	58,4	10,1	16,5	53,3	41,9
	04:00	431	7,9	768	1262	64,8	66,9	6,1	10,0	58,7	56,9
	06:00	777	18,4	768	1262	130	150	14,1	23,2	116	127
	08:00	1362	61	768	1262	461	650	46,6	77	414	574
	10:00	1520	127	768	1262	431	766	97	160	334	606
	12:00	1371	131	768	1262	524	799	100	165	423	634
	14:00	1314	98,1	768	1262	356	567	75,4	124	281	443
	16:00	896	13,3	768	1262	224	262	10,2	16,8	213	245
	18:00	1011	6,7	768	1262	258	344	5,2	8,5	253	336
	20:00	1027	6,5	768	1262	195	246	5,0	8,2	190	237
	22:00	843	9,9	768	1262	149	171	7,6	12,4	141	158
30.11.	00:00	596	12,2	768	1262	102	119	9,4	15,4	92,2	103
	02:00	367	12,7	768	1262	66,8	85,1	9,8	16,1	57,0	69,0
	04:00	358	6,7	768	1262	89,7	110	5,2	8,5	84,5	101
	06:00	814	20,3	768	1262	205	247	15,6	25,6	189	222

Tab. A14: Metallfrachten und Unsicherheitsbeträge in Schlämmen

Datum	Überschußschlamm I							Überschußschlamm II						
	Vol.-strom	Kupfer			Zink			Vol.-strom	Kupfer			Zink		
	m^3/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	m^3/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d
24.11.	151	2,86	432	123	3,30	498	142	108	2,75	297	85	3,22	348	99
25.11.	152	2,86	433	124	2,90	439	125	108	2,89	312	89	3,07	331	94
26.11.	152	2,42	367	105	3,19	484	138	109	2,58	280	80	3,25	353	100
27.11.	151	2,45	371	106	2,84	430	122	108	2,70	292	83	2,99	324	92
28.11.	151	2,21	334	95	2,84	429	122	107	2,47	265	75	2,83	303	86
29.11.	152	2,66	403	115	2,85	432	123	108	2,61	281	80	2,81	302	86
30.11.	151	2,66	402	115	2,97	449	128	108	3,04	329	94	3,09	335	95
$\bar{F}_d$	151	2,59	392	112	2,98	452	128	108	2,72	294	84	3,04	328	93
$\bar{u}_{F_d}$	in %			28,5			28,4				28,5			28,4

Datum	VK I RS I							VK II RS II						
	Vol.-strom	Kupfer			Zink			Vol.-strom	Kupfer			Zink		
	m^3/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	m^3/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d
24.11.	89	13,0	1153	329	19,8	1759	501	82	12,8	1045	297	19,5	1596	453
25.11.	78	12,4	968	276	18,4	1440	410	88	12,2	1070	304	18,5	1622	461
26.11.	89	10,8	954	272	14,5	1288	367	39	11,7	452	128	15,7	605	172
27.11.	88	12,7	1115	318	16,4	1435	409	96	12,2	1162	330	15,9	1524	433
28.11.	148	12,0	1769	504	15,4	2279	650	132	12,1	1594	453	15,6	2052	583
29.11.	148	12,2	1813	517	16,6	2454	699	105	12,7	1338	380	17,4	1823	518
30.11.	140	11,9	1667	475	15,2	2128	607	130	12,5	1631	463	16,3	2113	600
$\bar{F}_d$	111	12,1	1348	384	16,6	1826	520	96	12,3	1185	336	17,0	1619	460
$\bar{u}_{F_d}$	in %			28,5			28,5				28,4			28,4

Datum	NE							KS						
	Vol.-strom	Kupfer			Zink			Vol.-strom	Kupfer			Zink		
	m^3/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	m^3/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d	$\bar{c}$ g/m³	F_d g/d	u_{Fd} g/d
24.11.	154	17,7	2723	773	28,4	4372	1242	24	113	2717	772	182	4370	1241
25.11.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
26.11.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
27.11.	224	17,6	3946	1121	26,9	6035	1714	36	110	3956	1124	172	6185	1757
28.11.	262	16,3	4278	1215	25,3	6623	1881	42	104	4385	1245	159	6695	1901
29.11.	248	14,1	3495	993	20,1	4969	1411	33	106	3558	1010	161	5368	1524
30.11.	154	12,7	1962	557	18,2	2810	798	19	109	2121	602	162	3164	899
$\bar{F}_d$	149	15,7	2344	666	23,8	3544	1007	22	109	2391	679	167	3683	1046
$\bar{u}_{F_d}$	in %			28,4			28,4				28,4			28,4

VK I RS, VK II RS = Rohschlamm Vorklärung I bzw. II; NE = Nacheindickerschlamm; KS = Klärschlamm; Vol.-strom = Volumenstrom; $\bar{c}$ = mittlere Konzentration (n = 5); F_d = Tagesfracht (s. Gl. 22); u_{Fd} = Unsicherheit der Tagesfracht (s. Gl. 23); k.P. = keine Probe; $\bar{F}_d$ = mittlere Tagesfracht (s. Gl. 24); $\bar{F}_d$ $\bar{u}_{F_d}$ = mittlere Unsicherheit der Tagesfracht;

Tab. A15: Kupfer-(A) und Zinkfrachten (B) in der Abwasser- und Schlammbehandlung, dargestellt als Frachtsummen pro Tag und Verfahrenseinheit sowie mittlere Tagesfrachten der einzelnen Verfahrenseinheiten sowie Berechnungen (C) zur Metallbilanz (Bilanzraum 1) und deren Unsicherheitsbeträge

A	**Kupferfrachten (F_d) in Str. I in g/d**					**Kupferfrachten (F_d) in Str. II in g/d**					**Summe der Kupferfrachten (F_d) aus Str. I + Str. II in g/d**							
Datum	**VK I Zu**	**VK I Ab**	**NK I Ab**	**ÜS I**	**RS I**	**VK II Zu**	**VK II Ab**	**NK II Ab**	**ÜS II**	**RS II**	**Zul.**	**TW**	**VK**	**NK**	**ÜS I+II**	**RS I+II**	**NE**	**KS**
23.11.	1538	362	51	k.P.	k.P.	1559	414	52	k.P.	k.P.	3097	1724[a]	776	103	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
24.11.	1301	445	58	432	1153	1320	534	59	297	1045	2621	401	978	118	729	2198	2723	2717
25.11.	1589	501	39	433	968	1619	542	40	312	1070	3208	1037	1042	79,5	746	2038	k.P	k.P
26.11.	1265	420	43	367	954	1289	486	44	280	452	2554	1123	906	87,5	648	1406	k.P.	k.P.
27.11.	1977	467	64	371	1115	2012	572	65	292	1162	3988	347	1039	129	664	2277	3946	3956
28.11.	1939	447	44	334	1769	1983	628	45	265	1594	3922	225	1076	88,1	599	3363	4278	4385
29.11.	1453	457	9	403	1813	1489	705	10	281	1338	2942	387	1162	19,0	684	3151	3495	3558
30.11.	229	39	k.P.	402	1667	234	76	k.P.	329	1631	463	312	115	k.P.	731	3298	1962	2121
Summe	11290	3138	309	2743	9439	11505	3956	315	2057	8292	22795	3833	7094	624	4800	17731	16405	16736
$\overline{F}_d$	1613	454	52	392	1348	1644	572	52	294	1185	3256	548	1025	104	686	2533	2344	2391

B	**Zinkfrachten (F_d) in Str. I in g/d**					**Zinkfrachten (F_d) in Str. II in g/d**					**Summe der Zinkfrachten (F_d) aus Str. I + Str. II in g/d**							
Datum	**VK I Zu**	**VK I Ab**	**NK I Ab**	**ÜS I**	**RS I**	**VK II Zu**	**VK II Ab**	**NK II Ab**	**ÜS II**	**RS II**	**Zul.**	**TW**	**VK**	**NK**	**ÜS I+II**	**RS I+II**	**NE**	**KS**
23.11.	2449	492	178	k.P.	k.P.	2482	478	180	k.P.	k.P.	4931	2632[a]	970	358	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
24.11.	1932	567	234	498	1759	1960	667	238	348	1596	3892	636	1234	472	846	3355	4372	4370
25.11.	2459	516	182	439	1440	2506	513	186	331	1622	4965	1751	1029	368	771	3062	k.P.	k.P.
26.11.	1763	406	134	484	1288	1795	457	137	353	605	3557	1657	863	271	837	1893	k.P.	k.P.
27.11.	2572	585	155	430	1435	2617	589	158	324	1524	5189	525	1174	313	754	2959	6035	6185
28.11.	2422	551	171	429	2279	2476	622	175	303	2052	4898	453	1173	347	732	4331	6623	6695
29.11.	2054	588	36	432	2454	2107	635	36	302	1823	4161	636	1223	72,0	734	4278	4969	5368
30.11.	277	50	k.P.	449	2128	284	50	k.P.	335	2113	561	513	99	k.P.	784	4241	2810	3164
Summe	15927	3755	1090	3162	12784	16227	4011	1110	2297	11335	32154	6171	7765	2200	5459	24119	24809	25782
$\overline{F}_d$	2275	543	182	452	1826	2318	580	185	328	1619	4593	882	1122	367	780	3446	3544	3683

Zul. = Zulauf zur Kläranlage; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; Zu bzw. Ab = Zu- zu bzw. Ablauf aus; I, II = Straße I bzw. II; ÜS = Überschußschlamm; RS = Roh-schlamm; TW = Trübwasser; NE = Nacheindicker; KS =Klärschlamm; k.P. keine Probe; F_d = Tagesfracht (s. Gl. 22); $\overline{F}_d$ = mittlere Tagesfracht (s. Gl. 24); a = Wert zur Ermittlung der mittlerenTagesfracht nicht benutzt, da zur Auswertung die übliche Betriebspraxis der Schlammbehandlung Betriebspraxis(5 Tage Siebbandpresse, 2 Tage vermehrter TW-Abschlag aus dem NE) zugrunde gelegt wurde;

Fortsetzung Tab. A15: Berechnungen (C) zur Metallbilanz (Bilanzraum 1) und deren Unsicherheitsbeträge

C	Fracht und Unsicherheit für Kupfer			Fracht und Unsicherheit für Zink		
	$\overline{F}_d$	$\overline{u}_{F_d}$	$\overline{u}^r_{F_d}$	$\overline{F}_d$	$\overline{u}_{F_d}$	$\overline{u}^r_{F_d}$
	g/d	g/d	%	g/d	g/d	%
Zul.	3256	280	8,6	4593	409	8,9
TW-Ges.	548	55	10,1	882	87	9,9
k-Abw	**2708**	**285**	**10,5**	**3711**	**418**	**10,5**
TrTW	25	2	9,0	53	4	7,6
FS	41	4	10,1	68	7	9,9
KA-E	**2774**	**285**	**10,3**	**3832**	**418**	**10,9**
Abl.	104	9	9,0	367	28	7,6
KS	2391	679	28,4	3683	1046	28,4
KA-A	**2495**	**679**	**27,2**	**4050**	**1046**	**25,8**

Zul. = Zulauf zur Kläranlage; TW-Ges. = Trübwasser-Gesamt; k-Abw = kommunales Abwasser; TrTW = Trinkwasser; FS = Fäkalschlamm (Summe FS-Voreindicker + FS-Zulauf); KA-E = Kläranlageneintrag; Abl. = Ablauf aus Kläranlage (Summe NK I + NK II); KS = Klärschlamm; KA-A = Kläranlagenaustrag; fett gedruckt: berechnete Frachten ($\overline{F}_d$) und Unsicherheitsbeträge ($\overline{u}_{F_d}$; $\overline{u}^r_{F_d}$; in Anlehnung an Gl. 25), deren Berechnung mit nachstehenden Formeln erfolgte

Frachtberechnung der verschiedenen Ströme

$\overline{F}_d$ (k-Abw) = $\overline{F}_d$ (Zul.) - $\overline{F}_d$ (TW-Ges.)

$\overline{F}_d$ (KA-E) = $\overline{F}_d$ (Zul.) + $\overline{F}_d$ (TrW) + $\overline{F}_d$ (FS)

$\overline{F}_d$ (KA-A) = $\overline{F}_d$ (Abl.) + $\overline{F}_d$ (KS)

Berechnung der Unsicherheitsbeträge der verschiedenen Ströme

mittlere Unsicherheit der Tagesfracht ($\overline{u}_{F_d}$)

$$\overline{u}_{F(k-Abw)_d} = \sqrt{(\overline{u}_{F(Zul.)_d})^2 + (\overline{u}_{F(TW-Ges.)_d})^2}$$

$$\overline{u}_{F(KA-E)_d} = \sqrt{(\overline{u}_{F(k-Abw)_d})^2 + (\overline{u}_{F(TrW)_d})^2 + (\overline{u}_{F(FS)_d})^2}$$

$$\overline{u}_{F(KA-A)_d} = \sqrt{(\overline{u}_{F(Abl.)_d})^2 + (\overline{u}_{F(KS)_d})^2}$$

mittlere relative Unsicherheit der Tagesfracht ($\overline{u}^r_{F_d}$)

$$\overline{u}^r_{F(k-Abw)_d} = \frac{\overline{u}_{F(k-Abw)_d}}{\overline{F}_{(k-Abw)_d}} * 100$$

$$\overline{u}^r_{F(KA-E)_d} = \frac{\overline{u}_{F(KA-E)_d}}{\overline{F}_{(KA-E)_d}} * 100$$

$$\overline{u}^r_{F(KA-A)_d} = \frac{\overline{u}_{F(KA-A)_d}}{\overline{F}_{(KA-A)_d}} * 100$$

Tab. A16: Gegenüberstellung der Gesamt- und gelösten Metallgehalte in Abwasser- und Schlammproben

Probe	**Gesamt-Kupfer ($Cu_{ges.}$) in µg/l**			**Kupfer gelöst ($Cu_{gel.}$) in µg/l**			**Gesamt-Zink ($Zn_{ges.}$) in µg/l**			**Zink gelöst ($Zn_{gel.}$) in µg/l**			**Anteil $Me_{gel.}$ an $Me_{ges.}$ in %**	
	s. Tab.[a]	23.11.	24.11.	MW	23.11.	24.11.	MW	23.11.	24.11.	MW	23.11.	24.11.	MW	**Cu**	**Zn**
Zulauf	A6	306	218	262	32,5	30,9	31,7	391	252	321	140	78,4	109	12	34
TW	A6	9025	1096	5061	20,7	7,7	14,2	13779	1738	7759	68,8	71,4	70,1	0,3	0,9
Vorklärung I	A6	84	63,9	73,9	31,9	31,6	31,8	91,8	89,5	90,7	81,3	81,9	81,6	43	90
Vorklärung II	A6	117	85,8	101	28,7	44,3	36,5	99,5	102	101	80,2	82,7	81,5	36	81
Nachklärung I	A6	8,3	16,2	12,3	9,0	7,1	8,0	42,9	46,4	44,7	46,7	47,2	46,9	65	105
Nachklärung II	A6	11,0	10,6	10,8	9,2	7,4	8,3	39,6	42,8	41,2	42,4	45,0	43,7	77	106
BB I Z2	A8	1639	1818	1729	19,0	8,8	13,9	2216	2057	2137	90,5	98,5	94,5	0,81	4,4
BB I Z4	A8	1679	1966	1823	16,6	14,0	15,3	1937	1970	1954	87,8	104,8	96,3	0,84	4,9
BB II Z2	A8	2449	2133	2291	13,0	11,4	12,2	2549	2341	2445	89,3	84,6	86,9	0,53	3,6
BB II Z4	A8	2570	1928	2249	13,2	14,5	13,8	2782	2167	2475	86,9	94,1	90,5	0,62	3,7
ÜS I	A8	2861	2857	2859	21,6	10,1	15,9	3299	2895	3097	89,7	79,4	84,5	0,56	2,7
ÜS II	A8	2750	2888	2819	20,0	10,7	15,4	3224	3067	3146	88,0	92,2	90,1	0,54	2,9
RS I 6,00 m	A7	16472	15468	15970	23,5	9,8	16,7	26016	22380	24198	97,5	72,6	85,1	0,10	0,35
RS I 5,00 m	A7	10740	11972	11356	14,1	9,7	11,9	16928	17340	17134	70,1	80,4	75,3	0,10	0,44
RS I 4,25 m	A7	13196	12792	12994	11,8	4,9	8,4	19740	19116	19428	64,8	64,2	64,5	0,06	0,33
RS I 4,00 m	A7	11588	10904	11246	17,4	10,6	14,0	17060	16580	16820	73,7	64,0	68,8	0,12	0,41
RS I 3,75 m	A7	12600	11548	12074	18,1	13,0	15,5	19268	17412	18340	69,9	70,1	70,0	0,13	0,38
RS I 3,50 m	A7	13424	11632	12528	16,7	11,8	14,3	20004	17760	18882	75,6	64,0	69,8	0,11	0,37
RS II 6,00 m	A7	15804	13680	14742	17,5	11,9	14,7	25120	20544	22832	68,8	60,8	64,8	0,10	0,28
RS II 5,00 m	A7	13700	12640	13170	14,6	11,0	12,8	20772	19804	20288	66,7	63,2	64,9	0,10	0,32
RS II 4,25 m	A7	12544	12200	12372	16,0	5,2	10,6	18764	18608	18686	68,8	54,5	61,7	0,09	0,33
RS II 4,00 m	A7	11832	11368	11600	16,2	7,5	11,9	17600	17552	17576	63,4	110,9	87,2	0,10	0,50
RS II 3,75 m	A7	11636	11136	11386	14,6	8,9	11,7	17976	16596	17286	59,8	54,1	56,9	0,10	0,33
RS II 3,50 m	A7	11228	12356	11792	15,3	6,1	10,7	16972	18136	17554	58,1	52,4	55,3	0,09	0,31
NE	A9	17708	k.P.	17708	16,2	k.P.	16,2[b]	28435	k.P.	28435	72,2	62,9	67,6	0,09	0,24

TW = Trübwasser; BB I, II = Belebung I bzw. II; Z2, Z4 = Zone 2 bzw. 4; ÜS I, II = Überschußschlamm I bzw. II; RS I, II = Rohschlamm I bzw. II aus angegebener Tiefe in m ab Wasserspiegel; NE = Nacheindicker; k.P. = keine Probe; [a] = Daten aus angegebener Tab. des Anhangs der vorliegenden Arbeit zusammengestellt; b = keine Mittelwertbildung möglich, da kein Betrieb der Siebbandpresse am Meßtag

Tab. A17: Trockensubstanz im Abwasser: Konzentrationen, Frachten und Wirkungsgrade der Feststoffrückhaltung (2 h-MP)

Datum	Uhrzeit	Volumenstrom in m^3/2h		TS-Gehalt in kg/m^3			TS-Frachten in kg/2h				Wirkungsgrad in %	
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	VK I	VK II
23.11.	08:00	659	667	2,47	1,18	1,16	1627	1648	777	774	52,2	53,0
	10:00	674	684	1,84	1,16	1,16	1240	1259	782	794	37,0	37,0
	12:00	613	619	1,55	1,14	1,17	949	959	698	724	26,5	24,5
	14:00	637	645	3,26	1,17	1,18	2076	2104	745	762	64,1	63,8
	16:00	562	568	1,51	1,23	1,19	849	857	692	676	18,5	21,2
	18:00	570	580	1,47	1,23	1,26	837	852	701	731	16,3	14,3
	20:00	546	553	1,44	1,25	1,30	786	796	682	719	13,2	9,7
	22:00	433	445	1,35	1,31	1,22	585	600	568	543	3,0	9,6
24.11.	00:00	362	373	1,30	1,28	1,20	471	485	464	448	1,5	7,7
	02:00	264	268	1,25	1,20	1,20	330	335	317	322	4,0	4,0
	04:00	285	289	1,30	1,22	1,10	370	376	347	318	6,2	15,4
	06:00	445	450	1,62	*1,27*	1,23	721	729	565	553	21,6	24,1
	08:00	717	724	2,23	*1,43*	1,36	1599	1615	1025	985	35,9	39,0
	10:00	720	739	1,74	1,19	1,25	1253	1285	857	923	31,6	28,2
	12:00	662	670	1,93	1,19	1,20	1277	1292	788	803	38,3	37,8
	14:00	621	629	1,96	1,21	1,23	1217	1233	751	774	38,3	37,2
	16:00	565	568	1,96	1,24	1,26	1107	1114	700	716	36,7	35,7
	18:00	606	611	1,55	1,24	1,27	940	946	752	775	20,0	18,1
	20:00	553	562	1,41	1,23	1,14	779	793	680	641	12,8	19,1
	22:00	446	454	1,40	1,16	1,17	625	636	518	531	17,1	16,4
25.11.	00:00	324	327	1,33	1,13	1,13	430	436	366	370	15,0	15,0
	02:00	302	307	1,23	1,14	1,14	371	378	344	350	7,3	7,3
	04:00	270	274	1,17	1,19	1,13	315	321	321	310	-1,7	3,4
	06:00	334	336	1,29	1,12	1,12	431	433	375	376	13,2	13,2
	08:00	550	561	2,35	1,15	1,22	1292	1318	632	684	51,1	48,1
	10:00	708	719	2,45	1,18	1,23	1734	1762	835	885	51,8	49,8
	12:00	579	591	1,61	1,15	1,14	932	952	666	674	28,6	29,2
	14:00	615	629	2,20	1,12	1,12	1354	1383	689	704	49,1	49,1
	16:00	605	613	1,50	1,09	1,20	908	919	660	735	27,3	20,0
	18:00	649	663	1,61	1,17	1,22	1045	1067	759	808	27,3	24,2
	20:00	499	515	1,37	1,19	1,16	684	706	594	598	13,1	15,3
	22:00	467	482	1,28	1,09	1,15	598	617	509	554	14,8	10,2
26.11.	00:00	323	331	1,19	1,06	1,12	384	394	342	370	10,9	5,9
	02:00	232	239	1,16	1,09	1,07	269	278	253	256	6,0	7,8
	04:00	228	235	1,16	1,07	1,06	264	272	244	249	7,8	8,6
	06:00	267	270	1,25	1,05	1,08	333	338	280	292	16,0	13,6
	08:00	446	459	2,44	1,22	1,23	1088	1120	544	564	50,0	49,6
	10:00	629	638	2,21	1,38	1,41	1389	1411	868	900	37,6	36,2
	12:00	678	683	1,68	1,31	1,33	1140	1147	889	908	22,0	20,8
	14:00	577	585	3,49	1,27	1,24	2012	2042	732	726	63,6	64,5
	16:00	460	469	2,04	1,33	1,27	938	956	612	595	34,8	37,7
	18:00	541	552	1,54	1,34	1,32	833	850	725	729	13,0	14,3
	20:00	462	472	1,50	1,35	1,38	693	708	623	652	10,0	8,0
	22:00	430	436	1,50	1,76	1,38	645	654	756	602	-17,3	8,0
27.11.	00:00	325	330	1,46	1,66	1,33	475	482	540	439	-13,7	8,9
	02:00	235	236	1,37	1,27	1,34	322	324	299	317	7,3	2,2

Fortsetzung Tab. A17

Datum	Uhrzeit	Volumenstrom in m^3/2h		TS-Gehalt in kg/m^3			TS-Frachten in kg/2h				Wirkungsgrad in %	
		VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	Zul.	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	VK I_{Zu}	VK II_{Zu}	VK I_{Ab}	VK II_{Ab}	VK I	VK II
27.11.	04:00	258	261	1,33	1,32	1,34	343	347	341	350	0,8	-0,8
	06:00	406	418	1,66	1,38	1,40	673	695	560	586	16,9	15,7
	08:00	694	707	2,65	1,48	1,52	1840	1874	1028	1075	44,2	42,6
	10:00	752	763	1,86	1,41	1,41	1399	1419	1060	1076	24,2	24,2
	12:00	733	743	2,16	1,39	1,18	1584	1606	1019	877	35,6	45,4
	14:00	533	544	2,60	1,41	1,44	1387	1414	752	783	45,8	44,6
	16:00	548	558	2,78	1,30	1,37	1524	1551	713	764	53,2	50,7
	18:00	507	515	2,67	1,40	1,39	1353	1375	709	716	47,6	47,9
	20:00	517	528	1,81	1,42	1,45	936	956	734	766	21,5	19,9
	22:00	421	432	1,78	1,48	1,49	750	770	623	644	16,9	16,3
28.11.	00:00	279	294	1,78	1,48	1,46	498	523	414	429	16,9	18,0
	02:00	249	258	1,76	1,42	1,46	438	455	354	377	19,3	17,0
	04:00	233	234	1,87	1,41	1,45	436	438	328	340	24,6	22,5
	06:00	398	404	2,16	1,59	1,66	859	872	632	671	26,4	23,1
	08:00	690	697	3,16	1,92	1,99	2179	2203	1324	1387	39,2	37,0
	10:00	660	672	2,06	1,79	1,79	1360	1384	1182	1203	13,1	13,1
	12:00	618	633	2,39	1,63	1,61	1478	1513	1008	1019	31,8	32,6
	14:00	545	561	2,35	1,47	1,46	1280	1319	801	820	37,4	37,9
	16:00	455	462	2,85	1,40	1,38	1296	1318	637	638	50,9	51,6
	18:00	534	549	2,04	1,36	1,34	1090	1119	726	735	33,3	34,3
	20:00	444	462	1,82	1,41	1,35	808	841	626	624	22,5	25,8
	22:00	414	426	1,72	1,37	1,40	713	733	568	597	20,3	18,6
29.11.	00:00	272	280	1,66	1,37	1,37	452	464	373	383	17,5	17,5
	02:00	207	208	1,39	1,33	1,35	288	290	275	281	4,3	2,9
	04:00	216	214	1,83	1,33	1,37	396	392	288	294	27,3	25,1
	06:00	385	392	1,70	1,38	1,57	655	666	532	615	18,8	7,6
	08:00	671	691	2,49	1,63	1,74	1671	1722	1094	1203	34,5	30,1
	10:00	750	769	2,43	1,71	1,74	1823	1870	1283	1339	29,6	28,4
	12:00	676	695	2,64	1,82	1,96	1785	1834	1231	1361	31,1	25,8
	14:00	648	666	3,20	2,27	2,10	2073	2131	1471	1398	29,1	34,4
	16:00	442	454	2,96	2,52	2,57	1310	1343	1115	1166	14,9	13,2
	18:00	499	512	2,62	2,26	2,35	1308	1342	1128	1204	13,7	10,3
	20:00	507	520	1,81	2,00	1,97	918	940	1014	1023	-10,5	-8,8
	22:00	417	426	1,83	1,86	1,81	762	780	775	772	-1,6	1,1
30.11.	00:00	291	306	1,93	1,92	1,78	561	590	558	544	0,5	7,8
	02:00	178	189	1,89	1,84	1,81	336	357	327	342	2,6	4,2
	04:00	178	180	1,86	1,85	1,69	331	336	329	305	0,5	9,1
	06:00	406	408	1,97	k.P.	k.P.	800	804	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
Mittelwert		480	489	1,90	1,39	1,39	955	973	632	642	24,3	24,7
Minimum		178	180	1,2	1,1	1,1	264	272	244	249	-17,3	-0,8
Maximum		752	769	3,5	2,5	2,6	2179	2203	1324	1387	64,1	64,5
s		161	164	0,6	0,3	0,3	505	514	277	287	17	16
Anzahl		84	84	84	83	83	84	84	83	83	83	83

Zul. = Zulauf; VK I_{Zu}, VK II_{Zu} = Zulauf Vorklärung I bzw. II;VK I_{Ab}, VK II_{Ab} = Ablauf Vorklärung I bzw. II; s = Standardabweichung; kursiv: berechnet aus Werten zeitgleicher Proben des Wochengangs; k.P. = keine Probe;

Tab. A18: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Abwasserproben (2 h-MP)

Datum	Uhrzeit	Zulauf			Abl. Vorklärung I			Abl. Vorklärung II			Abl. Nachklärung		
		pH	T	Lf_{25}	pH	T	Lf_{25}	pH	T	Lf_{25}	pH	T	Lf_{25}
			°C	mS/cm		°C	mS/cm		°C	mS/cm		°C	mS/cm
23.11.	08:00	7,76	15,3	2,38	7,75	12,2	2,09	7,76	11,5	2,13	7,14	11,4	1,86
	10:00	7,78	14,3	2,02	7,79	11,8	2,08	7,81	11,4	2,05	7,22	11,1	1,85
	12:00	7,77	14,1	1,91	7,75	12,3	1,99	7,76	11,7	1,99	7,25	10,8	1,89
	14:00	7,69	14,1	2,04	7,70	12,0	2,05	7,75	11,4	2,04	7,28	11,3	1,92
	16:00	7,64	14,1	2,11	7,67	11,9	2,04	7,72	11,3	2,04	7,27	11,3	1,93
	18:00	7,70	14,0	2,27	7,67	12,0	2,07	7,68	11,3	2,10	7,19	10,6	1,93
	20:00	7,76	13,7	2,28	7,67	12,2	2,17	7,70	11,8	2,19	7,28	10,5	1,95
	22:00	7,75	13,7	2,09	7,61	12,6	2,16	7,69	12,0	2,17	7,28	11,2	1,94
	00:00	7,80	14,0	2,07	7,53	12,3	2,15	7,72	11,6	2,15	7,29	12,1	1,93
24.11.	02:00	7,98	15,0	2,12	7,66	12,1	2,15	7,76	11,7	2,16	7,42	11,6	1,93
	04:00	7,99	15,4	2,24	7,66	12,7	2,16	7,77	11,9	2,15	*7,25*	k.P.	*2,38*
	06:00	7,96	14,8	2,50	*7,69*	k.P.	*2,52*	7,76	11,9	2,31	*7,24*	k.P.	*2,39*
	08:00	7,78	11,1	2,62	*7,68*	k.P.	*2,72*	7,83	11,1	2,48	7,49	10,4	1,95
	10:00	7,90	10,6	2,33	7,82	10,3	2,34	7,82	11,0	2,59	7,61	9,9	1,95
	12:00	7,79	10,5	2,13	7,76	10,8	2,27	7,77	11,4	2,19	7,57	9,7	1,96
	14:00	7,77	10,6	2,22	7,69	10,7	2,27	7,71	11,2	2,17	7,58	10,4	1,95
	16:00	7,71	10,6	2,19	7,68	9,8	2,19	7,71	10,7	2,17	7,51	10,8	1,94
	18:00	7,77	10,7	2,19	7,71	9,7	2,16	7,68	10,6	2,18	7,56	10,3	1,93
	20:00	7,79	10,6	2,11	7,69	10,4	2,08	7,71	11,1	2,12	7,59	9,8	1,92
	22:00	7,82	10,9	2,01	7,67	11,3	2,14	7,69	11,4	2,09	7,59	10,4	1,89
	00:00	7,87	11,3	2,03	7,74	10,5	2,11	7,71	11,0	2,09	*7,26*	k.P.	*2,30*
25.11.	02:00	7,99	11,6	2,03	7,84	10,1	2,05	7,75	11,0	2,09	*7,30*	k.P.	*2,28*
	04:00	8,08	12,4	2,07	7,79	11,1	2,21	7,80	11,3	2,08	*7,25*	k.P.	*2,38*
	06:00	8,02	12,1	2,11	7,78	10,2	2,16	7,76	11,3	2,15	*7,24*	k.P.	*2,39*
	08:00	7,79	13,8	2,50	7,74	9,7	2,28	7,78	10,9	2,29	7,32	12,0	1,87
	10:00	7,77	13,0	2,38	7,79	9,8	2,27	7,83	10,9	2,27	7,35	11,0	1,85
	12:00	7,75	13,0	2,03	7,75	10,4	2,15	7,82	11,2	2,13	7,36	11,7	1,86
	14:00	7,72	13,5	2,05	7,73	9,9	2,06	7,78	10,6	2,05	7,38	11,9	1,85
	16:00	7,69	12,9	2,01	7,69	9,4	2,05	7,76	10,1	2,05	7,38	11,8	1,89
	18:00	7,79	12,5	2,25	7,70	9,3	2,15	7,70	10,2	2,16	7,42	10,7	1,91
	20:00	7,66	12,5	1,99	7,66	10,1	2,09	7,71	10,8	2,08	7,40	10,2	1,93
	22:00	7,69	13,1	1,95	7,65	10,9	2,05	7,70	11,7	2,03	7,36	11,3	1,95
	00:00	7,76	13,5	2,01	7,71	10,1	2,04	7,70	10,7	2,03	7,36	12,8	1,96
26.11.	02:00	7,88	14,1	2,08	7,82	9,9	2,05	7,75	10,7	2,05	7,35	11,6	1,98
	04:00	7,95	14,5	2,20	7,92	10,8	2,06	7,84	11,1	2,05	7,33	11,7	1,99
	06:00	7,95	14,7	2,45	7,80	10,7	2,03	7,80	12,3	2,02	7,33	12,6	1,99
	08:00	7,69	16,5	2,99	7,67	10,4	2,27	7,75	11,9	2,32	7,64	5,4	1,97
	10:00	7,73	14,9	2,98	7,66	10,3	2,61	7,72	11,8	2,61	7,61	4,9	2,01
	12:00	7,75	14,6	2,26	7,65	11,0	2,48	7,72	12,2	2,36	7,60	4,9	2,03
	14:00	7,65	14,6	2,37	7,59	10,5	2,40	7,67	12,0	2,32	7,56	5,1	2,06
	16:00	7,57	14,5	2,37	7,59	9,5	2,36	7,66	11,8	2,32	7,56	4,8	2,08
	18:00	7,57	14,2	2,47	7,59	9,5	2,38	7,62	11,5	2,42	7,54	4,8	2,10
	20:00	7,62	14,3	2,65	7,57	10,1	2,46	7,64	11,9	2,53	7,50	5,0	2,10
	22:00	7,68	15,0	2,61	7,57	11,2	2,63	7,62	12,3	2,58	7,49	5,0	2,12
	00:00	7,76	16,1	2,49	7,65	10,4	2,57	7,65	12,3	2,58	7,48	5,8	2,12
27.11.	02:00	7,81	16,0	2,38	7,74	10,2	2,51	7,69	12,4	2,57	7,47	5,2	2,12
	04:00	7,89	17,4	2,37	7,82	11,5	3,55	7,73	12,7	2,53	7,45	5,2	2,12
	06:00	7,85	16,7	2,71	7,73	5,7	2,56	7,78	5,7	2,54	7,43	5,8	2,10

s = Standardabweichung; kursiv gedruckt: berechnet aus Werten zeitgleicher Proben des Wochengangs; k.P. = keine Probe; 2 h-MP = 2 h-Mischproben;

Fortsetzung Tab. A18

Datum	Uhrzeit	Zulauf			Abl. Vorklärung I			Abl. Vorklärung II			Abl. Nachklärung		
		pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
27.11.	08:00	7,38	10,9	3,07	7,74	5,4	2,74	7,78	6,4	2,73	7,13	9,8	2,17
	10:00	7,54	9,6	2,45	7,76	5,1	2,56	7,74	6,6	2,48	7,17	9,1	2,19
	12:00	7,46	9,9	2,23	7,73	4,9	2,41	7,74	6,3	2,36	7,14	9,4	2,22
	14:00	7,50	10,2	2,47	7,72	5,1	2,42	7,71	5,7	2,45	7,14	9,9	2,33
	16:00	7,41	9,5	2,32	7,70	5,2	2,36	7,73	6,2	2,35	7,14	9,1	2,43
	18:00	7,47	9,0	2,38	7,72	5,1	2,38	7,68	6,3	2,37	7,15	8,5	2,41
	20:00	7,53	9,2	2,64	7,69	5,5	2,47	7,70	6,2	2,49	7,17	8,6	2,45
	22:00	7,55	9,4	2,73	7,69	5,9	2,66	7,69	5,7	2,62	7,15	9,5	2,57
	00:00	7,64	9,6	2,89	7,74	5,2	2,64	7,69	5,9	2,66	7,14	10,2	2,53
28.11.	02:00	7,79	10,7	2,92	7,78	5,3	2,60	7,78	5,7	2,67	7,15	9,5	2,44
	04:00	7,86	10,5	3,23	7,97	6,2	3,20	7,84	5,8	2,65	7,15	9,9	2,45
	06:00	7,84	10,7	3,69	7,52	8,4	3,09	7,64	9,8	3,09	7,12	10,6	2,49
	08:00	7,36	8,8	4,07	7,55	7,2	3,70	7,64	9,1	3,72	7,01	4,7	2,45
	10:00	7,46	8,0	3,48	7,58	7,1	3,40	7,64	9,4	3,31	7,05	4,8	2,41
	12:00	7,45	7,8	2,79	7,57	8,3	3,13	7,61	9,9	2,92	7,04	4,6	2,46
	14:00	7,47	8,4	2,76	7,56	7,9	2,88	7,61	9,1	2,65	7,09	4,5	2,49
	16:00	7,48	7,9	2,34	7,57	6,3	2,53	7,63	8,5	2,77	7,06	4,5	2,57
	18:00	7,45	8,0	2,26	7,58	6,3	2,38	7,62	8,6	2,40	7,14	4,8	2,63
	20:00	7,52	8,2	2,40	7,58	7,4	2,37	7,61	9,5	2,46	7,08	4,7	2,66
	22:00	7,56	8,3	2,77	7,58	8,7	2,65	7,61	10,2	2,56	7,09	4,7	2,85
	00:00	7,61	9,0	2,91	7,68	7,4	2,59	7,65	9,5	2,61	7,05	4,8	2,95
29.11.	02:00	7,77	9,9	2,82	7,76	7,7	2,55	7,73	9,9	2,62	7,10	5,0	2,94
	04:00	7,80	10,5	2,76	7,81	8,4	2,64	7,78	10,6	2,61	7,06	4,9	2,95
	06:00	7,78	10,3	2,82	7,63	6,0	2,78	7,62	7,5	2,91	7,07	5,0	2,99
	08:00	7,46	10,9	3,68	7,61	5,5	3,21	7,63	7,1	3,25	k.P.	k.P.	k.P.
	10:00	7,55	9,5	3,39	7,60	5,4	3,35	7,64	6,9	3,33	k.P.	k.P.	k.P.
	12:00	7,55	9,4	3,61	7,57	5,6	3,51	7,63	7,3	3,69	k.P.	k.P.	k.P.
	14:00	7,52	9,8	4,41	7,54	5,7	4,39	7,59	7,3	4,32	k.P.	k.P.	k.P.
	16:00	7,48	10,0	4,91	7,54	5,2	4,68	7,57	7,0	4,73	k.P.	k.P.	k.P.
	18:00	7,54	9,4	4,18	7,54	5,3	4,17	7,53	6,7	4,33	k.P.	k.P.	k.P.
	20:00	7,59	9,5	3,14	7,54	5,6	3,72	7,58	7,0	3,74	k.P.	k.P.	k.P.
	22:00	7,59	10,1	3,03	7,57	6,1	3,65	7,65	8,3	3,52	k.P.	k.P.	k.P.
	00:00	7,63	10,9	3,22	7,67	5,4	3,56	7,66	7,9	3,46	k.P.	k.P.	k.P.
30.11.	02:00	7,71	12,3	3,11	7,78	5,5	3,54	7,71	7,2	3,47	k.P.	k.P.	k.P.
	04:00	7,76	13,0	3,04	7,89	6,0	3,44	7,77	7,5	3,43	k.P.	k.P.	k.P.
	06:00	7,75	12,7	3,10	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.	k.P.
Mittelwert		7,70	11,9	2,60	7,68	8,7	2,59	7,71	9,8	2,56	7,30	8,6	2,19
Minimum		7,36	7,8	1,91	7,52	4,9	1,99	7,53	5,7	1,99	7,01	4,5	1,85
Maximum		8,08	17,4	4,91	7,97	12,7	4,68	7,84	12,7	4,73	7,64	12,8	2,99
s		0,16	2,46	0,60	0,10	2,51	0,59	0,07	2,18	0,58	0,18	2,89	0,31
Anzahl		84	84	84	83	83	83	83	83	83	72	66	72

s = Standardabweichung; kursiv gedruckt: berechnet aus Werten zeitgleicher Proben des Wochengangs; k.P. = keine Probe; 2 h-MP = 2 h-Mischproben;

Tab. A19: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Abwasserproben (24 h-Mischproben)

Datum	Zulauf			Abl. Vorklärung I			Abl. Vorklärung II		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
23.11.	7,84	13,5	2,16	7,63	12,5	2,10	7,74	11,9	2,11
24.11.	7,81	10,9	2,19	7,56	10,6	2,19	7,71	10,9	2,20
25.11.	7,53	11,1	2,16	7,26	8,4	2,13	7,47	9,5	2,13
26.11.	7,62	16,7	2,57	7,56	13,8	2,46	7,58	14,4	2,45
27.11.	7,31	9,6	2,63	7,15	7,7	2,56	7,31	10,1	2,52
28.11.	7,25	11,3	2,90	6,99	8,2	2,78	7,12	8,2	2,81
29.11.	6,97	9,3	3,70	7,03	7,7	3,68	7,08	7,7	3,68
Mittelwert	7,48	11,8	2,62	7,31	9,8	2,56	7,43	10,4	2,56
Minimum	6,97	9,3	2,16	6,99	7,7	2,10	7,08	7,7	2,11
Maximum	7,84	16,7	3,70	7,63	13,8	3,68	7,74	14,4	3,68
s	0,32	2,6	0,55	0,27	2,5	0,55	0,27	2,3	0,56
Anzahl	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Datum	Abl. Nachklärung I			Abl. Nachklärung II			Trüb-wasser		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
23.11.	7,41	11,9	1,78	7,15	11,2	1,80	7,41	11,2	4,28
24.11.	7,14	9,7	1,92	7,32	10,3	1,90	7,62	8,5	3,20
25.11.	6,99	10,7	1,88	7,38	8,4	1,89	7,31	8,4	3,66
26.11.	6,88	13,6	1,94	7,21	13,1	1,92	7,30	14,7	4,25
27.11.	6,64	5,8	1,99	6,74	7,4	2,09	7,24	11,6	3,01
28.11.	6,52	7,6	2,41	6,59	4,6	2,41	7,41	6,4	3,22
29.11.	6,25	8,1	2,71	6,34	6,2	2,68	k.P.	k.P.	k.P.
Mittelwert	6,83	9,6	2,09	6,96	8,7	2,10	7,38	10,1	3,60
Minimum	6,25	5,8	1,78	6,34	4,6	1,80	7,24	6,4	3,01
Maximum	7,41	13,6	2,71	7,38	13,1	2,68	7,62	14,7	4,28
s	0,39	2,7	0,34	0,40	3,0	0,33	0,13	3,0	0,55
Anzahl	7	7	7	7	7	7	6	6	6

s = Standardabweichung; k.P. = keine Probe

Tab. A20: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Rohschlämmen aus Vorklärung I und II

Datum	Tiefe (ab Wsp.) m	VK I RS pH	VK I RS T °C	VK I RS Lf_{25} mS/cm	VK II RS pH	VK II RS T °C	VK II RS Lf_{25} mS/cm
24.11.	6,00	6,49	9,6	3,65	6,25	11,4	3,55
	5,00	6,51	11,1	3,52	6,33	12,4	3,61
	4,25	6,43	11,4	3,63	6,28	12,7	3,59
	4,00	6,46	11,5	3,54	6,34	12,6	3,50
	3,75	6,41	12,1	3,57	6,37	12,6	3,63
	3,50	6,37	11,1	3,55	6,38	12,8	3,58
25.11.	6,00	6,55	15,5	2,63	6,35	15,5	2,52
	5,00	6,53	14,7	2,70	6,35	15,5	2,57
	4,25	6,54	14,8	2,26	6,40	15,8	2,34
	4,00	6,58	14,8	2,63	6,74	15,4	2,25
	3,75	6,53	15,4	2,57	6,51	14,6	2,52
	3,50	6,52	15,2	2,69	6,55	14,9	2,20
26.11.	6,00	6,61	13,1	2,63	6,39	14,0	2,23
	5,00	6,45	13,1	2,69	6,44	13,6	2,51
	4,25	6,42	13,3	2,80	6,39	13,9	2,75
	4,00	6,43	13,2	2,61	6,59	13,9	2,84
	3,75	6,36	14,4	2,74	6,71	14,3	2,85
	3,50	6,50	13,2	2,81	6,29	14,2	2,59
27.11.	6,00	6,31	14,1	2,70	6,34	13,8	2,58
	5,00	6,33	13,7	2,93	6,39	14,5	2,72
	4,25	6,32	14,0	2,85	6,32	13,9	2,76
	4,00	6,41	14,0	2,38	6,41	14,2	2,67
	3,75	6,34	13,9	2,85	6,46	14,1	2,79
	3,50	6,39	13,8	2,85	6,49	14,4	2,70
28.11.	6,00	6,43	10,0	2,61	6,59	14,7	3,23
	5,00	6,34	12,3	2,96	6,74	12,3	3,21
	4,25	6,63	12,1	3,24	6,46	13,4	2,78
	4,00	6,49	12,2	2,95	6,50	13,4	2,77
	3,75	6,41	12,4	2,87	6,45	13,3	2,79
	3,50	6,40	12,6	3,16	6,42	13,4	2,78
29.11.	6,00	6,40	10,4	3,39	6,32	13,3	3,15
	5,00	6,48	11,8	3,38	6,37	12,8	3,09
	4,25	6,45	12,3	3,09	6,27	13,1	3,11
	4,00	6,46	11,8	3,21	6,49	12,8	2,69
	3,75	6,40	11,6	3,26	6,63	12,7	3,17
	3,50	6,33	12,2	3,25	6,68	14,4	3,02
30.11.	6,00	6,49	9,6	3,65	6,25	11,4	3,55
	5,00	6,51	11,1	3,52	6,33	12,4	3,61
	4,25	6,43	11,4	3,63	6,28	12,7	3,59
	4,00	6,46	11,5	3,54	6,34	12,6	3,50
	3,75	6,41	12,1	3,57	6,37	12,6	3,63
	3,50	6,37	11,1	3,55	6,38	12,8	3,58
Mittelwert		6,44	12,6	3,06	6,43	13,6	2,98
Minimum		6,31	9,6	2,26	6,25	11,4	2,20
Maximum		6,63	15,5	3,65	6,74	15,8	3,63
Standardabweichung		0,1	1,6	0,41	0,13	1,1	0,45
Anzahl		42	42	42	42	42	42

VK I RS = Rohschlamm aus Vorklärung I; VK II RS = RS aus Vorklärung II; Wsp. = Wasserspiegel;

Tab. A21: pH-Wert, Temperatur (T) und Leitfähigkeit bei 25 °C (Lf_{25}) in Schlämmen aus Belebung I und II sowie dem Nacheindicker

Datum	BB I Z2			BB I Z4			ÜS I		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
23.11.	7,22	5,7	2,40	7,23	7,0	2,41	6,27	5,1	2,39
24.11.	6,92	14,6	1,90	6,91	13,9	1,88	7,16	8,0	1,84
25.11.	7,04	7,2	1,84	7,06	7,2	1,84	7,16	5,9	1,86
26.11.	7,13	10,4	2,02	7,11	10,6	2,02	7,31	11,4	1,89
27.11.	7,41	6,5	2,14	7,23	6,6	2,17	7,29	4,0	2,05
28.11.	7,22	5,7	2,40	7,23	7,0	2,41	6,27	5,1	2,39
29.11.	7,04	5,8	3,05	7,06	5,2	3,06	7,13	4,8	2,76
Mittelwert	7,14	8,0	2,25	7,12	8,2	2,25	6,94	6,3	2,17
Minimum	6,92	5,7	1,84	6,91	5,2	1,84	6,27	4,0	1,84
Maximum	7,41	14,6	3,05	7,23	13,9	3,06	7,31	11,4	2,76
s	0,2	3,4	0,4	0,1	3,0	0,4	0,5	2,6	0,4
Anzahl	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Datum	BB II Z2			BB II Z4			ÜS II		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
23.11.	7,27	5,9	2,40	7,73	5,6	2,41	7,31	5,1	2,39
24.11.	6,98	13,8	1,88	6,97	14,2	1,87	7,28	8,0	1,86
25.11.	7,11	7,6	1,83	7,08	7,5	1,84	7,24	5,9	1,86
26.11.	7,09	12,0	2,01	7,09	9,7	2,03	6,96	11,1	1,91
27.11.	7,26	5,8	2,12	7,21	5,5	2,15	7,35	4,0	2,02
28.11.	7,27	5,9	2,40	7,73	5,6	2,41	7,31	5,1	2,39
29.11.	7,06	6,2	3,03	7,07	5,1	3,05	7,16	4,8	2,76
Mittelwert	7,15	8,2	2,24	7,27	7,6	2,25	7,23	6,3	2,17
Minimum	6,98	5,8	1,83	6,97	5,1	1,84	6,96	4,0	1,86
Maximum	7,27	13,8	3,03	7,73	14,2	3,05	7,35	11,1	2,76
s	0,1	3,3	0,4	0,3	3,3	0,4	0,1	2,5	0,4
Anzahl	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Datum	NE		
	pH	T °C	Lf_{25} mS/cm
23.11.	6,82	16,2	4,82
24.11.	k.P.	k.P.	k.P.
25.11.	k.P.	k.P.	k.P.
26.11.	6,96	21,7	5,88
27.11.	6,96	5,4	6,74
28.11.	6,82	16,2	4,82
29.11.	6,90	13,4	4,71
Mittelwert	6,89	14,6	5,39
Minimum	6,82	5,4	4,71
Maximum	6,96	21,7	6,74
s	0,1	5,9	0,9
Anzahl	5	5	5

BB = Belebung; Z = Zone; ÜS = Überschußschlamm; NE = Nacheindickerschlamm; s = Standardabweichung; k.P. = keine Probe

Tab. A22: Organische und Nährstoffbelastung im Abwasser: Konzentrationen und Frachten

A	BSB_5 in mg/l					BSB_5-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	195	121	142	3	2450	2349	1585	36	468	723	862
24.11.	260	118	122	3	502	3272	1510	38	184	737	773
25.11.	235	111	141	4	2790	2801	1504	45	455	655	848
26.11.	221	111	121	9	1730	2352	1235	90	258	585	650
27.11.	369	131	158	3	232	4416	1731	36	612	777	954
28.11.	349	143	165	3	233	3899	1722	34	745	789	933
29.11.	335	132	155	4	n.b.	3859	1654	41	n.b.	751	903
Mittelwert	281	124	143	4	1323	3278	1563	46	453	717	846
Minimum	195	111	121	3	232	2349	1235	34	184	585	650
Maximum	369	143	165	9	2790	4416	1731	90	745	789	954
s	69	12	17	2	1152	813	171	20	210	73	105
Anzahl	7	7	7	7	6	7	7	7	6	7	7

B	CSB in mg/l					CSB-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	736	257	305	42	13800	8866	3387	506	2636	1535	1852
24.11.	828	353	378	51	1500	10419	4600	642	276	2205	2396
25.11.	980	295	307	49	7930	11681	3588	584	3606	1741	1847
26.11.	675	319	368	62	13000	7183	3658	660	1937	1682	1976
27.11.	1100	356	403	42	1350	13164	4544	503	826	2111	2433
28.11.	1060	352	390	48	1460	11843	4148	536	1087	1943	2205
29.11.	968	375	390	52	n.b.	11150	4407	599	n.b.	2134	2273
Mittelwert	907	330	363	49	6507	10615	4047	576	1728	1907	2140
Minimum	675	257	305	42	1350	7183	3387	503	276	1535	1847
Maximum	1100	375	403	62	13800	13164	4600	660	3606	2205	2433
s	163	42	40	7	5908	2013	498	63	1243	258	248
Anzahl	7	7	7	7	6	7	7	7	6	7	7

C	$P_{ges.}$ in mg/l					$P_{ges.}$-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	12,7	5,7	6,4	n.b.	n.b.	153	73	n.b.	n.b.	34	39
24.11.	9,6	5,8	6,6	n.b.	n.b.	121	78	n.b.	n.b.	36	42
25.11.	13,1	5,8	6,2	n.b.	n.b.	156	72	n.b.	n.b.	34	37
26.11.	14,2	7,5	7,1	n.b.	n.b.	151	77	n.b.	n.b.	40	38
27.11.	16,1	5,1	6,4	n.b.	n.b.	193	69	n.b.	n.b.	30	38
28.11.	15,9	5,2	6,4	n.b.	n.b.	178	65	n.b.	n.b.	29	36
29.11.	15,2	6,5	8,2	0,5	n.b.	175	84	6,2[1]	n.b.	37	47
Mittelwert	13,8	5,9	6,7	0,5	n.b.	161	74	6,2	n.b.	34	40
Minimum	9,6	5,1	6,2	n.b.	n.b.	121	65	n.b.	n.b.	29	36
Maximum	16,1	7,5	8,2	n.b.	n.b.	193	84	n.b.	n.b.	40	47
s	2,3	0,8	0,7	n.b.	n.b.	23,4	7	n.b.	n.b.	4	4
Anzahl	7	7	7	1	n.b.	7	7	0	n.b.	7	7

Zul. = Zulauf; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; s = Standardabweichung; n. b. = nicht bestimmt; k.P. keine Probe; 1 = Datenmaterial nach STAWA [1995]

Fortsetzung Tab. A22: Stickstoffbelastung im Abwasser: Konzentrationen und Frachten

D	$N_{ges.}$ in mg/l					$N_{ges.}$-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	71,9	52,7	54,8	9,6	n.b.	866	647	91	211	315	333
24.11.	66,7	57,1	59,9	10,4	n.b.	839	736	106	93	357	380
25.11.	76,6	53,2	57,4	7,4	n.b.	913	660	64	165	314	346
26.11.	75,1	37,2	59,1	12,7	n.b.	799	513	125	163	196	317
27.11.	84,3	51,8	63,6	7,8	n.b.	1009	691	69	116	307	384
28.11.	85,7	62,3	64,3	10,1	n.b.	957	707	90	118	344	363
29.11.	79,5	62,9	62,1	9,4	n.b.	916	720	85	n.b.	358	362
Mittelwert	77,1	53,9	60,2	9,62	n.b.	900	668	90	144	313	355
Minimum	66,7	37,2	54,8	7,40	n.b.	799	513	64	93	196	317
Maximum	85,7	62,9	64,3	12,7	n.b.	1009	736	125	211	358	384
s	6,7	8,6	3,4	1,8	n.b.	71	75	21	43	56	24
Anzahl	7	7	7	7	0	7	7	7	6	7	7

E	$N_{org.}$ in mg/l					$N_{org.}$-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	26,7	8,4	11,5	*2*[2]	n.b.	321	120	24	166	50	70
24.11.	25,8	17,6	21,2	*2*[2]	n.b.	325	244	25	32	110	134
25.11.	33,5	13,8	24,5	*2*[2]	n.b.	400	229	24	133	82	148
26.11.	19,2	-7,4	14,9	*2*[2]	n.b.	204	41	21	133	-39	80
27.11.	35,7	8,4	19,5	*2*[2]	n.b.	427	168	24	46	50	118
28.11.	38,1	18,5	18,5	*2*[2]	n.b.	426	207	22	40	102	104
29.11.	35,1	17,3	17,2	*2*[2]	n.b.	405	199	23	n.b.	99	100
Mittelwert	30,6	11,0	18,2	*2*[2]	n.b.	358	173	n.b.	92	65	108
Minimum	19,2	-7,4	11,5	*2*[2]	n.b.	204	41	n.b.	32	-39	70
Maximum	38,1	18,5	24,5	*2*[2]	n.b.	427	244	n.b.	166	110	148
s	6,8	9,1	4,2	0	n.b.	81	71	n.b.	58	52	28
Anzahl	7	7	7	0	0	7	7	n.b.	6	7	7

F	TKN in mg/l					TKN-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	70,0	50,8	52,9	n.b.	1103	843	625	n.b.	211	303	321
24.11.	65,8	56,1	59,2	n.b.	254	828	725	n.b.	93	350	375
25.11.	75,8	52,5	56,8	n.b.	1013	904	652	n.b.	165	310	342
26.11.	72,9	35,2	57,5	n.b.	1095	776	494	n.b.	163	186	309
27.11.	82,8	50,7	62,3	n.b.	255	991	677	n.b.	116	301	376
28.11.	84,9	61,2	63,4	n.b.	231	948	697	n.b.	118	338	359
29.11.	77,2	61,2	60,7	n.b.	n.b.	889	702	n.b.	n.b.	349	354
Mittelwert	75,6	52,5	59,0	n.b.	659	883	653	n.b.	144	305	348
Minimum	65,8	35,2	52,9	n.b.	231	776	494	n.b.	93	186	309
Maximum	84,9	61,2	63,4	n.b.	1103	991	725	n.b.	211	350	376
s	6,8	8,9	3,6	n.b.	452	74	78	n.b.	43	57	26
Anzahl	7	7	7	n.b.	6	7	7	n.b.	6	7	7

Zul. = Zulauf; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; s = Standardabweichung; n. b. = nicht bestimmt; k.P. keine Probe; 2 = Literaturwert zur Berechnung gesetzt [Koppe u.Stozek, 1993]

Fortsetzung Tab. A22: Stickstoffbelastung im Abwasser: Konzentrationen und Frachten

G	NH_4-N in mg/l					NH_4-N-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	41,4	40,5	39,5	3,9	236	499	482	47,2	45	242	240
24.11.	39,2	37,5	37,2	3,8	166	493	470	47,8	61	234	236
25.11.	41,5	38,0	31,7	2,9	200	495	415	34,8	33	224	191
26.11.	51,6	40,6	41,0	3,0	203	549	434	31,5	30	214	220
27.11.	45,7	41,2	41,4	4,1	153	547	494	48,8	69	244	250
28.11.	46,0	41,7	44,1	3,8	152	514	479	42,5	78	230	249
29.11.	39,8	42,3	42,2	3,7	n.b.	458	487	42,9	n.b.	241	246
Mittelwert	43,6	40,3	39,6	3,6	185	508	466	42,2	53	233	233
Minimum	39,2	37,5	31,7	2,9	152	458	415	31,5	30	214	191
Maximum	51,6	42,3	44,1	4,1	236	549	494	48,8	78	244	250
s	4,4	1,8	4,1	0,5	34	32	30	7	20	11	21
Anzahl	7	7	7	7	6	7	7	7	6	7	7

H	NO_2-N in mg/l					NO_2-N-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	0,01	0,81	0,01	0,31	n.b.	0,1	4,9	3,7	n.b.	4,8	0,1
24.11.	0,04	0,04	0,02	0,31	n.b.	0,5	0,4	3,9	n.b.	0,2	0,1
25.11.	0,02	0,02	0,01	0,47	n.b.	0,2	0,2	5,6	n.b.	0,1	0,1
26.11.	0,01	0,03	0,01	0,77	n.b.	0,1	0,2	8,2	n.b.	0,2	0,1
27.11.	0,01	0,01	0,02	0,40	n.b.	0,1	0,2	4,8	n.b.	0,1	0,1
28.11.	0,02	0,02	0,03	0,39	n.b.	0,2	0,3	4,4	n.b.	0,1	0,2
29.11.	0,01	0,01	0,01	0,54	n.b.	0,1	0,1	6,2	n.b.	0,1	0,1
Mittelwert	0,02	0,13	0,02	0,46	n.b.	0,2	0,9	5,3	n.b.	0,8	0,1
Minimum	0,01	0,01	0,01	0,31	n.b.	0,1	0,1	3,7	n.b.	0,1	0,1
Maximum	0,04	0,81	0,03	0,77	n.b.	0,5	4,9	8,2	n.b.	4,8	0,2
s	0,01	0,30	0,01	0,16	n.b.	0,1	1,8	1,6	n.b.	1,8	0,0
Anzahl	7	7	7	7	n.b.	7	7	7	n.b.	7	7

I	NO_3-N in mg/l					NO_3-N-Fracht in kg/d					
Datum	**Zul.**	**VK I**	**VK II**	**NK**	**TW**	**Zul.**	**VK**	**NK**	**TW**	**VK I**	**VK II**
23.11.	1,9	1,1	1,9	3,3	n.b.	23,0	17,7	40,1	n.b.	6,3	11,5
24.11.	0,8	1,0	0,7	4,3	n.b.	9,9	10,6	54,1	n.b.	5,9	4,7
25.11.	0,8	0,7	0,6	2,0	n.b.	8,9	7,5	24,0	n.b.	4,0	3,5
26.11.	2,1	1,9	1,6	8,0	n.b.	22,8	18,8	85,0	n.b.	10,2	8,5
27.11.	1,5	1,1	1,3	1,3	n.b.	17,5	14,4	15,6	n.b.	6,6	7,8
28.11.	0,7	1,0	0,8	3,9	n.b.	8,3	10,2	43,1	n.b.	5,5	4,6
29.11.	2,3	1,6	1,4	3,2	n.b.	26,0	17,1	36,4	n.b.	9,2	7,9
Mittelwert	1,4	1,2	1,2	3,7	n.b.	16,6	13,8	42,6	n.b.	6,8	6,9
Minimum	0,7	0,7	0,6	1,3	n.b.	8,3	7,5	15,6	n.b.	4,0	3,5
Maximum	2,3	1,9	1,9	8,0	n.b.	26,0	18,8	85,0	n.b.	10,2	11,5
s	0,7	0,4	0,5	2,2	n.b.	7,5	4,4	22,6	n.b.	2,2	2,8
Anzahl	7	7	7	7	n.b.	7	7	7	n.b.	7	7

Zul. = Zulauf; VK = Vorklärung; NK = Nachklärung; TW = Trübwasser; s = Standardabweichung; n. b. = nicht bestimmt; k.P. keine Probe;

Tab. A23: Analysendaten für Emder Trinkwasser

Stadtwerke Emden GmbH
Martin-Faber-Straße 11
26725 Emden
Postfach 22 45
26702 Emden

Reinwasseranalyse

Lfd. Nr.			4	Trinkwasser Grenzwerte
Beurteilung siehe Textabschnitt	Nr.		2.7.2	
Bezeichnung			i n w Borssum	
Entnahmetag			28.01.1997	
Entnahmezeit			9[15]	
Untersuchungsbeginn im Labor				
Zugehörige Betriebsdaten				
Förderleistung	m^3/h			
Druck bzw. Druckdifferenz	bar			
Abpump- bzw. Laufzeit	h			
Laufzeit maximal	h			
Entnahmetiefe unter Gelände	m			
Sensorische Feststellungen		*		
Aussehen			klar	② klar
Farbe			farblos	② farblos
Bodensatz			ohne	② ohne
Geruch		leich	ohne	② ohne
Geschmack			unauffällig	② unauffällig
Chemisch-physikalische Analyse				
Trübung (nach ISO 7027)	FNU	*	0,43	① 1,5
Spektraler Abs.-Koeff. bei 436 nm	m^{-1}		0,18	① 0,5
Spektraler Abs.-Koeff. bei 254 nm	m^{-1}		8,98	
Wassertemperatur	°C	*	9,8	① 25
Elektrische Leitfähigkeit bei 25°C	µS/cm	*	595	① 2000
pH-Wert		*	7,50	① 6,5-9,5
pH-Wert nach $CaCO_3$-Sättigung, Schnelltest nach DIN		*	7,42	① 6,5-9,5
Δ pH nach DIN 38404-C10-3.1, experimentell		*	+0,08	④ 0 bis -0,10
Δ pH-Anzeige, Kalkas-Gerät		*	0	④ 0 bis -0,05
I_S, Sättigungsindex, ber. nach DIN 38404-Teil 10/3		*	+0,03	① 0 bis -0,20
Redox-Spannung, U_H	mV	*	+495	
Säurekapazität bis pH 8,2, $K_{S\,8.2}$	mol/m^3	*	0	
Basekapazität bis pH 8,2, $K_{B\,8.2}$	mol/m^3	*	0,28	
Säurekapazität bis pH 4,3, $K_{S\,4,3}$	mol/m^3	*	3,33	③ ≧ 2,0
Basekapazität nach H^+-Austausch, $K_{B\,4,3}$	mol/m^3		2,33	
Pufferungsquotient (c in mol/m^3)	$\frac{c(Cl^-) + 2c(SO_4^{--})}{K_{S\,4,3}}$		0,69	③ <1

Fortsetzung Tab. A23

Lfd. Nr.			4		Trinkwasser-Grenzwerte		
Härtebereich lt. „Waschmittelgesetz" v. 12. 6. 1975			2		MW	GW	Dimension
Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	mol/m³	°dH	2,19	12,3	① 1,5**		mol/m³
Erdalkalihydrogenkarbonate (Karb.-H.)	mol/m³	°dH	1,66	9,3	①③ 0,75**		mol/m³
Calcium (Ca)	mol/m³	°dH	1,83	10,3	①	400	mg/l
Magnesium (Mg)	mol/m³	°dH	0,36	2,0	①	50	mg/l
Summe Alkalien, ber. als Na	mol/m³	mg/l	1,44	33	① Na K	150 12	mg/l
Eisen (Ges.-Fe, Sulfosalicyls.-Methode)	mmol/m³	mg/l	2,7	0,15	①	0,2	mg/l
Mangan (Gesamt-Mn)	mmol/m³	mg/l	<0,05	<0,005	①	0,05	mg/l
Aluminium (Gesamt-Al)	mmol/m³	mg/l	0,2	<0,01	①	0,2	mg/l
Ammonium (NH_4)	mmol/m³	mg/l	1,1	0,02	①	0,5	mg/l
Nitrit (NO_2)	mmol/m³	mg/l	<0,05	<0,005	①	0,1	mg/l
Nitrat (NO_3)	mol/m³	mg/l	0,031	1,93	①	50	mg/l
Chlorid (Cl)	mol/m³	mg/l	2,30	82	①	250	mg/l
Fluorid (F)	mmol/m³	mg/l	6,1	0,12	①	1,5	mg/l
Sulfidschwefel, ber. als H_2S *	mmol/m³	mg/l	0	0	①		
Sulfat (SO_4)	mol/m³	mg/l	<0,01	<1	①	240	mg/l
Ges. Phosphat, ber. als PO_4	mmol/m³	mg/l	0,36	0,034	①	6,7	mg/l
Orthophosphat, ber. als PO_4	mmol/m³	mg/l	0,33	0,031			
Hydrolisierbares Phosphat, PO_4	mmol/m³	mg/l	0,03	0,003			
Kieselsäure, ber. als SiO_2	mol/m³	mg/l	0,393	23,7	①	40	mg/l
Freies Kohlendioxid (CO_2) *	mol/m³	mg/l	0,28	12,3			
Oxidierbarkeit Mn VII → Mn II, mg/l	O_2	$KMnO_4$ V	3,5	13,8	①	5	mgO_2/l
Sauerstoff (O_2) *	mol/m³	mg/l	0,67	10,7	③ > 3		mg/l
Gesamtchlor (Cl_2) *	mmol/m³	mg/l					
Freies Chlor (Cl_2) *	mmol/m³	mg/l				! 0,3	mg/l

Zur Homepage der Dissertation

Persönliche Angaben

Name:	Elke Hamel
Anschrift:	Schreyers Hoek 5, 26721 Emden
Geburtsdatum:	23.12.1956
Geburtsort:	Frankenberg/Eder

Ausbildung und Werdegang

1963 - 1966	Grund- und Hauptschule Haina/Kloster
1966 - 1972	Realschule Gemünden/Wohra; Abschluß: *Mittlere Reife*
1972 - 1974	Kloster-Apotheke, Haina/Kloster; Abschluß: *Apothekenhelferin*
1974 - 1977	Lehranstalt für PTA, Kassel; Mohren-Apotheke, Kassel; Abschluß: *Pharm. techn. Assistentin*
1977 - 1980	PTA, Landgrafen-Apotheke, Hess. Lichtenau
1980 - 1981	Volkshochschule Göttingen; Abschluß: *Fachgebundene Hochschulreife für Biologie*
1981 - 1982	PTA, Rathaus-Apotheke, Zierenberg
1982 - 1990	C.v.O. Universität Oldenburg, Studium der Biologie; *Abschluß: Diplom-Biologin;* Thema der Diplomarbeit: Untersuchungen zum Einfluß von Betriebsparametern in einem kontinuierlich durchströmten und umgewälzten anaeroben Festbettreaktor auf den Abbau von Klärschlamm
1990 - 1994	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im FB Chemie, AG Ökochemie und Umweltanalytik, C.v.O. Universität Oldenburg
1995 - 1997	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im FB NWT, FH Ostfriesland, Emden
seit 1995 dem	Promotion im FB Chemie der C.v.O. Universität Oldenburg mit Thema: Untersuchungen zum Verhalten von Schwermetallen in kommunalen Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Metallanreicherung an Belebtschlämmen
1998 - 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im FB NWT, FH Ostfriesland, Emden.
seit 12/1999	ohne Anstellung