

Untersuchungen zum Einsatz von biologisch  
abbaubaren Kunststoffen im  
Roto-Bioreaktor zur Denitrifikation und  
Elimination von organischen Schadstoffen  
in der Trinkwasseraufbereitung

von der Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Martin Kieninger  
aus Nördlingen, Bayern

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg W. Metzger  
Mitberichterin: Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Harald Horn

Tag der mündlichen Prüfung:  
11.09.2013

Universität Stuttgart  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft

2013

*für meine Familie*

*Lea, Tanea und Manuela*

*und meine Eltern*

*Rita und Erhard*

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten fanden am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft, Arbeitsbereich Hydrobiologie und organische Spurenstoffe, der Universität Stuttgart statt.

Sie wurde selbstständig und nur mithilfe der angegebenen Mittel durchgeführt.

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft, Arbeitsbereich Biologie (jetzt Hydrobiologie und Organische Spurenanalytik) der Universität Stuttgart. Während des Anfertigens wurde ich von vielen am Institut unterstützt, sei es mit Tipps bei der Durchführung von Versuchen, Stellen von Anträgen oder einfach mit aufmunternden Worten, wenn mal wieder, was nicht funktioniert hatte. Bei allen, die mir geholfen haben, möchte ich nun danken.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jörg W. Metzger möchte ich dafür danken, dass ich an seinem Lehrstuhl diese Promotion durchführen durfte. Außerdem für die Unterstützung bei der Beantragung des Stipendiums, Hilfe mit seinen Gutachten und Berichterstattung an die LGFG.

Frau Prof. Dr. Heidrun Steinmetz und Herr Prof. Dr. Harald Horn danke ich für die Übernahme der Mitberichterschaft, die Durchsicht der Arbeit und hilfreichen Anregungen.

Herr Prof. Dr. Rainer Helmig für die Hilfe bei der Interpretation der Verweilzeitversuche und der sich daraus ergebenden Interpretation des Strömungsverhaltens im Reaktor.

Frau Dr. Angela Boley half mir beim Aufbau und Betrieb der Anlage. Sie war stets offen für Anregungen und leistete Hilfe bei den Versuchen. Insbesondere erleichterte die konsequente Weiterentwicklung ihres Programms Multimesh, die Steuerung und die Erfassung der Daten-Aufzeichnung der Anlage. Sie stand mir immer mit Rat und Tat zur Seite und war sofort bereit, an der Korrektur meiner Arbeit mitzuwirken. Für alles, vielen herzlichen Dank.

Als Leiter des Arbeitsbereiches Biologie unterstützte mich Herr Dr. Wolf-Rüdiger Müller schon zu Beginn der Arbeit tatkräftig beim Schreiben des Stipendienantrags. Er half mir, neue Ideen umzusetzen und selbst nach seinem Ausscheiden stand er mir mit seiner Erfahrung und Wissen zur Seite. Er initiierte die Teilnahme an der Woche der Umwelt in Berlin und am Umweltpreis der Sparkasse Pforzheim Calw. Er verstand es, mich nach Rückschlägen wieder zu motivieren und sorgte zusammen mit Frau Dr. Boley für eine familiäre Atmosphäre, in der mir das Erstellen der Arbeit viel Freude machte. Für das alles bin ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Martin Reiser und Herrn Dr. Bertram Kuch danke ich für ihr Engagement im Zusammenhang mit dieser Arbeit bedanken. Herr Dr. Martin Reiser ermöglichte mir, die Thermoextraktionen im Arbeitsbereich Emissionen durchzuführen. Herr Dr. Bertram Kuch (Nachfolger von Herrn Dr. Müller) unterwies mich im richtigen Umgang mit dem GC-MS und in der Interpretation der Chromatogramme.

Frau Irene Frommert, Frau Regina Görig, Frau Suse Gaiser und Herrn Matthias Mischo sei an dieser Stelle herzlich gedankt, sie haben mich im Labor und "vor Ort" an der Anlage unterstützt.

Meinen Dank möchte ich der zentralen Vergabekommission und Herr Roth (Universität Stuttgart), für das entgegengebrachte Vertrauen und die Bewilligung des Stipendiums nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz (LGFG) aussprechen.

Den Kooperationspartnern Herr Prof. Dr. Rainer Schnabel (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) und seinen Mitarbeitern für die zur Verfügung gestellten „Biocompounds“, Frau Dr. Abbt-Braun (Karlsruher Institut für Technologie) für die Ergebnisse der Sorptionsversuche, Frau Dipl.-Biol. Anja Karolewicz und Herrn Dr. Thomas Schwartz (Karlsruher Institut für Technologie) für die Ergebnisse der Populationsanalysen.

Insbesondere Herr Dipl.-Ing. Friedel Hoppe (Fa. Formtechnik Südbaden) als Ansprechpartner bei Betrieb und Wartung des Roto-Bioreaktors. Jedes Telefonat mit ihm - ein Füllhorn mit Ideen begleitet von seinem Humor - eine Motivationsspritze über Monate. Ihnen allen vielen Dank für die gute Zusammenarbeit.

In besonderer Weise muss ich mich auch bei meiner Familie, meinen Töchtern Lea und Tanea wie auch bei meiner Lebensgefährtin Manuela bedanken, die sich all zu oft unterordnen mussten und mir dennoch so viel Rückhalt gegeben haben.

Bei meinen Eltern Erhard und Rita Kieninger, die mich immer unterstützten, alle meine Entscheidungen akzeptiert und mitgetragen haben.

Schließlich möchte ich auch an Personen erinnern, die mich nach Kräften gefördert haben, den Abschluss der Arbeit aber nicht mehr miterleben durften:

Herrn Prof. Dr. Wolfgang H. Höll, der mich bei der Beantragung des Stipendiums unterstützt und sich als Mitberichter zur Verfügung gestellt hatte.

Herrn Dr. Niko Strunk danke ich für die Zusammenarbeit beim Bau eines elektronischen Drehzahlmessers.

Frau Luise und Herrn Xaver Kieninger, Frau Gertrud und Herrn Alfred Brenner sen. und Frau Sandra Wiedmann.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	11
Tabellenverzeichnis .....	14
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	16
Stichwortverzeichnis .....	23
Hersteller- und Lieferantenverzeichnis .....	24
Hintergrund der Dissertation .....	25
1 Zusammenfassung .....	26
2 Abstract .....	28
3 Einleitung und Problemdarstellung .....	30
3.1 Zielsetzung .....	35
4 Stand der Wissenschaft und Technik .....	36
4.1 Verfahren zur Denitrifikation von Trinkwasser .....	36
4.1.1 Grundlagen der biologischen Denitrifikation .....	36
4.1.1.1 Heterotrophe Denitrifikation .....	38
4.1.1.2 Verfahrenstechnische Aspekte der heterotrophen Denitrifikation .....	38
4.1.1.3 Heterotrophe Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Festsubstraten .....	39
4.1.1.4 Enzymatischer Abbau von PCL .....	40
4.1.1.5 Die autotrophe Denitrifikation .....	41
4.1.2 Nitratelimination mit physikalisch Verfahren .....	42
4.1.2.1 Membranverfahren - Umkehrosmose .....	43
4.1.2.2 Membranverfahren - Elektrodialyse .....	43
4.1.3 Chemische Verfahren zur Nitratelimination .....	44
4.1.3.1 Ionentauscher .....	44
4.1.3.2 Katalytische Nitratreduktion .....	45
4.1.4 Roto-Bioreaktor .....	45
4.1.5 DynaSand-Filter .....	45
4.2 Biopolymere .....	47
4.2.1 Definition von Biopolymeren und Einordnung von PCL .....	47
4.2.2 Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von PCL .....	48
4.3 Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) .....	51
4.3.1 Einteilung und Wirkung von PBSM .....	51
4.3.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von PBSM und deren Wirkung auf die Umwelt .....	51
4.3.3 Eintragspfade von PBSM in die Umwelt und ins Grundwasser .....	54
4.4 Trinkwasser und Elimination von PBSM .....	55
4.4.1 Trinkwasseraufbereitung .....	55
4.4.1.1 Spurenstoff- und PBSM - Elimination mit Membranverfahren .....	56
4.4.2 Adsorption von Spurenstoffen und PBSM .....	57
4.4.2.1 Elimination von Spurenstoffen und PBSM mit Aktivkohle .....	57
4.4.2.2 Spurenstoff- und PBSM - Elimination mit Polymeren .....	58
4.4.2.3 Sorption von PBSM an PCL .....	58
5 Material und Methoden .....	59

5.1	Die Versuchsanlage .....	59
5.1.1	Überblick über die gesamte Anlage und deren Modifikationen .....	59
5.1.1.1	Nachreinigungseinheit.....	60
5.1.1.2	Schönen des Ablaufs am RBR.....	61
5.1.1.3	Modifikation am Roto-Bioreaktors zur PBSM-Dosierung.....	63
5.1.2	Mess-, Steuer- und Überwachungseinrichtungen der gesamten Anlage .....	65
5.1.3	Der Roto-Bioreaktor .....	68
5.1.4	Maßnahmen zur betrieblichen Ertüchtigung des Roto-Bioreaktors.....	71
5.1.4.1	Konstruktion neuer Siebe.....	71
5.1.4.2	Entwicklung von Messplatten zur Messungen innerhalb des Roto-Bioreaktors .....	72
5.2	Polycaprolactonproben.....	73
5.3	Probenahme am Roto-Bioreaktor.....	74
5.3.1	Probenahmestellen der Online-Messungen.....	74
5.3.2	Wasserproben Routineanalytik .....	74
5.3.3	Probennahme PBSM-Analytik .....	74
5.3.4	Granulatproben aus den Kammern.....	75
5.4	Routinemäßig durchgeführte Wasseranalytik.....	77
5.4.1	Küvettestests .....	77
5.4.2	TOC- und DOC-Bestimmung .....	77
5.4.3	Bestimmung abfiltrierbare Stoffe.....	78
5.4.4	Proteinbestimmung.....	78
5.4.5	DNA-Isolierung .....	80
5.4.5.1	DNA-Isolation von Oberflächen.....	80
5.4.6	Gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff.....	81
5.5	Methoden zum Auswerten von Online- und Wasseranalytik .....	82
5.5.1	Denitrifikation .....	82
5.5.1.1	Denitrifikationsgeschwindigkeit .....	82
5.5.1.2	Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeit.....	83
5.5.2	Auswertung DOC und TOC .....	83
5.5.3	Bestimmen der DNA-Konzentration und Reinheit.....	83
5.5.4	Temperaturkompensation .....	84
5.5.5	Statistische Auswertung.....	85
5.5.5.1	Korrelation und Regression.....	85
5.5.5.2	Test auf Normalverteilung .....	86
5.5.5.3	Varianzanalyse .....	86
5.5.6	Massenbilanz.....	87
5.5.6.1	PCL-Verbrauch durch reduziertes Nitrat und Sauerstoff.....	87
5.5.6.2	Verluste durch Probenahme und Wartung.....	89
5.5.6.3	Granulataustrag .....	89
5.5.6.4	Substrat- und Biomasseaustrag.....	90
5.5.6.5	Ermitteln des Ertragskoeffizienten aus der Massenbilanz.....	91
5.5.7	Berechnen des Ertragskoeffizienten für Biomasse .....	92

5.6	Charakterisieren des Roto-Bioreaktors .....	93
5.6.1	Durchführung eines Verweilzeitexperiments.....	93
5.6.2	Bestimmen der hydrodynamischen Verweilzeit .....	94
5.6.3	Bestimmen der mittleren Verweilzeit.....	94
5.7	Behandlung betriebsbedingter Störungen .....	96
5.7.1	Wartung und Störung Messstellenumschaltung.....	96
5.7.2	Reinigung des Spectrolysers .....	97
5.8	Störfallsimulation am RBR.....	99
5.8.1	Veränderung des Volumenstroms .....	99
5.8.2	Gerissener Antriebsriemen .....	99
5.8.3	Veränderung der Drehzahl.....	99
5.8.4	Ausfall der Zulaufpumpe.....	99
5.9	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel .....	100
5.9.1	Verwendete PBSM .....	100
5.9.1.1	Atrazin und Desethylatrazin .....	101
5.9.1.2	Metolachlor .....	101
5.9.1.3	2,6-Dichlorbenzamid und Dichlobenil.....	103
5.9.1.4	Metazachlor .....	103
5.9.1.5	Endosulfan und Endosulfansulfat.....	105
5.9.1.6	Chloridazon / Pyrazon.....	105
5.9.1.7	Terbutryn.....	107
5.9.1.8	Tebuconazol .....	107
5.9.1.9	Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin .....	107
5.9.1.10	2,6-Diisopropylanilin.....	109
5.9.2	PBSM-Analytik.....	110
5.9.2.1	Flüssig-flüssig-Extraktion .....	110
5.9.2.2	PBSM-Bestimmung mittels GC-MS .....	111
5.9.2.3	Auswertung der GC-MS Analysen .....	111
5.9.2.4	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze.....	113
5.9.2.5	GC-MS-Kalibrierung für die PBSM-Analytik.....	115
5.9.2.6	Bestimmung der Unsicherheit der Analytik .....	118
5.9.2.7	Sorptionsversuche .....	119
5.10	Thermoextraktion .....	120
5.10.1	Probenaufarbeitung mit der Thermoextraktion.....	121
5.10.2	Analyse der thermoextrahierten Proben .....	122
5.10.3	Auswertung von Thermoextraktionsanalysen .....	123
5.10.4	Kalibrierung der Thermoextraktionsanalysen.....	123
5.11	Bildanalyse.....	125
5.11.1	Abschätzen der Oberfläche von PCL-Granulatkörper.....	125
5.11.1.1	Vorarbeiten zur Bildanalyse .....	126
5.11.1.2	Nachbearbeiten der Fotos.....	126
5.11.1.3	Bildauswertung mit Matlab .....	127

5.11.1.4	Prüfung der Ergebnisse .....	130
5.12	Siebanalyse nach DIN 66165.....	131
5.13	Partikelgrößenverteilung nach DIN ISO 9276-1 .....	131
5.13.1	Vergleich der Siebanalyse mit der Bildanalyse.....	131
5.13.2	Auswertung der Bildanalyse .....	132
5.13.3	Berechnung der Verteilungssumme und mittleren Verteilungsdichte.....	133
6	Ergebnisse und Diskussion .....	134
6.1	Ergebnisse der routinemäßig durchgeführten Wasseranalytik .....	134
6.1.1	Überprüfung der online gemessenen Nitrat- und Nitritkonzentration .....	134
6.1.2	Wasserhärte im Zu- und Ablauf .....	136
6.1.3	Ergebnisse der DOC und TOC Bestimmung .....	137
6.1.4	Abfiltrierbare Stoffe .....	139
6.1.5	Proteinbestimmung auf der Granulatoberfläche .....	141
6.1.6	DNA-Isolierung .....	143
6.1.6.1	Ergebnisse der DNA-Isolation von Oberflächen.....	143
6.1.6.2	Vergleich der extrahierten DNA-Menge mit den gemessenen Proteinwerten .....	145
6.1.6.3	Populationsanalysen.....	146
6.2	Diskussion der Ergebnisse der routinemäßig durchgeführte Wasseranalytik.....	148
6.2.1	Diskussion der Nitrat- und Nitritbestimmung.....	148
6.2.2	Diskussion von AFS, DOC und TOC .....	149
6.3	Diskussion der Proteinbestimmung und DNA-Isolation .....	150
6.4	Ergebnisse der Bildanalyse.....	152
6.4.1	Vergleich der Bild- mit der Siebanalyse .....	156
6.5	Diskussion der Ergebnisse der Bildanalyse.....	157
6.5.1	Bewertung von Abweichungen bei der Volumenbestimmung .....	158
6.5.2	Entwicklung der Kornoberflächen in den Kammern .....	158
6.5.3	Vergleich zwischen Siebanalyse und Bildanalyse .....	159
6.6	Ergebnisse der Versuchsanlage.....	160
6.6.1	Verweilzeitexperimente.....	160
6.6.2	Denitrifikation .....	165
6.6.2.1	Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeit.....	165
6.6.2.2	Temperaturkompensation .....	167
6.6.2.3	Denitrifikationsgeschwindigkeiten .....	169
6.6.2.4	Einfluss der PBSM-Dosierung auf die Denitrifikation .....	175
6.6.3	Messungen in den Kammern .....	176
6.6.3.1	Nitrat- und Nitritkonzentrationen in den Kammern .....	176
6.6.3.2	Sauerstoffmessung .....	178
6.6.3.3	pH-Wert in den Kammern, Zu- und Ablauf .....	181
6.6.4	Konstruktive Veränderungen am Roto-Bioreaktor .....	182
6.6.4.1	Einfluss der Siebkonstruktion auf den Betrieb des Roto-Bioreaktors .....	182
6.6.4.2	Einfluss der PBSM-Dosierung auf den Betrieb des Roto-Bioreaktors.....	184
6.6.4.3	Wartungsaufwand am Roto-Bioreaktor .....	184

6.6.5	Störfallsimulation am RBR.....	185
6.6.5.1	Veränderung des Volumenstroms.....	185
6.6.5.2	Gerissener Antriebsriemen .....	187
6.6.5.3	Veränderung der Drehzahl.....	188
6.6.5.4	Ausfall der Zulaufpumpe .....	189
6.6.6	Bilanzierung des PCL-Verbrauches.....	190
6.7	Diskussion der Versuchsanlage .....	192
6.7.1	Betrachtung der Verweilzeit im Roto-Bioreaktor .....	192
6.7.2	Denitrifikation .....	194
6.7.2.1	Einfluss der PBSM-Dosierung auf die Denitrifikation .....	197
6.7.3	Messungen in den Kammern .....	197
6.7.4	Konstruktive Veränderungen .....	198
6.7.5	Störfallsimulation am RBR.....	200
6.7.6	Bilanzierung des PCL-Verbrauches.....	201
6.8	Ergebnisse der PBSM-Bestimmung.....	202
6.8.1	Bewertung der Methode zur PBSM-Bestimmung .....	202
6.8.2	Beeinflussung der PBSM-Analytik durch Störsubstanzen .....	202
6.8.3	Sorptionsversuche .....	206
6.8.4	PBSM-Bestimmung in Proben des Zu- und Ablaufes des Roto-Bioreaktors.....	208
6.8.5	Untersuchung der PBSM-Proben auf DIPA .....	213
6.9	Diskussion der PBSM-Bestimmung.....	214
6.9.1	Bewertung der Methode .....	214
6.9.2	Beeinflussung der PBSM-Analytik durch Störsubstanzen .....	215
6.9.3	Sorption von PBSM .....	215
6.9.3.1	Laborversuche .....	215
6.9.3.2	Sorption am RBR .....	215
6.10	Ergebnisse der Thermoextraktion .....	218
6.11	Diskussion der Thermoextraktion .....	221
6.11.1	Thermische Stabilität und Kalibrierung zur Quantifizierung von DIPA .....	221
6.11.2	Untersuchung an „Biocompounds“ und PCL.....	222
7	Ausblick.....	223
7.1	Denitrifikation.....	223
7.2	Bioabbaubare Kunststoffe .....	223
8	Literaturverzeichnis .....	225
9	Anhang.....	251
9.1	Matlab-Programme.....	251
9.1.1	Skript zur Auswertung der Verweilzeitversuche.....	251
9.1.2	Funktionen zur Auswertung der Verweilzeitversuche .....	252
9.1.3	Skript der Bildanalyse .....	254
9.1.4	Funktionen der Bildanalyse.....	256
9.2	Lebenslauf.....	264

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3- 1: Bildung von Methämoglobin durch Nitrit (nach Eisenbrand <i>et al.</i> 2002). Hb und metHb farbige markiert. Färbung entspricht Farbe von Hb und metHb im Blut.....	31
Abb. 3- 2: Verteilung in Deutschland zugelassener PBSM auf verschiedene Wirkungsbereiche (BVL 2009). .....	34
Abb. 4- 1: Stickstoffkreislauf mit Zwischenprodukten sowie die an Reaktionsschritten der Denitrifikation beteiligten Enzyme. Zahlenangaben stehen für Stoffwechselwege. 1: Denitrifikation, 2: Anammox, 3: assimilatorische Ammonifikation, 4: dissimilatorische Ammonifikation, 5: Stickstofffixierung und 6: Nitrifikation (Einsle und Kroneck 2004). .....	36
Abb. 4- 2: Vergleich des klassischen und neuen Verfahrens der Denitrifikation.....	40
Abb. 4- 3: Arten der Membranfiltration und Porendurchmesser (Li 2007). .....	43
Abb. 4- 4: Schema DynaSand-Filter (Bild zur Verfügung gestellt von <i>Fa. Nordic Water</i> ). .....	46
Abb. 4- 5: Anordnung Oxyhexanoat-Einheit (blau) im Polycaprolacton. ....	48
Abb. 4- 6: Großtechnische Herstellung von $\epsilon$ -Caprolacton (Solvay 2001). ....	48
Abb. 4- 7: Ringöffnungspolymerisation von $\epsilon$ -Caprolacton zu PCL mit Katalysator und Diol (Solvay 2001) und (Duda 1996). .....	49
Abb. 4- 8: Einordnung von Umkehrosmose, Nanofiltration und Ultrafiltration bezogen auf den Transmembrandruck und die Trenngrenze (nach Melin und Rautenbach 2007). .....	56
Abb. 5- 1: Schema der Versuchsanlage, Wasserführung, Dosierung von Nitrat- und Spurenelementlösung (Legende s. Tab. 5- 3).*	60
Abb. 5- 2: Erweiterte Versuchsanlage mit Nachreinigungseinheiten, belüftetem Nachreinigungsbecken und DynaSand-Filter (DSF) (Legende s. Tab. 5- 3). .....	62
Abb. 5- 3: Anlage mit der rot eingezeichneten PBSM-Dosierung (Legende s. Tab. 5- 3). .....	64
Abb. 5- 4: Details der PBSM-Dosiereinrichtung.....	65
Abb. 5- 5: Gesamte Anlage dargestellt mit Probenahme-, Mess- und Steuereinrichtungen (Legende s. Tab. 5- 3). .....	67
Abb. 5- 6: Schematische Darstellung des Roto-Bioreaktors, Ansicht entlang der Fließrichtung des Wassers und im Schnitt A – A. ....	69
Abb. 5- 7: Detailansicht Messplatte (links), Messung (rechts) mit angeschlossenen Messgeräten (Typ Multiline, <i>Fa. WTW</i> ). .....	72
Abb. 5- 8: Probenahmestellen am Roto-Bioreaktor, entlang der Fließrichtung des Wassers und im Schnitt A - A. ....	76
Abb. 5- 9: Bestimmung der DNA-Konzentration und Reinheit. ....	84
Abb. 5- 10: Darstellung der Randbedingungen bei Dispersion am offenen und geschlossenen System (nach Levenspiel 1999). .....	95
Abb. 5- 11: Auswirkungen des Reaktorumbaus sowie eines Mischeffektes, verursacht durch ein undichtes Ventil der Messstellenumschaltung. ....	97
Abb. 5- 12: Der vom Spectrolyser gemessene TOC steigt an, die Nitratkonzentration bleibt konstant. Ausgeschlossen wurden Messwerte während der Reinigung.....	98
Abb. 5- 13: Der gemessene TOC erhöht sich, gleichzeitig fällt die gemessene Nitratkonzentration. Nach der Reinigung des Spectrolysers sind TOC und Nitrat auf einer annähernd gleichen Konzentration wie vor der Reinigung. Messwerte im dunkel markierten Bereich wurden deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt... ..	98
Abb. 5- 14: Atrazin-Peak im GC-MS-Chromatogramm. Der Peak entspricht der geringsten Verdünnung, die bei der Erstellung der Kalibriergeraden verwendet wurde. Höhe H, Peakbreite $W_h$ und des in einer Blindprobe untersuchten Bereiches $20 * W_h$ (s. Abb. 5- 15). .....	114
Abb. 5- 15: Rauschen der Ionenspur m/z 200 der Blindprobe. Eingezeichnet ist $h_n$ .....	114
Abb. 5- 16: Kalibriergeraden für Atrazin, Desethylatrazin, Dichlorbenzamid, Metolachlor, Chloridazon und Endosulfansulfat. ....	115
Abb. 5- 17: Kalibriergeraden für Terbutylazin, Desethylterbutylazin, Tebuconazol, Metazachlor und Terbutryn. ....	116
Abb. 5- 18: Kalibriergeraden für DIPA basierend auf den Ionen m/z 162 und 177 zur Ermittlung der DIPA-Konzentration im Roto-Bioreaktor.....	117
Abb. 5- 19: Chromatogramm einer Thermoextraktionsprobe von <i>Capa 6500</i> (identifizierte Substanzen s. Tab. 5- 42). .....	120
Abb. 5- 20: Schematische Darstellung der Thermoextraktion.....	122
Abb. 5- 21: Ergebnis der Untersuchung, ob DIPPIC bei der Thermoextraktion stabil bleibt und kalibriert werden kann.....	124
Abb. 5- 22: Kalibrierung für DIPA zur Quantifizierung der in der TE auftretenden Mengen. ....	124
Abb. 5- 23: Oben: Zwei Granulatkörner (8. und 9. Korn von links) werden irrtümlicherweise als Einheit erkannt. Unten: Korrektur nach schneller visueller Kontrolle. Grün: Referenz, blau: kleinstes Korn, rot: alle anderen Körner. ....	128
Abb. 5- 24: Oben: Staubpartikel, die als kleinstes Korn definiert wurden, Löcher und Schatten wurden fälschlicherweise einbezogen. Unten: Korrektur nach visueller Kontrolle. Grüne Umrandung: Referenz, blaue Umrandung: kleinstes Korn, rote Umrandung: alle weiteren Körner. ....	128
Abb. 6- 1: Vergleich online gemessener Konzentrationen mit den Küvettestests am Beispiel von $NO_3^-$ -N im Zu- und Ablauf. ....	134
Abb. 6- 2: Prozentuale Residuen der Nitratbestimmung.....	135

Abb. 6- 3: Vergleich der online gemessenen NO <sub>2</sub> -N Konzentrationen mit den Küvettentests. ....	135
Abb. 6- 4: Verlauf der gemessenen Wasserhärte. ....	136
Abb. 6- 5: Verlauf von Denitrifikationsgeschwindigkeit, DOC- und TOC-Verlauf gemessen im Zulaufbecken und Ablauf des RBR während der Betriebsdauer. ....	137
Abb. 6- 6: Verhältnis aus DOC / TOC aufgetragen über der Denitrifikationsgeschwindigkeit. ....	138
Abb. 6- 7: Zeitlicher Verlauf von DOC und TOC und Q. ....	138
Abb. 6- 8: Darstellung von DOC/TOC zu Q. ....	139
Abb. 6- 9: Korrelation von AFS und Denitrifikationsgeschwindigkeit. ....	140
Abb. 6- 10: Beziehung zwischen AFS und Q. ....	140
Abb. 6- 11: AFS in Abhängigkeit zur Differenz zwischen TOC und DOC. ....	141
Abb. 6- 12: Vergleich der Werte der Proteinbestimmungen mit den Oberflächen. ....	141
Abb. 6- 13: Konzentrationen der Proteinbestimmungen aufgetragen gegen die Oberflächen der jeweiligen Kammer. ....	142
Abb. 6- 14: Beziehung zwischen Proteinkonzentration und Denitrifikationsgeschwindigkeit. ....	143
Abb. 6- 15: DNA-Konzentration bezogen auf die spez. Oberfläche. ....	144
Abb. 6- 16: Beziehung zwischen DNA-Konzentration und Denitrifikationsgeschwindigkeit. ....	145
Abb. 6- 17: Korrelation der Protein- und DNA-Konzentration. ....	145
Abb. 6- 18: Korrelation der Protein- und DNA-Konzentration in den Kammern. ....	146
Abb. 6- 19: Korrelation der Volumina V <sub>MG</sub> und V <sub>EB</sub> für Granulatkörner des Ausgangsmaterials und die zugehörigen Abweichungen der nicht ausgeschlossenen Granulatkörner. ....	152
Abb. 6- 20: Vergleich der Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse (Klassenbreite x <sub>i</sub> = 0,15 mm bezogen auf den Kugeldurchmesser) der aus V <sub>MG</sub> und V <sub>EB</sub> berechneten Durchmesser der Granulatkörner aus den Kammern des 477. Betriebstages. ....	153
Abb. 6- 21: Zeitlicher Verlauf der spez. O <sub>i</sub> in den Kammern bei Inbetriebnahme und während des Betriebs. ....	153
Abb. 6- 22: Vergleich von Q <sub>3,i</sub> vor und nach dem Wiederauffüllen am Betriebstag 295. ....	155
Abb. 6- 23: Vergleich der Ergebnisse der Siebanalyse und Bildanalyse am PCL der Erstbefüllung (s. Tab. 6- 14). ....	156
Abb. 6- 24: Vergleich von Siebanalyse und Bildanalyse am Beispiel von K1 am Betriebstag 804. Angaben zu den Sieben (s. Tab. 6- 14). ....	157
Abb. 6- 25: Verweilzeitversuch an dem mit PCL <i>Capa 6500</i> Granulat befüllten Reaktor. ....	160
Abb. 6- 26: Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung nach NaCl-Dosierung in den drei Kammern. Die mit den Nummern 1-3 gekennzeichneten Lf-Profile werden in Abb. 6- 27 näher betrachtet. ....	161
Abb. 6- 27: Verlauf der Leitfähigkeit der in Abb. 6- 26 nummerierten Lf-Profile. Das Reaktorschema zur Veranschaulichung der Blickrichtung auf die Lf-Profile. ....	162
Abb. 6- 28: Verweilzeitverteilung E bei verschiedenem Q und konstanter Drehzahl (s. Tab. 6- 16). ....	162
Abb. 6- 29: Ermittelte mittlere Verweilzeiten bei einer konstanten Drehzahl (s. Tab. 6- 16), aber verschiedenen Volumenströmen. ....	163
Abb. 6- 30: Mittlere und hydrodynamische Verweilzeit bei einem Q von 23,5 L/h und unterschiedlichen Drehzahlen (s. Tab. 6- 17). ....	164
Abb. 6- 31: Berechnete mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ als Funktion des Granulatzustandes und Volumenstroms bei einer Drehzahl von 5 h <sup>-1</sup> . ....	165
Abb. 6- 32: Auf das Reaktionsvolumen des RBR (47 L) bezogene Denitrations- und Denitrifikationsgeschwindigkeiten. Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt, ab dem Kammer 3 mit Blähton befüllt war. ....	166
Abb. 6- 33: Temperaturkompensation (Bezugstemperatur = 10 °C) der Denitrifikationsgeschwindigkeit exemplarisch am Bsp. der Ablauftemperatur. Rot-gestrichelt: Der nicht betrachtete Bereich, in dem Kammer 3 mit Blähton befüllt war. ....	168
Abb. 6- 34: Nachgefüllte Mengen PCL bezogen auf die Menge PCL der Erstbefüllung. ....	169
Abb. 6- 35: Denitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf das für die Denitrifikation zur Verfügung stehende Volumen V <sub>Wasser RBR</sub> von 47 L. ....	171
Abb. 6- 36: Denitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf die sich verändernde Granulatoberfläche. ....	172
Abb. 6- 37: Vergleich zwischen den auf das Volumen und auf die Oberfläche bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten. ....	173
Abb. 6- 38: Darstellung der prozentualen Residuen des Vergleichs zwischen den auf das Volumen und auf die Oberfläche bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten (s. Abb. 6- 7). ....	174
Abb. 6- 39: Massenkonzentration von Nitrat und Sauerstoff sowie Denitrifikations- geschwindigkeit zu Beginn der PBSM-Dosierung; Massenkonzentration $\beta$ = 0,3 µg /L je PBSM. ....	175
Abb. 6- 40: Verlauf der Nitrat- und Sauerstoffkonzentration sowie der Denitrifikations- geschwindigkeit nach Erhöhung der PBSM-Dosierung von $\beta$ = 0,3 µg/L je PBSM auf $\beta$ = 3,0 µg/L je PBSM. ....	176
Abb. 6- 41: Konzentrationsverlauf von Nitrat in Zulauf und Ablauf sowie zugehörige Werte in den Kammern. ....	177
Abb. 6- 42: Relative Abnahme der Nitratkonzentration der Kammern und des Ablaufs bezogen auf die Zulaufkonzentration. Die rot-gestrichelte Linie trennt die Werte der mit Blähton befüllten Kammer 3 ab. ....	177
Abb. 6- 43: Konzentrationsverläufe von Nitrit im Zu-, Ablauf und den Kammern. Ab der gestrichelten Linie folgen die Werte der mit Blähton befüllten Kammer 3. ....	178
Abb. 6- 44: Profile der in den Kammern gemessenen Sauerstoffkonzentrationen am Tag 518. ....	179
Abb. 6- 45: Profile der O <sub>2</sub> -Messungen während der Umdrehungen 1 und 11 und die, aus den Unterschieden zwischen Dauer einer Umdrehung und Speicherintervall, resultierende Abweichung $\alpha$ = ca. 31 °. ....	180
Abb. 6- 46: Ausschnitt im Bereich zwischen 86 - und 190 min. ....	180
Abb. 6- 47: Verläufe des pH-Wertes, gemessen am Tag 518 im Zu- und Ablauf, sowie in den Kammern. ....	181

Abb. 6- 48: pH-Werte des Zu- und Ablaufs, die im Rahmen der routinemäßig durchgeführten Wasseranalytik bestimmt wurden. Nach der gestrichelten Linie folgen die nicht betrachteten Messwerte der mit Blähton befüllten Kammer 3. ....	182
Abb. 6- 49: Neue Siebkonstruktion (links) mit mittleren Spaltenabstand von 1,5 mm, um Granulat möglichst lange am Durchtritt zu hindern (rechts). ....	183
Abb. 6- 50: Die vertauschte Anordnung der Siebe (neues Sieb unterhalb des alten; Bild links), führte zu einer Materialansammlung zwischen beiden Sieben und damit zu regelmäßigen Verstopfungen (rechts). ....	183
Abb. 6- 51: Korrigierte Siebanordnung (links) und ein dadurch funktionierender Materialdurchtritt bzw. –rückhalt (rechts). ....	184
Abb. 6- 52: Verstopfung am Zulaufsieb verursacht durch bei PBSM-Dosierung dosiertes Substrat Aceton (Bild links) und Sieb nach der Reinigung (rechts).....	184
Abb. 6- 53: Übersicht über Reinigungsaktivitäten am RBR. Rot gestrichelt = Zeitpunkt des Umbaus der Siebe. Schwarz gestrichelt = Beginn der PBSM-Dosierung.....	185
Abb. 6- 54: Einfluss des Volumenstroms auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit.....	186
Abb. 6- 55: Vergleich zwischen der Denitrifikationsgeschwindigkeit und dem Volumenstrom.....	186
Abb. 6- 56: Simulation der Auswirkungen eines gerissenen Riemens.....	187
Abb. 6- 57: Einfluss der Drehzahl auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit.....	188
Abb. 6- 58: Abhängigkeit der Denitrifikationsgeschwindigkeit von der Drehzahl.....	189
Abb. 6- 59: Simulation einer defekten Pumpe.....	190
Abb. 6- 60: Nachfüll- und Entnahmemengen sowie deren Anteile am verbrauchten PCL.....	191
Abb. 6- 61: Netto-Biomassenproduktion $r_g$ , Substratverwertungsrate $r_{su}$ und Ertragskoeffizient $Y_{Biomasse}$ . ....	192
Abb. 6- 62: GC-MS Chromatogramme, welche die Schwankung der Zusammensetzung des Zulaufwassers zwischen Betriebstag 542 und 548 zeigen. ....	203
Abb. 6- 63: GC-MS: Extraktion der Ionen m/z 57 (langkettige Alkane) und m/z 149 (Weichmacher). Probe: Zulauf, Tag 546. Substanzen s. Tab. 6- 35. ....	204
Abb. 6- 64: Auftreten von Glycol-Oligomere in Proben des Zu- und Ablaufs des Roto-Bioreaktors. ....	205
Abb. 6- 65: GC-MS-Chromatogramm der Referenz und einer Probe aus dem Sorptionsversuch mit frischem PCL. Standards und Substanzen s. Tab. 6- 37. ....	206
Abb. 6- 66: Adsorptionskinetik der Pestizide an <i>Capa 6500</i> $T = 10^\circ\text{C}$ (Polymer/Lösung: 2,5 g/L $\beta_0$ Atrazin, Desethylatrazin und Metolachlor = ca. 100 $\mu\text{g/L}$ und $\beta_0$ Endosulfansulfat = ca. 11 $\mu\text{g/L}$ ) bestimmt vom TP 4 (Abbt-Braun <i>et al.</i> 2010).....	207
Abb. 6- 67: Gemessene Konzentrationen von Atrazin und Desethylatrazin, Dosierung von 0,3 und 3,0 $\mu\text{g/L}$ je PBSM. ....	208
Abb. 6- 68: Konzentrationen von 2,6-Dichlorbenzamid und Metolachlor.....	209
Abb. 6- 69: Gemessene Konzentrationen von Endosulfansulfat und Chloridazon während der Dosierung. ....	209
Abb. 6- 70: Konzentrationen von Terbutryn und Metolachlor.....	210
Abb. 6- 71: Konzentrationsverlauf von Terbutrylazin und Chloridazon während der Dosierung. ....	210
Abb. 6- 72: Konzentrationen von Terbutryn und Tebuconazol während des Dosierzeitraums von 245 Tagen. ..	211
Abb. 6- 73: Konzentrationsverlauf von Terbutrylazin und dessen Metabolit Desethylterbutrylazin. ....	211
Abb. 6- 74: Gemessene Konzentrationen von Metazachlor über 245 Betriebstage mit PBSM-Dosierung. ....	212
Abb. 6- 75: Mittlere Volumenströme der Dosierung bei Vorgabe von 0,101 L/h, Mittelwert von 0,113 L/h, Standardabweichung $\pm 0,013$ L/h.....	212
Abb. 6- 76: Im Ablauf des Reaktors bestimmte Diisopropylanilin (DIPA) -Konzentration. ....	214
Abb. 6- 77: Vergleich gemessener DIPA-Konzentrationen bei unterschiedlichen Extraktionstemperaturen von PCL-Proben, Compounds und Sonstigen.....	218
Abb. 6- 78: Einfluss mehrfacher Thermoextraktion derselben Probe auf die emittierte DIPA-Konzentration. ....	219
Abb. 6- 79: Einfluss des Herstellungsverfahrens von PCL auf die durch Thermoextraktion ermittelte Konzentration an DIPA. ....	220
Abb. 6- 80: Einfluss der Lagerzeit auf PCL-Proben verschiedener Lagerungszeit und Herstellung. ....	221

## Tabellenverzeichnis

Tab. I: Übersicht über die Kooperationspartner des der Dissertation zugrunde liegenden BMBF-Verbundprojektes.	25
Tab. 3- 1: Grenzwerte für chemische Parameter, Nitrat und Nitrit (TrinkwV)	30
Tab. 3- 2: Symptom einer Zyanose (Eisenbrand <i>et al.</i> 2002).	31
Tab. 3- 3: Trinkwasserhygienisch motivierte Trinkwasser-Maßnahmewerte ( $MW_{TW}$ UBA) und gesundheitlich motivierte Trinkwasser-Leitwerte ( $LW_{TW}$ BfR), übernommen aus (BfR 2009)	34
Tab. 4- 1: In der Wasseraufbereitung technisch eingesetzte Substrate und Zusatzstoffe	38
Tab. 4- 2: Bestimmung Bioabbaubarkeit nach verschiedenen genormten Testverfahren.	47
Tab. 4- 3: Einteilung der in dieser Arbeit verwendeten PBSM nach Wirkgruppe und zugehöriger chemischer Stoffklasse nach Akkan <i>et al.</i> (Akkan <i>et al.</i> 2003)	51
Tab. 5- 1: Konzentration der Natriumnitrat-Dosierlösung und Einwaage bezogen auf 137 L Wasser.	59
Tab. 5- 2: Zusammensetzung dosierte Spurenelementlösung und Einwaage bezogen auf 10 L.	59
Tab. 5- 3: Legende zu Abb. 5- 1 bis Abb. 5- 5.	63
Tab. 5- 4: PBSM-Dosierung im Zulauf des Roto-Bioreaktors.	63
Tab. 5- 5: Technische Daten* Blähton Liapor® 4/8 aus (Liapor GmbH & Co. KG).	68
Tab. 5- 6: Allgemeine Angaben zu Abmessungen und Volumina des RBR.	70
Tab. 5- 7: Abmessungen und Volumina des Gasraums ohne Granulat.	70
Tab. 5- 8: Abmessungen und Volumina zum Wasser im RBR ohne Granulat.	70
Tab. 5- 9: Vom PCL eingenommenes Volumen im RBR*	71
Tab. 5- 10: Porenvolumen des PCL im RBR*	71
Tab. 5- 11: Allgemeine Angaben zum PCL-Granulat*	71
Tab. 5- 12: Häufig gewählte Einstellungen.	71
Tab. 5- 13: Eigenschaften von Monomer und Polymere (Perstorp 2009a, 2009b).	73
Tab. 5- 14: Mithilfe Thermoextraktion untersuchtes PCL und „Biocompounds“ von MLU (TP V).	73
Tab. 5- 15: Angaben zur Granulatprobenahme.	75
Tab. 5- 16: Analysenwerte routinemäßig an jedem Probenahmetag ermittelt.	77
Tab. 5- 17: Parameter, bei Bedarf bestimmt.	77
Tab. 5- 18: 1 n NaOH-Lösung.	79
Tab. 5- 19: NaOH/SDS-Lösung.	79
Tab. 5- 20: Zusammensetzung Reagenz A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> und A.	79
Tab. 5- 21: Reagenz B.	80
Tab. 5- 22: Einstellungen aus SWTEST (Saïda 2007).	86
Tab. 5- 23: Verfahrensschema Ein-Faktor-Experiment nach (Beucher 2005).	87
Tab. 5- 24: Angaben zu den Durchmessern, Volumen und dem prozentualen Verlustfaktor ( $f_{\text{Verlust}}$ in %) von Granulat.	90
Tab. 5- 25: Für die Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählte PBSM bzw. PBSM-Metaboliten.	100
Tab. 5- 26: Strukturformeln und einige Eigenschaften von Atrazin, Desethylatrazin und Metolachlor.	102
Tab. 5- 27: Wichtigste Eigenschaften von Dichlobenil, 2,6-Dichlorbenzamid und Metazachlor.	104
Tab. 5- 28: Strukturformeln und einige Eigenschaften von Endosulfan, Endosulfansulfat und Chloridazon.	106
Tab. 5- 29: Wichtigste Eigenschaften von Terbutryn, Tebuconazol, Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin.	108
Tab. 5- 30: Strukturformel und physikalisch-chemische Eigenschaften von DIPA (Sigma-Aldrich 2011b).	109
Tab. 5- 31: Interne Standards (ISTD) für 150 mL Probenvolumen.	110
Tab. 5- 32: Einstellung Injektor.	111
Tab. 5- 33: Angaben Säule PBSM-Analytik.	111
Tab. 5- 34: Temperaturprogramm GC-Oven PBSM-Analytik.	111
Tab. 5- 35: m/z-Werte ausgewählter Ionen der untersuchten PBSM und DIPA im GC-MS.	112
Tab. 5- 36: Charakteristische Ionen verwendeter ISTD.	112
Tab. 5- 37: m/z-Werte der PBSM- und ISTD-Ionen und zugehöriger relativer Response.	113
Tab. 5- 38: Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelten Nachweis- (LOD), Erfassungs- (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ).	116
Tab. 5- 39: Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelten LOD, LOI und LOQ.	116
Tab. 5- 40: Nachweis- (LOD), Erfassungs- (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ) von DIPA.	117
Tab. 5- 41: Messunsicherheit der PBSM- und DIPA.	119
Tab. 5- 42: Typische in <i>Capa 6500</i> identifizierte Substanzen.	121
Tab. 5- 43: Einstellungen Thermoextraktor.	121
Tab. 5- 44: Temperaturprogramm Thermo-Desorptionseinheit TDS.	122
Tab. 5- 45: Einstellungen Kaltaufgabesystem KAS.	122
Tab. 5- 46: Angaben zur Säule bei Thermoextraktion.	123
Tab. 5- 47: Temperaturprogramm GC-Oven bei Thermoextraktion.	123
Tab. 5- 48: Nachweis- (LOD), Erfassungs- (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ).	125
Tab. 5- 49: Messunsicherheit der Thermoextraktion.	125
Tab. 5- 50: Angaben zur Kamera und Einstellungen (nach Canon Deutschland GmbH 2004).	127
Tab. 5- 51: Angaben zu den verwendeten Sieben nach DIN ISO 3310-1.	131
Tab. 5- 52: Einstellungen der Siebmaschine.	131

Tab. 5- 53: Grenzen und Einteilung für den Vergleich $d_{Kugel}$ aus berechneten und aus Massen bestimmten Volumina.	132
Tab. 5- 54: Angaben für den Vergleich vor und nach dem Befüllen der Kammern.	132
Tab. 6- 1: Einteilung der Wasserhärte nach §9 Abs. 2 WRMG 2007.	136
Tab. 6- 2: Angaben zur Wasserhärte.	136
Tab. 6- 3: Ergebnisse des Test auf Normalverteilung der Proteinmenge von K1 - K3.	142
Tab. 6- 4: Varianzanalyse mit dem Kruskal-Wallis-Test zum Vergleichen der Proteinkonzentration der Kammern 1 - 3.	142
Tab. 6- 5: Ergebnisse des Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung der DNA-Konzentration von K1 - K3.	144
Tab. 6- 6: Kruskal-Wallis-Test zum Vergleichen der in den Kammern 1 - 3 bestimmten DNA- Konzentration.	144
Tab. 6- 7: Hygienisch relevante Bakterien am Beispiel des RBR Rotherst von FZK TP 1 (Schwartz <i>et al.</i> 2010).	147
Tab. 6- 8: Populationsanalyse* RBR untersucht von FZK TP 1 (Schwartz <i>et al.</i> 2010).	147
Tab. 6- 9: Identifizierung angezüchteter Bakterien aus Reaktorproben (Schwartz <i>et al.</i> 2010).	148
Tab. 6- 10: Kultivierte Pilze. Untersuchung FZK TP1 (Schwartz <i>et al.</i> 2010).	148
Tab. 6- 11: Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung der spez. $O_i$ von K1 - K3.	154
Tab. 6- 12: Kruskal-Wallis-Test der bestimmten spez. Oberfläche der Kammern 1 - 3.	154
Tab. 6- 13: Grund-, Nachfüllmenge der Kammern sowie prozentuale Anteile.	155
Tab. 6- 14: Bei der Siebanalyse verwendete Siebe (Angaben in mm).	156
Tab. 6- 15: Versuchsbedingungen des dargestellten Verweilzeitversuchs.	160
Tab. 6- 16: Versuchsbedingungen der Verweilzeitverteilungen bei unterschiedlichen Volumenströmen.	162
Tab. 6- 17: Versuchsbedingungen der Verweilzeitverteilungen bei unterschiedlichen Drehzahlen.	163
Tab. 6- 18: Versuchsbedingungen zu den Verweilzeitversuchen mit unterschiedlichem Granulatzustand.	164
Tab. 6- 19: Übersicht über die am RBR gemessenen Temperaturen.	167
Tab. 6- 20: Ergebnisse für $\theta$ bezogen auf 10 °C.	167
Tab. 6- 21: Minima, Maxima, Mittelwerte und Standardabweichungen der $v_{DnV}$ , $v_{DnO}$ , T und Q.	170
Tab. 6- 22: Massenbilanz Aceton*.	175
Tab. 6- 23: Angaben* zum Betrieb des RBR.	176
Tab. 6- 24: Mittelwerte und Standardabweichung zu der Abnahme der Nitratkonzentration* (s. Abb. 6- 42).	178
Tab. 6- 25: Angaben zu den Versuchsbedingungen* des RBR am Tag 518.	178
Tab. 6- 26: Angaben zu den verwendeten Geräten zur $O_2$ -Messung* und Speicherintervalle**.	179
Tab. 6- 27: Angaben zu den Versuchsbedingungen bei Veränderung des Volumenstroms.	186
Tab. 6- 28: Angaben zu den Versuchsbedingungen bei gerissenem Antriebsriemen.	187
Tab. 6- 29: Betriebsbedingungen des Roto-Bioreaktors.	188
Tab. 6- 30: Versuchsbedingungen des Roto-Bioreaktors.	189
Tab. 6- 31: Ermittelte Mengen für verbrauchtes Nitrat in kg $NO_3$ -N und PCL in kg.	191
Tab. 6- 32: Aus Tab. 6- 31 berechnete Ertragskoeffizienten.	191
Tab. 6- 33: Minima, Maxima, Mittelwerte und Standardabweichungen von $r_g$ , $r_{su}$ , $Y_{Biomasse}^*$ und $Y_{Biomasse}$ .	192
Tab. 6- 34: Bewertung der PBSM-Analytik anhand der LOQ.	202
Tab. 6- 35: Identifizierte Substanzen aus der Analyse der Probe: Zulauf, Tag 546 (s. Abb. 6- 63).	204
Tab. 6- 36: Glycol-Oligomere aus Abb. 6- 64.	205
Tab. 6- 37: Bezeichnungen für die in Abb. 6- 65 mit gestrichelten und nummerierten Linien markierten Standards und Analyten.	207
Tab. 6- 38: Massenbilanz der PBSM-Dosierung von 0,3 $\mu\text{g/L}$ je PBSM über die Dosierdauer von 195 Tage.	213
Tab. 6- 39: Massenbilanz der Dosierung von 3,0 $\mu\text{g/L}$ je PBSM über eine Dauer von 49 Tage.	213
Tab. 6- 40: Für die Thermoextraktion eingesetzte Kunststoffe.	218
Tab. 6- 41: Angaben zu PCL-Proben, Analysendatum und Lagerzeit.	220
Tab. 6- 42: Angaben zu den Bedingungen der Lagerung der verschiedenen PCL-Chargen aus dem die Proben für die Thermoextraktion entnommen wurden.	220

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung / Symbol	Erklärung und Einheit
+	„Die Anzahl der „+“ gibt die Bandenstärke im Bild der jeweiligen DGGE wieder. Die Bandenstärke steht in Abhängigkeit von der Häufigkeit des Bakteriums in der untersuchten Probe und kann so als indirekter Indikator für die Menge des Bakteriums im untersuchten Medium gewertet werden.“ (Schwartz <i>et al.</i> 2010)
20 * W <sub>h</sub>	Zeitraum zum Bestimmen des S/N in der Blindprobe
A	Fläche unter der Verweilzeitkurve in (g * min)/L
a	Radius des triaxialen Ellipsoids in x-Richtung
Abb.	Abbildung
Abl.	Ablauf
Abs <sub>260</sub>	Absorption bei einer Wellenlänge von 260 nm
Abs <sub>280</sub>	Absorption bei einer Wellenlänge von 280 nm
A <sub>char. Ion ISTD</sub>	Fläche des charakteristischen Ions eines internen Standards in Flächeneinheiten
A <sub>char. Ion PBSM</sub>	Fläche des charakteristischen Ions eines PBSM in Flächeneinheiten
ADI	acceptable daily intake
AFS	abfiltrierbare Stoffe in mg/L
b	Radius des triaxialen Ellipsoids in y-Richtung
b <sub>0</sub>	Achsenabschnitt der Regressionsgeraden
b <sub>1</sub>	Steigung der Regressionsgeraden
B1-3	Behälter Nitrat-, Spurenelement- und PBSM-Dosierlösung
BAP	biologisch abbaubaren Polymeren
BBP	Benzylbutylphthalat
Bez.	Bezeichnung
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
Bj.	Baujahr
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
bzw.	beziehungsweise
c	Radius des triaxialen Ellipsoids in z-Richtung
C <sub>1-Octanol(X)</sub>	Gleichgewichtskonzentration eines gelösten Stoffes X in 1-Octanol in mol/m <sup>3</sup> oder mol/L
CDI	Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl) carbodiimide
C-Quelle	Substrat für Mikroorganismen
CSB	chemische Sauerstoffbedarf in mg/L O <sub>2</sub>
C <sub>Wasser(X)</sub>	Gleichgewichtskonzentration eines gelösten Stoffes X in Wasser in mol/m <sup>3</sup> oder mol/L
D <sub>ax</sub>	axialer Dispersionskoeffizient in m <sup>2</sup> /s
D <sub>ax</sub> /uL	axiale Dispersionszahl dimensionslos
DBP	Dibutylphthalat
DCM	Dichlormethan
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
Deriv.	Derivat
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DGGE	Denaturierende Gradienten Gelelektrophorese
DIN	DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
DIN SPEC	"Die Gesamtheit aller Spezifikationen des DIN e. V. wird unter dem Oberbegriff DIN SPEC zusammengefasst und publiziert" (DIN 2011)
DIPA	2,6-Diisopropylanilin
DIPPIC	2,6-Diisopropylphenylisocyanat
d <sub>Kugel</sub>	Kugeldurchmesser in mm
d <sub>m</sub>	Mittlerer Durchmesser
DNA	Desoxyribonukleinsäure (desoxyribonucleic acid)
DOC	Dissolved Organic Carbon, Maß für gelöstes organisches Material in Wasser in mg/L C
DP1 - 3	Dosierpumpen
DPR	Dyna-PCL-Reaktor

Abkürzung / Symbol	Erklärung und Einheit
DSF	DynaSand-Filter
DT <sub>50</sub>	effektive Halbwertszeit (disappearance time)
E	Verweilzeitverteilung in min <sup>-1</sup>
E(k, φ) e. V.	"Elliptische Integrale zweiter Gattung E(k, φ), k = sin α" (Bronstejn <i>et al.</i> 2003). eingetragener Verein
EFSA	European Food Safety Authority
EP	Europäisches Parlament
e <sub>T</sub>	Fehlerterm der Temperaturkompensation
EU	Europäische Union
f	Frequenz in Hz
F(k, φ) f <sub>Abweichung</sub>	"Elliptische Integrale erster Gattung F(k, φ), k = sin α" (Bronstejn <i>et al.</i> 2003) Abweichung in % zwischen den aus der Bildanalyse stammenden Volumina V <sub>EB</sub> und den über die Masse bestimmten Volumina V <sub>MG</sub>
FAO	Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen (Food and Agriculture Organization of the United Nations)
f <sub>C PCL</sub>	Kohlenstoffanteil von PCL in gC/g PCL
Filmdicke	Dicke des Film der stationären Phase der Säule
FIR 141 - 143	Durchflussmessung
f <sub>Limit</sub>	Faktor zur Berechnung von LOD, LOI und LOQ
FNU	Einheit der Trübung bezogen auf Formazin (formazine nephelometric units)
f <sub>oc</sub>	organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens in kg Kohlenstoff
f <sub>TOC/DOC</sub>	Verhältnis in % der Parameter DOC zu TOC
f <sub>Verlust</sub>	theoretischer Verlustfaktor in %, der den Verlust von PCL-Granulat angibt, das durch die Siebe ausgeschleust wird
GABA	γ-Aminobuttersäure
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer
ggf.	gegebenenfalls
H	Signalhöhe des Analytpeaks
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
Hb	Hämoglobin
h <sub>n</sub>	größte Schwankung in der Blindprobe innerhalb 20 * Wh
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HS 320 - 322	Schalter
ISTD	interner Standard (internal standard)
ISWA	Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
k	zur Lösung der elliptischen Integrale E(k, φ) und F(k, φ) benötigter Faktor k (Bronstejn <i>et al.</i> 2003)
Kap.	Kapitel
KAS	Kaltaufgabesystem
KBE	Koloniebildende Einheit, in Anlehnung an Colony Forming Unit CFU
KBwS	Kommission Bewertung wassergefährdende Stoffe
K <sub>H</sub>	Henry-Konstante in mol/(m <sup>3</sup> * Pa) oder mol/(L * bar)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
K <sub>oc</sub>	Chiou-Verteilungskoeffizient in L/kg organischen Kohlenstoff
KOM	Kommission der Europäischen Gemeinschaften
K <sub>S4,3</sub>	Säurekapazität bei einem pH-Wert von 4,3 in mmol/L
K <sub>S8,2</sub>	Säurekapazität bei einem pH-Wert von 8,2 in mmol/L
l	Länge in m
LCH 100	Überlaufschutz
LCKW	leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LCL 120 und 121	Leerlaufschutz
LD <sub>50</sub>	Konzentration einer Substanz, bei der bereits 50 % der untersuchten Organismen getötet sind (lethal dose)

Abkürzung / Symbol	Erklärung und Einheit
LD <sub>Lo</sub>	"LD <sub>min</sub> , LD <sub>Lo</sub> (lethal dose low) oder auch MLD (minimale letale Dosis) ist die kleinste Dosis, die in einer angegebenen Tierspezies oder beim Menschen (unter kontrollierten Bedingungen) zum Tod führt." (Römpf online, Stichwort: LD)
Lf	Leitfähigkeit
LfU Bayern	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Limit	Bezeichnung für die Grenzen LOD, LOI, LOQ
LOD	Nachweisgrenze (limit of detection)
log P <sub>ow</sub>	logarithmierter 1-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LOI	Erfassungsgrenze (limit of inclusion)
LOQ	Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
LW <sub>TW</sub>	gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte (BfR 2009)
Matrix	Wasserinhaltsstoffe, die neben den Analyten in einer Probe vorhanden sind z. B. Hydrolyseprodukte des PCL, Biomasse, Metabolite usw.
metHb	Methämoglobin
m <sub>i</sub>	Masse allgemein in ng, µg, mg, g, kg, spezifiziert durch einen entsprechenden Index
m <sub>PCL(t)</sub>	Menge in kg des PCL-Granulats zum Zeitpunkt t im Roto-Bioreaktor in kg
m <sub>Probe</sub>	Masse der zur Untersuchung des S/N eingesetzten Substanz in ng
m <sub>v</sub>	Massen der entsprechenden Klassen der Partikelgrößenanalyse
m <sub>v</sub>	Masse eines einzelnen Granulatkörns in mg aus der Bildanalyse und der gewogenen Granulatkörner für den Vergleich mit der Siebanalyse
MW <sub>TW</sub>	trinkwasserhygienische Maßnahmewerte (BfR 2009)
n	Anzahl der Klassen
n/f <sub>oc</sub>	adsorbierte Substanz A an einem Boden in mol/kg organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens
n <sub>0</sub>	Menge NaCl, die bei den Verweilzeitversuchen in den RBR gegeben wurde.
N <sub>2</sub> O	Distickstoffmonoxid
N <sub>2</sub> OR	Distickstoffmonoxidreduktase
NAR	Nitratreduktase
NIR	Nitritreduktase
NIST	National Institute of Standards and Technology
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrit
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrat
NOR	NO-Reduktase
NOSS	wasserunlösliches, biologisch abbaubares Festsubstrat, das gleichzeitig als Träger dient
n <sub>Spülen</sub>	Anzahl der Spülungen am RBR
O	Oberfläche des triaxialen Ellipsoids
Ø	Durchmesser in mm
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Superoxid
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung ( <b>O</b> rganisation for <b>E</b> conomic <b>C</b> o-operation and <b>D</b> evelopment)
O <sub>Füllung</sub>	Oberfläche der Füllung des Reaktors zum Zeitpunkt t in m <sup>2</sup>
Ø <sub>i</sub>	Innendurchmesser Säule in mm
O <sub>i</sub> Granulat	Spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /kg PCL oder Blähton
P(T > t)	p-Wert der Statistik
p(X)	Partialdruck eines Gases X in Pa oder bar
PBA	Polybutylenglycol-Adipat (synthetisches BAP)
PBSA	Polybutylenglycol-Succinat-Adipat (synthetisches BAP)
PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PC	Personal Computer
PCL	Poly-ε-caprolacton

Abkürzung / Symbol	Erklärung und Einheit
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PGA	Polyglycolsäure
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PHB103	PHB des Typs 103
P <sub>ow</sub>	1-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
PP1	Probenahmepumpe
Proteo	Proteobakterien
Q	Volumenstrom im L/h
$\bar{q}_{(r,i)}$	mittlere Verteilungsdichte in mm <sup>-1</sup> (DIN ISO 9276-1)
q1	Quadratsumme der Gesamtvariation innerhalb der Gruppe
q2	Quadratsumme der Gesamtvariation zwischen den Gruppen
$\bar{q}_{3,i}$	mittlere Massenverteilungsdichte in mm <sup>-1</sup> (DIN ISO 9276-1)
Q <sub>3,i</sub>	Massenverteilungssumme (DIN ISO 9276-1)
Q <sub>c</sub>	gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoff in mmol/L
QIR 160 - 168	Messung O <sub>2</sub> , pH und Lf
QR 200	Messung FNU
QR 201	Messung NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nicht angegeben: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , TOC, DOC)
Q <sub>r,i</sub>	Verteilungssumme (DIN ISO 9276-1)
Q <sub>xx</sub>	Summe der Abweichungsquadrate in x (Hässelbarth 2004)
Q <sub>xy</sub>	Summe der Abweichungsprodukte in x und y (Hässelbarth 2004)
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
Rat	Rat der Europäischen Union
RBR	Roto-Bioreaktor
re.	rechts
Ref.	Referenz
rel. Resp.	relativer Response
r <sub>g</sub>	Netto-Biomasseproduktion in mg/(L*h) C Biomasse
RL	Richtlinie
ROP	Ringöffnungspolymerisation (ring-opening-polymerisation)
r <sub>su</sub>	Substrat-Verwertungsrate mg/(L*h) C PCL
s	Standardabweichung (Std-Abw.)
s.	siehe
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis
SBI	Sterolbiosynthese-Inhibitor
SDS	Natriumdodecylsulfat
s <sub>R</sub>	Reststandardabweichung s <sub>R</sub> (Hässelbarth 2004)
S <sub>R</sub>	Quadratsummen der Residuen
StatBA	Statistisches Bundesamt Deutschland
T	Temperatur
t	Zeit in h, d; Statistik: Testvariable t
T	Temperatur T in °C
$\bar{t}$	mittlere Verweilzeit in min
Tab.	Tabelle
TDS	Thermodesorptionsofen
TDSA	Autosampler
TDS-Rohr	Thermodesorptionsrohr mit Sorbens befüllt
TE	Thermoextraktion
ThCO <sub>2</sub>	Theoretische CO <sub>2</sub> Produktion ( <b>Theoretical CO<sub>2</sub> Production</b> )
ThNP	theoretische Stickstoffproduktion ( <b>Theoretical Nitrogen Production</b> )
ThSB	<b>Theoretischer Sauerstoff</b> Bedarf ( <b>Theoretical Oxygen Demand</b> )
TIC	Gesamtionenstrom (Total Ion Current)
TIR 180 - 188	Temperaturmessung

<b>Abkürzung / Symbol</b>	<b>Erklärung und Einheit</b>
TOC	Total Organic Carbon, Maß für gelöstes und partikuläres organisches Material in Wasser in mg/L C
TP	Teilprojekt
TrinkwV	Trinkwasserverordnung 2001
TWRL	EU-Trinkwasserrichtlinie 98/33/EG
$t_{v, \alpha/2}$	Student t-Verteilung, mit Freiheitsgraden und der Wahrscheinlichkeit
u	Strömungsgeschwindigkeit in m/s
$u(x)^2$	Ergebnisunsicherheit (Hässelbarth 2004)
UBA	Umweltbundesamt
UJY 300	Mess- und Steuerrechner
$V_{10}$	Denitrifikationsgeschwindigkeit in mg/(L*h) bei einer gemessenen Temperatur T
$V_{\text{Ablaufbehälter}}$	Wasservolumen im Ablaufbehälter in L
$V_{\text{DNO}}$	oberflächenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeit in mg/(L*m <sup>2</sup> )
$V_{\text{DNV}}$	volumenbezogene Denitrifikationsgeschwindigkeit in mg/(L*h)
$V_{\text{EB}}$	Volumen der berechneten triaxialen Ellipsoide der Bildanalyse in $\mu\text{L}$
$V_{\text{Gas K1}}$	Volumen des Gasraums in Kammer 1 ohne Granulat in L
$V_{\text{Gas K2}}$	Volumen des Gasraums in Kammer 2 ohne Granulat in L
$V_{\text{Gas K3}}$	Volumen des Gasraums in Kammer 3 ohne Granulat in L
$V_{\text{Gas RBR}}$	Volumen des Gasraums im RBR ohne Granulat in L
$V_{\text{Gesamt}}$	Leervolumen des Roto-Bioreaktors incl. aller Anbauteile in L
$V_{\text{K1}}$	Leervolumen der Kammer 1 in L
VK1 - VK3	Gasauslassventile
$V_{\text{K2}}$	Leervolumen der Kammer 2 in L
$V_{\text{K3}}$	Leervolumen der Kammer 3 in L
$V_{\text{MG}}$	Volumen der Granulatkörner, berechnet über die Dichte aus der Masse der gewogenen Körner in $\mu\text{L}$
VP1 - 5	Probenahmeventile
$V_{\text{PCL im Gas K1}}$	Volumen um das das PCL den Gasraums in Kammer 1 verkleinert in L
$V_{\text{PCL im Gas K2}}$	Volumen um das das PCL den Gasraums in Kammer 2 verkleinert in L
$V_{\text{PCL im Gas K3}}$	Volumen um das das PCL den Gasraums in Kammer 3 verkleinert in L
$V_{\text{PCL im Gas RBR}}$	Volumen um das das PCL den Gasraums in RBR verkleinert in L
$V_{\text{PCL im Gasraum}}$	vom PCL verdrängtes Gasvolumen im Gasraum in L
$V_{\text{PCL im Wasser}}$	vom PCL verdrängtes Wasservolumen in L
$V_{\text{PCL im Wasser K1}}$	Volumen in Kammer 1 das sowohl von Wasser wie auch PCL eingenommen wird in L
$V_{\text{PCL im Wasser K2}}$	Volumen in Kammer 2 das sowohl von Wasser wie auch PCL eingenommen wird in L
$V_{\text{PCL im Wasser K3}}$	Volumen in Kammer 3 das sowohl von Wasser wie auch PCL eingenommen wird in L
$V_{\text{PCL im Wasser RBR}}$	Volumen im RBR das sowohl von Wasser wie auch PCL eingenommen wird in L
$V_{\text{PCL K1}}$	Volumen des PCL in Kammer 1 in L
$V_{\text{PCL K2}}$	Volumen des PCL in Kammer 2 in L
$V_{\text{PCL K3}}$	Volumen des PCL in Kammer 3 in L
$V_{\text{PCL RBR}}$	Volumen des PCL in RBR in L
$V_{\text{Poren Gas}}$	verbleibendes Gasvolumen im Gasraum in L
$V_{\text{Poren im Gas K1}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) im Gasraum in Kammer 1 in L
$V_{\text{Poren im Gas K2}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) im Gasraum in Kammer 2 in L
$V_{\text{Poren im Gas K3}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) im Gasraum in Kammer 3 in L
$V_{\text{Poren im Gas RBR}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) im Gasraum in RBR in L
$V_{\text{Poren im Wasser K1}}$	mit Wasser gefüllter Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern in Kammer 1 in L

<b>Abkürzung / Symbol</b>	<b>Erklärung und Einheit</b>
$V_{\text{Poren im Wasser K2}}$	mit Wasser gefüllter Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern in Kammer 2 in L
$V_{\text{Poren im Wasser K3}}$	mit Wasser gefüllter Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern in Kammer 3 in L
$V_{\text{Poren im Wasser RBR}}$	mit Wasser gefüllter Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern im RBR in L
$V_{\text{Poren K1}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern in Kammer 1 in L
$V_{\text{Poren K2}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern in Kammer 2 in L
$V_{\text{Poren K3}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern in Kammer 3 in L
$V_{\text{Poren RBR}}$	Volumenanteil von Poren (Hohlräumen) zwischen den Granulatkörnern im RBR in L
$V_{\text{Poren Wasser}}$	verbleibendes Wasservolumen im RBR in L
$V_{\text{RBR}}$	Leervolumen des Roto-Bioreaktors in L
$v_T$	Denitrifikationsgeschwindigkeit in mg/(L*h) bei 10 °C
$V_{\text{Wasser Gesamt}}$	Wasservolumen des Roto-Bioreaktors incl. aller Anbauteile in L
$V_{\text{Wasser K1}}$	Volumen das in Kammer 1 ohne Granulat vom Wasser eingenommen wird in L
$V_{\text{Wasser K2}}$	Volumen das in Kammer 2 ohne Granulat vom Wasser eingenommen wird in L
$V_{\text{Wasser K3}}$	Volumen das in Kammer 3 ohne Granulat vom Wasser eingenommen wird in L
$V_{\text{Wasser RBR}}$	vom Wasser bedecktes Volumen im RBR in L, das dem der Reaktion zur Verfügung stehendem Volumen entspricht
$V_{\text{Wasser RBR}}$	Volumen das im RBR ohne Granulat vom Wasser eingenommen wird in L
$V_{\text{wVwS}}$	Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe
$V_{\text{Zulaufbehälter}}$	Wasservolumen im Zulaufbehälter in L
$W1$	Waage
$WGK$	Wassergefährdungsklasse
$W_h$	Breite des Analytpeaks bei 0,5 * H
$WHO$	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organisation)
$WRRL$	Wasserrahmenrichtlinie
$x$	x-Achse
$x_0$	Messwerte eines auf der x-Achse liegenden Parameters
$x_f$	Datensatz zukünftiger Ereignisse
$x_i$	Partikelanalyse: Klassenobergrenze in mm; Statistik: Einzelner Messwert i eines Satzes von auf der x-Achse liegenden Messwerten
$x_{i-1}$	Klassenuntergrenze in mm
$x_{\text{max}}$	Partikelobergrenze in mm
$x_{\text{min}}$	Partikeluntergrenze in mm
$\bar{x}$	Mittelwert von $x_i$
$y$	y-Achse
$Y_{\text{Biomasse}}^*$	Ertragskoeffizient $Y_{\text{Biomasse}}$ in mg C PCL/mg C Biomasse
$Y_{\text{Biomasse}}$	Ertragskoeffizient für die Biomasse in mg PCL/mg Biomasse
$\hat{y}$	Vorhersagewert
$\hat{y}_f$	Vorhersagewert eines zukünftigen Ereignisses
$y_i$	Messwerte des Parameters der y-Achse
$Y_{\text{ideal N/PCL}}$	idealer Ertragskoeffizient in g PCL/g $\text{NO}_3^-$ -N
$Y_{\text{real N/PCL}}$	aus der Massenbilanz berechneter realer Ertragskoeffizient in g PCL/g $\text{NO}_3^-$ -N
$\bar{y}$	Mittelwert von $y_i$
$y_U$	Gerade der Kalibrierfunktion (Hässelbarth 2004) beim Bestimmen der Unsicherheit
$z$	z-Achse
$ZP1 - 3$	Zulaufpumpen

Abkürzung / Symbol	Erklärung und Einheit
$\alpha_U$	Achsenabschnitt $\alpha_U$ (Hässelbarth 2004) der Geradengleichung beim Bestimmen der Unsicherheit
$\beta$	Massenkonzentration in mg/L oder $\mu\text{g/L}$
$\beta_{\text{AFS}}$	Massenkonzentration der abfiltrierbaren Stoffe in g/L
$\beta_U$	Steigung $\beta_U$ (Hässelbarth 2004) der Geradengleichung beim Bestimmen der Unsicherheit
$\Delta\text{DOC}$	Differenz der Zulauf- und Ablaufkonzentration des DOC in mg/L C
$\Delta Q_{3,i}$	Differential der Verteilungssumme innerhalb der Klasse $x_i$ , Mengenanteil der Klasse $x_i$ (DIN ISO 9276-1)
$\Delta t$	Dauer zwischen zwei Messungen in h
$\Delta x_i$	Klassenbreite in mm
$\Delta\beta$	Differenz der Zulauf- und Ablaufkonzentration eines Parameters in mg/L oder $\mu\text{g/L}$
$\epsilon_i$	Residuen
$\epsilon_i(\hat{y}_i)$	auf den Vorhersagewert $\hat{y}$ bezogene Residuen in %
$\theta$	Temperaturkoeffizient der Temperaturkompensation
$\sigma^2$	Varianz der Verweilzeitkurve in $\text{s}^2$
$\sigma_\theta^2$	Varianz der Verweilzeitkurve dimensionslos
$\tau$	hydrodynamische Verweilzeit in min
$\varphi$	zur Lösung der elliptischen Integrale $E(k, \varphi)$ und $F(k, \varphi)$ benötigter Faktor $\varphi$ (Bronstejn <i>et al.</i> 2003)

## Stichwortverzeichnis

Stichwort	Erklärung
Auflauf	"Als Auflauf bezeichnet man das Entwicklungsstadium bei Getreide, Mais und a. Kulturpflanzen sowie von Unkräutern/Ungräsern, bei dem die Keimscheiden die Bodenoberfläche durchstoßen." (Römpf online, Stichwort: Atrazin)
Belastungsmessnetz	Emittentenmessnetz für Nitrateinträge aus der Landwirtschaft in das Grundwasser (BMU 2008)
Biocompounds	In dieser Arbeit: Mischungen von PCL mit anderen bioabbaubaren Kunststoffen (hier: PHB). Dazu wurde das PCL geschmolzen, PHB zugegeben und Granulat extrudiert (EP 1 068 152 B1; Ochmann 2004).
Cotyledone(n)	"Cotyledonen sind wie alle Blattorgane seitliche Auswüchse der Achsenoberfläche" (Strasburger und Sitte 1993)
Erweichungspunkt	"Unter dem Erweichungspunkt versteht man die Temperatur (bzw. den Temperaturbereich), bei dem amorphe oder teilkristalline Polymere vom glasigen, hartelastischen in einen weichen Zustand übergehen." (Römpf online, Stichwort: Erweichungspunkt)
Hill-Reaktion	"Der Primärvorgang der Photosynthese ist die unter der Einwirkung des sichtbaren Lichts stattfindende Spaltung des Wassers in Sauerstoff (entweicht in die Atmosphäre) und Wasserstoff, der von Oxidationsmitteln der Pflanzen aufgenommen wird (NADP+, siehe Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat). Dieser Schluß ergibt sich aus der nach Robert Hill benannten Reaktion, nach der die Photolyse des Wassers auch in isolierten Chloroplasten in Abwesenheit von Kohlendioxid stattfindet, wenn anstelle des (natürlichen) NADP+ andere leicht reduzierbare Substanzen wie Eisen(III)-oxalat, Kaliumhexacyanidoferrat(III) oder Benzochinon als Oxidationsmittel fungieren." (Römpf online, Stichwort: Hill-Reaktion)
Hypocotyl	"Zwischen Wurzelhals und der Ansatzstelle der Cotyledone(n) befindet sich das Hypocotyl" (Strasburger und Sitte 1993)
Nachauflaufherbizid	Herbizid, das nach dem Auflauf der Kulturpflanzen ausgebracht wird. (Römpf online, Stichwort: Auflauf; Akkan <i>et al.</i> 2003)
Photosystem II	Das Photosystem II ist Teil der nichtzyklischen Photoposphorylierung, ein zweistufiger Prozess der Photosynthese, welcher NADPH und ATP erzeugt. Die in Reihe geschalteten Photosysteme I und II ermöglichen diesen Prozess. Das Photosystem II besitzt dabei die Fähigkeit, mit Hilfe von Photonen Elektronen aus Wasser zu entziehen, aus denen ATP gebildet wird. Über eine Elektronentransportkette ist das Photosystem II mit dem Photosystem I verbunden, das bei der Bildung von NADPH beteiligt ist (Alberts <i>et al.</i> 2011).
Samenunkräuter	"Einjährige Unkräuter werden häufig als Samenunkräuter bezeichnet. Bei Verwendung des Begriffs ist nicht zu vergessen, dass der Begriff Samenpflanze in der Botanik zur Unterscheidung von sporenbildenden Pflanzen dient" (Bahadir <i>et al.</i> 2000)
Uncultured	„Viele der sequenzierten DNA-Banden aus der DGGE von Biofilmprouben konnten im Datenbank-Vergleich nicht eindeutig zugeordnet werden, da es sich um bisher unbekannte Bakterienspezies handelte.“ (Schwartz <i>et al.</i> 2010)
Unkraut	"Pflanzen, die dort, wo sie auftreten, mehr schaden als nützen" (Bahadir <i>et al.</i> 2000)
Vorauflaufherbizid	Herbizid, das vor dem Auflauf von Unkräutern ausgebracht wird. (Römpf online, Stichwort: Auflauf; Akkan <i>et al.</i> 2003)
Zersetzungstemperatur (T <sub>dc</sub> )	Temperatur (T <sub>dc</sub> decomposition temperatur), bei der ein Polymer durch Brechen seiner chemischen Bindungen zersetzt wird (Gooch 2007)

## Hersteller- und Lieferantenverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Hersteller / Lieferant</b>
<i>Fa. Agilent</i>	Agilent Technologies Deutschland GmbH, 71034 Böblingen
<i>Fa. Adobe</i>	Adobe Systems GmbH, 80992 München
<i>Fa. A&amp;D</i>	A&D COMPANY, LIMITED, 3-23-14 Higashi Ikebukuro, Toshima Ku, Tokyo 170-0013, Japan
<i>Fa. Analytik Jena</i>	Analytik Jena AG, 07745 Jena
<i>Fa. Analytik-Zubehör</i>	A-Z Analytik-Zubehör GmbH, 63225 Langen
<i>Fa. Bandelin</i>	BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, 12207 Berlin
<i>Fa. BASF</i>	BASF SE, 67056 Ludwigshafen
<i>Fa. Büchi</i>	BÜCHI Labortechnik GmbH, 45127 Essen
<i>Fa. Bürkert</i>	Christian Bürkert GmbH & Co. KG, 74653 Ingelfingen
<i>Fa. Canon</i>	Canon Deutschland GmbH, 47807 Krefeld
<i>Fa. Carl Roth</i>	Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe
<i>Fa. CIT</i>	Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA 01810-5413
<i>Fa. Dow</i>	Dow Chemicals
<i>Fa. Dr. Ehrenstorfer</i>	Dr. Ehrenstorfer GmbH, 86199 Augsburg
<i>Fa. Formtechnik Südbaden</i>	Formtechnik in Südbaden GmbH & Co. KG, 79331 Teningen
<i>Fa. Gerstel</i>	GERSTEL GmbH & Co. KG, 45473 Mülheim an der Ruhr
<i>Fa. Greisinger</i>	GREISINGER electronic GmbH, D-93128 Regenstauf
<i>Fa. Hach Lange</i>	HACH LANGE GMBH, 40549 Düsseldorf
<i>Fa. Hama</i>	Hama GmbH & Co KG, 86653 Monheim
<i>Fa. Hellma</i>	Hellma GmbH & Co. KG, 79371 Müllheim
<i>Fa. Hitachi</i>	Hitachi Europe Ltd., Maidenhead Berkshire SL6 8YA Großbritannien
<i>Fa. IKA</i>	IKA®-Werke GmbH & CO. KG, 79219 Staufen
<i>Fa. Kaufland</i>	Kaufland Warenhandel GmbH & Co. KG, 74172 Neckarsulm
<i>Fa. Kern</i>	KERN & SOHN GmbH, 72336 Balingen
<i>Fa. Logitech</i>	Logitech GmbH, 81249 München
<i>Fa. MathWorks</i>	MathWorks, 85737 Ismaning
<i>Fa. Memmert</i>	Memmert GmbH + Co. KG, 91126 Schwabach
<i>Fa. Merck</i>	Merck KGaA, 64293 Darmstadt
<i>Fa. MP Biomedicals</i>	MP Biomedicals Europe, 67402 Illkirch, Frankreich
<i>Fa. NRC</i>	Nordmann, Rassmann GmbH, 20459 Hamburg
<i>Fa. Netzsch</i>	Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, 95100 Selb
<i>Fa. Nordic Water</i>	Nordic Water GmbH, 41468 Neuss
<i>Fa. Perstorp</i>	Perstorp Chemicals GmbH, 59759 Arnsberg
<i>Fa. ProMinent</i>	ProMinent Dosiertechnik GmbH, 69123 Heidelberg
<i>Fa. Qiagen</i>	QIAGEN GmbH, 40724 Hilden
<i>Fa. Retsch</i>	Retsch GmbH, 42781 Haan
<i>Fa. Sartorius</i>	Sartorius AG, 37075 Göttingen
<i>Fa. SCAN</i>	s::can Messtechnik GmbH, 1200 Wien, ia
<i>Fa. Schott</i>	SCHOTT AG, Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz
<i>Fa. Siemens</i>	Siemens AG, 80333 München
<i>Fa. Sigma-Aldrich</i>	Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, 30926 Seelze
<i>Fa. Solvay</i>	Solvay Caprolactones, Warrington Cheshire WA4 6HB, United Kingdom
<i>Fa. Tevion</i>	Handelsname der ALDI Einkauf GmbH & Co. oHG Unternehmensgruppe ALDI SÜD, 45476 Mülheim an der Ruhr
<i>Fa. VWR</i>	VWR International GmbH, 64295 Darmstadt
<i>Fa. WTW</i>	WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, 82362 Weilheim

## Hintergrund der Dissertation

Diese Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Entwicklung neuer Verfahren zur simultanen Elimination von organischen Schadstoffen (Pestizide) und Nitrat aus Trinkwasser unter Verwendung biologisch abbaubarer Festsubstrate“ (Förderkennzeichen 02WT0706; Höll *et al.* 2004) angefertigt.

Ziel des Verbundprojektes und der beteiligten Kooperationspartner war es ein Verfahren zu entwickeln, welches die Denitrifikation bei gleichzeitiger Entfernung von organischen Substanzen aus Wasser ermöglicht und dabei ohne großen Wartungsaufwand auskommt. Das zu entwickelnde Verfahren sollte dazu auf einem biologisch abbaubaren Polymer - bevorzugt Poly- $\epsilon$ -caprolacton (PCL) - beruhen, das von Mikroorganismen als Substrat und Aufwuchskörper genutzt werden und organische Substanzen sorbieren kann.

Am Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) wurde das Teilprojekt III durchgeführt (Müller und Boley 2004). Dieses beschäftigte sich mit der Charakterisierung von biologisch abbaubaren Polymeren (BAP), der Entwicklung geeigneter Reaktoren und dem Betrieb von Versuchsanlagen.

Dazu wurden, der in dieser Arbeit beschriebene Roto-Bioreaktor (RBR) und ein Dyna-PCL-Reaktor (DPR) betrieben. Neben der Denitrifikation wurde die Sorption von PBSM am RBR untersucht, während am DPR verschiedene Konfigurationen einer Nachreinigung getestet wurden.

Auch die Charakterisierung der verwendeten biologisch abbaubaren Polymere PCL und den „Biocompounds“ mittels Thermoextraktion wurde im Rahmen dieser Arbeit als Ergebnis in das Teilprojekt III eingebunden.

**Tab. I: Übersicht über die Kooperationspartner des der Dissertation zugrunde liegenden BMBF-Verbundprojektes.**

Institut	Leiter	Teilprojekt (TP)	Abkürzung
a) Deutsche Partner			
Forschungszentrum Karlsruhe	Prof. Dr.-Ing. W. H. Höll	TP I	FZKA (TP I)
Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe	Prof. Dr.-Ing. W. Kühn	TP II	TZW (TP II)
Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Wassergüte- und Abfallwirtschaft	Dr. W.-R. Müller	TP III	ISWA (TP III)
Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut	Prof. Dr. Fritz H. Frimmel	TP IV	EBI (TP IV)
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg	Prof. Dr. R. Schnabel	TP V	MLU (TP V)
Firma Earth Tech Umwelttechnik GmbH	Dipl.-Ing. A. Sack	TP VI	Nordic Water (TP VI)
jetzt Firma Nordic Water GmbH			
Firma Ambs, Apparate-, Rohrleitungsbau	Dipl.-Ing. F. Hoppe	TP VII	Formtechnik (TP VI)
jetzt Firma Formtechnik in Südbaden			
b) Chinesischer Partner:			
Tsinghua University, Institute for Nuclear Energy Technology, Beijing	Prof. Z. Xuan	TP VIII	TSI (TP VIII)
c) Koordination			
Forschungszentrum Karlsruhe	Prof. Dr.-Ing. W. H. Höll	TP I	FZKA (TP I)

## 1 Zusammenfassung

Bei der heterotrophen Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Kunststoffen dienen diese der im Reaktor wachsenden Biozönose als organisches Substrat und gleichzeitig als Aufwuchskörper. Da die bioabbaubaren Kunststoffe in Form eines festen Granulats vorliegen, das wasserunlöslich ist, müssen diese hydrolysiert werden, bevor sie für die Denitrifikation genutzt werden können. Es wurde angenommen, dass die Menge an freigesetztem „gelöstem Kohlenstoff“ durch die Biozönose selbst reguliert wird, was die Gefahr einer „Überdosierung“ deutlich begrenzen sollte.

Um die Vorteile, die bioabbaubare Kunststoffe bei der Denitrifikation bieten - gleichzeitig organisches Substrat und Aufwuchskörper - mit denen eines kontinuierlich betriebenen Systems zu verbinden, wurde als Reaktor ein *Roto-Bioreaktor* (RBR) ausgewählt. Dieser war mit einer ca. 60 L großen, in drei Kammern aufgeteilten Reaktortrommel ausgestattet.

Betrieben wurde der RBR hauptsächlich bei einer Drehzahl von  $5 \text{ h}^{-1}$  und einem Volumenstrom von 75 L/h. Bei dem im RBR kontinuierlich denitrifizierten Wasser wurde die entstehende überschüssige Biomasse selbstständig ausgetragen. Unterbrechungen des Betriebs, wie z. B. bei Festbettreaktoren zum Spülen der Schüttung notwendig, waren beim RBR nicht erforderlich.

Um den RBR an die kontinuierliche Denitrifikation mit einem in der Größe veränderlichen Granulat anzupassen und Verluste davon zu minimieren, wurde die ursprüngliche Spaltweite der Reaktorsiebe von 3,0 mm auf 1,5 mm verringert. Damit wurde erreicht, dass statt 42 % nur etwa 5 % des eingesetzten Polycaprolactons (PCL) als Partikel verloren ging.

Die für den Verbrauch von PCL erstellte Massenbilanz zeigte, dass über diesen Anteil an partikulärem Substrat hinaus auch bereits gelöstes Substrat ungenutzt aus dem Reaktor ausgeschleust wurde. Dieser unerwünschte Austrag schränkt den Einsatz von PCL in der Trinkwasseraufbereitung ein, da in diesem Fall ein weiterer Behandlungsschritt des denitrifizierten Wassers zur Entfernung dieser Stoffe notwendig wäre.

Anhand von simulierten Störungsszenarien, die beim Betrieb auftreten können, wurde festgestellt, dass sich die Denitrifikation am besten bei einer Drehzahl von  $5 \text{ h}^{-1}$  und 75 L/h einstellt. Die zu Anfang in falscher Reihenfolge angeordnete Kammersiebe führten, durch die im Verlauf der Reaktion kleiner werdenden Granulatkörner, vermehrt zu Verstopfungen und dadurch zu einem erhöhten Wartungsaufwand. Nach dem Vertauschen der Siebe verlängerten sich die Intervalle zwischen den Wartungen wieder. Es konnte so gezeigt werden, dass ein Betrieb des RBR mit einem größenveränderlichen Granulat prinzipiell möglich ist.

Ein Mehrnutzen von PCL gegenüber flüssigen organischen Substraten ergibt sich aus der Möglichkeit der Sorption von PSM, die bereits für das Insektizid Endosulfan nachgewiesen wurde.

## Zusammenfassung

Um das Sorptionsvermögen für weitere PBSM zu erkunden, wurden elf PBSM ausgewählt und in den RBR dosiert. Für einige der ausgewählten PBSM schienen die ermittelten Kontaktzeiten zwischen PCL und PBSM im Reaktor zu gering, als dass eine deutliche Sorption an PBSM hätte erwartet werden können. Die für die untersuchten PBSM berechneten Wiederfindungsraten (z. B. ca. 74 % für Metolachlor) zeigten allerdings, dass für einzelne PBSM durchaus eine deutliche Konzentrationsminderung über Sorption möglich war.

Im Rahmen der PBSM-Analytik wurde im Wasser des Reaktorablaufs die unerwünschte Substanz Diisopropylanilin (DIPA) gefunden, für die die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) eine Begrenzung des Migrationswertes aus Lebensmittelverpackungen empfohlen hat (< 0,05 mg DIPA/kg Lebensmittel). Das in dieser Arbeit verwendete PCL (*Capa 6500, Fa. Solvay*), aus dem dieser Stoff freigesetzt wird, sollte in der Trinkwasseraufbereitung nicht zum Einsatz kommen.

Als Alternativen zu dem verwendeten PCL wurden vom Kooperationspartner MLU (TP V) verschiedene „Biocompounds“ (Mischungen von PCL mit anderen bioabbaubaren Kunststoffen, EP 1 068 152 B1) hergestellt und mit dem analytischen Verfahren der Thermoextraktion auf potenziell mobilisierbare Stoffe untersucht.

Die Ergebnisse der Analysen zeigten, dass im Falle der „Biocompounds“ die Verarbeitung während des Herstellungsprozesses einen wesentlichen Einfluss auf die im Kunststoff enthaltene Menge an DIPA hat. Die *Fa. Solvay* stellte - nachdem sie auf das Problem der DIPA-Kontamination hingewiesen worden war - eine DIPA-freie PCL-Charge zur Verfügung. Sowohl „Biocompounds“ als auch PCL selbst lassen sich demnach DIPA-frei herstellen.

Sollen biologisch abbaubare Kunststoffe in der Trinkwasseraufbereitung verwendet werden, so ergibt sich die Notwendigkeit, dass entsprechende Mindestqualitätsforderungen an die Kunststoffe gestellt werden müssen. Insbesondere müssen Vorgaben gemacht werden, die die Gefahr von unerwünschten, ggf. sogar gesundheitsschädlichen Zusätzen, die potenziell aus abbaubaren Kunststoffen während des Denitrifikationsprozesses freigesetzt werden, minimieren.

## 2 Abstract

In the heterotrophic denitrification with biodegradable plastics the polymer acts both as a carrier material for the biocoenosis in the reactor and as organic substrate. Because the biodegradable plastics are solid granules insoluble in water, they have to be hydrolyzed before they can be used for denitrification. Thereby, it was assumed that the amount of released 'dissolved carbon' is controlled by the biocoenosis itself which should prevent an overdosage of organic substrate.

In order to combine the advantages offered by biodegradable plastics - acting simultaneously as organic substrate and carrier - and that of a continuously operated system for denitrification of drinking water. A *Roto-Bioreactor* (RBR) was selected to perform the reaction in. This reactor used consisted of a drum with a 60 L of volume and was divided into three chambers. The RBR was generally operated at a rotation speed of  $5 \text{ h}^{-1}$  and a flow rate of 75 L/h.

During this process of producing continuously denitrified water the excess biomass is taken out of the reactor automatically. Interruptions for backwashing, as necessary for e.g. fixed bed reactors, were not necessary.

During denitrification the polymer granules change in form and size during the reaction. To lower the loss of organic substrate the distance of the individual rods of the screens was adjusted from 3,0 mm to 1,5 mm. This caused a reduction of the particular mass loss of ca. 5 % instead of ca. 42 % of the used poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL).

The results of the mass balance calculated for PCL consumption showed that in addition to the loss of small solid PCL particles also a loss of unused dissolved organic substrate occurs. This undesired 'escape' of organic substrate limits the applicability of the approach for drinking water treatment, since it makes necessary a further step of purification following the denitrification step.

Analyzing different scenarios simulating potential accidents during operation of the reactor it was found that denitrification works best by operating the RBR on the following conditions: at a rotation speed of  $5 \text{ h}^{-1}$  and at a flow rate of 75 L/h.

The screens of the reactor chambers, initially mounted in a wrong order, led to an increase in expenditure of maintenance, since the decrease in granule size caused by degradation of poly- $\epsilon$ -caprolactone resulted in clogging of the screens. After having changed the order of the screens the time intervals of maintenance increased again and it was possible to show that the reactor can be operated with granules of changing size.

The advantage of PCL compared to liquid organic substrates lies in its sorption capacity for pesticides, a finding that has already been demonstrated for the insecticide endosulfan.

In order to explore the sorption capacity for further pesticides eleven pesticides were selected and dosed into the RBR. The residence times in the reactor seemed to be too low to expect a pronounced sorption of the majority of the selected pesticides. Nevertheless, some

## Abstract

of the pesticides were adsorbed as indicated by the recovery offered (e. g. ca. 74 % recovery rate for metolachlor). These results showed that in principle it is possible to use sorption to eliminate PCL from water.

In the course of the pesticide analysis diisopropylaniline (DIPA) was identified in the RBR effluent. The European Food Safety Authority (EFSA) recommended a limit value for the migration from food packaging into food (<0,05 mg DIPA/kg food). As a consequence the PCL used in this work (*CAPA 6500*, produced by *Solvay*) - being a source for DIPA as was found out - should not be used for drinking water production.

As an alternative to the used PCL different „biocompounds“ (a blend of different biodegradable polymers, EP 1 068 152 B1) were produced by one of the cooperation partners (MLU (TP V)) and analyzed by thermo extraction for potentially mobilizable substances.

The results of the analyses showed that the production process of „biocompounds“ has an essential influence on the amount of DIPA present in the polymer. After having been informed about the DIPA contamination *Solvay* offered a new batch of PCL free of DIPA. This shows that it is possible to produce DIPA free „biocompounds“ and PCL.

If biodegradable polymers shall be used in drinking water production the polymers have to fulfill defined minimum quality standards in particular with respect to the mobilization of undesired additives leading to a transfer into the denitrified water.

### 3 Einleitung und Problemdarstellung

Den größten Anteil der Erdoberfläche nimmt flüssiges Wasser ein, das die Oberfläche zu 70,55 % bedeckt (Costello *et al.* 2010). Die größten Vorkommen sind in Ozeanen, oberirdischen Fließgewässern und Küstengewässern zu finden. Grundwasser dagegen bildet mit nur 0,76 % (Gleick 1993) bzw. 0,75 % (Shiklomanov 2000) den geringsten Anteil des gesamten Wassers der Erde.

Da Wasser für das menschliche Leben eine herausragende Stellung einnimmt, ist es ein schützenswertes Gut, denn „Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“ (RL 2000/60/EG).

Dies gilt nicht zuletzt auch deswegen, weil Wasser, als Trinkwasser konsumiert, lebenswichtig ist. Der Grundumsatz des Flüssigkeitshaushaltes eines erwachsenen Menschen wird mit 2300 mL/d (Guyton und Hall 2006) oder 30–35 mL/(kg\*d) (Aloy 2007) angenommen. Die Flüssigkeit wird dem Körper über die Haut, Lungen, Schweiß, Fäkalien und Urin entzogen. Um den Flüssigkeitshaushalt des Körpers im Gleichgewicht zu halten, müssen die 2300 mL/d wieder über Lebensmittel zugeführt werden (Guyton und Hall 2006). Es ist nicht verwunderlich, dass Trinkwasser das meist konsumierte Lebensmittel für Menschen überhaupt ist.

In Deutschland wird Trinkwasser zu 66,5 % aus Grundwasser, 25,7 % aus Oberflächenwasser und Uferfiltrat sowie 7,8 % aus Quellwasser gewonnen (Koch 2008).

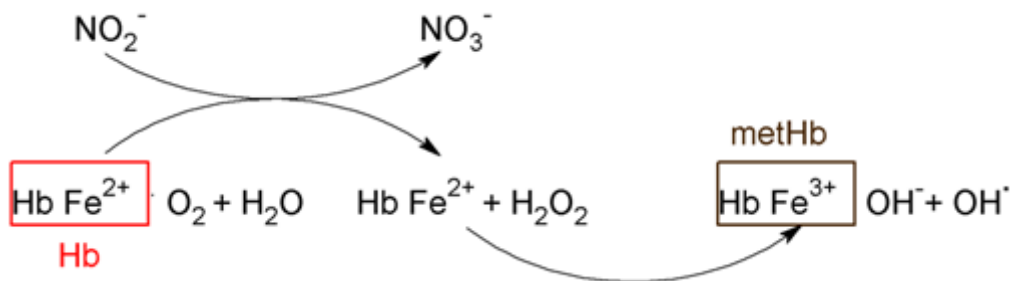
Soll aus dem "Rohstoff Grundwasser" Trinkwasser gewonnen werden, so muss dieses gesundheitlichen Anforderungen entsprechen und Grenzwerte einhalten. Diese Anforderungen sind in der Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV) aufgeführt, exemplarisch hier die Grenzwerte für Nitrat, Nitrit, Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) (s. Tab. 3- 1).

**Tab. 3- 1: Grenzwerte für chemische Parameter, Nitrat und Nitrit (TrinkwV)**

Nitrat und Nitrit		Konz. in mg/L	PBSM	Konz. in mg/L
Nitrat	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	50,0	Einzelsubstanz	0,0001
Nitrit	(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,5		
Nitrit	(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) Ausgang Wasserwerk	0,1	Ausnahmen: Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid	0,00003
$\sum \left( \frac{\text{NO}_3^- \text{ in mg/L}}{50} \right) + \left( \frac{\text{NO}_2^- \text{ in mg/L}}{3} \right)$		darf nicht höher als 1 mg/L sein	Summe Einzelsubstanzen	0,0005

Sind die von der TrinkwV vorgegebenen Grenzwerte überschritten, obliegen die durchzuführenden Maßnahmen dem für die Anlage zuständigen Gesundheitsamt nach §9 TrinkwV.

Obwohl Nitrat nur gering toxisch ist (Borneff und Borneff 1991) und die LD<sub>50</sub> bei 1,267 mg/kg (Ratte oral) liegt (Sigma-Aldrich 2011c), reagieren Säuglinge bis vier Monate (Fewtrell 2004) sehr empfindlich auf im Wasser enthaltenes Nitrat. Dieses kann von Kindern potenziell über die Babynahrung, die mit nitrathaltigem Wasser zubereitet wurde, aufgenommen werden; bereits im Speichel des Kindes wird dieses durch Bakterien zu Nitrit reduziert (Hill 1999). Gelangt das gebildete Nitrit ins Blut, wird das sauerstoffbeladene, rote Hämoglobin (Hb), das zweiwertiges Eisen enthält, unter Bildung von Nitrat zum rostbraunen Methämoglobin (metHb) oxidiert, das in dieser Form (mit dreiwertigem Eisen) nicht mehr zum Sauerstofftransport fähig ist (Keszler *et al.* 2008)(s. Abb. 3- 1).



**Abb. 3- 1: Bildung von Methämoglobin durch Nitrit (nach Eisenbrand *et al.* 2002). Hb und metHb farbig markiert. Färbung entspricht Farbe von Hb und metHb im Blut.**

Diese Reaktion wurde bereits 1886 von Gamgee beobachtet wurde (Gamgee 1868). Das Kind entwickelt die Symptome einer Cyanose (s. Tab. 3- 2), die sich v. a. in einer typischen Blaufärbung von Lippen und Blässe der Haut zeigt (Eisenbrand *et al.* 2002).

Der Zusammenhang zwischen dem Erkranken von Säuglingen an einer Cyanose und nitratbelastetem Wasser konnte 1945 aufgezeigt werden (Comly 1945). Die berichteten Fälle wiesen dabei Gemeinsamkeiten auf. So lag z. B. stark nitratbelastetes Trinkwasser, vorwiegend aus privaten Brunnen vor, und Erkrankungen traten meist im ländlichen Raum auf (Walton 1951).

**Tab. 3- 2: Symptom einer Zyanose (Eisenbrand *et al.* 2002).**

metHb-Gehalt im Blut	Symptome
ab ca. 20 %	typische Blaufärbung von Lippen und Blässe der Haut
30 – 40 %	Bewusstseinsschwund und verflachte Atmung
40 – 60 %	Bewusstlosigkeit
60 - 80 %	lebensbedrohlicher bzw. tödlicher metHB-Gehalt

## Einleitung und Problemdarstellung

Vor allem im ländlichen Raum verursacht die landwirtschaftliche Nutzung und die damit verbundenen Einträgen von Düngemitteln und PBSM (Benndorf *et al.* 2003) in Oberflächen- und Grundwasser Probleme bei der Trinkwasserversorgung.

Deshalb wird in der Wasserrahmenrichtlinie RL 2000/60/EG (WRRL) die Qualität von Wasser für den menschlichen Verbrauch aufgegriffen und ein Ordnungsrahmen zum Schutz von Gewässern, insbesondere Grundwasser (Artikel 1 d und Artikel 2 Abs. 2 RL 2000/60/EG) geschaffen. Dort ist ein Maßnahmenprogramm vorgegeben, das im Anhang der Richtlinie durch weitere Richtlinien erweitert wird, die die in der WRRL formulierten Anforderungen und den bis 2015 zu erreichenden „guten Zustand“ der Gewässer (BMU 2008a) konkretisieren.

Ein guter Zustand, z. B. für Grundwasser, wird nach WRRL als „der Zustand eines Grundwasserkörpers, der sich in einem zumindest „guten“ mengenmäßigen und chemischen Zustand befindet“ (Artikel 2 Abs. 20 RL 2000/60/EG) definiert und in Anhang V Tab. 2.1.2 RL 2000/60/EG für den guten mengenmäßigen sowie für den guten chemischen Zustand in Anhang V Tab. 2.3.2 RL 2000/60/EG weiter spezifiziert.

Um dieses Ziel zu erreichen, sind verschiedene Maßnahmenprogramme aus der WRRL und den konkretisierenden Richtlinien von den EU-Mitgliedstaaten zu verwirklichen, und es ist über die Maßnahmen zu berichten. Dazu zählen nach Anhang IV der Richtlinie 2000/60/EG unter anderem die Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG), die Richtlinie über Pflanzenschutzmittel (RL 91/414/EWG), die EU-Grundwasserrichtlinie (RL 2000/60/EG) sowie die Nitratrichtlinie (RL 91/676/EWG).

Die Umsetzung der geforderten Maßnahmen in Bezug auf Nitrat erfolgte in Deutschland über die „Neufassung der Düngeverordnung (DüV) und den Dungbehältervorschriften der Länder“ (BMU 2008b). Alle vier Jahre wird die Nitratentwicklung im Oberflächen- und Grundwasser im Nitratbericht veröffentlicht.

Der Bericht 2008 verzeichnet deutschlandweit einen Rückgang des ins Grundwasser eingetragenen Nitrats von 340560 t/a (1983/87) auf 268620 t/a (2003/07) und stellt einen Zusammenhang zwischen dem landwirtschaftlichen Nitrateintrag und der daraus resultierenden Grundwasserbelastung her (Belastungsmessnetz<sup>1</sup>).

So sind im Belastungsmessnetz von 1992/94 bis 2004/06 Messstellen mit 50 mg/L  $\text{NO}_3^-$  um 10,0 %, die Nitratbelastung des Grundwassers aber nur gering zurückgegangen (BMU 2008b). Dieselbe Entwicklung zeigt sich auch in den in Baden-Württemberg durchgeführten Grundwasser-Untersuchungen. Im Zeitraum von 1994 bis 2009 ging der mittlere Nitratgehalt von 22,5 auf 19,9 mg/L  $\text{NO}_3^-$  zurück, dennoch kam es 2009 an 6,1 % der 163 Messstellen zu einer Überschreitung der Grundwasserqualitätsnorm von 50 mg/L  $\text{NO}_3^-$  (LUBW 2010; RL 2006/118/EG).

---

<sup>1</sup> Bei dem Belastungsmessnetz „handelt es sich um ein Emittentenmessnetz für Nitratreinträge aus der Landwirtschaft in das Grundwasser. Mit einem Belastungsmessnetz kann der Nachweis geführt werden, ob die eingeleiteten Maßnahmen (siehe Kapitel 3. 4) zu einer Verbesserung der Nitrat-Situation im Grundwasser führen.“ (BMU 2008b)

Wird die Menge von 1.807.000 t Stickstoffdünger mit den in Deutschland im Wirtschaftsjahr 2007/2008 abgesetzten 40.744 t PBSM-Wirkstoffe verglichen, ist die Menge der PBSM gering (StatBA 2009).

Die ausgebrachten PBSM-Wirkstoffe und deren Metabolite gelangen aber zu 80 % über landwirtschaftlich genutzte Flächen und zu 20 % über Kleingartenbau, Gleisanlagen, Siedlungsflächen und Verkehr (LfU Bayern 2008a) in andere Umweltkompartimente, unter anderem Grundwasser (Enfield *et al.* 1982), und beeinträchtigen somit die Qualität von Trinkwasser (Dörfler *et al.* 1997; Pestemer *et al.* 2005).

Ein Beispiel für die Nutzung, den Eintrag in die Umwelt und die daraus entstehenden Risiken und Nachteile von PBSM ist das Insektizid Dichlordiphenyltrichlorethan (Römpf online, Stichwort: „DDT“). DDT ist ein Kontakt- und Fraßgift, das bei Insekten, Warmblütern und Menschen die Reizübertragung von Nerven stört (Eisenbrand *et al.* 2002), ist persistent und akkumuliert im Fettgewebe (Römpf online, Stichwort: „DDT“). Es wurde schon früh als Insektizid eingesetzt, was dazu führte, dass z. B. Anophelesmücken eine Resistenz dagegen entwickelten (Davidson 1958; Davidson und Jackson 1961).

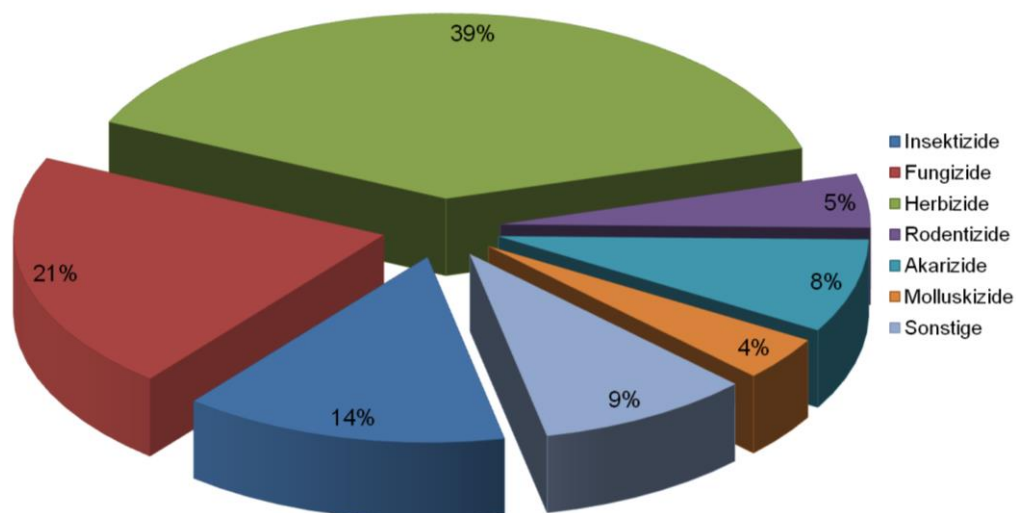
Zudem konnte für DDT eine estrogene Wirkung nachgewiesen werden (Welch *et al.* 1969).

Trotz Anwendungsverbot in vielen Staaten, z. B. in Deutschland 1971 (Matolcsy *et al.* 1988), kann es inzwischen ubiquitär nachgewiesen werden (z. B. in der Fauna der Antarktis, Sladen 1966) und stellt bis in die heutige Zeit ein Problem dar (Heberer und Dunnier 1999; Looser *et al.* 2000).

Um Probleme, wie im Falle des DDT, in Zukunft vermeiden zu können, hat der Gesetzgeber bereits 1968 in Deutschland eine Zulassungspflicht für PBSM eingeführt (BfR 2009). Seit in Kraft treten der EG-Richtlinie 91/414/EWG, wird das deutsche Zulassungsverfahren mit den in der Richtlinie vorgegebenen Zulassungskriterien harmonisiert (BVL 2011). Die Umsetzung in nationales Recht der EG-Richtlinie 91/414/EWG erfolgte durch eine Novelle des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG), das das Zulassungsverfahren regelt und das vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) koordiniert wird. Vor dem Ausbringen von PBSM müssen Vorgaben zum Schutz von Kulturpflanzen und deren Erzeugnisse, zur Abwehr von Gefahren für die menschliche Gesundheit, für Tiere, das Grundwasser und die Umwelt erfüllt sein (Akkan *et al.* 2003). Dazu sind dem Antrag auf Zulassung Stoffdaten, Angaben zum Umweltverhalten (wird beurteilt vom Umweltbundesamt, UBA), zur Wirkungsweise (wird vom Julius Kühn-Institut, JKI, Quedlinburg, geprüft) und zur Toxizität des Mittels (bewertet durch das Bundesinstitut für Risikobewertung, BfR) beizulegen (BVL 2008).

Die Zulassung eines Mittels erfolgt dann, wenn die darin enthaltenen Wirkstoffe im Annex 1 EG-Richtlinie 91/414/EWG aufgeführt sind (BVL 2010).

Derzeit sind in Deutschland 253 PBSM-Wirkstoffe und 1113 Mittel zugelassen, die in Bezug auf die menschliche Gesundheit und Trinkwasser bewertet sind (s. Abb. 3- 2; Stand Oktober 2009; aus BVL 2009).



**Abb. 3- 2: Verteilung in Deutschland zugelassener PBSM auf verschiedene Wirkungsbereiche (BVL 2009).**

Um eine solche Bewertung zu erstellen, werden z. B. vom BfR, der Weltgesundheitsorganisation (WHO) oder der Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen, FAO) auf der Grundlage von toxikologischen Untersuchungen Werte für eine duldbare tägliche Aufnahmemenge (ADI) ermittelt. Diese ADI-Werte sind dann für das BfR Ausgangspunkt, um einen gesundheitlichen Trinkwasser-Leitwert ( $LW_{TW}$ ) abzuleiten (BfR 2009). Kommt es zu einer kurzzeitigen Überschreitung der Grenzwerte (s. Tab. 3- 1), dienen die  $LW_{TW}$  neben den trinkwasserhygienischen Trinkwasser-Maßnahmewerten ( $MW_{TW}$ ) des Umweltbundesamtes (UBA) als Orientierungswerte (s. Tab. 3- 3).

**Tab. 3- 3: Trinkwasserhygienisch motivierte Trinkwasser-Maßnahmewerte ( $MW_{TW}$  UBA) und gesundheitlich motivierte Trinkwasser-Leitwerte ( $LW_{TW}$  BfR), übernommen aus (BfR 2009).**

$LW_{TW}$ von BfR	$MW_{TW}$ von UBA*	Stoffkategorie**
$\geq 10 \mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	C
3 $\mu\text{g/L}$ bis $<10 \mu\text{g/L}$	3,0 $\mu\text{g/L}$	B
$<1,0 \mu\text{g/L}$ bis $<3,0 \mu\text{g/L}$	1,0 $\mu\text{g/L}$	A

\* Gemäß §9(6-8) TrinkwV 2001 vorläufig empfohlene Maßnahmewerte während vorübergehender Überschreitungen des Grenzwertes für PBSM und relevante Metabolite (BfR 2009).

\*\* Maximal 10 % eines ADI in 2 L/d Trinkwasser. Tabelle mit Einteilung der Wirkstoffe in Stoffgruppen A - C s. (BfR 2009).

Ein Vergleich zwischen den aktuellen Grenzwerten für PBSM der TrinkwV (s. Tab. 3- 1),  $LW_{TW}$  und  $MW_{TW}$  (s. Tab. 3- 3) zeigt, dass die Werte der TrinkwV deutlich niedriger sind und sich auf keine Stoffkategorie beziehen. Eine Begründung für die niedrigen Werte kann nur durch das in der WRRL und in der EU-Trinkwasserrichtlinie (RL 98/83/EG) (TWRL) niedergeschriebene Vorsorgeprinzip gegeben werden (KOM 2000) und damit verbunden dem Bemühen, Trinkwasser möglichst frei von PBSM zu halten. Die Vorgaben der TWRL wurden in Deutschland in die TrinkwV übernommen, die „in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 (BGBl. I S. 2370), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2562) geändert worden ist“ vorliegt (TrinkwV).

Die TrinkwV regelt chemische und biologische Parameter, denen ein Trinkwasser, aber auch ein Grundwasser genügen muss. Eine der Aufgaben der Trinkwasseraufbereitung ist die Entfernung von Nitrat und Pestiziden, um die Trinkwasser-Qualitätsnormen erfüllen zu können. Konventionelle Wasseraufbereitungsverfahren erfordern einen hohen technischen Aufwand für die Entfernung dieser Schadstoffe. Vor allem für den ländlichen Raum sind einfache, ohne großen technischen Aufwand zu realisierende Verfahren notwendig.

Eine neue Methode zur biologischen Nitrat- und organischen Schadstoffelimination mit geringem Wartungs- und Steuerungsaufwand sollte in dieser Arbeit erarbeitet und untersucht werden.

### **3.1 Zielsetzung**

Die Untersuchungen wurden an einem „Roto-Bioreaktor“ vorgenommen. Dieser war mit einer drehbar gelagerten Reaktortrommel - unterteilt in drei Kammern - mit einem Volumen von ca. 60 L ausgestattet. Die praktische Arbeit beinhaltete:

- Die Untersuchung der Denitrifikation mit Poly- $\epsilon$ -caprolacton (PCL) als polymeres Festsubstrat basierend auf einer hierfür neuen technischen Konzeption, dem "Roto-Bioreaktor".
- Die Erkundung des Sorptionsgeschehens ausgewählter Pestizide an PCL während der Denitrifikation im Roto-Bioreaktor (RBR).
- Einen Leistungsvergleich unter verschiedenen Betriebsbedingungen im Roto-Bioreaktor mit und ohne Zugabe von Pestiziden sowie die Optimierung dieser Konfiguration.

Dazu wurde der Volumenstrom zwischen 0 und 100 L/h und die Drehzahl der Reaktortrommel zwischen 2,5 und 10 h<sup>-1</sup> variiert. Außerdem wurde eine Pestizid-Dosierung installiert.

## 4 Stand der Wissenschaft und Technik

### 4.1 Verfahren zur Denitrifikation von Trinkwasser

#### 4.1.1 Grundlagen der biologischen Denitrifikation

Die Denitrifikation ist ein wichtiger Teil des biologischen und geochemischen Stickstoffkreislaufs (s. Abb. 4- 1) und bezeichnet die Dissimilation von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NO}_2^-$  über  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_2$ .

Der Prozess der Denitrifikation besteht aus mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionen, bei denen Bakterien Nitrat zu Stickstoff reduzieren. Die Enzyme der Denitrifikation werden dabei mit Elektronen der Atmungskette versorgt (Bothe *et al.* 2007).

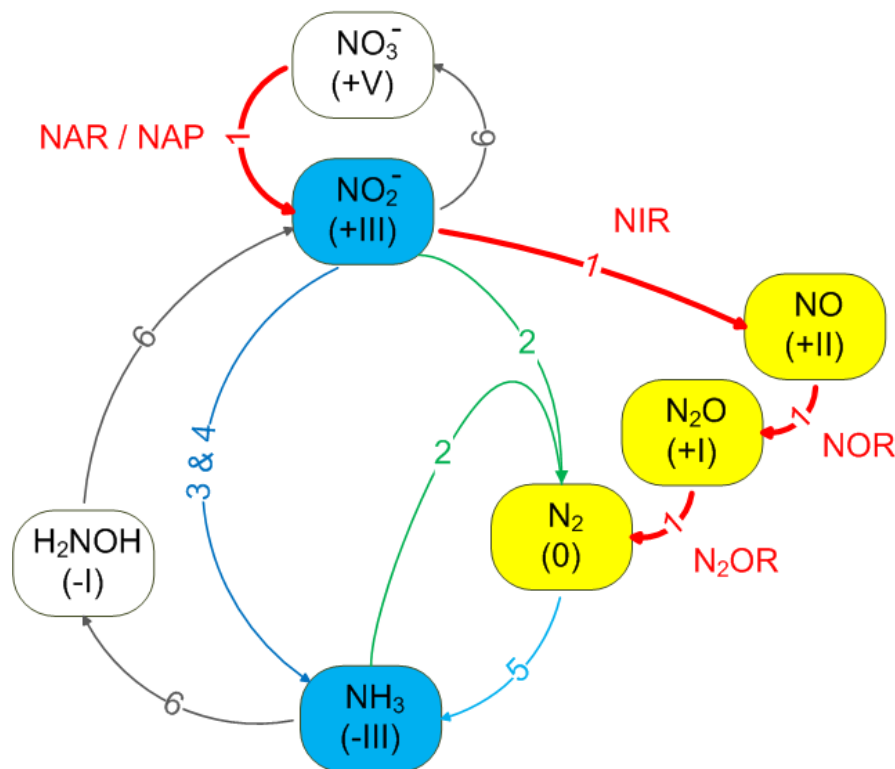
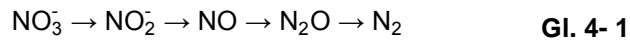


Abb. 4- 1: Stickstoffkreislauf mit Zwischenprodukten sowie die an Reaktionsschritten der Denitrifikation beteiligten Enzyme. Zahlenangaben stehen für Stoffwechselwege. 1: Denitrifikation, 2: Anammox, 3: assimilatorische Ammonifikation, 4: dissimilatorische Ammonifikation, 5: Stickstofffixierung und 6: Nitrifikation (Einsle und Kroneck 2004).

NAR	Nitratreduktase (im Zytoplasma gebundenes Membranprotein)	NIR	Nitritreduktase	N <sub>2</sub> OR	Distickstoffmonoxidreduktase
NAP	Nitratreduktase (wasserlösliches frei im Periplasma vorkommendes Protein)	NOR	Stickstoffmonoxidreduktase		

Die einfachste Weise die Denitrifikation zu beschreiben ist, anhand der Zwischenprodukte (s. Abb. 4- 1 Stoffwechselweg 1 und Gl. 4- 1) oder der Schlüsselenzyme.



Als Schlüsselenzyme für die Denitrifikation wurden von Zumft die Nitrit- (NIR) und Stickstoffmonoxidreduktase (NOR) vorgeschlagen (Zumft 1997). Diese Enzyme wurden von Zumft ausgewählt, weil bei ihrem Fehlen die toxischen Zwischenprodukte nicht verstoffwechselt werden können und eine vollständige Denitrifikation bis zum Stickstoff nicht möglich ist (Zumft 1997).

Charakteristisches Merkmal der Denitrifikation ist, dass sie unter strikt aeroben Bedingungen gehemmt ist. Grund für dieses Verhalten ist, dass die meisten denitrifizierenden Bakterien fakultativ aerob sind, mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als bevorzugtem Elektronenakzeptor. Erst bei niedrigerer  $\text{O}_2$ -Konzentration oder nach Verbrauch von  $\text{O}_2$  und in Gegenwart von Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) bzw. Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), werden die Enzyme für die Denitrifikation exprimiert (Zumft 1997; Baker *et al.* 1998).

Beim ersten Reaktionsschritt der Denitrifikation wird  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$  reduziert, katalysiert von einer Nitratreduktase (s. Abb. 4- 1 Stoffwechselweg 1 NAR / NAP). Während NAR als integrales Membranprotein im Zytoplasma gebunden ist (Bothe *et al.* 2007), kommt NAP als wasserlösliches Protein frei im Periplasma (Berks *et al.* 1994) vor und kann von verschiedenen Bakterienstämme, wie z. B. *Paracoccus pantotrophus*, auch in Gegenwart geringer Mengen  $\text{O}_2$  bereits exprimiert werden (Ellington *et al.* 2002).

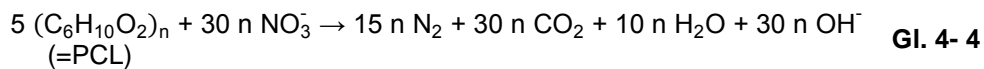
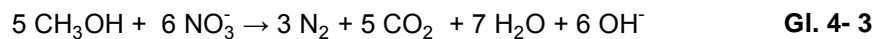
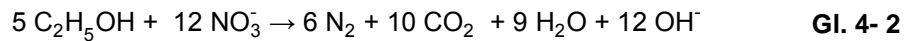
Das entstandene Nitrit wird im folgenden Reaktionsschritt von einer Nitritreduktase (NIR) zu NO reduziert (s. Abb. 4- 1 Stoffwechselweg 1 NIR) (Bothe *et al.* 2007). NO reagiert mit Superoxid ( $\text{O}_2^-$ ), Metallen und Thiolen. Reagiert es z. B. mit  $\text{O}_2^-$  wird Peroxynitrit gebildet, eine für Bakterien hoch toxische Verbindung (de Groot und Fang 1995).

Um toxische Metaboliten zu vermeiden, wird angenommen, dass zwischen NIR und der folgenden Stickstoffmonoxidreduktase (NOR) eine Beziehung besteht, die genetisch oder durch den Reaktionsmechanismus bedingt ist (Ye *et al.* 1992). Das an NIR entstandene NO wird direkt an das katalytisch aktive Zentrum von NOR abgegeben (Averill 1996) und zu Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) reduziert (Zumft 1997).

Die Fähigkeit,  $\text{N}_2\text{O}$  in Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) umzuwandeln, ist denitrifizierenden Bakterien vorbehalten und letzter Reaktionsschritt der Denitrifikation. Sie wird durch eine Distickstoffmonoxidreduktase ( $\text{N}_2\text{OR}$ ) katalysiert (Zumft *et al.* 1990), an der  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_2$  reduziert wird (Bothe *et al.* 2007). Da diese Reaktion langsam abläuft, kann es zu einem Überschuss an  $\text{N}_2\text{O}$  kommen, das akkumuliert und ausgeschieden wird (Vries und Schroder 2002).

#### 4.1.1.1 Heterotrophe Denitrifikation

Bei der heterotrophen Denitrifikation benötigen die Bakterien eine organische Kohlenstoffverbindung als Elektronendonator. In der Regel handelt es sich dabei wassermischbare Stoffe, wie z. B. Ethanol oder Methanol. Zum Vergleich die theoretische Stöchiometrie für Ethanol (s. Gl. 4- 2), Methanol (s. Gl. 4- 3) und PCL (s. Gl. 4- 4), für eine PCL-Monomereinheit ist  $n = 1$  zu setzen (s. Gl. 4- 4).



#### 4.1.1.2 Verfahrenstechnische Aspekte der heterotrophen Denitrifikation

Die in den vergangenen zwanzig Jahren entwickelten Denitrifikationsverfahren der Trinkwasseraufbereitung, unterschieden sich durch die Art der Dosierung der Substrate, Trägermaterialien und Betriebsweise.

Die wichtigsten Substrate und Zusatzstoffe (s. Tab. 4- 1), die bisher in Wasserwerken eingesetzt wurden (Overath 1999).

**Tab. 4- 1: In der Wasseraufbereitung technisch eingesetzte Substrate und Zusatzstoffe.**

Substrate	
Heterotroph	Autotroph
Ethanol (Richard 1989; Janda <i>et al.</i> 1988) Essigsäure (Richard 1989)	H <sub>2</sub>
Zusatzstoffe: PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Fe	

Die Zugabe flüssiger Substrate erfolgt durch geregelte Dosierpumpen. Gasförmige Substrate wie Wasserstoffgas müssen zunächst unter entsprechend hohem Druck in Gassättigern in Lösung gebracht oder über gasdurchlässige Membranschläuche eingetragen werden (Overath 1999).

Zur heterotrophen Denitrifikation wurden in Versuchen auch weitere Substrate getestet, wie z. B. Melasse (Ueda *et al.* 2006), Stroh (Soares und Abeliovich 1998), Zeitungspapier

(Volkita *et al.* 1996) oder biologisch abbaubare Polymere (DE 3410412 A1; Sonnenburg und Urban 2005; EP 1 068 152 B1; Ochmann 2004; Hille *et al.* 2009; Walters *et al.* 2009).

Die nitratreduzierenden Mikroorganismen bei den in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Verfahren sind sessile Bakterien, die auf Oberflächen aufwachsen und einen Biofilm bilden. In den bisher praktizierten technischen Varianten für die Denitrifikation wurden verschiedene Trägermaterialien verwendet, u. a. Sand, Blähton, Bims, Polymerkugeln gekörnte Aktivkohle (Volkita *et al.* 1996; Rogalla *et al.* 1990; Salhani und Uelker-Deffur 1998; US 4 756 831; US 5 192 441).

Die eingesetzten Denitrifikationsreaktoren unterscheiden sich hinsichtlich Form und Betriebsweise. Üblich sind Verfahren mit Fest- und Fließbettfiltern, die im Auf- oder Abstrom betrieben werden, rotierende Tauchtropfkörper und andere Reaktortypen. Die Reinigung des Trägermaterials von überschüssiger Biomasse erfolgt zumeist durch intensive Spülung (Wilhelm 2008).

Eine Nachbehandlung des Wassers ist, wie bei allen biologischen Verfahren, unerlässlich und erfordert die sorgfältige Entfernung von Biomasse in gelöster und kolloidaler Form, von bakterienbürtigen organischen Substanzen, von überschüssigem Substrat, von Nitrit und ggf. Ammonium. Dies wird über Be- und Entgasungsstufen, Filtration und nachfolgende Desinfektion erreicht.

#### **4.1.1.3 Heterotrophe Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Festsubstraten**

Eine im technischen Einsatz noch wenig bekannte Verfahrensvariante, ist die Nutzung von weitgehend wasserunlöslichen, biologisch abbaubaren Festsubstraten (NOSS), die gleichzeitig als Trägermaterial und Substrat (C-Quelle) für die Versorgung der Mikroorganismen dient.

Versuche mit natürlichen Fest-Substraten, wie hydrolysiertem Birkenholz, Stroh und Zuckerrohr, haben gezeigt, dass abbaubare Bestandteile verwertet werden, jedoch schlecht abbaubare, z. T. lösliche Reste verbleiben, die zu einer Erhöhung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) führen (Müller *et al.* 1985; Rauschmaier und Bardtke 1985).

Dieser nachteilige Effekt soll beim Einsatz von biologisch abbaubaren Polymeren (BAP) weitgehend vermieden werden. Hierbei bildet sich ein Biofilm aus Mikroorganismen um das Granulat Korn. Die Mikroorganismen bewirken eine Hydrolyse des polymeren Festsubstrats durch Exoenzyme und ermöglichen so seine Verwertung (s. Kap. 4.1.1.4). Eine schematische Darstellung dieses Geschehens findet sich in Abb. 4- 2.

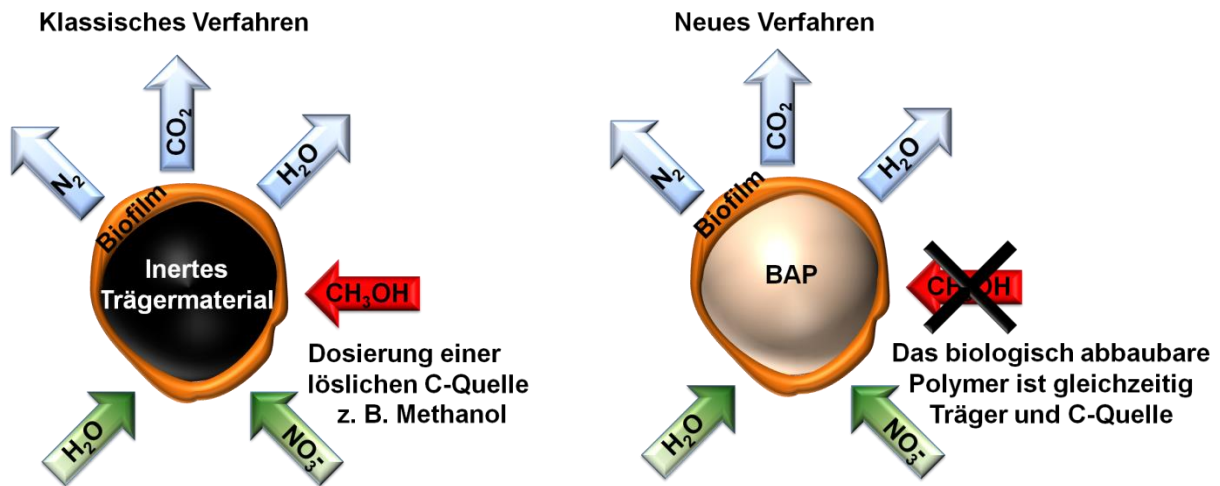


Abb. 4- 2: Vergleich des klassischen und neuen Verfahrens der Denitrifikation.

Polyhydroxybuttersäure, PHB, ein Biopolymer, konnte als Substrat für die Denitrifikation rückstandsfrei verwertet werden (Müller *et al.* 1992; Wurmthaler 1995). Synthetische Polymere, wie PCL, Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Glycolen, wie PBA und PBSA können ebenfalls unter denitrifizierenden Bedingungen von Mikroorganismen verwertet werden (von Stackelberg 1999; Hossain 2004).

Für die Denitrifikation in Aquarien wurden bereits verschiedene BAP, u. a. PCL getestet (Boley *et al.* 2000; Boley und Müller 2001), und PCL wurde in Versuchen zur Aquakultur erfolgreich eingesetzt (Boley *et al.* 2001). Bewährt hat sich PCL, da es unter anaeroben Bedingungen nicht abbaubar ist und bei einer Betriebsstörung die Produktion von organischen Säuren nicht befürchtet werden muss (Müller und Boley 2001).

#### 4.1.1.4 Enzymatischer Abbau von PCL

In dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren (Abb. 4- 2) wird das weitgehend wasserunlösliche PCL verwendet, das für Mikroorganismen nicht direkt verfügbar ist.

Um es als Substrat nutzbar zu machen, werden von Mikroorganismen Exoenzyme auf die Oberfläche des PCL „ausgeschieden, die außerhalb der Zellen wirken“ (Römpf online, Stichwort: „Exoenzyme“).

Diese enzymatische Spaltung von PCL wird hauptsächlich durch Lipasen (Tokiwa und Suzuki 1977; Mochizuki *et al.* 1995; Kobayashi *et al.* 2000) katalysiert; diese Reaktion ist gleichzeitig für die Geschwindigkeit des Polymerabbaus bestimmend (Marten 2000).

Als limitierende Faktoren der Abbaugeschwindigkeit sind zu nennen: die den Exoenzymen zur Verfügung stehende Oberfläche (Tokiwa *et al.* 1988), die Kristallinität des Substrats (Römpf online, Stichwort: „Exoenzyme“; Marten 2000) und die Temperatur (Rosa *et al.* 2003; Rosa *et al.* 2005; Marten 2000).

Die nach der enzymatischen Spaltung im Wasser gelösten Oligomere können von Mikroorganismen aufgenommen und verstoffwechselt werden (Marten 2000).

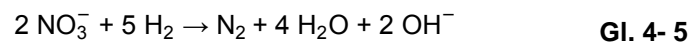
Eine Übersicht über die beim Abbau von PCL entstandenen und identifizierten Oligomere wird von Hakkarainen (Hakkarainen 2002) und Schmeier (Schmeier 2008) gegeben.

#### 4.1.1.5 Die autotrophe Denitrifikation

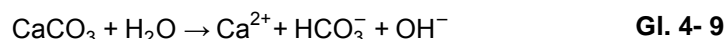
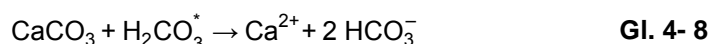
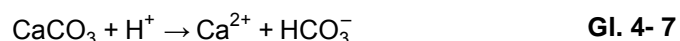
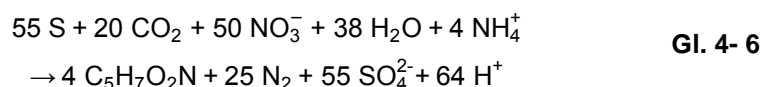
Im Gegensatz zur heterotrophen Denitrifikation kommt die autotrophe ohne eine zusätzliche organische Kohlenstoffquelle aus. Mikroorganismen nutzen das im Wasser vorkommende anorganische Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), um organische Masse aufzubauen (Wilhelm 2008).

Um eine für die Denitrifikation ausreichende Aktivität zu erreichen, wird verfahrenstechnisch Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Schwefel (S) (Ottow und Bidlingmaier 1997) oder Eisen (Fe) (Matějů *et al.* 1992) zugegeben, die von den Mikroorganismen für den Erhalt des Energiestoffwechsels genutzt werden.

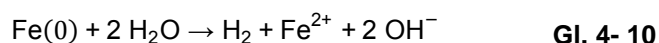
Als allgemeine Reaktionsgleichung für die autotrophe Denitrifikation mit H<sub>2</sub> kann die Gleichung Gl. 4- 5. angegeben werden (Kurt *et al.* 1987). Das technische Verfahren wurde von Sulzer entwickelt (Ginocchio 1980) und unter dem Namen Denitropur vertrieben (Matějů *et al.* 1992).



Anstelle von H<sub>2</sub> kann auch Schwefel verwendet werden, wie z. B. beim Schwefel-Kalkstein-Verfahren s. Gl. 4- 6 bis Gl. 4- 9 (Flere und Zhang 1999). Umgesetzt wurde es in den Niederlanden (Kruithof *et al.* 1988). Es hat aber zum Nachteil, dass hohe Sulfatkonzentration entstehen können, die ab 5 g/L die Denitrifikation inhibieren (Claus und Kutzner 1985). Zudem schreibt die TrinkwV einen Grenzwert von 240 mg/L Sulfat vor, um Leitungen vor Korrosion und der laxativen Wirkung beim Menschen zu schützen (Chien *et al.* 1968; Heizer *et al.* 1997).



Ein anderer Ansatz ist die Oxidation von Eisen, hier am Beispiel der Wasserstofferzeugung durch Eisenoxidation. Das so gewonnene H<sub>2</sub>-Gas kann dann von Bakterien zur Durchführung einer autotrophen Denitrifikation genutzt werden, s. Gl. 4- 10 (Till *et al.* 1998).



Der so erzeugte Wasserstoff soll die Nachteile der Zugabe von Wasserstoff kompensieren, so können die hohen Kosten für H<sub>2</sub> gesenkt, auf eine Lagerung verzichtet und das Explosionsrisiko vermindert werden (Till *et al.* 1998). Der Nachteil einer Denitrifikation mit Eisen ist, dass die TrinkwV 2001 einen Grenzwert von 0,2 mg/L Eisen vorgibt, der eingehalten werden muss.

Vorteil der autotrophen Denitrifikation ist, dass eine Überdosierung von Substrat wie z. B. Ethanol oder Essigsäure (Kurt *et al.* 1987) und eine Wiederverkeimung des Wassers weitgehend ausgeschlossen ist.

Obwohl kein organisches Substrat zugegeben wird, kann auf eine aerobe Nachbehandlungsstufe nicht verzichtet werden. Hellekes und Rutten berichten über eine Versuchsanlage mit Wasserstoff als Substrat in Mönchengladbach (Hellekes und Rutten 1986), bei der im Rohwasser eine mittlere TOC-Konzentration von 0,5 mg/L bestimmt wurde. Im Ablauf einer aeroben Flockungsfiltrationsstufe lag der TOC Wert im Mittel bei 0,75 mg/L und war damit im Vergleich zum Rohwasser leicht erhöht. Die abschließenden Verfahrensschritte sind daher dieselben, wie bei der heterotrophen Denitrifikation: Nachreinigung, Desinfektion sowie die Korrektur des pH-Wertes (Wilhelm 2008).

### **4.1.2 Nitratelimination mit physikalisch Verfahren**

Eingeteilt werden Membranverfahren anhand des Porendurchmessers, was aufgrund von Überschneidungen (s. Abb. 4- 3) eine Abgrenzung der Verfahren untereinander erschwert (Li 2007).

Suspendierte Stoffe und Partikel lassen sich mit porösen Membranen abtrennen, dazu werden die Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt, wobei die Ultrafiltration bereits für die Trennung von gelösten Makromolekülen, wie z. B. Eiweiß aus Molke, eingesetzt werden kann. Die Nanofiltration kann dagegen Moleküle bis 200 g/mol zurückhalten und - aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Polymermaterial - auch Ionen entfernen (Melin und Rautenbach 2007).

Zur Entfernung von Nitrat eignen sich hauptsächlich die Umkehrosiose (s. Kap. 4.1.2.1) und Elektrodialyse (s. Kap. 4.1.2.2). Diese Verfahren verringern den Gesamtsalzgehalt des verwendeten Rohwassers, entfernen Nitrat und andere Salze (Wilhelm 2008).

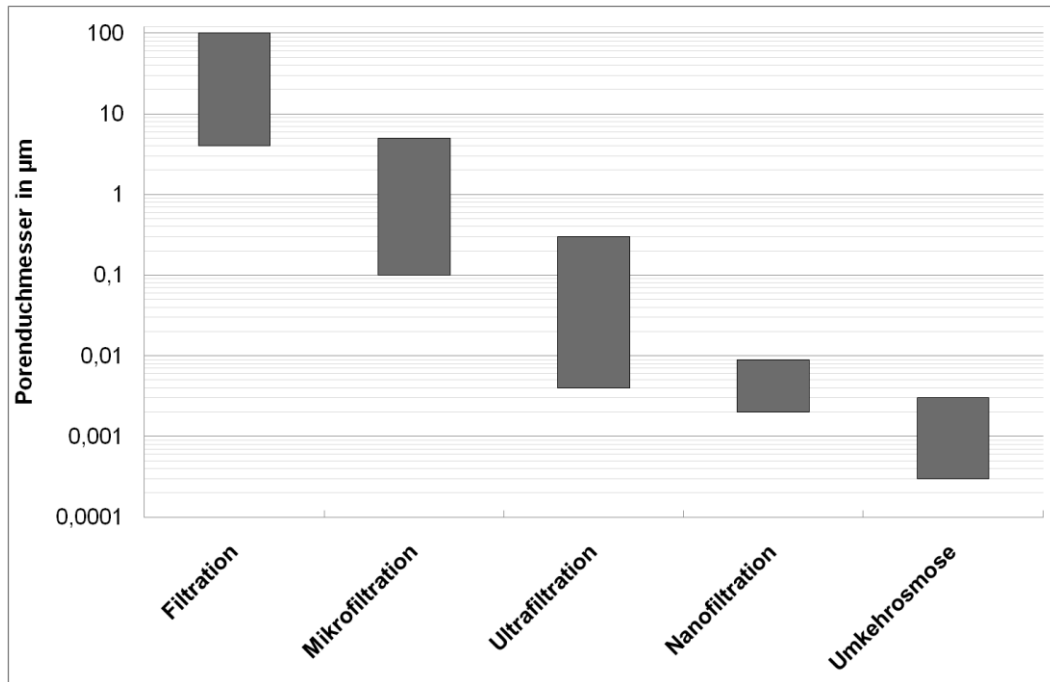


Abb. 4- 3: Arten der Membranfiltration und Porendurchmesser (Li 2007).

#### 4.1.2.1 Membranverfahren - Umkehrosiose

Das Prinzip der Osmose beruht darauf, dass an einer selektiv durchlässigen Membran zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen ein Ausgleich durch den Übertritt vom Lösemittel (Cath *et al.* 2006) stattfindet. Der für die Einstellung des Konzentrationsausgleichs notwendige Überdruck (osmotische Druck) wird durch die van't Hoffsche Gleichung (s. Gl. 4- 11) beschrieben (Job und Ruffler 2011).

$$p_{\text{osm}} = n_B \frac{RT}{V} \text{ falls } V \approx n_A \cdot V_A \quad \text{Gl. 4- 11}$$

Die Umkehrosiose überwindet den osmotischen Druck und trennt dadurch das Lösemittel von den in der Lösung enthaltenen Ionen. Dazu werden an Umkehrosiosemembrane Drücke zwischen 29 - 100 bar angelegt (Schwedt und Schreiber 2001). Die Trennung von Wasser und den darin gelösten Ionen basiert darauf, dass die Membran wasserdurchlässig ist und die Ionen auf der "Feedseite" aufkonzentriert werden. Die Umkehrosiose wird vor allem bei der Meerwasserentsalzung (Schwedt und Schreiber 2001), aber auch bei der Behandlung von Grundwasser eingesetzt (Bohdziewicz *et al.* 1999; Schoeman und Steyn 2003).

#### 4.1.2.2 Membranverfahren - Elektrodialyse

Die treibende Kraft bei der Elektrodialyse ist nicht wie bei Membranverfahren sonst üblich eine aufgebrachte Druckdifferenz, sondern ein elektrisches Feld (Schwedt und Schreiber 2001).

Eine solche Elektrodialyseanlage enthält meist einen Membranstapel, in dem abwechselnd An- und Kationenaustauschermembranen angeordnet sind (Melin und Rautenbach 2007). Wird eine Gleichspannung angelegt, wandern die im Wasser gelösten Kationen zur Kathodenmembran und die Anionen zur Anodenmembran. Dieses Verhalten führt aufgrund der Sperrwirkung für die Ionen zwischen den Elektroden, in jedem zweiten Membranzwischenraum, zu einer Aufkonzentrierung der Salze. Als optimal anzulegende Spannung wurde für Brunnenwasser der Pine Hill Farm (Northern Territory, Australien) 12 V ermittelt (Banasiak *et al.* 2007).

Durch geeignete Auswahl spezieller Membranen (Kesore *et al.* 1997) können bestimmte Ionen, wie Nitrat, bevorzugt, aber auch andere Ionen (Hell *et al.* 1998) mit entfernt werden. In Deutschland ist der Einsatz dieser Technik bisher auf Pilotanlagen beschränkt (Wilhelm 2008). Grund hierfür ist die geringe Membranstandzeit, die eine Umsetzung der Technik in großtechnischen Anwendungen nicht zulässt (Wilhelm 2008). Ein Problem bei dieser Technik ist das im Konzentrat angereicherte Salz. Wisniewski *et al.* haben dazu eine Kombination aus Elektrodialyse und Behandlung des Konzentrats in einer biologischen Stufe untersucht (Wisniewski *et al.* 2001).

### **4.1.3 Chemische Verfahren zur Nitratelimination**

#### **4.1.3.1 Ionentauscher**

Das Ionentauscherverfahren beruht auf dem Prinzip, dass in Wasser gelöste Salze in geladene Ionen dissoziieren und an ein Ionentauscherharz gebunden werden. Dabei werden Ionen gleicher Ladung getauscht, weshalb für Kationen Kationentauscher und Anionen Anionentauscher verwendet werden müssen (Mutschmann und Stimmelmayer 2007).

In der Praxis werden daher Kombinationen von Ionentauschern eingesetzt, die neben Nitrat auch andere Anionen, wie Bromid und Sulfat, aber auch Kationen wie Calcium, und Magnesium entfernen (Vaaramaa und Lehto 2003). Kombinationen aus modifizierten Anionenaustauscherharzen und der Elektrodialyse ermöglichen eine entsprechende Wasseraufbereitung (Kesore *et al.* 1997).

Die bekannteste Anwendung für Ionentauscher ist die Enthärtung von Wasser, bei der  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen aus dem Wasser entfernt werden. Ein großtechnisch umgesetztes Enthärtungs-Verfahren ist das CARIX-Verfahren, mit dem Wasser enthärtet und daneben auch Nitrat eliminiert werden kann (Hagen und Höll 2009).

Sind die Tauscherharze vollständig beladen, müssen sie regeneriert werden. Bei diesen Verfahren fallen Kosten durch Regenerierlösungen und beim Entsorgen der anfallenden konzentrierten Salz-Lösungen (Hoek *et al.* 1988) an, weshalb sie in Deutschland selten zum Einsatz kommen (Mutschmann und Stimmelmayer 2007).

Kosten für Regenerierlösungen entstehen beim CARIX-Verfahren nicht, da das anfallende CO<sub>2</sub> zur Regenerierung verwendet werden kann (Hagen und Höll 2009, Greenleaf und SenGupta 2009).

#### **4.1.3.2 Katalytische Nitratreduktion**

Die katalytische Nitratreduktion nutzt metallische Katalysatoren aus verschiedenen Metalllegierungen, z. B. Pd/Cu (Lüdtke *et al.* 1998; Daub *et al.* 1999; Deganello *et al.* 2000), Pd/Sn (Strukul *et al.* 2000; Berndt *et al.* 2001), Pd/In (Prüsse *et al.* 2000), Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> (Gao *et al.* 2003) oder auch Fe/Cu (van Hecke *et al.* 1990; Ottley *et al.* 1997). Als Trägermaterial für die Katalysatoren können Membranen (Lüdtke *et al.* 1998) oder Glasfasergewebe (Matatov-Meytal *et al.* 2000) verwendet werden. Neben den Katalysatoren ist ein Reduktionsmittel, meist Wasserstoff (van Hecke *et al.* 1990), erforderlich.

Nachteile dieser Technik sind Akkumulation von Nitrit und Hydroxylamin (van Hecke *et al.* 1990) sowie die Ausbildung eines autotroph denitrifizierenden Biofilms (Lecloux 1999).

#### **4.1.4 Roto-Bioreaktor**

Der Roto-Bioreaktor wurde 1986 von Overath, Salhani und Söder im Forschungszentrum Jülich entwickelt. Die Drehbewegung des für die Denitrifikation ausgelegten Reaktors sollte einen Zusammenschluss des verwendeten Substrats und daran das Anhaften von Gasblasen verhindern (EP 0 237 039 B1, US 5 159 694). Um den RBR für verschiedene Betriebsbedingungen zu optimieren, wurde das optimale Durchmesser-Längen-Verhältnis bestimmt, verschiedene Füllkörper untersucht (Reich-Walber 1990) und konstruktive Veränderungen an den Einbauten des Reaktors vorgenommen (EP 0 393 651 A1).

#### **4.1.5 DynaSand-Filter**

Ein DynaSand-Filter (*Fa. Nordic Water*) ist eine kontinuierlich arbeitende Filtereinheit, die sich für eine Vielzahl von Filterprozessen einsetzen lässt, ohne Funktionsunterbrechungen durch Rückspülvorgänge.

Der in dieser Arbeit erwähnte DynaSand-Filter wurde als Denitrifikationseinheit eingesetzt und wird im folgenden Dyna-PCL-Reaktor genannt. Der Reaktor wird über ein Zuflussrohr mit Einlaufverteiler mit dem zu denitrifizierenden Wasser beschickt. Dieses durchströmt die PCL-Schüttung im Inneren von unten nach oben, wird dabei denitrifiziert und fließt über den Ablauf ab.

Während des Spülens fördert eine zentrisch, innerhalb des Einlaufrohres angebrachte Mammutpumpe die BAPs vom Boden unterhalb des Konus nach oben in den Wäscher. Während dieses Vorgangs wird das Granulat von der Biomasse befreit und rieselt zurück in den Dyna-PCL-Reaktor. Die Spülung kann intermittierend oder kontinuierlich erfolgen, ohne das Reaktionsgeschehen zu beeinträchtigen. Das anfallende Spülabwasser verlässt kontinuierlich oder intermittierend den Dyna-PCL-Reaktor.



**Abb. 4- 4: Schema DynaSand-Filter (Bild zur Verfügung gestellt von *Fa. Nordic Water*).**

## 4.2 Biopolymere

### 4.2.1 Definition von Biopolymeren und Einordnung von PCL

Der Begriff *Biopolymer* erweckt den Eindruck, dass der Kunststoff biologischen Ursprungs und abbaubar ist. Endres und Siebert-Raths definieren Biopolymere folgendermaßen (Endres und Siebert-Raths 2009):

- der zur Herstellung verwendete Rohstoff sollte biologischen Ursprungs sein und / oder
- der Kunststoff kann biologisch abgebaut werden

Entsprechend wird ein Kunststoff auch dann als Biopolymer bezeichnet, wenn dieser abbaubar ist, aber aus Erdöl hergestellt wird – wie im Falle des PCL.

Um Verwirrung zu vermeiden, wird im Fachbericht DIN SPEC 1206 folgende Unterscheidung für Biokunststoffe, zu denen auch Biopolymere zählen, gegeben (DIN SPEC 1206):

- biobasierte Kunststoffe, Bezug nehmend auf die Rohstoffquelle;
- bioabbaubare Kunststoffe, Bezug nehmend auf die Funktionalität;
- biokompatible Kunststoffe, Bezug nehmend auf die Verträglichkeit mit dem menschlichen oder tierischen Körper.

Definiert man PCL nach DIN SPEC 1206, so handelt es sich um einen bioabbaubaren Kunststoff (Kriterium: Funktionalität).

Zudem wird die Bioabbaubarkeit einer Substanz abhängig vom Testsystem (s. Tab. 4- 1) bestimmt, z. B. durch Kompostierung (DIN EN 13432), anaerobe Faulung (DIN EN ISO 11734) und Tests nach OECD 301 in wässrigen Medien (OECD 17.07.92).

**Tab. 4- 2: Bestimmung Bioabbaubarkeit nach verschiedenen genormten Testverfahren.**

Norm/Richtlinie	DIN EN 13432	DIN EN ISO 11734	OECD 301
Prüfdauer	max. 6 Monate (aerob) max 2 Monate (anaerob)	60 d (anaerob)	28 d (aerob)
Bioabbaubarkeit	aerob: mind. 90 % d. Prüfmaterial o. 90 % bezogen auf max. Werte einer Referenzsubstanz anaerob: mind. 50 % des theor. Wert d. Prüfmaterial bez. auf d. Biogasproduktion	anaerob: wird am Ende der Testdauer berechnet. Test ist gültig, wenn Abbaugrad Kontrollsubstanz >60 % ist und pH im Bereich 7±1 liegt.	70 % Abnahme DOC und 60 % ThOD oder ThCO <sub>2</sub> bei respirometrischen Testverfahren
Referenzsubstanz	Cellulosepulver	Natriumbenzoat, Phenol o. Polyethylenglycol 400	Anilin (destilliert), Natriumacetat und Natriumbenzoat

#### 4.2.2 Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von PCL

Polycaprolacton (PCL) ist ein aliphatischer Polyester bestehend aus 6-Oxyhexanoat-Einheiten (Labet und Thielemans 2009) (s. Abb. 4- 5).

Das in dieser Arbeit verwendete Polycaprolacton wurde von *Fa. Solvay* (damals, heute *Fa. Perstorp*) hergestellt und von *Fa. NRC* geliefert.

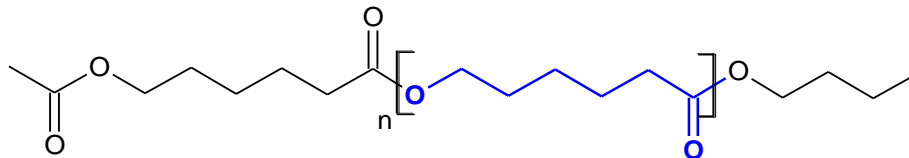


Abb. 4- 5: Anordnung Oxyhexanoat-Einheit (blau) im Polycaprolacton.

#### Herstellung von Monomeren für PCL-Produktion

Ausgangprodukte bei der PCL-Herstellung sind  $\epsilon$ -Caprolacton und 6-Hydroxycapronsäure, die fermentativ (Thomas *et al.* 2002) oder großtechnisch aus Cyclohexanon hergestellt werden. Bei der Bayer-Villiger-Oxidation (Li 2006) reagiert Cyclohexanon mit einer Peroxycarbonsäure z. B. Peroxyessigsäure (s. Abb. 4- 6), zum Lacton. Ein von Rocca *et al.* patentiertes Verfahren verzichtet auf die Verwendung von Peroxysäuren, indem spezielle Antimontrifluorid und Siliziumdioxid-Katalysatoren verwendet werden (EP 1 121 980 B1).

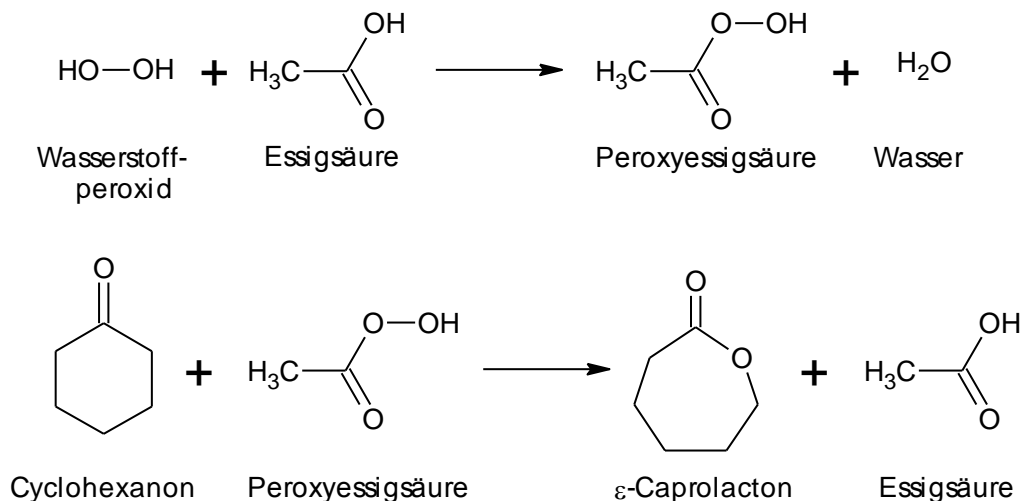


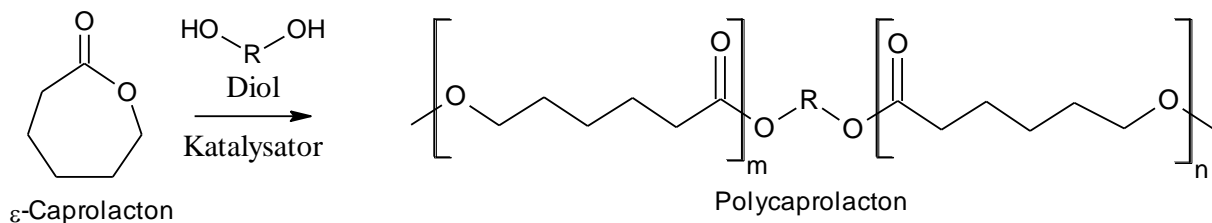
Abb. 4- 6: Großtechnische Herstellung von  $\epsilon$ -Caprolacton (Solvay 2001).

## Herstellung von PCL

PCL wird je nach Edukt, hauptsächlich aus 6-Hydroxycapronsäure (van Natta *et al.* 1934) oder  $\epsilon$ -Caprolacton, mittels Polykondensation oder Ringöffnungspolymerisation (ROP) synthetisiert. Ein anderer Syntheseweg führt über 1,6-Hexandiol und Cyclohexanon mit einem Kupferkatalysator zu einem Gemisch aus Monomer und verschiedenen langen Polymeren (Reppe 1955).

Bei der großtechnischen Herstellung von PCL wird hauptsächlich eine ROP durchgeführt, bei der verschiedene Katalysatoren und Initiatoren eingesetzt werden. Wird PCL wie in Abb. 4-7 dargestellt synthetisiert, dienen Alkohole und Diole als Initiatoren der Reaktion, die von Aluminiumisopropoxid katalysiert wird (Duda 1996). Eine Übersicht über mögliche Katalysatoren zur Herstellung von PCL wird von Labet und Thielmans gegeben (Labet und Thielmans 2009).

Als Edukt solcher Katalysatoren kann unter anderem 2,6-Diisopropylanilin (DIPA) (US 2006 / 0 247 124 A1) eingesetzt werden, das aber auch aus der Hydrolyse des Monomerstabilisators Bis-(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid (CDI) entstehen und so in Kunststoffe gelangen kann (EFSA 2010). DIPA ist als wassergefährdend eingestuft (WGK 2, Sigma-Aldrich 2011b) und konnte in verschiedenen Kunststoffen nachgewiesen werden (Watanabe *et al.* 2007, s. Kap. 5.9.1.10, 6.9 und 6.10)



**Abb. 4- 7: Ringöffnungspolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton zu PCL mit Katalysator und Diol (Solvay 2001) und (Duda 1996).**

## Verwendung von PCL

Polycaprolacton verfügt über vergleichbare mechanische Werkstoffeigenschaften wie konventionelle, nicht abbaubare Kunststoffe (Endres und Siebert-Raths 2009). Die größte Einschränkung in seiner Verwendbarkeit beruht auf dem niedrigen Schmelzbereich von 58 - 60 °C. Die Besonderheit von PCL jedoch ist, dass es mit den meisten Kunststoffen gut kombiniert werden kann, besonders mit stärke- und ligninhaltigen Polymeren (Endres und Siebert-Raths 2009). Da Stärkeprotein oder Polyester Moleküle sind, die oft nur wenige reaktive Gruppen aufweisen, werden in solchen „Blends“ häufig isocyanathaltige Chemikalien

verwendet, um die Moleküle untereinander zu koppeln (Wool und Sun 2005). Stärke-PCL-Blends weisen Eigenschaften auf, die es ermöglichen, solche Kunststoffe im Verpackungsbereich (Avérous *et al.* 2001), z. B. auch für Lebensmittel (Avella *et al.* 2005), zu verwenden. Solche Verpackungen haben den Vorteil, dass diese nach der Entsorgung biologisch abgebaut werden können (Vikman *et al.* 1999).

PCL wird in der Industrie in Beschichtungen zur Verbesserung der Kratzfestigkeit (Fabbri *et al.* 2006) und flammhemmender Ausrüstung (Kricheldorf und Hachmann-Thießen 2005) von Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt. Es kann in wiederablösbaren Klebstoffen verwendet werden (US 5 192 612) oder Verpackungsmaterial von Schmelzklebstoffen, bei denen das Verpackungsmaterial mit eingeschmolzen wird (US 5 387 623).

Es findet aber auch medizinischen Anwendungen, wie z. B. bei der Anzucht zur Erneuerung von Gewebe (Wong und Baji 2008; Wong *et al.* 2008). Dazu können aus PCL Schäume (Xu *et al.* 2004) oder poröse Vorlagen gefertigt (Hutmacher *et al.* 2001) werden, die als Träger bzw. Plattformen zur Anzucht von Gewebe verwendet werden. Diese Techniken (Tissue Engineering) ermöglichen es, Knochengewebe (Williams *et al.* 2005; Cao *et al.* 2003), Aorten- (Lieshout 2005) und Herzklappen (Sodian *et al.* 2000) herzustellen.

Neben dem "Tissue Engineering" werden Versuche unternommen, PCL zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen zu verwenden. Ein Ansatz ist die Behandlung von Brustkrebs mit Tamoxifen beladene Nanopartikel aus mit Polyethylen modifiziertem PCL (Shenoy und Amiji 2005) oder das Verabreichen von Antibiotika bei Knochenmarksentzündung (Osteomyelitis) (Miyai *et al.* 2008). Auch in der Augenheilkunde wird versucht, mithilfe von PCL Medikamente besser zu applizieren (Barbault-Foucher *et al.* 2002).

### 4.3 Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM)

#### 4.3.1 Einteilung und Wirkung von PBSM

Die Einteilung von PBSM erfolgt nach Wirkgruppen oder chemischen Stoffklassen organischer und anorganischer Verbindungen (s. Tab. 4- 3). Die Wirkgruppen beziehen sich auf die zu bekämpfenden Schadorganismen, woraus somit auch die Verwendung der PBSM ersichtlich ist.

Die meisten derzeit verwendeten PBSM gehören zu den organischen Verbindungen, wie Chlorverbindungen, Carbonsäuren und deren Derivate, Phosphorverbindungen, Carbamate, Harnstoffverbindungen und heterozyklische Stickstoffverbindungen (Akkan *et al.* 2003).

**Tab. 4- 3: Einteilung der in dieser Arbeit verwendeten PBSM nach Wirkgruppe und zugehöriger chemischer Stoffklasse nach Akkan *et al.* (Akkan *et al.* 2003).**

<b>Wirkgruppe</b>	<b>Chemische Stoffklasse</b>	
<b>Herbizide</b>	<b>Triazine</b> Atrazin, Desethylatrazin, Terbutylazin, Desethylterbutylazin, Terbutryn	
	<b>Carbonsäureamide</b> Metolachlor, Metazachlor	
	<b>Pyrazine und Pyrimidine</b> Chloridazon	
	<b>Chlorierte Kohlenwasserstoffe</b> Dichlobenil*, 2,6-Dichlorbenzamid	
	<b>Fungizide</b>	<b>Azole, substituierte Imidazole und Triazole</b> Tebuconazol
		<b>Insektizide</b>

\* Die gekennzeichneten Substanzen wurden nicht untersucht. Es handelt sich aber um die Wirkstoffe, deren Metabolite Gegenstand der Untersuchung waren.

#### 4.3.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von PBSM und deren Wirkung auf die Umwelt

Gelangen PBSM-Wirkstoffe in die Umwelt, so ist deren Verhalten durch ihre physikalisch-chemische Eigenschaften mitbestimmt. Ihre Flüchtigkeit wird dabei von der Henry-Konstante, der Wasserlöslichkeit und dem Dampfdruck vorgegeben. Die Verlagerung aus Böden in Gewässer werden temperaturabhängig von der Wasserlöslichkeit, dem 1-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, dem  $K_{oc}$  und Abbaukonstanten, wie z. B. der Halbwertszeit, beeinflusst (Akkan *et al.* 2003).

- Löslichkeit

„Löslichkeit ist die Eigenschaft eines Stoffes, sich in einer Flüssigkeit (im Falle von PBSM Wasser) homogen aufzulösen. Sie wird z. B. in g/(100 g Lösemittel) oder in g/(L Lösung) zusammen mit der Temperatur angegeben“ (Römpp online, Stichwort: „Löslichkeit“).

Je besser ein PBSM in Wasser löslich ist, desto eher kann die Substanz mit Sicker- und Oberflächengewässer verlagert werden (Akkan *et al.* 2003).

- Henrysches Gesetz und Henry-Konstante  $K_H$

„Es beschreibt die physikalische Löslichkeit eines Gases in Wasser. Die Konzentration  $c(X)$  eines Gases X in Wasser ist dabei proportional zum Partialdruck  $p(X)$  über der wässrigen Lösung. Proportionalitätsfaktor ist die temperaturabhängige Henry-Konstante  $K_H$  (s. Gl. 4- 12)“ (Bliefert und Bliefert 2002).

$$c_{\text{Wasser}}(X) = K_H \cdot p(X) \qquad \text{Gl. 4- 12}$$

„Allgemein gilt, dass Stoffe mit einer Henry-Konstante von  $K_H > 100 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$  eine relativ hohe Flüchtigkeit besitzen, Stoffe mit einer Henry-Konstante von  $K_H < 1 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$  nur wenig flüchtig“ (Römpp online, Stichwort: „Henrysches Gesetz“) und mit  $K_H \leq 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{L})$  vorrangig in der Wasserphase gelöst sind (Akkan *et al.* 2003).

- Dampfdruck

Als Dampfdruck wird der „Druck des Dampfes, der bei gegebener Temperatur mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht“ bezeichnet (Mortimer und Müller 1996). Er ist ein Maß zur Beurteilung der Mobilität eines Stoffes (Bliefert und Bliefert 2002).

Dampfdrücke von PBSM liegen zwischen  $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$  hPa, welche somit mittel- bis schwerflüchtig sind (Akkan *et al.* 2003).

- 1-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

„Der Verteilungskoeffizient  $P_{OW}$  beschreibt die Konzentration einer Substanz X (s. Gl. 4- 13) in den miteinander in Kontakt stehenden nicht mischbaren Lösemitteln 1-Octanol und Wasser“ (Bliefert und Bliefert 2002).

$$P_{OW} = \frac{c_{1\text{-Octanol}}(X)}{c_{\text{Wasser}}(X)} \qquad \text{Gl. 4- 13}$$

Er steht als Maß dafür, ob eine Substanz eher wasser- oder eher fettlöslich ist. Je größer  $P_{OW}$ , desto besser löst sich eine Substanz in Fett und desto größer ist die Neigung zur Bio-

und Geoakkumulation (Bliefert und Bliefert 2002). Üblicherweise werden  $P_{OW}$ -Werte in logarithmierter Form als  $\log P_{OW}$  (s. Gl. 4- 14) angegeben, da sich die  $P_{OW}$ -Werte häufig über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken (Bliefert und Bliefert 2002).

$$\log P_{OW} = \log(P_{OW}) = \log\left(\frac{C_{1\text{-Octanol}}(X)}{C_{\text{Wasser}}(X)}\right) \quad \text{Gl. 4- 14}$$

Einen Methodenvergleich für Bestimmung des  $P_{OW}$  an PBSM wurde von Finizio *et al.* 1997 (Finizio *et al.* 1997) vorgenommen.

- $K_{OC}$

Gleichung Gl. 4- 15 (Zambonin *et al.* 1998) definiert den Chiou-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OC}$ ) einer Substanz als Verhältnis des Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen Bodenumus und Bodenwasser (Sposito 2008).

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad \text{Gl. 4- 15}$$

Er wird bestimmt, indem der Verteilungskoeffizient  $K_d$  (s. Gl. 4- 16) auf den organischen Kohlenstoffanteil des Bodens ( $f_{oc}$  in kg org. C/ kg Boden) normiert wird (Zambonin *et al.* 1998).

$$K_d = \frac{C_{\text{Boden}}}{C_{\text{Wasser}}^n} \quad \text{Gl. 4- 16}$$

$K_d$  wird aus dem Verhältnis der Konzentration der am Boden sorbierten Substanz ( $C_{\text{Boden}}$  in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Boden) und der Konzentration im Bodenwasser ( $C_{\text{Wasser}}$  in  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) berechnet. Der Exponenten  $n$  wird abhängig von der zu adsorbierenden Substanz und Bodencharakter über die Freundlich-Isotherme angepasst und bei niedrigen PBSM-Konzentrationen als linear ( $n = 1$ ) angenommen (Zambonin *et al.* 1998).

- Halbwertszeit

Die Halbwertszeit  $DT_{50}$  ist eine „allgemeine Bezeichnung für die Zeitspanne, in der die Hälfte eines Ausgangsmaterials zerfallen bzw. umgewandelt ist“ (Römpp online, Stichwort: „Halbwertszeit“).

Sie stellt bei PBSM-Wirkstoffen ein Maß für die Persistenz dar. Nach Ausbringen wird die Dauer ermittelt, nach der noch 50 % der Ausgangskonzentration festgestellt werden kann (Akkan *et al.* 2003).

#### 4.3.3 Eintragungspfade von PBSM in die Umwelt und ins Grundwasser

- Abdrift, Verdampfen und atmosphärischer Eintrag von PBSM in die Umwelt:

Mit Abdrift wird der beim Ausbringen vom Wind erfasste Anteil der Spritzbrühe bezeichnet, der von der Zielfläche fortgetragen und an andere Stellen verfrachtet wird. Die zerstäubte Spritzbrühe kann dabei in die nähere Umgebung gelangen (Siebers *et al.* 2003) oder aber auch weiter in die Atmosphäre transportiert werden (Davidson *et al.* 2002). Die abgedriftete Menge an PBSM wird unter anderem beeinflusst von der Witterung, der Applikationstechnik, der behandelten Kulturart und den chemisch physikalischen Eigenschaften des ausgebrachten PBSM (Akkan *et al.* 2003; Winkler *et al.* 2002). Die Abdrift aus Raumkulturen, wie z. B. dem Obst- und Hopfenanbau, kann zwischen 1 und 30 % (van der Werf 1996), aus Flächenkulturen, wie z. B. Getreide, dagegen weniger als 1 - 2 % der Aufwandmenge betragen (Akkan *et al.* 2003).

„Beim Verdampfen kommt es zu einem Übergang vom flüssigen oder festen in den gasförmigen Zustand eines Stoffes“ (Römpp online, Stichwort: „Verdampfung“). Während Aerosole nach kurzen Entfernungen zurück auf den Boden gelangen, können verdampfte Substanzen längere Zeit in der Atmosphäre verbleiben und so verteilt werden (Klöppel und Kördel 1997; de Snoo und de Wit 1998). Untersuchungen an Methivos, Lindan und Deltamethrin zeigten, dass abhängig von der Oberflächenstruktur (Pflanzen oder Boden) und Windgeschwindigkeit zwischen 12 % und 90 % der ausgebrachten PBSM-Wirkstoffe in den ersten 24 h nach der Ausbringung verdampfen können (Boehncke *et al.* 1990).

Die sich in der Atmosphäre befindenden PBSM Wirkstoffe, können dort gasförmig, als Nebel oder an Staubpartikel sorbiertes Aerosol vorkommen (LfU Bayern 2008b). Die Deposition erfolgt nass oder trocken (Epple *et al.* 2002). Freie oder an Aerosol gebundene Substanzen werden bei der nassen Deposition als Schnee, Regen oder Nebel aus der Atmosphäre ausgewaschen, während bei der trockenen Deposition die Substanzen auf verschiedenen Oberflächen abgelagert werden (Akkan *et al.* 2003).

- Abschwemmung und Bodenerosion:

Regenwasser nimmt Bodenteilchen mit sorbierten PBSM auf und verfrachtet diese in Oberflächengewässer. Die abfließende Wassermenge ist dabei abhängig vom Verhältnis der Niederschlags- zur Infiltrationsrate des Bodens (Akkan *et al.* 2003). Die Hangneigung ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Die ausgetragene Wirkstoffmenge variiert und wird von dem Verhältnis des Wasserzuflusses und dem Bodenabtrag beeinflusst (Akkan *et al.* 2003).

- Einleitungen:

Von befestigten Flächen, Hofabläufen, Produktionsanlagen oder Regenabläufen gelangen PBSM direkt in Oberflächengewässer oder über die Kläranlagen in die Umwelt (Altmayer *et al.* 2003). Aufgrund der geringen Verweilzeit der Wirkstoffe in einer Kläranlage wird dort nur wenig sorbiert oder abgebaut. Dadurch gelangen PBSM in Oberflächengewässer (Akkan *et al.* 2003).

- Versickerung und Dränage

PBSM gelangen häufig mit dem Sickerwasser in Grund- und Oberflächengewässer (Bach *et al.* 2001). Sind die Bodenschichten besonders gut für Sickerwasser durchlässig, wie z. B. im Falle sandiger Böden mit geringer Wasserspeicherkapazität, so können die PBSM direkt ins Grundwasser gelangen (LfU Bayern 2008a). Der Eintrag von PBSM kann durch verschiedene Eintragsquellen hervorgerufen werden. Die Quellen können dabei unterschiedliche geometrische Charakteristika aufweisen, wie z. B. flächenhaft, linienförmige, kleinräumige oder punktförmige (Akkan *et al.* 2003).

Dränagen (Traub-Eberhard *et al.* 1994; Traub-Eberhard *et al.* 1995) sind bei dieser Art des PBSM-Eintrags ins Grundwasser besonders zu erwähnen, da sie der Entwässerung von Ackerflächen dienen (Exner 1990). In den Dränagen sammelt sich abzuleitendes Wasser und darin gelöste Wirkstoffe. Letztere können somit in relativ kurzer Zeit abgeleitet werden und gelangen in Oberflächengewässer (Carter 2000; Akkan *et al.* 2003).

#### **4.4 Trinkwasser und Elimination von PBSM**

##### **4.4.1 Trinkwasseraufbereitung**

Soll Trinkwasser erzeugt werden, so ist bei der Auswahl des Rohwassers darauf zu achten, dass seine Qualität bereits der eines Trinkwassers nahe kommt (Mutschmann und Stimmelmayer 2007). In den meisten Fällen entspricht das geförderte Rohwasser noch nicht den Vorgaben der TrinkwV. Es muss dann durch mechanische, physikalische, chemische und/oder biologische Techniken aufbereitet werden (Mutschmann und Stimmelmayer 2007).

Zu den mechanischen Aufbereitungsverfahren wird die Behandlung mit Rechenanlagen und Sieben gezählt, die zur Entfernung von Sink-, Schweb- oder Schwimmstoffen geeignet sind (Wilhelm 2008). Zu den physikalischen Verfahren zählen Flotation, Sedimentation, Adsorption und Filtration (Wilhelm 2008). Die Anzahl der chemischen und biologischen Verfahren ist umfangreich, weshalb hier auf die Literatur (Wilhelm 2008) verwiesen wird.

#### 4.4.1.1 Spurenstoff- und PBSM - Elimination mit Membranverfahren

Als physikalisches Verfahren zur Entfernung von Spurenstoffen und PBSM aus Wasser eignen sich vor allem Filtrationsverfahren, insbesondere die Nanofiltration und die Umkehrosmose (s. Kap. 4.1.2.1).

Bezogen auf die Trenngrenze liegt die Nanofiltration zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration (s. Abb. 4- 8) mit einem Rückhaltevermögen für organische Substanzen von  $> 200$  g/mol (Melin und Rautenbach 2007). Eingesetzt wird sie vorrangig bei der Entfernung von organischen Substanzen aus Wasser (Wilhelm 2008). Mit dieser Technik lassen sich Salze und Farbstoffe aus Abwässern entfernen (Jiratananon *et al.* 2000; Koyuncu 2002), gleichzeitig kann der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) gesenkt werden (Lopes *et al.* 2005; Chakraborty *et al.* 2003). Ebenso ist es möglich, Abwässer der Lebensmittelindustrie vorzubehandeln (laquinta *et al.* 2009) und endokrin wirksame Substanzen und Medikamente aus Abwässern zu entfernen (Snyder *et al.* 2007).

In der Trinkwasseraufbereitung können mithilfe der Nanofiltration natürlich vorkommende organische, anorganische (Bohdziewicz *et al.* 1999) und Substanzen anthropogenen Ursprungs entfernt (Zhang *et al.* 2004; van der Bruggen *et al.* 2001; Kiso *et al.* 2000) und das behandelte Wasser gleichzeitig keimfrei gemacht werden (van der Bruggen und Vandecasteele 2003). Vorteil der Nanofiltration gegenüber der Umkehrosmose ist, dass gleiche Volumenströme bei niedrigeren Drücken behandelt und somit Energiekosten gesenkt werden können (Kôsutić *et al.* 2005).

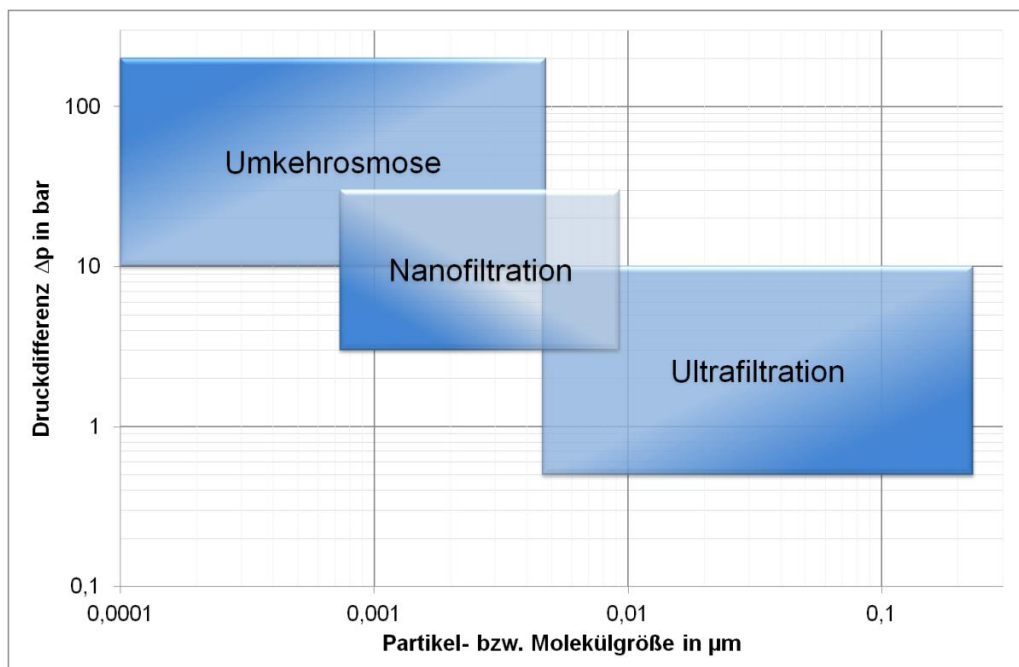


Abb. 4- 8: Einordnung von Umkehrosmose, Nanofiltration und Ultrafiltration bezogen auf den Transmembrandruck und die Trenngrenze (nach Melin und Rautenbach 2007).

Die Umkehrosmose dagegen hält Moleküle größer 150 g/mol fast vollständig zurück (Melin und Rautenbach 2007) und kann Ionen mit Durchmessern zwischen 0,1 und 1 nm aus wässrigen Lösungen entfernen (Wilhelm 2008). Sie findet meist Anwendung in der Kesselspeisewasser- oder Meerwasseraufbereitung (Wilhelm 2008).

Zudem können mit der Umkehrosmose Substanzen wie z. B. Huminsäuren (Boussahel *et al.* 2000), aber auch andere Organika (Chen *et al.* 2004) sowie gelöste Salze aus Wasser entfernt werden.

Nachteilig wirkt sich auf die Membranverfahren der Umstand aus, dass Organika (Chen *et al.* 2004), gelöste Salze und der pH-Wert die Trennleistung beeinflussen können (Zhang *et al.* 2004), was sich wiederum negativ auf die Pestizidelimination sowohl bei der Nanofiltration wie auch der Umkehrosmose auswirken kann (Boussahel *et al.* 2002).

### **4.4.2 Adsorption von Spurenstoffen und PBSM**

Besonders problematisch für viele der häufig eingesetzten physikalischen und chemischen Verfahren, wie Flockung, Sedimentation, Filtration (s. Kap. 4.1.2) usw., ist die Entfernung von anorganischen und organischen Spurenstoffen, zu denen PBSM gehören (Baldauf 1993, Stackelberg *et al.* 2007). Als Methode hierfür hat sich über Jahre hinweg vorwiegend die Adsorption an Aktivkohle als zuverlässige Methode in den Wasserwerken etabliert (Baldauf 1993). Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass sich verschiedener Komponenten einer gasförmigen oder flüssigen Mischung an einer festen Oberfläche anreichern lassen. Dieser Effekt beruht auf Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche des Festkörpers und dem absorbierten Molekül (Baerns 2008).

#### **4.4.2.1 Elimination von Spurenstoffen und PBSM mit Aktivkohle**

Aktivkohle, entweder als Pulver (DIN EN 12903) oder Granulat (DIN EN 12915-1; DIN EN 12915-2) eingesetzt, verfügt über spezifische Oberflächen zwischen 500 und 1500 m<sup>2</sup>/g (Mutschmann und Stimmelmayer 2007). Sie wird für die Wasseraufbereitung in Deutschland bevorzugt als Granulat eingesetzt (Wilhelm 2008).

Der Betrieb von Aktivkohlefiltern wurde von Sontheimer (Sontheimer *et al.* 1985) untersucht und ist inzwischen Stand der Technik (Mutschmann und Stimmelmayer 2007).

Nachteile bei der Verwendung von Aktivkohle sind, dass jeder PBSM-Wirkstoff über eine spezifische Isotherme verfügt (Baup *et al.* 2000; Ayranci und Hoda 2005), welche für jedes PBSM individuell ermittelt werden muss, um Aussagen über das Durchbruchverhalten machen zu können (Sontheimer *et al.* 1985).

Ein Effekt, der sich ebenso auf die Adsorption auswirkt, ist der bei der Reinigung von natürlichen Wässern auftretende Biomasseaufwuchs auf der Aktivkohle. Diese kann die Entfernung von Spurenstoffen durch Adsorption von Stoffwechselprodukten unterstützen, diese aber auch vermindern (Sontheimer *et al.* 1985).

### 4.4.2.2 Spurenstoff- und PBSM - Elimination mit Polymeren

Adsorberpolymere sind künstlich hergestellte Polymere, die wie Aktivkohle eine große spezifische Oberfläche aufweisen. Unterschieden werden Gele oder mikroporöse, makroporöse, makroretikuläre und nachvernetzte Adsorberpolymere (Chang *et al.* 2008), von denen viele auf Styrol-Divinylbenzol oder Phenyl-Formaldehyd-Harzen basieren (Letterman 1999). Der Vorteil solcher Polymere liegt darin, dass durch Variation von Inertstoffen, Zugabe von Hilfsstoffen oder eine Nachvernetzung die Struktur der Adsorberpolymere, z. B. die Porosität (Letterman 1999), gezielt verändert und somit an den späteren Einsatzzweck angepasst werden können (Sommer *et al.* 1997).

So können mit solchen Polymeren leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) (Kowalzik und Pilchowski 1999), Metallionen (Tai *et al.* 1999) und Pestizide (Streat und Sweetland 1998b, 1998a) aus Wasser entfernt werden. Ebenso ist es möglich, Katalysatoren in Polymere einzubringen, um neben der Adsorption eine Hydrolyse der adsorbierten Substanzen zu erreichen (Yamazaki *et al.* 2001).

Vorteile von Adsorberpolymeren sind u. a., dass eine höhere Zahl von Sorptions- und Desorptionszyklen erreicht werden kann als mit Aktivkohle (Fox 1978) und diese eine höhere Selektivität aufweisen.

In der Trinkwasseraufbereitung werden aber Sorbentien benötigt, die ein breites Spektrum an Substanzen sorbieren können, wie z. B. Aktivkohle, weshalb Adsorberpolymere nur wenig eingesetzt werden (Letterman 1999).

### 4.4.2.3 Sorption von PBSM an PCL

Der Ansatz, PCL für die Denitrifikation zu nutzen (s. Kap. 4.1.1.3), wurde erweitert und es wurde geprüft, ob das Verfahren sich auch gleichzeitig für die Elimination von PBSM verwenden lässt (Boley *et al.* 2006; Değer 2005). Die im Biofilm auftretenden Bakterien wurden dabei identifiziert und charakterisiert (Mergaert *et al.* 2001), um Einflüsse von Endosulfan auf die Denitrifikation zu beschreiben. Die Experimente zeigten, dass sich PCL gleichzeitig für die Denitrifikation und für die Sorption des PBSM Endosulfan ( $C_9H_6Cl_6O_3S$ ) einsetzen lässt (Gremm *et al.* 2001; Müller und Boley 2001; Boley *et al.* 2002; Boley *et al.* 2003; Değer 2005).

## 5 Material und Methoden

### 5.1 Die Versuchsanlage

#### 5.1.1 Überblick über die gesamte Anlage und deren Modifikationen

Die in dieser Arbeit aufgebaute Anlage beinhaltete nicht nur Teile, die zum Betrieb des Roto-Bioreaktors (RBR) notwendig waren, sondern auch eine weitere denitrifizierende Einheit, den Dyna-PCL-Reaktor (DynaSand-Filter, Nordic Water (TP VI)).

Die Anlage wurde so aufgebaut, dass beide Reaktoren parallel betrieben werden konnten, um so deren Denitrifikationsleistung vergleichen zu können. Aus diesem Grund wird hier die gesamte Versuchsanlage vorgestellt, auf die Beschreibung des Betriebs des Dyna-PCL-Reaktors und den sich daraus ergebenden Ergebnisse aber verzichtet.

Als Rohwasser für die Anlage diente Grundwasser vom Institutsgelände des ISWA. Es wurde mit  $\text{NaNO}_3$  (s. Tab. 5- 1) und einer Spurenelementlösung (s. Tab. 5- 2) versetzt und als Zulauf für den Dyna-PCL-Reaktor (DPR) und den Roto-Bioreaktor genutzt (s. Abb. 5- 1).

Die Spurenelementlösung wurde dosiert, um zu verhindern, dass Spurenelemente und Phosphat für die Denitrifikation limitierender Faktor werden.

**Tab. 5- 1: Konzentration der Natriumnitrat-Dosierlösung und Einwaage bezogen auf 137 L Wasser.**

Bezeichnung / Summenformel	Konzentration in g/L $\text{NO}_3^-$ -N	Einwaage in kg	Hersteller / Lieferant
Na-Nitrat techn. U / $\text{NaNO}_3$	ca. 30,4	ca. 25	Fa. BASF / Fa.Häffner

**Tab. 5- 2: Zusammensetzung dosierte Spurenelementlösung und Einwaage bezogen auf 10 L.**

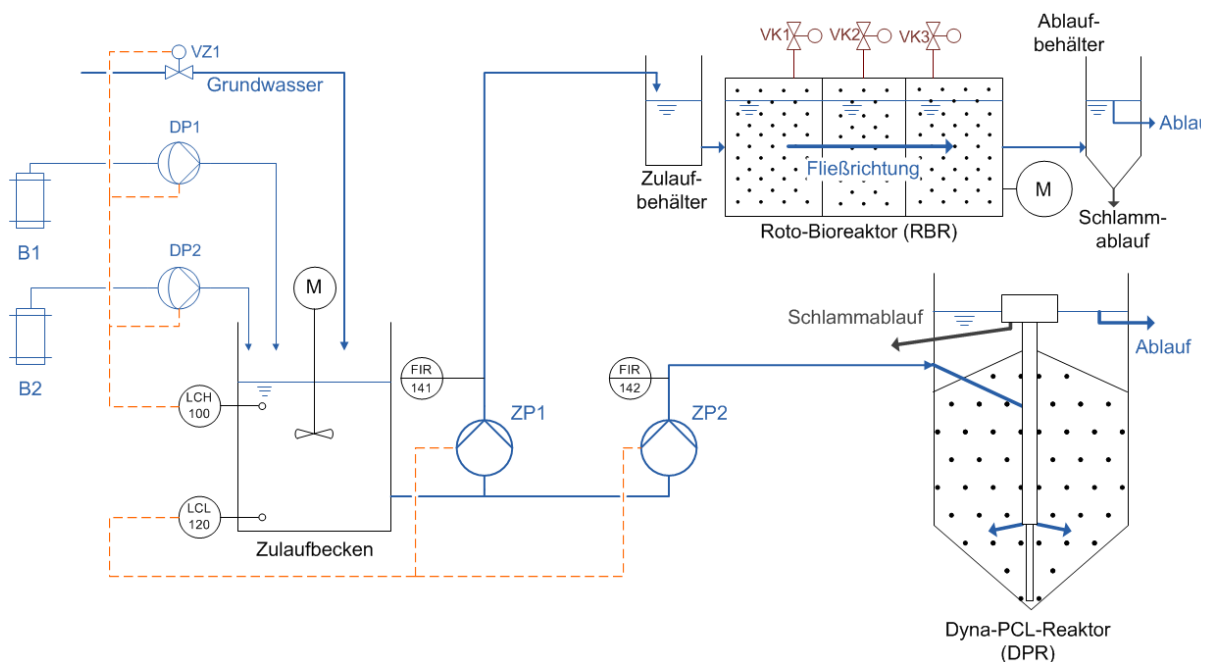
Spurenelement / Summenformel	Konzentration in g/L	Einwaage in g	Hersteller
ortho-Phosphorsäure / $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85 % reinst)	33,5	335	Fa. Carl Roth
Eisensulfatheptahydrat / $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2,25	22,5	Fa. VWR
Natriummolybdat-Dihydrat / $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,23	2,3	Fa. VWR

Gesteuert wurde die Dosierung der Nitrat- und Spurenelementlösung über den Grundwasserzulaufstrom. Von diesem wurde der Volumenstrom bestimmt und bei geöffnetem Zulaufventil die Dosierpumpen eingeschaltet (s. Abb. 5- 1 VZ1, DP1 und DP2), sodass Nitrat-

und Spurenelementlösung dosiert und deren Konzentration konstant gehalten werden konnten.

Die vorgegebenen Soll-Konzentrationen waren Nitrat- (30 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N), Phosphat (0,6 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ -P) und die Spurenelemente Fe und Mo mit 0,1 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  und 0,04 mg/L  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Ein Rührer im Zulaufbecken (s. Abb. 5- 1) gewährleistete eine gute Einmischung.

Vom Zulaufbecken aus wurde dann das mit Nitrat- und Spurenelementen angereicherte Wasser zu den denitrifizierenden Einheiten gepumpt.



**Abb. 5- 1: Schema der Versuchsanlage, Wasserführung, Dosierung von Nitrat- und Spurenelementlösung (Legende s. Tab. 5- 3).\***

\* Zur besseren Übersicht wurde auf die eingesetzte Mess- und Steuerungstechnik (s. Kap. 5.1.2) verzichtet und es ist nur die Wasserführung dargestellt. Die verwendeten Symbole in den Schemata (s. Abb. 5- 1) sind angelehnt an DIN EN ISO 10628; DIN EN ISO 10628-2 Entwurf und DIN 19227-1.

### 5.1.1.1 Nachreinigungseinheit

Nach einer biologischen Behandlung ist es erforderlich, noch im Wasser gelöste organische Verbindungen (z. B. DOC) und suspendierte Biomasse zu entfernen.

Als Nachreinigungseinheit wurde ein Becken und ein weiterer DynaSand-Filter (s. Abb. 5- 2, grüner Anlagenteil) installiert. Als Zulauf für die Nachreinigungseinheit wurde das Wasser vom Ablauf des Dyna-PCL-Reaktors (DPR) in das vorgeschaltete Becken geleitet und von dort in den DynaSand-Filter (DSF) gepumpt.

Um die DOC-Minderung zu verbessern, wurde das Becken mit einer Belüftung versehen und als aerobe Nachreinigungseinheit betrieben. Zusätzlich war es möglich, das Becken in drei Bereiche zu unterteilen und mit weiteren Einbauten zu versehen (in Abb. 5- 2 nicht eingezeichnet), z. B. Zulaufbecken, belüftetes mit Aufwuchskörper (Anoxkaldnes-Körper) befülltes Mittelbecken und Ablaufbecken.

Ein Betrieb der Nachreinigungseinheit allein mit dem Roto-Bioreaktor war nicht möglich, da der nachgeschaltete DSF mit einem mittleren Volumenstrom von 275 L/h betrieben wurde. Der Volumenstrom des RBR mit max. 100 L/h wäre somit zu gering gewesen, um einen kontinuierlichen Betrieb des DSF zu gewährleisten.

### **5.1.1.2 Schönen des Ablaufs am RBR**

Da eine Nachreinigung, wie beim Dynasandfilter aufgebaut, am RBR nicht möglich war, wurde zur Schönung des Ablaufs am Betriebstag 763 die Kammer 3 mit Blähton (s. Kap. 5.1.3 Tab. 5- 5) befüllt und die PCL-Schüttung entfernt. Ziel war es, damit die Parameter Trübung, AFS, DOC und TOC zu reduzieren.

Aufgrund nur weniger und damit statistisch nicht belastbarer Messwerte der routinemäßig durchgeführten Wasseranalytik (s. Kap. 6.6.2.1) sind Ergebnisse nur vereinzelt (s. Kap. 6.4 und Kap. 6.6.2.2) dargestellt und sie wurden auch nicht weiter ausgewertet.

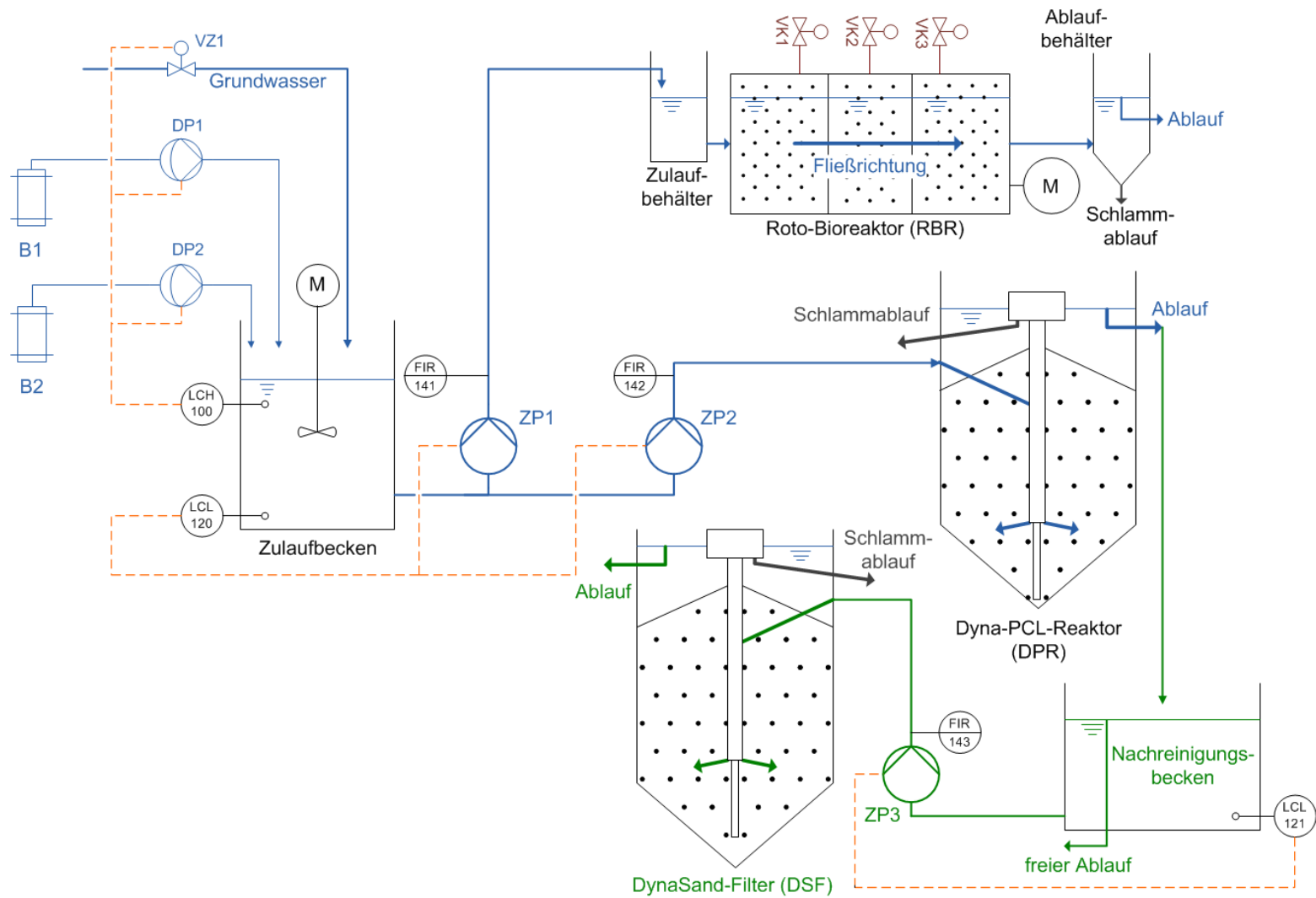


Abb. 5- 2: Erweiterte Versuchsanlage mit Nachreinigungseinheiten, belüftetem Nachreinigungsbecken und DynaSand-Filter (DSF) (Legende s. Tab. 5- 3).

Tab. 5- 3: Legende zu Abb. 5- 1 bis Abb. 5- 5.

Farbe	Bez. / Signal	Funktion	Gerät (e)	Hersteller
<b>blau</b>		<b>Weg Wasser</b>		
	B1 und 2	Behälter Nitrat- und Spurenelementlösung		
	ZP1 - 2	Zulaufpumpen RBR und DPR	NEMO® BY	Fa. Netzsch
<b>orange</b>	<b>gestrichelt</b>	<b>Steuerleitungen</b>		
<b>braun</b>		<b>Druckausgleich RBR</b>		
	VK1 – VK3	Gasauslassventile		
<b>grün</b>		<b>Nachreinigung</b>		
	ZP3	Zulaufpumpen DSF	NEMO® BY	Fa. Netzsch
<b>rot</b>		<b>PBSM Dosierung</b>		
	B3	Behälter PBSM-Dosierlösung	10 L Gewindehalsflaschen	Fa. Carl Roth
	DP3	Dosierpumpe	gamma/ L	Fa. ProMinent
	W1	Waage	FCB 30K1	Fa. Kern
<b>violett</b>		<b>Probenahmesystem</b>		
	PP1	Probenahmepumpe		Fa. ProMinent
	VP1 - 5	Probenahmeventile	Typ 6213	Fa. Bürkert
<b>schwarz</b>				
	HS 320 – 322	Schalter		
	LCH / 100	Überlaufschutz	ALSCHU 485	Fa. Greisinger
	LCL / 120 und 121	Leerlaufschutz		
	FIR / 141 - 143	Durchflussmessung	MAG 5000	Fa. Siemens
	TIR / 180 - 188	Temperaturmessung	Multiline 350i, 340i	Fa. WTW
	QIR / 160 - 168	Messung O <sub>2</sub> , pH und Lf	und P4	
	QR / 200	Messung FNU	Ultraturb und SC100	Fa. Hach Lange
	QR / 201	Messung NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nicht angegeben: NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , TOC, DOC)	spectro::lyser™	Fa. SCAN
	UJY / 300	Mess- und Steuerrechner		
	M	Motor		

### 5.1.1.3 Modifikation am Roto-Bioreaktors zur PBSM-Dosierung

In den Zulauf des Roto-Bioreaktors (s. Abb. 5- 3) wurde eine Dosiereinheit (s. Abb. 5- 4) installiert und ein mit Pestiziden belastetes Grundwasser erzeugt. Zuerst wurden ca. 0,3 dann 3,0 µg/L je PBSM (s. Tab. 5- 4) dosiert.

Tab. 5- 4: PBSM-Dosierung im Zulauf des Roto-Bioreaktors.

	von Tag 546 bis 751	von Tag 751 bis 815
β <sub>Dosierlösung</sub>	220 µg/L je PBSM	1950 µg/L je PBSM
Q <sub>Dosierlösung</sub>		108 mL/h
Q <sub>Grundwasser</sub>		75 L/h

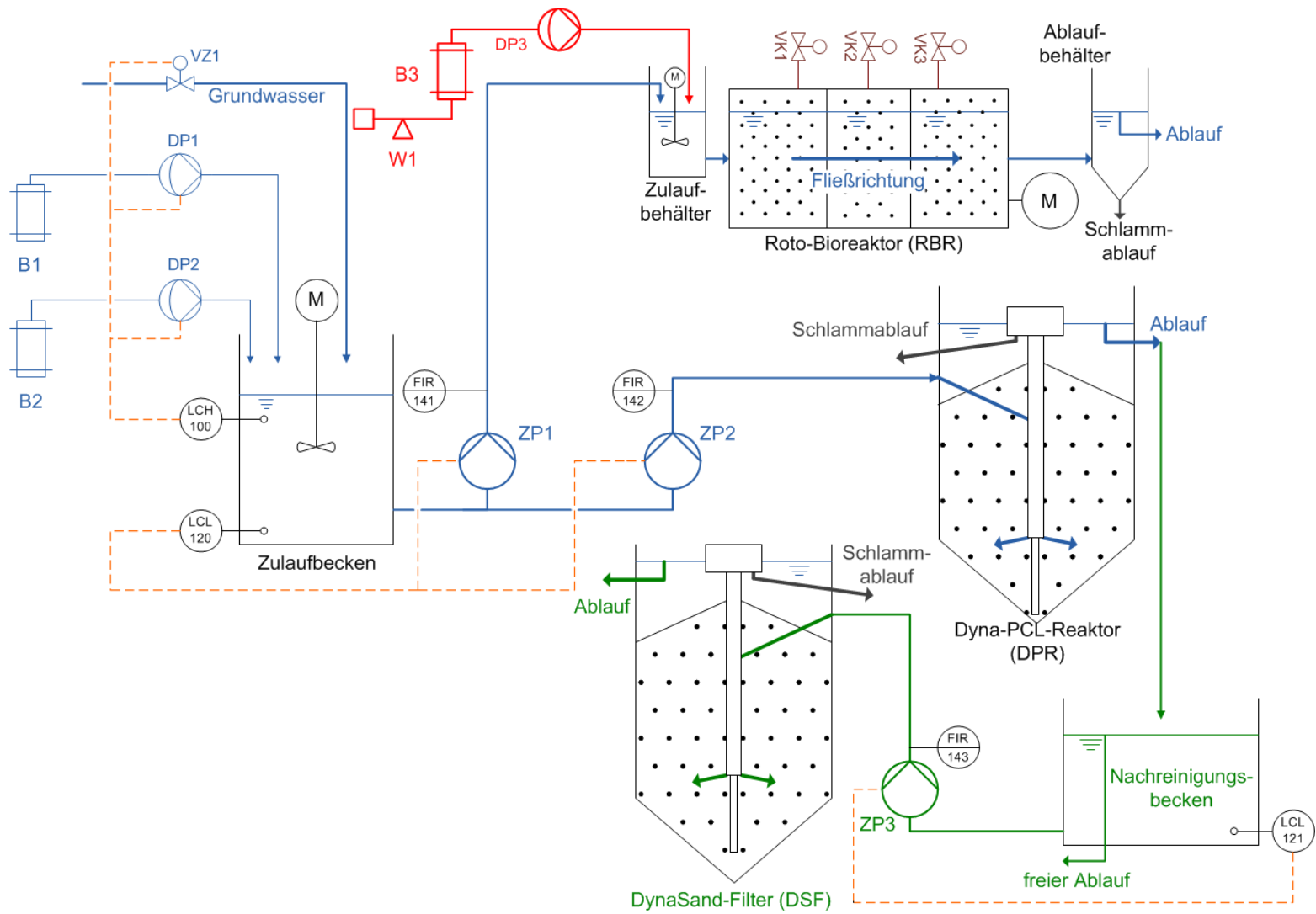


Abb. 5- 3: Anlage mit der rot eingezeichneten PBSM-Dosierung (Legende s. Tab. 5- 3).

Um den Füllstand und den Dosierstrom der Dosiereinheit (s. Abb. 5- 4) bestimmen zu können, wurde eine Waage (FCB 30K1, Fa. Kern) installiert und die Abnahme der Masse des, die Dosierlösung enthaltenden, Behälters bestimmt. Eine ausreichende Durchmischung wurde durch das Magnetrührsystem mit Magnetrührstab sichergestellt (Fa. Carl Roth, IKAMAG RET, Fa. IKA) und so auch ein Ausfallen schlechter wasserlöslicher PBSM verhindert. Die Dosierung erfolgt mit Membranpumpen (gamma/L, Fa. ProMinent).



Abb. 5- 4: Details der PBSM-Dosiereinrichtung

### 5.1.2 Mess-, Steuer- und Überwachungseinrichtungen der gesamten Anlage

#### • Messwerterfassung und Steuereinrichtungen

Zur Überwachung der gesamten Anlage wurden die O<sub>2</sub>-Konzentration (CellOx® 325 und ConOx, Fa. WTW), der pH-Wert (SenTix® 21-3, Fa. WTW) und die Temperatur (in den Sensoren verbaut) mit Multiline Messgeräten (Fa. WTW) Typen P4, 340i und 350i, (s. Abb. 5- 5, TIR 180-188 und QIR 160-168) kontinuierlich im Zulaufbecken, Ablauf der Reaktoren, Nachreinigungsbecken und DynaSand-Filter gemessen.

Die Volumenströme wurden an den Zuläufen der Reaktoren (s. Abb. 5- 5, FIR140-143) und des DynaSand-Filters in kurzen Zeitabständen von 5 min überwacht und aufgezeichnet (s. Abb. 5- 5 UJY 300).

Die Probenahme vom Zulauf, von den beiden Reaktorabläufen, vom Nachreinigungsbecken sowie vom DynaSand-Filter erfolgte über eine Messstellenumschaltung (s. Abb. 5- 5 violetter Anlagenteil). Diese war so aufgebaut, dass die entsprechende Probenahmestelle über ein

Magnetventil (Typ 6213, *Fa. Bürkert*) (s. Abb. 5- 5 VP1-5) geöffnet und geschlossen werden konnte. Die Probe wurde mit einer Pumpe (s. Abb. 5- 5 PP1) über einen zentralen Verteiler angesaugt, durch eine Trübungsmesszelle (QR 200) und Spectrolyser (QR 201) gepumpt und weiter in den Ablauf geleitet.

Die Ansteuerung der Messventile erfolgte über Steuerleitungen (s. Abb. 5- 5 orange-gestrichelt) und wurde vom Mess- und Steuerrechner (UJY 300) vorgenommen, der die entsprechende Probenahmestelle öffnete und die Dauer der Probenahme vorgab.

Die aktuelle Messstelle wurde zunächst 15 min gespült, anschließend wurde 25 min gemessen, bevor auf die nächste Messstelle umgeschaltet wurde. Während der Messdauer wurden fünf Messungen im Abstand von 5 min vorgenommen und aufgezeichnet.

- **Steuerung der Anlage**

Die beiden wichtigsten Aspekte der Steuerung der Anlage waren die Gewährleistung der Sicherheit für das Bedienpersonal und der Schutz der Anlage vor Schäden.

Deshalb wurde die Steuerung so gestaltet, dass die Anlage entweder manuell oder automatisch über den Mess- und Steuerrechner (s. Abb. 5- 5 UJY 300 und HS 320-322) abgeschaltet werden konnte. Zudem wurden von diesem Rechner die Messdaten erfasst und die Probenahme für die Online-Messgeräte gesteuert.

Neben dem Rechner wurden weitere autarke Steuerungseinheiten eingebaut, die dem Schutz der verschiedenen Anlagenteile dienen. Überlauf- (s. Abb. 5- 5 LCH 100) und Leerlaufschutz (s. Abb. 5- 5 LCL 120 und 121) konnten die Pumpen direkt, ohne Messrechner (s. Abb. 5- 5 UJY 300 und HS 320-322), schalten und damit die Zulaufpumpen (ZP 1-3) vor Trockenlauf schützen, sollte kein Wasser mehr in die Anlage gelangen. Insbesondere bei der Dosierung der PBSM war darauf zu achten, dass bei fehlendem Zufluss zum Roto-Bioreaktor keine weitere Dosierung erfolgte und die Dosierpumpe abgeschaltet wurde (s. Abb. 5- 5 DP3).

- **Überwachung und Fernsteuerung**

Die durchgeführten Langzeitversuche benötigen außer der beschriebenen Sicherheitsabschaltung weitere Kontrollmöglichkeiten, vor allem über das Wochenende.

Um den Wochenendbetrieb besser überwachen zu können, wurde ein zweiter PC installiert (in Abb. 5- 5 nicht eingezeichnet), an den zwei Webcams (Quickcam Sphere, *Fa. Logitech* und MD 85572, *Fa. Tevion*) angeschlossen wurden. Diese Kameras wurden so angebracht, dass die eine den Blick in den Ablauf des Dyna-PCL-Reaktors und die andere eine Übersicht über die gesamte Anlage erlaubten. So war es möglich, die Anlage aus der Ferne zu betrachten und in den Betrieb einzugreifen (s. Abb. 5- 5 UJY 300).

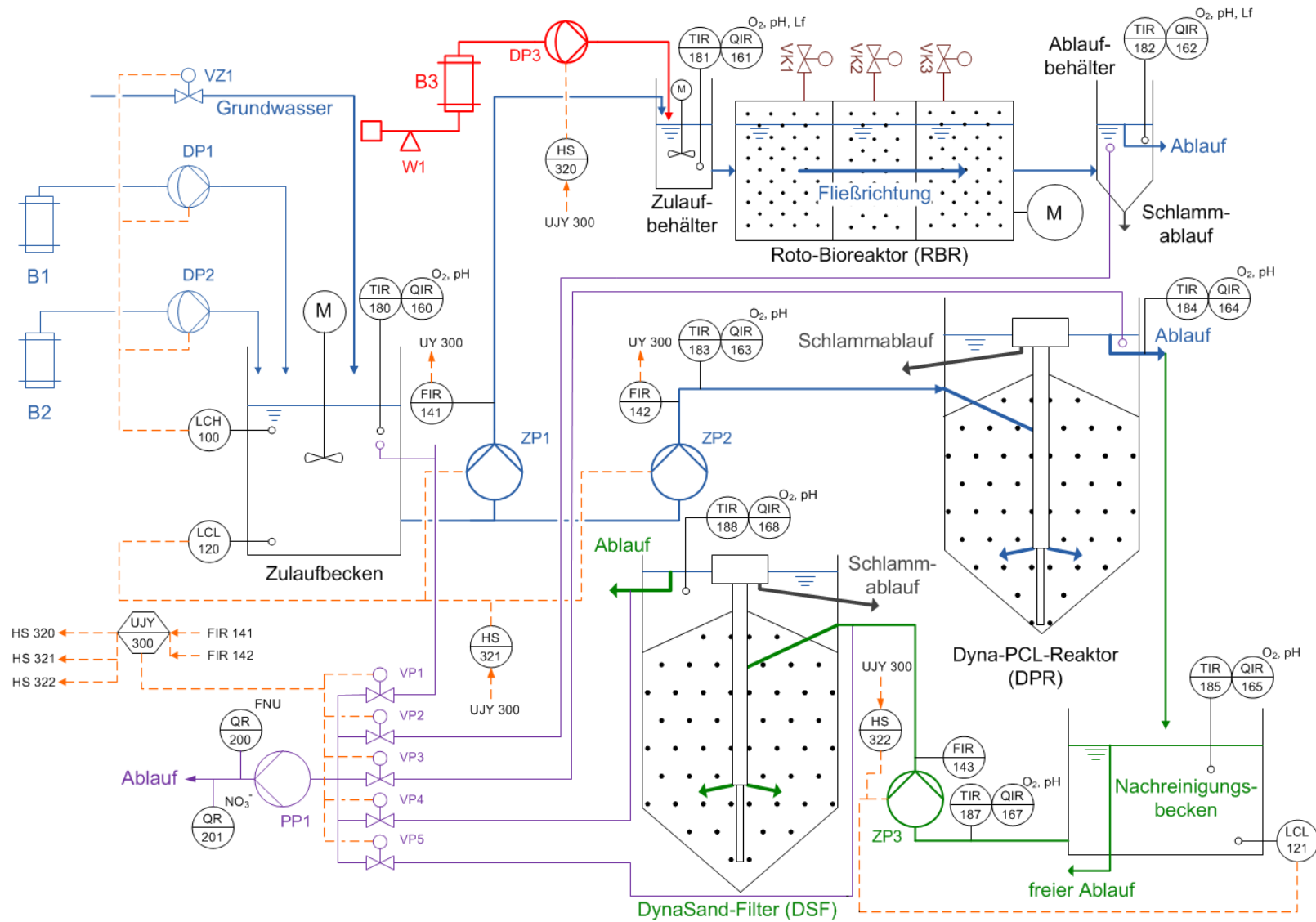


Abb. 5- 5: Gesamte Anlage dargestellt mit Probenahme-, Mess- und Steuereinrichtungen (Legende s. Tab. 5- 3).

### 5.1.3 Der Roto-Bioreaktor

#### Prinzip des Roto-Bioreaktors

Der Roto-Bioreaktor ist ein horizontal gelagerter Drehrohrreaktor, der um seine Längsachse dreht (s. Abb. 5- 6 und Tab. 5- 6 - Tab. 5- 12). Die sich im Innern des Reaktors befindende Schüttung aus Füllkörpern (s. Abb. 5- 6, Nr. 25) bzw. das in dieser Arbeit verwendete PCL-Granulat wird dabei in eine Rotationsbewegung versetzt. Die Rotation verursacht im Reaktor ein Aufschichten des Granulats (s. Abb. 5- 6, Schnitt A - A), welches in Bewegungsrichtung eine Böschung bildet, über die das Granulat (s. Abb. 5- 6, Schnitt A - A Nr. 32) abrollen kann. Bei dieser Bewegung reiben die Granulatkörner aneinander (Reich-Walber 1990), überschüssige Biomasse und daran anhaftendes oder eingeschlossenes Gas wird so laufend entfernt (EP 0 237 039 B1).

Die bei Festbett-Reaktoren notwendige Rückspülung zum Austrag der überschüssigen Biomasse aus dem System entfällt beim Roto-Bioreaktor. Aufgrund des einfachen Betriebs eignet sich der Roto-Bioreaktor besonders für kleinere Wasserwerke. Bei Bedarf kann der Betrieb angepasst werden, wie z. B. die Rückführung eines Teils des denitrifizierten Wassers bei Schwankungen im Zulauf (Reich-Walber 1990).

#### Denitrifikation im Roto-Bioreaktor

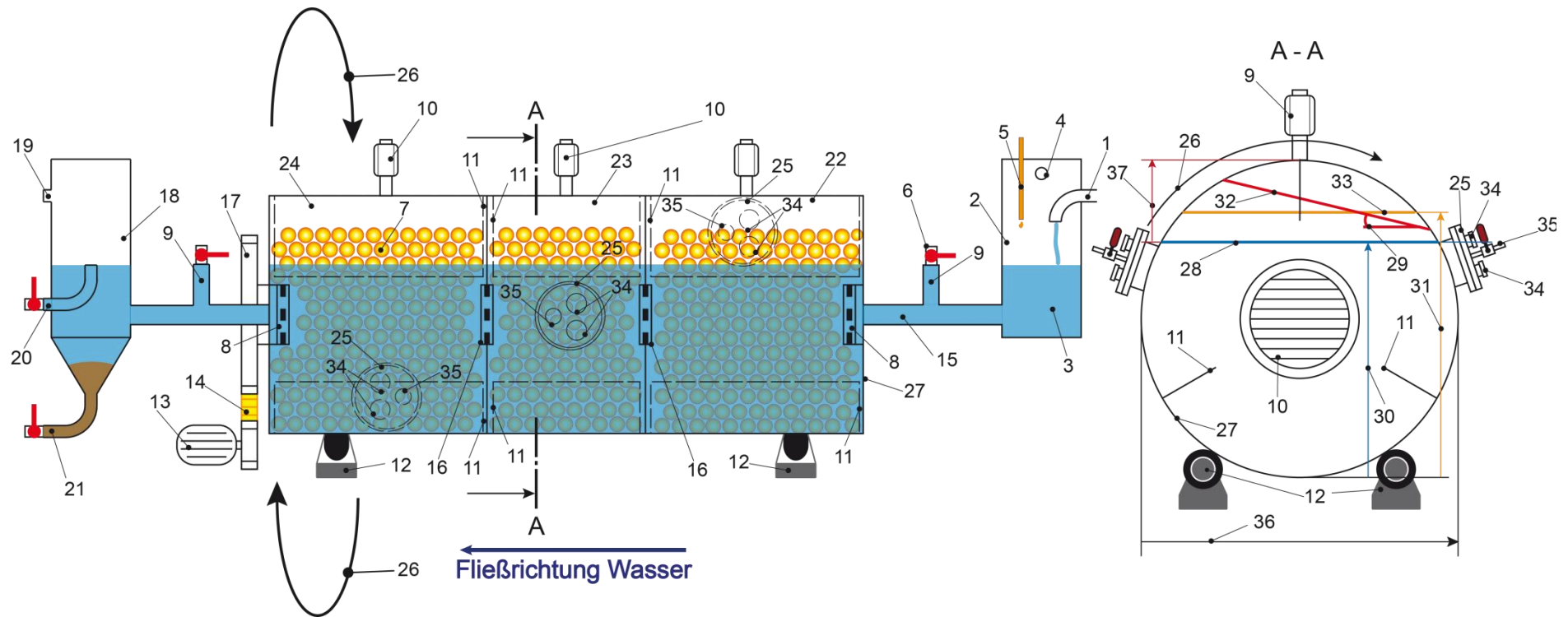
Soll die Denitrifikation mit flüssigen organischen Substraten erfolgen, ist der Roto-Bioreaktor mit biologisch inerten Blähtonkugeln (s. Abb. 5- 6, Nr. 25) gefüllt, die den Mikroorganismen als Aufwuchskörper dienen. Die Dosierung, z. B. Ethanol, erfolgt über ein Rohr am Stutzen (s. Abb. 5- 6, Nr. 5) im Zulaufrohr (s. Abb. 5- 6, Nr. 7) direkt in den Reaktor vor das Zulaufsieb (s. Abb. 5- 6, Nr. 8). Diese Art der Zugabe von Substrat verhindert ein Zuwachsen des Zulaufrohres und -siebes.

Wird ein Festsubstrat verwendet, wirkt sich dies auf den Betrieb des Roto-Bioreaktors aus. So kann wie bereits erwähnt auf Dosiereinrichtungen (s. Kap. 5.1.1.3) verzichtet werden. Anstelle des Blähtons (s. Tab. 5- 5) wird PCL-Granulat (s. Abb. 5- 6, Nr. 25) in die einzelnen Kammern (s. Abb. 5- 6, Nr. 22, 23 und 24) eingefüllt.

**Tab. 5- 5: Technische Daten\* Blähton Liapor® 4/8 aus (Liapor GmbH & Co. KG).**

Korngröße	mm	4 bis 8
Trocken-Schüttdichte	kg/m <sup>3</sup>	ca. 350 ± 25
Anlieferungsfeuchte	Massenanteil %	< 1
Wärmeleitfähigkeit λ <sub>R</sub>	W/(K m)	0,10 - 0,089
Brandklasse		A1 (nicht brennbar nach DIN 4102)

\* Technische Daten Originalmaterial (Liapor GmbH & Co. KG), vom Kooperationspartner Formtechnik (TP VI) nochmals gesiebt, um eine Korngrößenverteilung zwischen 4 und 6 mm zu bekommen (Hoppe).



**Abb. 5- 6: Schematische Darstellung des Roto-Bioreaktors, Ansicht entlang der Fließrichtung des Wassers und im Schnitt A – A.**

- |                            |   |   |                                       |   |                     |
|----------------------------|---|---|---------------------------------------|---|---------------------|
| 1: Zul.                    | 2: Zulaufbehälter                                       | 3: Wasser                                       | 4: Überlauf (Zul.)                    | 5: PBSM-Dosierung (Zul.)                            | 6: Kugelhähne (rot) |
| 7: PCL bzw. Füllkörper     | 8: Zu- und Ablaufsieb mit Abstandshalter                | 9: Dosier- (Zul.) bzw. Probenahmestutzen (Abl.) | 10: Druckausgleichsventile            | 11: Rippen zur Verbesserung Umwälzung des Granulats | 12: Rollen          |
| 13: Antriebseinheit        | 14: Riemen  | 15: Zulaufrohr                                  | 16: Siebe                             | 17: Antriebsrad                                     | 18: Ablaufgefäß     |
| 19: Überlauf (Abl.)        | 20: Ablauf (Abl.)                                       | 21: Schlamm-Abl.                                | 22: Kammer 1 (K1)                     | 23: Kammer 2 (K2)                                   | 24: Kammer 3 (K3)   |
| 25: Messplatte             | 26: Drehrichtung  | 27: Reaktortrommel                              | 28: Wasserspiegel                     | 29: Schüttwinkel                                    | 30: Höhe Wasser     |
| 31: Höhe Granulatschüttung | 32: sich einstellende Böschung des Granulats im Betrieb | 33: Granulatspiegel bei Versuchsbeginn          | 34: Öffnungen für Lf- / pH-Elektroden | 35: Hahn zur Probenahme                             | 36: Durchmesser     |
| 37: Höhe Gasraum           |   |   |                                       |   |                     |

**Tab. 5- 6: Allgemeine Angaben zu Abmessungen und Volumina des RBR.**

s. Abb. 5- 6		Ø in cm	Höhe in cm	Volumen in L
Nr. 2	Zulaufbehälter	10,0	15,5	1,2
Nr. 18	Ablaufbehälter*	14,5	ca. 25,0*	3,1
Nr. 36	RBR	Ø in cm 30,0		
		Länge in cm		Volumen in L
Nr. 22	K1	30,0	V <sub>K1</sub>	21,2
Nr. 23	K2	21,0	V <sub>K2</sub>	14,8
Nr. 24	K3	30,0	V <sub>K3</sub>	21,2
	RBR	81,0	V <sub>RBR</sub>	57,2
			V <sub>Gesamt</sub>	61,5

\* Konisch zulaufender Behälter.

**Tab. 5- 7: Abmessungen und Volumina des Gasraums ohne Granulat.**

s. Abb. 5- 6		Höhe Gasraum in cm		
Nr. 37		5,0		
		Länge in cm	Volumen in L	
	K1	30,0	V <sub>Gas K1</sub>	3,8
	K2	21,0	V <sub>Gas K2</sub>	2,6
	K3	30,0	V <sub>Gas K3</sub>	3,8
	RBR	81,0	V <sub>Gas RBR</sub>	10,2

**Tab. 5- 8: Abmessungen und Volumina zum Wasser im RBR ohne Granulat.**

s. Abb. 5- 6		Höhe Wasserspiegel bis zum Boden in cm		Volumen in L	
Nr. 2	Zulaufbehälter	7,5		0,6	
Nr. 18	Ablaufbehälter	15,0		2,0	
Nr. 30	RBR	Höhe Wasserspiegel in cm 23,0			
		Länge in cm			
	K1	30,0		V <sub>Wasser K1</sub>	17,4
	K2	21,0		V <sub>Wasser K2</sub>	12,2
	K3	30,0		V <sub>Wasser K3</sub>	17,4
	RBR	81,0		V <sub>Wasser RBR</sub> *	47,0
			V <sub>Wasser Gesamt</sub>	49,6	

\* V<sub>Wasser RBR</sub> entspricht dem der Denitrifikation zur Verfügung stehenden Volumen.

**Tab. 5- 9: Vom PCL eingenommenes Volumen im RBR\*.**

	in L		in L		in L
$V_{PCL\ K1}$	17,7	$V_{PCL\ im\ Wasser\ K1}$	17,4	$V_{PCL\ im\ Gasraum\ K1}$	0,3
$V_{PCL\ K2}$	12,4	$V_{PCL\ im\ Wasser\ K2}$	12,2	$V_{PCL\ im\ Gasraum\ K2}$	0,2
$V_{PCL\ K3}$	17,7	$V_{PCL\ im\ Wasser\ K3}$	17,4	$V_{PCL\ im\ Gasraum\ K3}$	0,3
$V_{PCL\ RBR}$	47,8	$V_{PCL\ im\ Wasser\ RBR}$	47,0	$V_{PCL\ im\ Gasraum\ RBR}$	0,8

\* Die Angaben beziehen sich auf die Erstbefüllung mit PCL *Capa 6500*.

**Tab. 5- 10: Porenvolumen des PCL im RBR\*.**

	in L		in L		in L
$V_{Poren\ K1}$	7,0	$V_{Poren\ Wasser\ K1}$	6,9	$V_{Poren\ Gas\ K1}$	0,1
$V_{Poren\ K2}$	4,9	$V_{Poren\ Wasser\ K2}$	4,8	$V_{Poren\ Gas\ K2}$	0,1
$V_{Poren\ K3}$	7,0	$V_{Poren\ Wasser\ K3}$	6,9	$V_{Poren\ Gas\ K3}$	0,1
$V_{Poren\ RBR}$	18,9	$V_{Poren\ Wasser\ RBR}$	18,6	$V_{Poren\ Gas\ RBR}$	0,3

\* Die Angaben beziehen sich auf die Erstbefüllung mit PCL *Capa 6500*.

**Tab. 5- 11: Allgemeine Angaben zum PCL-Granulat\*.**

Schüttdichte in kg/L PCL	0,697
Anteil Poren in %	39,4
Dichte in kg/L PCL	1,15

\* Die Angaben beziehen sich auf die Erstbefüllung mit PCL *Capa 6500*.

**Tab. 5- 12: Häufig gewählte Einstellungen.**

Drehzahl in 1/h	5, 10
Q in L/h	ca. 25, 50, 75 und 100

### 5.1.4 Maßnahmen zur betrieblichen Ertüchtigung des Roto-Bioreaktors

Umbau-, Wartungs- und Aufrüstungsarbeiten wurden von Formtechnik (TP VI), einem Kooperationspartner des der Arbeit zugrundeliegenden Forschungsprojektes (s. Tab. I), durchgeführt. So wurden vor dem ersten Betrieb der bestehenden Anlage die Laufrollen erneuert, um einen gleichmäßigen Lauf der Reaktortrommel zu gewährleisten. Zudem wurden die bestehenden Wartungsstützen zu den Kammern vergrößert, sodass die Probenahme einfacher zu bewerkstelligen war. Defekte Entgasungsventile, Zahnriemen, Stopfbuchsen-dichtungen u. a. wurden ersetzt.

#### 5.1.4.1 Konstruktion neuer Siebe

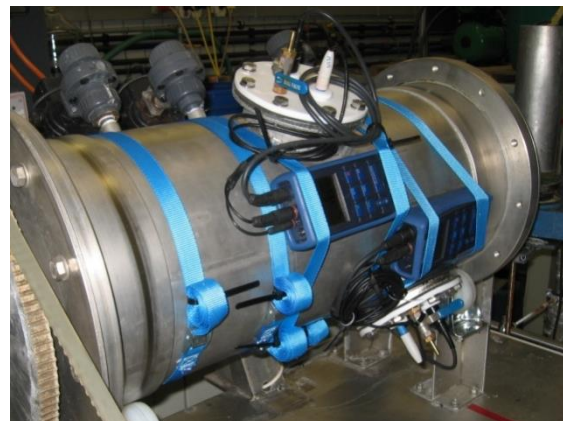
Eine Herausforderung für den Betrieb des Roto-Bioreaktors mit PCL bestand darin, das Granulat möglichst effizient zu nutzen. Dazu mussten die durch den mikrobiellen Abbau und den mechanischen Abrieb an Masse kleiner werdenden Granulatkörner möglichst lange im System verbleiben.

Um den Reaktor für diese Aufgabe vorzubereiten, wurden zu Beginn des Projekts die Spaltsiebe ersetzt und deren Spaltweite von 3 mm auf 1,5 mm verringert (s. Kap. 5.5.6.3 und Tab. 5- 24).

### 5.1.4.2 Entwicklung von Messplatten zur Messungen innerhalb des Roto-Bioreaktors

Erste Untersuchungen zur Bestimmung der Verweilzeit waren unbefriedigend, da die Vorgänge in den drei Kammern nicht separat beobachtet werden konnten und eventuelle Inhomogenitäten so verborgen blieben. Aus diesem Grund wurden Abdeckplatten (s. Abb. 5- 7 links) für die drei Öffnungen an den Reaktorkammern konstruiert und gebaut. Jede Platte hatte drei Anschlüsse: Einen Hahn zur Probenahme, einen Anschluss mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 15$  mm zum Einsetzen von Messsonden (z. B. zur Bestimmung der Leitfähigkeit oder der Sauerstoffkonzentration) und einen Anschluss für eine pH-Elektrode ( $\varnothing = 12$  mm). Diese Platten ermöglichten während des Betriebs die Probenahme aus den einzelnen Kammern, zusätzlich konnten bei Bedarf der pH-Wert, die  $O_2$ -Konzentration und die Leitfähigkeit gemessen werden. Dazu wurden Messgeräte des Typs Multi 340i und 350i (Fa. WTW) mit Gurten auf dem Reaktor befestigt (s. Abb. 5- 7 rechts). Die Geräte sind mit einem Datenspeicher ausgestattet und können trotz der Drehbewegung der Reaktortrommel Messwerte aufzeichnen.

Um bei der Dosierung von Pestiziden eine Sorption durch die Abdeckplatten zu vermeiden, wurden diese aus Teflon gefertigt. Da der Werkstoff Teflon selbst keine ausreichende Festigkeit aufweist, wurde ein aus 5 mm dickem Edelstahl gefertigter Ring angebracht, um die Teflonplatten gleichmäßig anzupressen. Verformungen der Teflonscheiben und daraus resultierende Undichtigkeiten konnten so verhindert werden.



**Abb. 5- 7: Detailansicht Messplatte (links), Messung (rechts) mit angeschlossenen Messgeräten (Typ Multiline, Fa. WTW).**

## 5.2 Polycaprolactonproben

Als Granulat für die Denitrifikation im Roto-Bioreaktor sowie für die Sorptionsversuche, wurde ausschließlich *Fa. Solvay Capa 6500* (s. Tab. 5- 13) verwendet.

Für die Thermoextraktion (TE) wurden neben *Capa PCL* (s. Tab. 5- 13), *PCL Dow Tone 747* (*Fa. Dow*), „Biocompounds“ (s. Tab. 5- 14; EP 1 068 152 B1; Ochmann 2004) und *PHB-Typ 103* (s. Tab. 5- 14, *PHB103*) eingesetzt.

**Tab. 5- 13: Eigenschaften von Monomer und Polymere (Perstorp 2009a, 2009b).**

Eigenschaft	Monomer <i>Capa Monomer</i>	Polymere <i>Capa 6500 / 6506</i>
<b>Hersteller</b>	<i>Fa. Perstorp</i>	<i>Fa. Perstorp</i>
<b>Allgemeine Angaben</b>		
CAS Nr.	502-44-3	24980-41-4
Form	Flüssig	Granulat / Pulver
Farbe	Farblos	Weiß
Geruch	charakteristisch	geruchlos
<b>Abbaubarkeit</b>		
DIN CERTCO*	nicht registriert	7W0057
<b>Gefahrenbezeichnung</b>	Xi (R36)	Nicht klassifiziert
<b>Zustandsänderungen</b>		
Erweichungspunkt	-18 °C	58-60 °C
Zersetzungstemperatur	keine Angabe	200 °C
Dampfdruck bei 25°C	0,81 hPa	keine Angabe
Dichte	1,08 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)	1,1 g/cm <sup>3</sup> (60 °C)
Löslichkeit / Mischbarkeit mit Wasser	vollständig mischbar	unlöslich
Verteilungskoeffizient (n-Octanol/Wasser)	0,68 log POW (berechnet)	nicht bestimmt
Viskosität: dynamisch	6,67 mPa s (20 °C)	1500000 mPa s (100 °C)

\* *Capa 6500*, geprüft nach (DIN EN 13432) (s. DIN CERTCO).

**Tab. 5- 14: Mithilfe Thermoextraktion untersuchtes PCL und „Biocompounds“ von MLU (TP V).**

Bezeichnung	<i>Dow Tone 767</i>	<i>PHB 103</i>	<i>PHBCapa 3070-1</i>	<i>PHB Cp 1_8/1 SW</i>	<i>PCL 1_8/2_6506 SW</i>
Hersteller	<i>Fa. Dow</i>	---	MLU (TP V)	MLU (TP V)	MLU (TP V)
PCL-Anteil	---	---	70 % <i>Capa</i>	70 % <i>Capa 6506</i>	<i>Capa 6506</i>
PHB-Anteil	---	100 %	30 % <i>PHB103</i>	30 % <i>PHB103</i>	---
Dichte	---	---	---	1,1531 g/cm <sup>3</sup>	---
Wasseraufnahme	---	---	---	3,27 % (nach 24 h)	---
Verarbeitung	---	---	---	geknetet / gewalzt	geknetet / gewalzt
Extrusion	---	---	---	Schnecke D30	Schnecke D30
Verdichtung	---	---	---	1:2,3	1:2,3
Kühlung Strang	---	---	---	Wasserbad	Wasserbad

### 5.3 Probenahme am Roto-Bioreaktor

#### 5.3.1 Probenahmestellen der Online-Messungen

Die Online-Überwachung zielte drauf ab, einen Vergleich zwischen Zu- und Ablauf des Reaktors zu erhalten. Deshalb wurden im Zu- (s. Abb. 5- 8 Nr. 1) und Ablauf (s. Abb. 5- 8 Nr. 6)  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N (spectro::lyser™, Fa. SCAM) und die Trübung (Ultraturb, SC100, Fa. Hach Lange) kontinuierlich überwacht. Vor dem Zulaufbehälter wurde eine Volumenstrommessung (Controller SITRANS F M MAG 5000 und Sensor SITRANS F M MAG 5100 W, Fa. Siemens) installiert.

Der spectro::lyser™ (Spectrolyser) ermöglichte online simultan  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N, DOC, TOC und weitere Parameter zu messen. Der Spectrolyser bestimmt dazu fotometrisch im UV-VIS-Bereich ein Signal, das mithilfe eines Algorithmus' (Firmengeheimnis von Fa. SCAM), einer internen Kalibrierung und einer benutzerdefinierten „lokalen Kalibrierung“ verrechnet und als gemessene Konzentration ausgegeben wird (Langergraber *et al.* 2004; Hofstaedter *et al.* 2003).

Zusätzlich wurden im Zulaufbehälter (s. Abb. 5- 8 Nr. 2) und im Ablauf (s. Abb. 5- 8 Nr. 6) die Leitfähigkeit (Lf) (TetraCon® 325, Fa. WTW), die Sauerstoffkonzentration ( $\text{O}_2$ ) (CellOx® 325, Fa. WTW), der pH-Wert (SenTix® 20, Fa. WTW) und die Temperatur (T) des Wassers aufgezeichnet (Multiline P4, Fa. WTW).

#### 5.3.2 Wasserproben Routineanalytik

Um die Online-Messung zu überprüfen und weitere Parameter (DOC, TOC, CSB, Fe, Härte usw.) messen zu können, wurden am Roto-Bioreaktor sieben Probenahmestellen installiert (s. Abb. 5- 8 Nr. 1-7): am Zu- und Ablauf (s. Abb. 5- 8 Nr. 2, 6 und 7) sowie drei Weitere an den Kammern (s. Abb. 5- 8 Nr. 3 - 5). Die Beprobung der Kammern erfolgte über die an Abdeckplatten (s. Abb. 5- 8 Nr. 8) und den darauf montierten Hähnen (s. Abb. 5- 8 Nr. 10). Zwischen 80 und 100 mL Probe wurden dabei in 250 mL Gewindehalsflaschen (Fa. Carl Roth) aufgefangen.

#### 5.3.3 Probennahme PBSM-Analytik

Um das Sorptionsgeschehen zu erkunden, wurde der Zu- und Ablauf des Roto-Bioreaktors einmal wöchentlich beprobt (s. Abb. 5- 8 Nr. 1).

Die Dosierung der PBSM erfolgte tropfenweise in den Zulaufbehälter des RBR, die PBSM-Lösung wurde dort mit einem Magnetührstab in das Grundwasser eingemischt (s. Abb. 3- 4 und Tab. 5- 4).

So sollte eine Probenahme bei gerade zutropfender PBSM-Lösung vermieden und die Lösung möglichst schnell in das Zulaufwasser eingemischt werden.

Um eine repräsentative Probe zu erhalten, wurde diese mit einer 50 mL Vollpipette (*Fa. Carl Roth*) aus dem Zulauf gezogen. Die Pipettenspitze wurde dabei möglichst nahe an das Zulaufrohr gehalten, um mit PBSM durchmisches Wasser zu beproben. Zusätzlich wurde das Probevolumen über einen Zeitraum von fünf Minuten mithilfe eines Howorka-Balls (*Fa. VWR*) aufgezogen, um die Erfassung eines einzelnen Tropfens ausschließen zu können.

Im Falle der Ablaufprobe wurde angenommen, dass die Probe durch die Reaktordrehung durchmischt sein sollte. Die Probe konnte deshalb direkt aus dem Ablauf genommen werden (s. Abb. 5- 8 Nr. 7).

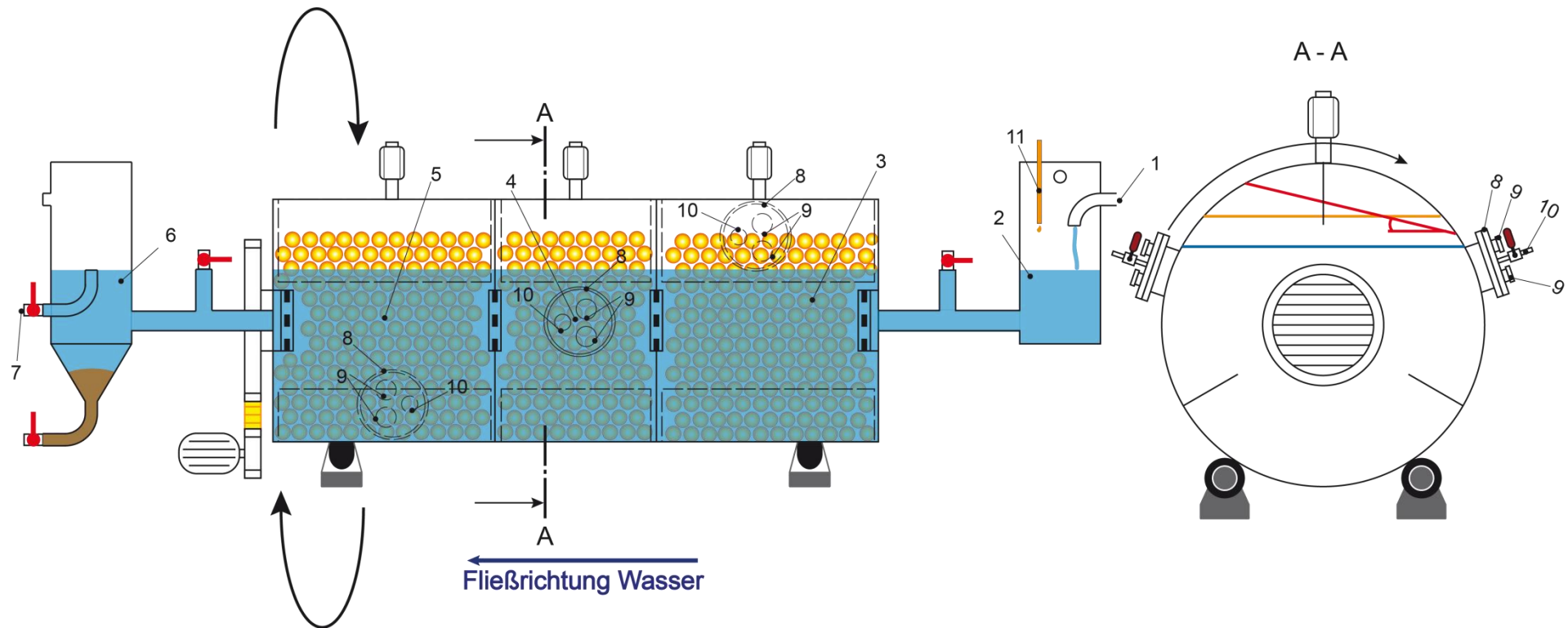
Die Probenahme aus den Kammern (s. Abb. 5- 8 Nr. 3 - 5) erfolgte bei sich drehender Reaktortrommel über die montierten Hähne (s. Abb. 5- 8 Nr. 10) in 250 mL Gewindehalsflaschen (*Fa. Carl Roth*).

#### 5.3.4 Granulatproben aus den Kammern

Granulatproben wurden für die DNA-, Protein- und Bildanalyse benötigt. Die Probenahme erfolgte aus dem Zentrum der Kammer. Dazu wurde ein an einem Stiel befestigtes Becherglas (100 mL, *Fa. Carl Roth*) in die Schüttung der Kammer gedrückt und Material entnommen. Das Wasser in der Probe wurde vorsichtig abgegossen, und aus dem feuchten Granulat die für die Untersuchungen benötigten Probenmenge entnommen. Angaben zur Dauer und Häufigkeit der Granulatprobenahme sind in Tab. 5- 15 zusammengefasst.

**Tab. 5- 15: Angaben zur Granulatprobenahme.**

	Start Betriebstag	Ende Betriebstag	Dauer in d	Probenahme
Bildanalyse	197	804	607	monatlich bzw. nach wieder auffüllen
DNA-Isolation	448	694	246	wöchentlich
Protein-Bestimmung	197	797	600	wöchentlich



**Abb. 5- 8: Probenahmestellen am Roto-Bioreaktor, entlang der Fließrichtung des Wassers und im Schnitt A - A.**

1: Zul.: Volumenstrom, $\text{NO}_3^-$ -N, $\text{NO}_2^-$ -N, Trübung	2: Zulaufbehälter: Leitfähigkeit, $\text{O}_2$ , T, PBSM, Routineanalytik	3: Kammer 1 (K1) Leitfähigkeit, $\text{O}_2$ , T, PCL, PBSM, Routineanalytik	4: Kammer 2 (K2) Leitfähigkeit, $\text{O}_2$ , T, PCL, PBSM, Routineanalytik	5: Kammer 3 (K3) Leitfähigkeit, $\text{O}_2$ , T, PCL, PBSM, Routineanalytik	6: Ablaufbehälter Leitfähigkeit, $\text{O}_2$ , T, PBSM, Routineanalytik
7: Abl.: $\text{NO}_3^-$ -N, $\text{NO}_2^-$ -N, Trübung	8: Abdeckplatte aus Teflon PCL-Entnahme aus Kammern	9: Öffnungen für Leit- fähigkeits- oder pH- Elektroden für Messungen in Kammern	10: Hahn zur Probe- nahme PBSM und Wasser aus Kammern	11: PBSM-Dosierung (Zul.)	

## 5.4 Routinemäßig durchgeführte Wasseranalytik

### 5.4.1 Küvettentests

Die in der Routineanalytik verwendeten Küvettentests (s. Tab. 5- 16) wurden von *Fa. Hach Lange* bezogen. Die Bestimmung erfolgte in der Startphase täglich und später wöchentlich.

Um im Laufe des Betriebs aufgekommene Fragen beantworten zu können, wurden bei Bedarf bzw. einmal wöchentlich zusätzlich zu den routinemäßigen Parametern (s. Tab. 5- 16) weitere bestimmt (s. Tab. 5- 17).

**Tab. 5- 16: Analysenwerte routinemäßig an jedem Probenahmetag ermittelt.**

Parameter	Küvettentests	Messbereich	Prinzip (ähnlich)	Hersteller
Nitrat	LCK339	0,23 - 13,5 mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	DIN 38405-9	
	LCK340	5 - 35 mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Entwurf; DIN 38405-9	
Nitrit	LCK341	0,015 - 0,6 mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	DIN EN 26777	<i>Fa. Hach</i>
	LCK342	0,6 - 6,0 mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N		<i>Lange</i>
Phosphat	LCK349	0,05 - 1,5 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	DIN EN ISO 6878;	
	LCK348	0,5 - 5,0 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	DIN EN ISO 6878	
Eisen	LCK521	0,01 - 1,0 mg Fe/L	DIN 38406-1	

**Tab. 5- 17: Parameter, bei Bedarf bestimmt.**

Parameter	Küvettentests	Messbereich	Prinzip (ähnlich)	Hersteller
Ammonium	LCK304	0,015 - 2 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DIN 38406-5	
Chlorid	LCK311	1 - 70 mg/L Cl <sup>-</sup>	DIN EN ISO 15682	
CSB	LCK414	5 - 60 mg/L	DIN 38409-41	<i>Fa. Hach</i>
Wasserhärte*	LCK327	1 - 20° dH	Hach Lange 1997	<i>Lange</i>
Silizium	Cat. 24296-00	1 - 100 mg/L SiO <sub>2</sub>	Hach Lange 2002	
Sulfat	Cat. 21067-69	0 – 70 mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Hach Lange 2001	

\* Wasserhärte (LCK327) - Probe wurde verdünnt, 0,1 mL Probe und 0,1 mL demineralisiertes Wasser.

Zur Probenvorbereitung wurden die wässrigen Proben membranfiltriert, um eventuell störende Biomasse und kolloidale Eisenverbindungen und Phosphate zu entfernen. Anschließend wurden die Küvettentests entsprechend der Anleitung durchgeführt und fotometrisch bestimmt (Cadas 50 und DR 5000, *Fa. Hach Lange*).

### 5.4.2 TOC- und DOC-Bestimmung

Die wässrigen Proben wurden für die TOC-Bestimmung (DIN EN 1484) unfiltriert und für die DOC-Bestimmung membranfiltriert (0,45 µm Zellulose-Nitrat, *Fa. Sartorius*) in 100 mL Kunststoffflaschen abgefüllt und eingefroren.

Analysiert wurden TOC und DOC ab einer Probenzahl von 40 Stück. Dazu wurden Proben aufgetaut, angesäuert (Salzsäure (HCL), *Fa. Sigma-Aldrich*) und in Küvetten überführt. TOC-Proben wurden zusätzlich mit teflonbeschichteten Magnetrührstäbchen versehen und im TOC/DOC-Analysator (Multi N/C 3000, *Fa. Analytik Jena*) über Nacht analysiert.

Die vom Spectrolyser (*Fa. SCAM*) online gemessenen TOC und DOC konnten nicht für eine Auswertung verwendet werden, da es sich um eine fotometrische Messung handelt, die über einen Algorithmus (Firmengeheimnis *Fa. SCAM*) in TOC und DOC umgerechnet wird. Zudem kam es während des Betriebs des Spectrolysers zu einem Aufwachsen von Biomasse auf den Scheiben der Messzelle, was die Messergebnisse beeinflusst. Eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen des TOC/DOC-Analysators konnte nicht gefunden werden.

### 5.4.3 Bestimmung abfiltrierbare Stoffe

Die abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wurden in Anlehnung an DIN 38409-1 durchgeführt. Dazu wurden Rundfilter (0,45 µm Zellulose-Nitrat, *Fa. Sartorius*) nummeriert, auf Uhrgläsern ausgelegt, eine Stunde bei 105 °C im Trockenschrank (B30, *Fa. Memmert*) getrocknet. Über Nacht wurden die Filter, in einem mit Trocknungsmittel (Silica Gel Orange, *Fa. Carl Roth*) versehenen Exsikkator im klimatisierten Waagenraum auf 20 °C abgekühlt. Am nächsten Tag wurden die Massen der getrockneten Membranfilter mit einer Analysenwaage (Analytic AC210S, *Fa. Sartorius*) bestimmt und das Ergebnis notiert.

Zur Bestimmung der AFS wurden die Filter in eine Filternutsche eingesetzt und mit demineralisiertem Wasser angefeuchtet. Danach wurden die Proben aus dem Reaktor durch Anlegen eines Unterdrucks filtriert und das Probenvolumen  $V_P$  in Liter notiert. Die Membranfilter wurden dann für 1 h bei 105 °C getrocknet, über Nacht im Exsikkator gekühlt und am nächsten Tag gewogen. Die Trockenmasse  $m_T$  wurde berechnet, indem die Masse des leeren Filters  $m_a$  in g von der Masse des getrockneten beladenen Filters  $m_b$  in g abgezogen wurde (s. Gl. 5- 1). Die Massenkonzentration der abfiltrierbaren Stoffe  $\beta_{AFS}$  in g/L ergibt sich dann aus Gl. 5- 2.

$$m_T = m_b - m_a \quad \text{Gl. 5- 1}$$

$$\beta_{AFS} = \frac{m_T}{V_P} \quad \text{Gl. 5- 2}$$

### 5.4.4 Proteinbestimmung

Die hier angewendete Methode der Proteinbestimmung basiert auf der von Lowry und (Lowry *et al.* 1951) wurde am ISWA für die Umweltanalytik modifiziert (Sperandio und Püchner 1993). Da PCL bereits bei 60 °C schmilzt, musste die Methode modifiziert werden, da das Polymer in der zum Einsatz gebrachten heißen NaOH schmelzen würde.

Die Abtrennung der Biomasse wurde aus diesem Grund im Ultraschallbad vorgenommen.

Das feuchte Granulat (2 g) wurde in eine 50 mL Gewindehalsflaschen (Fa. Carl Roth) eingewogen und mit Wasser (10 mL) versetzt. Die Biomasse der so vorbereiteten Proben wurde anschließend 15 min im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510H, Fa. Bandelin) abgelöst und dieser Vorgang nochmals wiederholt. Der Suspension (10 mL) wurde 1 mL entnommen und in mit NaOH/SDS- Lösung (5 mL; s. Tab. 5- 18 und Tab. 5- 19) befüllte verschraubbare Reagenzgläser überführt.

**Tab. 5- 18: 1 n NaOH-Lösung.**

Menge	Bezeichnung	Hersteller
NACH Anleitung	Natronlauge Titrisol®	Fa. Merck

**Tab. 5- 19: NaOH/SDS-Lösung.**

Menge	Bezeichnung	Hersteller
500 mL	1n NaOH-Lösung	
500 mL	bidest. Wasser	
0,04 g	Natriumdodecylsulfat, (SDS)	Fa. Merck

Die Reagenzgläser wurden verschlossen und bei 90 °C im Wasserbad über Kopf gedreht, zur bestmöglichen Durchmischung der Reagenzien. Während des Aufschlusses im Wasserbad wurde Reagenz A aus Reagenz A<sub>1</sub> und Reagenz A<sub>2</sub> (s. Tab. 5- 20) hergestellt.

**Tab. 5- 20: Zusammensetzung Reagenz A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A.**

Reagenz A <sub>1</sub>	Menge bzw. Volumen	Bezeichnung	Hersteller
	20 g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fa. VWR
	0,2 g	Na(K)-Tartrat * 4 H <sub>2</sub> O	
	1000 mL	bidest. Wasser	
<b>Reagenz A<sub>2</sub></b>			
	0,5 g	CuSO <sub>4</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Fa. VWR
	100 mL	bidest. Wasser	--
<b>Reagenz A</b>			
	100 mL	Reagenz A <sub>1</sub>	--
	4 mL	Reagenz A <sub>2</sub>	--

Nach Aufschlussende wurden die Proben in kaltem Wasser 15 min lang gekühlt und Schwebstoffen konnten sich absetzen. Während dessen wurde Reagenz B (s. Tab. 5- 21) vorbereitet.

**Tab. 5- 21: Reagenz B.**

Volumen	Bezeichnung	Hersteller
100 mL	Folin-Ciocalteus Phenolreagenz	<i>Fa. Merck</i>
100 mL	bidest. Wasser	

Den abgekühlten Proben wurde 1 mL entnommen und diese Lösung in einem Reagenzglas mit Reagenz A (5 mL) vermischt. Nach 5 min Reaktionszeit wurde Reagenz B (0,5 mL) zugegeben, die Lösung wurde gemischt 45 min stehen gelassen. Die Proben wurden anschließend bei 720 nm im Fotometer (Dr 5000, *Fa. Hach Lange*) gemessen.

#### 5.4.5 DNA-Isolierung

Um Aussagen über die Zusammensetzung der in den Reaktoren etablierten Biozönose zu bekommen, wurden DNA-Isolierungen vorgenommen und am FZKA (TP I) einer Populationsanalyse unterzogen. Von Interesse war hauptsächlich der auf dem PCL-Granulat aufgewachsene Biofilm, der als Probe für eine DNA-Isolierung verwendet wurde.

Das Prinzip der DNA-Isolierung beruht darauf, dass Mikroorganismen aufgeschlossen werden und ihr Erbgut in Form der DNA freigesetzt wird. Die so gewonnene DNA ist nach der Zelllyse noch stark verunreinigt und wird verschiedenen Reinigungsschritten unterzogen (Mülhardt 2003; MP Biomedicals; Qiagen 2006). Am Ende der Isolierung liegt eine gereinigte DNA vor, die weiter untersucht werden kann.

##### 5.4.5.1 DNA-Isolation von Oberflächen

Ein auf einer Oberfläche aufgewachsener Biofilm lässt sich nur schwer ablösen. Daher wurde für die Isolation der DNA von den Granulatkörnern (Probenahme s. Kap. 5.3.4) ein Kit gewählt, das für die DNA-Isolation aus Böden entwickelt worden ist. Das „FastDNA® SPIN Kit for Soil“ (*Fa. MP Biomedicals*) erlaubt mithilfe von 2 mL Reaktionsgefäßen „Lysing Matrix E tube“, die mit Kugeln und Sand unterschiedlicher Körnung befüllt sind, Bakterien und Biofilme von Oberflächen mechanisch zu entfernen.

Die Methode, die DNA zu isolieren wurde, abgewandelt und abweichend von den Herstellerangaben (MP Biomedicals) wie folgt durchgeführt: In 2 mL-Reaktionsgefäße „Lysing Matrix E tube“ wurden „Sodium Phosphate Buffer“ (978 µL) und „MT Buffer“ (122 µL) vorgelegt. Anschließend wurden die PCL-Körner bis ca. 4-6 mm unter den Rand der „Lysing Matrix E tube“ eingefüllt. Da die Puffer bereits eingefüllt waren, konnte so ein Überlaufen der Reaktionsgefäße vermieden werden.

Zum Ablösen des Biofilms wurden die Reaktionsgefäße in einen Reagenzglasschüttler (Vortex Genius 3, Universalaufsatz VG 3.3 und Reagenzglaseinsatz VG 3.31, *FA. IKA*) gesteckt, auf höchster Stufe durchmischt (Drehzahlanzeige 6 für 3 min) und anschließend zentrifugiert

(10 min; 14000 min<sup>-1</sup>; himac CT15E, *Fa. Hitachi*). Der Überstand wurde in ein 1,5 mL-Reaktionsgefäß überführt, PPS -Puffer (250 µL) dazu pipettiert, und die Ansätze ca. acht Mal mit der Hand über Kopf geschüttelt.

Die Ansätze wurden anschließend zentrifugiert (5 min bei 14000 min<sup>-1</sup>) und der Überstand auf zwei neue 1,5 mL-Reaktionsgefäße verteilt. Während dessen wurde die „Binding Matrix“ auf dem Reagenzglasschüttler resuspendiert (Drehzahlanzeige 3) und jeweils 500 µL in jeden Ansatz pipettiert.

Die Reaktionsgefäße wurden im Reagenzglasschüttler (2 min auf Drehzahlanzeige 3) moderat geschüttelt, um die DNA zu binden. Danach konnte sich die „Binding Matrix“ 3 min lang absetzen und wurde anschließend auf „Spin Filter“ pipettiert und zentrifugiert (1 min; 14000 min<sup>-1</sup>), um die überstehende Lösung abnehmen zu können.

Zum Waschen wurden „SEWS-M Lösung“ (500 µL) auf den Filter geben und die „Binding Matrix“ darin mit einer Pipette resuspendiert. Die Lösung wurde anschließend zentrifugiert (3 min, 14000 min<sup>-1</sup>) und das vorhandene 1,5 mL-Reaktionsgefäß durch ein Neues ersetzt.

Der „Spin Filter“ und die darin enthaltene „Binding Matrix“ wurden bei Raumtemperatur getrocknet (5 min).

Anschließend wurde „DES“ (50 µL) in den Filter geben, das Ganze mit der Pipettenspitze zu einer pastösen Masse verrührt und 2 min bei Raumtemperatur inkubiert.

Um die DNA aus der Paste zu entfernen, wurde der „Spin Filter“ zentrifugiert (1 min; 14000 min<sup>-1</sup>). Aus den Isolationen wurden 7 µL DNA zur Überprüfung (s. Kap. 5.5.3) entnommen, die verbleibende DNA wurde tiefgekühlt und von Kollegen am FZKA (TP I) einer Populationsanalyse unterzogen.

### 5.4.6 Gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff

In Anlehnung an DIN 38409 - H 7-1 (DIN 38409-7) wurde die Säurekapazität bei pH = 4,3 ( $K_{S4,3}$ ) und 8,2 ( $K_{S8,2}$ ) ermittelt. Die Wasserprobe aus dem RBR wurde dazu mit Natronlauge (1 mL 0,1 N NaOH, Titrisol, *Fa. Merck*) versetzt und anschließend mit einem Titrator (TitroLine alpha Plus, *Fa. Schott*) und Salzsäure (0,1 mol/L HCL, Titrisol, *Fa. Merck*) titriert. Die verbrauchten Mengen Säure für  $K_{S4,3}$  und  $K_{S8,2}$  wurden vom Gerät automatisch ermittelt und ausgegeben.

Um aus den  $K_S$ -Werten den gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoff ( $Q_C$  in mmol/L) zu bestimmen, wird dieser nach Gl. 5- 3 berechnet (Hütter 1992).

$$Q_C = K_{S4,3} - K_{S8,2}$$

Gl. 5- 3

## 5.5 Methoden zum Auswerten von Online- und Wasseranalytik

### 5.5.1 Denitrifikation

#### 5.5.1.1 Denitrifikationsgeschwindigkeit

Die Denitrifikationsgeschwindigkeit gibt an, wie schnell die Biozönose im RBR  $\text{NO}_3^-$ -N zu  $\text{N}_2$  reduziert. Der bei der Denitrifikation verbrauchte Anteil  $\text{NO}_3^-$ -N wird aus der Differenz zwischen Zu- und Ablauf berechnet (Massenkonzentration in mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N, s. Gl. 5- 4).

$$\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}} = \beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}_{\text{Zulauf}}} - \beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}_{\text{Ablauf}}} \quad \text{Gl. 5- 4}$$

Die volumenbezogene Geschwindigkeit ( $v_{\text{DNV}}$  in mg/(L\*h)) wird auf das der Reaktion zur Verfügung stehende mit wasserbedeckte Volumen im RBR ( $V_{\text{Wasser RBR}}$  in L, s. Gl. 5- 5) bezogen.

$$v_{\text{DNV}} = \left( \frac{\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}}}{V_{\text{Wasser RBR}}} \right) * Q \quad \text{Gl. 5- 5}$$

Veränderungen, die beim Abbau bzw. Nachfüllen zustande kommen und sich auf die Masse, das Volumen sowie die damit beeinflusste Oberfläche des PCL-Granulats auswirken, bleiben bei der volumenbezogenen Geschwindigkeit (s. Gl. 5- 5) unberücksichtigt.

Um die genannten Vorgänge im RBR mitbetrachten zu können, wurde die oberflächenbezogene Geschwindigkeit ( $v_{\text{DNO}}$  in mg/(L\*m<sup>2</sup>), s. Gl. 5- 6) berechnet.

$$v_{\text{DNO}} = \left( \frac{\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}}}{O_{\text{Füllung}}} \right) * Q \quad \text{Gl. 5- 6}$$

Die zur Berechnung der Oberfläche notwendige und sich während der Betriebsdauer verändernde Menge des PCL-Granulats ( $m_{\text{PCL}}(t)$  in kg) wurde aus der Menge der Erstbefüllung und den nachgefüllten Mengen PCL berechnet. Multipliziert mit der aus der Bildbearbeitung (s. Kap. 5.11) stammenden Abschätzung der spezifischen Oberfläche ( $O_{\text{i Granulat}}$  in m<sup>2</sup>/kg PCL bzw. Blätton) konnte die Oberfläche der Schüttung im RBR  $O_{\text{Füllung}}$  in m<sup>2</sup> (s. Gl. 5- 7) berechnet und die Veränderung des Granulats während des Betriebs mitbetrachtet werden.

$$O_{\text{Füllung}} = m_{\text{PCL}}(t) * O_{\text{i Granulat}} \quad \text{Gl. 5- 7}$$

Für die Berechnung (s. Gl. 5- 6) wurde zum einen angenommen, dass die Nachfüllmenge der Differenz zur Menge der Erstbefüllung entspricht. Zum anderen wurde, da die Funktion der Abnahme nicht bestimmt werden konnte, zwischen den Zeitpunkten des Nachfüllens, die im Reaktor vorhandene Menge PCL-Granulat linear interpoliert.

### 5.5.1.2 Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeit

Formal entspricht die Denitrationsgeschwindigkeit ( $v_{\text{Denitrations}}$  in mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N, s. Gl. 5- 9) der Denitrifikationsgeschwindigkeit (s. Gl. 5- 5 und Gl. 5- 4). Während bei der Denitrifikation davon ausgegangen wird, dass  $\text{NO}_3^-$  bis zum  $\text{N}_2$  reduziert wird, bezieht sich die Denitrations auf die Teilreaktion von  $\text{NO}_3^-$  zum Zwischenprodukt  $\text{NO}_2^-$  (s. Gl. 5- 8).



$$v_{\text{Denitrations}} = \left( \frac{\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}}}{V_{\text{Wasser RBR}}} \right) * Q \quad \text{Gl. 5- 9}$$

Die Denitrifikation ( $v_{\text{Denitrifikation}}$  in mg/(L\*h)  $\text{NO}_2^-$ -N, s. Gl. 5- 12 mit Gl. 5- 11 und Gl. 5- 4) dagegen beschreibt die Reaktion vom  $\text{NO}_2^-$  bis zum  $\text{N}_2$  (s. Gl. 5- 10) und ermöglicht es festzustellen, ob es während des Betriebs des RBR zur Nitritbildung gekommen ist.



$$\Delta\beta_{\text{NO}_2^- \text{-N}} = \beta_{\text{NO}_2^- \text{-N Zulauf}} - \beta_{\text{NO}_2^- \text{-N Ablauf}} \quad \text{Gl. 5- 11}$$

$$v_{\text{Denitrifikation}} = \left( \frac{\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}} + \Delta\beta_{\text{NO}_2^- \text{-N}}}{V_{\text{Wasser RBR}}} \right) * Q \quad \text{Gl. 5- 12}$$

### 5.5.2 Auswertung DOC und TOC

Zur Auswertung von DOC und TOC, wurde das Verhältnis  $f_{\text{DOC/TOC}}$  in % der Parameter (s. Gl. 5- 13) berechnet.

Als Bezug wurde der TOC gewählt, da dieser entsprechend Kap. 5.4.2 gemessen wurde und den gesamten organischen Kohlenstoff in einer Probe repräsentiert, während der DOC einem Anteil am TOC entspricht.

$$f_{\text{DOC/TOC}} = \frac{\text{DOC}}{\text{TOC}} * 100 \quad \text{Gl. 5- 13}$$

### 5.5.3 Bestimmen der DNA-Konzentration und Reinheit

Um festzustellen, ob genügend DNA in ausreichender Reinheit gewonnen werden konnte, wurde nach der Isolierung (s. Kap. 5.4.5) das DNA-Konzentrat geprüft. Dazu wurden 7  $\mu\text{L}$  DNA-Konzentrat mit „DES“ (63  $\mu\text{L}$ ) verdünnt (s. Gl. 5- 14) und in eine 50  $\mu\text{L}$  - Quarzküvette (Typ: 105.203-QS, Schichtdicke 1cm, Fa. Hellma) pipettiert.

Die Küvette wurde ins Fotometer eingesetzt und ein Absorptionsspektrum im Bereich von 250 bis 300 nm in 1 nm-Schritten (DR 5000, Fa. Hach Lange) aufgenommen. Aus den Extinktionen bei 260 und 280 nm wurden die Konzentration und Reinheit, deren Verhältnis für „reine DNA“

bei 1,8 – 2,0 liegen sollte, bestimmt (s. Abb. 5- 9 und Gl. 5- 15 bis Gl. 5- 17) (Qiagen 2006). Reinheit und Konzentration wurden an die Kooperationspartner (s. Tab. I) ans FZKA (TP I) übermittelt, die mit dem DNA-Konzentrat weitere Untersuchungen durchführten.

$$F_{\text{Verdünnung}} = \frac{V_{\text{gesamt}}}{V_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 5- 14}$$

$$c_{\text{DNA}} = 50 \frac{\text{ng}}{\mu\text{L}} * \text{Abs}_{260} * F_{\text{Verdünnung}} \quad \text{Gl. 5- 15}$$

$$m_{\text{DNA}} = c_{\text{DNA}} * V_{\text{Extraktion}} \quad \text{Gl. 5- 16}$$

$$\text{Reinheit} = \frac{\text{Abs}_{260}}{\text{Abs}_{280}} \quad \text{Gl. 5- 17}$$

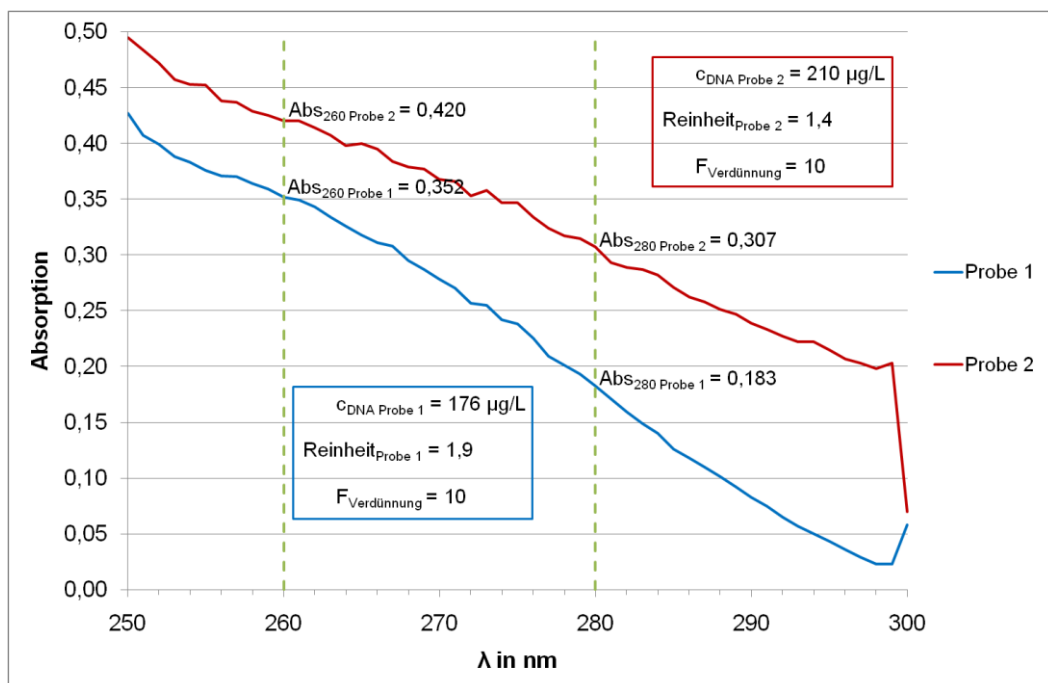


Abb. 5- 9: Bestimmung der DNA-Konzentration und Reinheit.

### 5.5.4 Temperaturkompensation

Um den Einfluss der Temperatur auf die Denitrifikation im RBR zu beschreiben, wurde die aus der RGT-Regel nach Van't Hoff abgeleitete vereinfachte Gleichung Gl. 5- 18 eingesetzt (Tchobanoglous *et al.* 2003).

$$v_T = v_{10} * \theta^{(T-10)} \quad \text{Gl. 5- 18}$$

Die unbekannt Faktoren  $v_{10}$  (Denitrifikationsgeschwindigkeit in mg/(L\*h) bei 10 °C) und der Temperaturkoeffizient  $\theta$  wurden durch Optimierung, der aus den Messwerten bestimmten Denitrifikationsgeschwindigkeit ( $v_T$  in mg/(L\*h)) bei einer gemessenen Temperatur  $T$  in °C,

bestimmt. Dazu wurde Gl. 5- 18 umgestellt und der Fehlerterm  $e_T$  eingefügt (s. Gl. 5- 19), der dann minimiert wurde.

$$e_T = v_{10} * \theta^{(T-10)} - v_T \quad \text{Gl. 5- 19}$$

Aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf wurde die Optimierung mit den gemessenen Temperaturen im Zu- sowie dem Ablauf und dem Mittelwert durchgeführt.

## 5.5.5 Statistische Auswertung

### 5.5.5.1 Korrelation und Regression

Ob ein Zusammenhang zwischen zwei Parametern besteht, wurde anhand eines linearen Ansatzes überprüft. Dazu wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate die Steigung  $b_1$  und der Achsenabschnitt  $b_0$  der Regressionsgerade (s. Gl. 5- 20) der zu untersuchenden Parametern berechnet (Spiegel und Stephens 2003, Formeln aus Berthouex und Brown 2002).

$$y = b_0 + b_1 * x \quad \text{Gl. 5- 20}$$

Wird ein Messwert  $x_0$  in die Regressionsgerade (s. Gl. 5- 20) eingesetzt, kann daraus der Vorhersagewert  $\hat{y}$  (s. Gl. 5- 21) sowie die Standardabweichung ( $s$  aus  $s^2$ ), die aus den Quadratsummen der Residuen  $S_R$ , für dieses  $x_0$  berechnet werden (s. Gl. 5- 22).

$$\hat{y} = b_0 + b_1 * x_0 \quad \text{Gl. 5- 21}$$

$$s^2 = \frac{\sum(y_i - \hat{y})^2}{n - 2} = \frac{S_R}{n - 2} \quad \text{Gl. 5- 22}$$

Da die Steigung  $b_1$  und Achsenabschnitt  $b_0$  der Regressionsgerade (s. Gl. 5- 20) bereits bestimmt wurden, wird die Anzahl der Freiheitsgrade  $\vartheta$  um  $\vartheta = n - 2$  verringert. Die Bänder der Vertrauensintervalle (s. Gl. 5- 23) berechnen sich dann für  $(1 - \alpha)100\%$  für den Messwert  $x_0$  nach (aus Berthouex und Brown 2002):

$$(b_0 + b_1 * x_0) \pm t_{\vartheta, \alpha/2} * s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Gl. 5- 23}$$

Für das Vorhersageintervall (s. Gl. 5- 24) für zukünftige einzelne Beobachtungen ergibt sich für  $\hat{y}_f = b_0 + b_1 * x_f$  des Datensatzes  $x_f$  (aus Berthouex und Brown 2002):

$$(b_0 + b_1 * x_f) \pm t_{9, \alpha/2} * s \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_f - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Gl. 5- 24}$$

Um zu überprüfen, wie gut die Vorhersage auf den linearen Ansatz zutrifft, wurden die Residuen (s. Gl. 5- 25) berechnet (Fahrmeir *et al.* 2004) und in für die Darstellung in den Diagrammen auf den Vorhersagewert bezogen  $\hat{\epsilon}_i(\hat{y})$  in % (s. Gl. 5- 36).

$$\hat{\epsilon}_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Gl. 5- 25}$$

$$\hat{\epsilon}_i(\hat{y}_i) = \frac{\hat{\epsilon}_i}{\hat{y}_i} * 100 = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\hat{y}_i} * 100 \quad \text{Gl. 5- 26}$$

Um die Güte der Anpassung an das lineare Modell beurteilen zu können, wurde das Bestimmtheitsmaß (s. Gl. 5- 27) herangezogen (Fahrmeir *et al.* 2004).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gl. 5- 27}$$

### 5.5.5.2 Test auf Normalverteilung

Die gemessenen Parameter wurden mit der Matlab-Funktion SWTEST (Saïda 2007) einem Shapiro-Wilk- bzw. Shapiro-Francia-Test mit den vorgegebenen Standardeinstellungen (s. Tab. 5- 22) unterzogen und auf Normalverteilung überprüft.

Die Funktion unterscheidet zwischen dem Shapiro-Wilk- (Shapiro und Wilk 1965) und Shapiro-Francia-Test (Shapiro und Francia 1972) und wendet automatisch den besser geeigneten an.

**Tab. 5- 22: Einstellungen aus SWTEST (Saïda 2007).**

Parameter	Standardeinstellung
alpha	0,05
tail	1 (1-sided test)

### 5.5.5.3 Varianzanalyse

Die in dieser Arbeit durchgeführte Varianzanalyse beschränkt sich auf ein Ein-Faktor-Experiment (Spiegel und Stephens 2003), bei dem der Unterschied zwischen den Kammern des RBR aufgezeigt werden sollten.

Wenn mit dem SW-Test gezeigt werden konnte, dass die Messwerte normalverteilt waren, wurde eine Varianzanalyse nach dem Verfahrensschema Tab. 5- 23 durchgeführt (Beucher 2005).

**Tab. 5- 23: Verfahrensschema Ein-Faktor-Experiment nach (Beucher 2005).**

Variationsquelle	Quadratsummen	Freiheits- grade	Normierte Quadratsummen	Testvariable	p-Wert
Gesamtvariation zwischen den Gruppen	$q_2 = \sum_{i=1}^n m (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$	$n - 1$	$\frac{1}{n - 1} q_2$	$t = \frac{\frac{1}{n - 1} q_2}{\frac{1}{N - n} q_1}$	$P(T > t)$
Gesamtvariation innerhalb den Gruppen	$q_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$N - n$	$\frac{1}{N - n} q_1$		
Gesamtsumme der Abweichungs- quadrate	$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (x_{ij} - \bar{\bar{x}})^2$	$N - 1$			

Waren die Messwerte normalverteilt, wurde die Varianzanalyse mit der Matlab-Funktion „anova1“ vorgenommen (Beucher 2005).

Waren die auszuwertenden Daten dagegen nicht normalverteilt, wurden diese mit dem Kruskal-Wallis-Test (Kruskal und Wallis 1952, 1953) und der Matlab-Funktion „kruskalwallis“ ausgewertet (Beucher 2005).

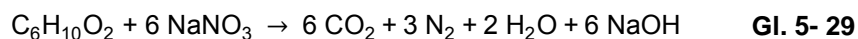
Die Nullhypothese wurde abgelehnt (s. Gl. 5- 28), wenn der p-Wert „zu klein, d. h. kleiner als das vorgegebene Signifikanzniveau wird“ (Beucher 2005).

$$P(T > t | H_0 \text{ gilt}) = 1 - P(T \leq t | H_0 \text{ gilt}) \leq \alpha \Leftrightarrow t \geq u_{1-\alpha}^F \quad \text{Gl. 5- 28}$$

## 5.5.6 Massenbilanz

### 5.5.6.1 PCL-Verbrauch durch reduziertes Nitrat und Sauerstoff

Um 1 mol PCL zu 3 mol N<sub>2</sub> reduzieren werden 6 mol Nitrat benötigt (s. Gl. 5- 29).



Aus der stöchiometrischen Gleichung (s. Gl. 5- 29) lässt sich die theoretische Stickstoffproduktion (ThNP) in g N/g PCL berechnen (s. Gl. 5- 30).

$$\text{ThNP} = \left( \frac{MW_N}{MW_{PCL}} \right) * 6 = 0,736 \frac{\text{g N}}{\text{g PCL}} \quad \text{Gl. 5- 30}$$

## Material und Methoden

Den idealen Ertragskoeffizient  $Y_{\text{ideal PCL/N}}$  erhält man, aus dem ThNP-Wert nach Gl. 5- 31.  $Y_{\text{ideal PCL/N}}$  beschreibt das Verhältnis zwischen PCL und N, das nur unter idealen Bedingungen erreicht werden kann, da in der Realität auch noch Biomasse produziert wird.

$$Y_{\text{ideal PCL/N}} = \frac{1}{\text{ThNP}} = 1,359 \frac{\text{g PCL}}{\text{g N}} \quad \text{Gl. 5- 31}$$

Um zu bestimmen, wie viel PCL mindestens für die Denitrifikation aufgewendet werden muss, wurde aus den gemessenen Nitratkonzentrationen (in mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N) im Zu- und Ablauf die Differenz gebildet, um den Verbrauch von Nitrat zu bestimmen (s. Gl. 5- 32).

$$\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}} = \beta_{\text{NO}_3^- \text{-N Ablauf}} - \beta_{\text{NO}_3^- \text{-N Zulauf}} \quad \text{Gl. 5- 32}$$

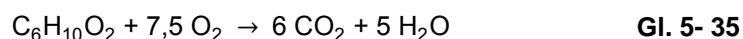
Die verbrauchte Masse Nitrat ( $m_{\text{NO}_3^- \text{-N}}$  in kg s. Gl. 5- 33) wird berechnet, indem  $\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}}$  mit Q in L/h und der Dauer zwischen zwei Messungen  $\Delta t$  in h multipliziert wird.

$$m_{\text{NO}_3^- \text{-N}} = \sum (\Delta\beta_{\text{NO}_3^- \text{-N}} * Q * \Delta t) \quad \text{Gl. 5- 33}$$

Dividiert man  $m_{\text{NO}_3^- \text{-N}}$  durch den ThNP kann die für die berechnete Masse Nitrat unter idealen Bedingungen benötigte Masse PCL  $m_{\text{PCL NO}_3^- \text{-N}}$  in kg berechnet werden (s. Gl. 5- 34).

$$m_{\text{PCL NO}_3^- \text{-N}} = \frac{m_{\text{NO}_3^- \text{-N}}}{\text{ThNP}} = m_{\text{NO}_3^- \text{-N}} * Y_{\text{ideal PCL/N}} \quad \text{Gl. 5- 34}$$

Um den Anteil PCL zu berechnen, der durch den zu reduzierenden Sauerstoff verbraucht wurde, wird ausgehend von der stöchiometrischen Gleichung (s. Gl. 5- 35) der theoretische Sauerstoffbedarf (ThSB) und die Masse PCL in kg nach den Gleichungen berechnet (s. Gl. 5- 36 - Gl. 5- 39).



$$\text{ThSB} = \left( \frac{\text{MW}_{\text{O}}}{\text{MW}_{\text{PCL}}} \right) * 15 \quad \text{Gl. 5- 36}$$

$$\Delta\beta_{\text{O}_2} = \beta_{\text{O}_2 \text{ Ablauf}} - \beta_{\text{O}_2 \text{ Zulauf}} \quad \text{Gl. 5- 37}$$

$$m_{\text{O}_2} = \sum (\Delta\beta_{\text{O}_2} * Q * \Delta t) \quad \text{Gl. 5- 38}$$

$$m_{\text{PCL O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{\text{ThSB}} \quad \text{Gl. 5- 39}$$

### 5.5.6.2 Verluste durch Probenahme und Wartung

Die aufgrund von Probenahmen entnommene Menge an PCL ( $m_{\text{PCL Probenahme}}$  in kg) setzt sich aus der für die Protein- und DNA-Bestimmung ( $m_{\text{PCL gesamt Protein}}$  in kg) und sonstigen Probenahmen entnommene Menge an PCL ( $m_{\text{sonstige Probenahmen}}$  in kg) zusammen (s. Gl. 5- 40).

$$m_{\text{PCL Probenahme}} = m_{\text{PCL gesamt Protein}} + m_{\text{sonstige Probenahmen}} \quad \text{Gl. 5- 40}$$

Um die Anteile zu berechnen, wurden die getrockneten Proben gewogen und die Massen summiert (s. Gl. 5- 41).

$$m_{\text{PCL gesamt Protein}} = \sum m_{\text{Probenahme Protein}} \quad \text{Gl. 5- 41}$$

Da die beim Spülen ( $m_{\text{Spülen}}$  in kg) und Umbau des Reaktors ( $m_{\text{Umbau}}$  in kg) ausgetragene Menge messtechnisch nicht erfasst werden konnte, wurde der Austrag für jeden Spülvorgang ( $n_{\text{Spülen}}$ ) auf ca. 0,2 kg (s. Gl. 5- 42), für den Umbau auf 1,5 kg geschätzt und die Mengen addiert (s. Gl. 5- 43).

$$m_{\text{Spülen}} = n_{\text{Spülen}} * 0,2 \text{ kg PCL} \quad \text{Gl. 5- 42}$$

$$m_{\text{PCL Wartung}} = m_{\text{Spülen}} + m_{\text{Umbau}} \quad \text{Gl. 5- 43}$$

### 5.5.6.3 Granulataustrag

Der Spaltenabstand der Siebe gibt vor, ab welcher Dicke bzw. Durchmesser ein Granulat Korn das Sieb passieren und den RBR verlassen kann.

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi d_{\text{Kugel}}^3 \quad \text{Gl. 5- 44}$$

Der theoretische Verlustfaktor  $f_{\text{Verlust}}$  in % von PCL-Granulat (s. Gl. 5- 45) kann über die Kugelvolumen ( $V_{\text{Kugel}}$  in  $\text{mm}^3$ , s. Gl. 5- 44) berechnet aus dem Granulatsdurchmesser und Spalten-abstand abgeschätzt werden (s. Tab. 5- 24).

$$f_{\text{Verlust}} = \frac{V_{\text{Kugel Spaltenabstand}}}{V_{\text{Kugel PCL-Granulat}}} * 100 \quad \text{Gl. 5- 45}$$

**Tab. 5- 24: Angaben zu den Durchmessern, Volumen und dem prozentualen Verlustfaktor ( $f_{\text{Verlust}}$  in %) von Granulat.**

	PCL-Granulat ca.	Spaltenabstand alte Siebkonstruktion	Spaltenabstand neue Siebkonstruktion
$d_{\text{Kugel}}$ in mm	4	3	1,5
$V_{\text{Kugel}}$ in $\text{mm}^3$	33,5	14,1	1,8
$f_{\text{Verlust}}$ in %		42,2	5,3

Die theor. ausgetragene Menge PCL ( $m_{\text{aus theoretisch}}$  in kg) wird nach Gl. 5- 46 abgeschätzt.

$$m_{\text{aus theoretisch}} = (m_{\text{Start}} + m_{\text{nachgefüllt}}) \cdot f_{\text{Verlust}} \quad \text{Gl. 5- 46}$$

Um dies Überprüfen zu können, wurde am Ablauf des RBR ein weiteres Sieb mit einer Maschenweite von 1 mm installiert. Unter der Annahme, dass kein Abrieb stattfindet, wurde von der berechneten theoretisch ausgetragenen Menge PCL der gemessenen Anteil ( $m_{\text{aus gemessen}}$  in kg) abgezogen (s. Gl. 5- 47).

$$\Delta m_{\text{aus theoretisch}} = m_{\text{aus theoretisch}} - m_{\text{aus gemessen}} \quad \text{Gl. 5- 47}$$

#### 5.5.6.4 Substrat- und Biomasseaustrag

Neben dem Verlust von PCL-Granulat, wurde PCL als gelöstes nicht genutztes Substrat ausgetragen. Der Anteil des gelösten Substrats könnte über den gemessenen DOC in mg/L C bestimmt werden (s. Gl. 5- 48 und Gl. 5- 49). Da der  $\text{DOC}_{\text{Zulauf}} < 1 \text{ mg/L C}$  war, wurde er als vernachlässigbar angenommen und als  $\text{DOC}_{\text{Zulauf}} = 0 \text{ mg/L C}$  (s. Gl. 5- 48) eingesetzt.

$$\Delta \text{DOC} = \text{DOC}_{\text{Ablauf}} - \text{DOC}_{\text{Zulauf}} \quad \text{Gl. 5- 48}$$

Die ausgeschleuste Menge DOC ( $m_{\text{DOC aus}}$  in kg C) ergibt sich aus der Summe über alle  $\Delta \text{DOC}$  multipliziert mit Q in L/h und der Dauer zwischen den Messungen  $\Delta t$  in h (s. Gl. 5- 49).

$$m_{\text{DOC aus}} = \sum (\Delta \text{DOC} \cdot Q \cdot \Delta t) \quad \text{Gl. 5- 49}$$

Um aus  $m_{\text{DOC aus}}$  die Masse PCL ( $m_{\text{PCL hydrolysiert}}$  in kg PCL, s. Gl. 5- 51) zu berechnen, muss der Kohlenstoffanteil von PCL ( $f_{\text{C PCL}}$  in g C/g PCL) bestimmt werden.

$$f_{\text{C PCL}} = \frac{n_{\text{C-Atome}} \cdot \text{MW}_{\text{C}}}{\text{MW}_{\text{PCL}}} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 5- 50}$$

$$\text{MW}_{\text{PCL}} \approx \text{MW}_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2} = 114,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ PCL}$$

$$m_{\text{PCL hydrolysiert}} = \frac{m_{\text{DOC aus}}}{f_{\text{C PCL}}} \quad \text{Gl. 5- 51}$$

Ausgehend von der Annahme, dass kein Abrieb entsteht (s. Kap. 5.5.6.3), folgt daraus, dass die Differenz aus TOC (s. Gl. 5- 52) und DOC ( $\Delta\text{TOC} - \Delta\text{DOC}$  in mg/L C, s. Gl. 5- 53) dem Kohlenstoffanteil der ausgetragenen Biomasse ( $m_{\text{C Biomasse aus}}$  in kg C Biomasse) entspricht. Das Vorgehen zur Berechnung der ausgetragene Biomasse ( $m_{\text{Biomasse aus}}$  in kg Biomasse) erfolgt analog dem aus DOC ausgetragenen Substrat (s. Gl. 5- 61 und Gl. 5- 55).

$$\Delta\text{TOC} = \text{TOC}_{\text{Ablauf}} - \text{TOC}_{\text{Zulauf}} \quad \text{Gl. 5- 52}$$

$$m_{\text{C Biomasse aus}} = \sum ((\Delta\text{TOC} - \Delta\text{DOC}) * Q * \Delta t) \quad \text{Gl. 5- 53}$$

$$f_{\text{C Biomasse}} = \frac{n_{\text{C-Atome}} * \text{MW}_{\text{C}}}{\text{MW}_{\text{Biomasse}}} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 5- 54}$$

$$\text{MW}_{\text{Biomasse}} \approx \text{MW}_{\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}} = 113,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Biomasse}$$

$$m_{\text{Biomasse aus}} = \frac{m_{\text{C Biomasse aus}}}{f_{\text{C Biomasse}}} \quad \text{Gl. 5- 55}$$

Stammt der zum Aufbau der Biomasse benötigter Kohlenstoff ausschließlich aus PCL, kann aus  $m_{\text{C Biomasse aus}}$  (s. Gl. 5- 53) durch Anwenden von  $f_{\text{C PCL}}$  (s. Gl. 5- 50) die benötigte Menge PCL ( $m_{\text{PCL Biomasse}}$  in kg PCL) berechnet werden (s. Gl. 5- 56).

$$m_{\text{PCL Biomasse}} = \frac{m_{\text{C Biomasse aus}}}{f_{\text{C PCL}}} \quad \text{Gl. 5- 56}$$

### 5.5.6.5 Ermitteln des Ertragskoeffizienten aus der Massenbilanz

Um zu ermitteln, wie viel PCL während des Betriebs verbraucht wurde ( $m_{\text{PCL verbraucht}}$  in kg PCL), wurden die Einfüllmenge zu Beginn und die nachgefüllten Mengen addiert ( $m_{\text{PCL ein i}}$  in kg PCL), von denen der am Ende des Betriebs im RBR verbliebene Rest abgezogen wurde ( $m_{\text{PCL Rest in RBR}}$  in kg PCL, s. Gl. 5- 57).

Wurden die in der Massenbilanz aufgeführten Verbräuche und Verluste summiert ( $m_{\text{Verbräuche Massenbilanz i}}$  in kg PCL) und von  $m_{\text{PCL verbraucht}}$  abgezogen, ergab sich ein Mehrverbrauch von PCL ( $m_{\text{PCL Mehrverbrauch}}$  in kg PCL, s. Gl. 5- 58).

Da zum Berechnen der Massenbilanz nur die Stöchiometrie verwendet und z. B. Stoffwechselaktivität (Anabolismus und Katabolismus) der Mikroorganismen nicht betrachtet wurden, wurde  $m_{\text{PCL Mehrverbrauch}}$  zu dem Anteil des nach Stöchiometrie in der Denitrifikation verbrauchten PCL  $m_{\text{PCL NO}_3\text{-N}}$  addiert ( $m_{\text{PCL NO}_3\text{-N real}}$ , s. Gl. 5- 59).

## Material und Methoden

$$m_{\text{PCL verbraucht}} = \left( \sum m_{\text{PCL ein } i} \right) - m_{\text{PCL Rest RBR}} \quad \text{Gl. 5- 57}$$

$$m_{\text{PCL Mehrverbrauch}} = m_{\text{PCL verbraucht}} - \left( \sum m_{\text{Verbräuche Massenbilanz } i} \right) \quad \text{Gl. 5- 58}$$

$$m_{\text{PCL NO}_3\text{-N real}} = m_{\text{PCL NO}_3\text{-N}} + m_{\text{PCL verblieben}} \quad \text{Gl. 5- 59}$$

Aus  $m_{\text{PCL NO}_3\text{-N real}}$  wurde dann durch Einsetzen der während des Betriebs erreichte Ertragskoeffizient für die Denitrifikation  $Y_{\text{real PCL/NO}_3\text{-N}}$  (s. Gl. 5- 60) berechnet.

$$Y_{\text{real PCL/NO}_3\text{-N}} = \frac{m_{\text{PCL NO}_3\text{-N real}}}{m_{\text{NO}_3\text{-N}}} \quad \text{Gl. 5- 60}$$

### 5.5.7 Berechnen des Ertragskoeffizienten für Biomasse

Der Ertragskoeffizient  $Y_{\text{Biomasse}}^*$  in mg C PCL/mg C Biomasse wird durch Umformen von Gl. 5- 61 in Gl. 5- 62 (Tchobanoglous *et al.* 2003) erhalten.

$$r_g = -r_{\text{su}}^* Y_{\text{Biomasse}}^* - k_D^* X \quad \text{Gl. 5- 61}$$

$$Y_{\text{Biomasse}}^* = \frac{(r_g + k_D^* X)}{-r_{\text{su}}} \quad \text{Gl. 5- 62}$$

Unter der Annahme, dass abgestorbene Mikroorganismen nicht lysieren, berechnet sich die Netto-Biomasseproduktion ( $r_g$  in mg/(L\*h) C Biomasse, s. Gl. 5- 63) aus der Differenz von  $\Delta\text{TOC} - \Delta\text{DOC}$ .

$$r_g = \left( \frac{\Delta\text{TOC} - \Delta\text{DOC}}{V_{\text{Wasser RBR}}} \right) * Q \quad \text{Gl. 5- 63}$$

Da PCL als Granulat vorliegt, kann die Substratverwertungsrate ( $-r_{\text{su}}$  in g/(L\*h) C PCL) nicht direkt durch Messung der Substratkonzentration in Lösung bestimmt werden.

Es wurde angenommen, dass der zur Aufrechterhaltung von Anabolismus und Katabolismus notwendige Substratverbrauch  $-r_{\text{su}}$  (s. Gl. 5- 64) entspricht. Daraus ergibt sich für den Anteil des Anabolismus der Mikroorganismen, dass dieser gleich dem der Biomasse und damit  $\Delta\text{TOC} - \Delta\text{DOC}$  wäre. Der Anteil, der dem Katabolismus zugeordnete wurde, entspricht demnach dem gebildeten und im Wasser gelösten  $\text{CO}_2$  ( $\Delta Q_C$  in mg/L C).

$$-r_{\text{su}} = \left( \frac{\Delta\text{TOC} - \Delta\text{DOC} + \Delta Q_C}{V_{\text{Wasser RBR}}} \right) * Q \quad \text{Gl. 5- 64}$$

Die Biomassekonzentration  $X$  (in mg/L Biomasse) im RBR wurde über die gemessene Proteinkonzentration  $\beta_{\text{Protein}}$  in  $\mu\text{g Protein/g PCL}$  bestimmt, mit dem Faktor  $f_{\text{Protein in Biomasse}} = 42\%$  (aus Kunz *et al.* 1992) in Biomasse umgerechnet (s. Gl. 5- 65) und auf den Kohlenstoffanteil der Biomasse ( $X_C$  in mg/L C Biomasse) bezogen (s. Gl. 5- 66).

$$X = \frac{\left( \frac{\beta_{\text{Protein}} * m_{\text{PCL im RBR}}}{V_{\text{Wasser RBR}}} \right)}{f_{\text{Protein in Biomasse}}} \quad \text{Gl. 5- 65}$$

$$X_C = X * f_{C \text{ Biomasse}} \quad \text{Gl. 5- 66}$$

Der Absterbekoeffizient  $k_D$  (s. Gl. 5- 62) der Biomasse, wurde in Anlehnung an den Wert für Denitrifikation von  $k_D = 0,1 \text{ mg VSS}/(\text{mg VSS} * \text{d})$  (aus Tchobanoglous *et al.* 2003) mit  $k_D = 0,004 \text{ 1/h}$  angenommen, indem er auf Stunden umgerechnet wurde.

Zur Berechnung von  $Y_{\text{Biomasse}}$  wurden  $k_D$ ,  $r_g$  (s. Gl. 5- 63),  $-r_{su}$  (s. Gl. 5- 64) und  $X_C$  (s. Gl. 5- 65) in Gl. 5- 62 eingesetzt. Die Verwendung von TOC, DOC und  $Q_C$ -Werte erforderten eine Umrechnung auf Kohlenstoff, weshalb  $Y_{\text{Biomasse}}^*$  in mg C PCL/mg C Biomasse berechnet wurde. Um  $Y_{\text{Biomasse}}$  zu erhalten, wurde eine Umrechnung (s. Gl. 5- 67) mit den Faktoren  $f_{C \text{ PCL}}$  (s. Gl. 5- 50) und  $f_{C \text{ Biomasse}}$  (s. Gl. 5- 54) vorgenommen.

$$Y_{\text{Biomasse}} = \frac{Y_{\text{Biomasse}}^*}{f_{C \text{ Biomasse}}} * f_{C \text{ PCL}} \quad \text{Gl. 5- 67}$$

## 5.6 Charakterisieren des Roto-Bioreaktors

### 5.6.1 Durchführung eines Verweilzeitexperiments

Die Rotation des Reaktors um die Längsachse bewirkt das Ablösen überschüssiger Biomasse und erzwingt die Durchmischung des Substrates im Reaktor. Um die Einflüsse, Rotation und Volumenstrom, auf die Durchströmung des RBR quantifizieren zu können, wurde die mittlere Verweilzeit  $\bar{t}$  bestimmt.

Um  $\bar{t}$  zu bestimmen, wurde im Zu- und Ablaufgefäß des RBR die Leitfähigkeit mit Leitfähigkeitselektroden (ConOx und TetraCon® 325 mit Multiline Messgeräten Typen P4, 340i und 350i, Fa. WTW) gemessen. Die Deckel der Kammern wurden durch die Messplatten ersetzt und in diese Leitfähigkeitselektroden eingebaut.

Es wurden  $n_0 = 50 \text{ g}$  Kochsalz (K classic, Fa. Kaufland) in Wasser aus dem Mischbecken gelöst (100 mL) und anschließend vollständig und stoßartig ins Zulaufgefäß des Reaktors gegeben, um eine „Pulsfunktion“ (Baerns 2008) bzw. "Dirac Delta Function" (Levenspiel 1999) nachzustellen. Das Ende eines Experiments war erreicht, wenn am Ablauf dieselbe Leitfähigkeit wie zu Versuchsbeginn gemessen wurde.

Um aus den gemessenen Leitfähigkeitswerten auf die Salz-Konzentration schließen zu können, wurden vor den Experimenten Verdünnungsreihen hergestellt, die Elektroden kalibriert und für jede eine Kalibrierfunktion ermittelt. Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit wurde durch die interne automatische Temperaturkompensation der Elektroden eliminiert.

### 5.6.2 Bestimmen der hydrodynamischen Verweilzeit

Die hydrodynamische Verweilzeit  $\tau$  (s. Gl. 5- 69) ist definiert als die Zeit, die erforderlich ist, um das Wasser im zur Verfügung stehende Reaktorvolumen einmal auszutauschen (Levenspiel 1999). Beim RBR wird zur Berechnung von  $\tau$  das nach dem Befüllen mit PCL verbleibende Wasservolumen  $V_R$  (s. Gl. 5- 68 und Tab. 5- 10) verwendet und  $V_R$  in Gl. 5- 69 eingesetzt.

$$V_R = V_{\text{Zulaufbehälter}} + V_{\text{Ablaufbehälter}} + V_{\text{Poren Wasser RBR}} \quad \text{Gl. 5- 68}$$

$$\tau = \frac{V_R}{Q} \quad \text{Gl. 5- 69}$$

### 5.6.3 Bestimmen der mittleren Verweilzeit

Zur Auswertung der Verweilzeitexperimente wurden folgende Annahmen getroffen: Dass „die Dichteunterschiede der Salzlösung und des Wassers gering, die lokalen Widerstände und der Einfluss der Drehbewegung vernachlässigbar sind“ (Helmig 2011).

Die aufgezeichneten Leitfähigkeits-Messwerte wurden mithilfe der Kalibrierung in NaCl-Konzentrationen umgerechnet und die mittlere Verweilzeit bestimmt (s. Gl. 5- 70 bis Gl. 5- 72 nach Levenspiel 1999).

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \quad \text{Gl. 5- 70}$$

Anhand der NaCl-Konzentrationen als Funktion der Zeit kann die Fläche A (s. Gl. 5- 71) unter der gemessenen Kurve berechnet werden.

$$A = \sum (C_i \Delta t_i) \quad \text{Gl. 5- 71}$$

Die Verweilzeitverteilungskurve E (s. Gl. 5- 72 nach Levenspiel 1999) „gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Anteil der zur Zeit  $t = 0$  in den Reaktor gelangten Menge ( $n_0$ ) denselben nach der Zeit  $t$  am Ausgang verlässt“ (Baerns 2008).

$$E = \frac{C_i}{A} \quad \text{Gl. 5- 72}$$

Das Strömungsverhalten im RBR lässt sich anhand der axialen Dispersionszahl ( $D_{ax}/ul$ ) (s. Gl. 5- 73) modellhaft beschreiben (Levenspiel 1999; Baerns 2008); diese wurde bereits von Reich-Walber für die Beschreibung des Durchströmungsverhaltens eingesetzt (Reich-Walber 1990).

Tendiert der Term mit der axialen Dispersionszahl (s. Gl. 5- 74) gegen Null, kann dieser vernachlässigt und eine Pfropfenströmung angenommen werden. Überwiegt der Einfluss der axialen Dispersion (s. Gl. 5- 75), liegt eine vollständig durchmischte Strömung vor (Levenspiel 1999).

$$\frac{dC}{d\theta} = \left(\frac{D_{ax}}{ul}\right) \frac{d^2C}{dz^2} - \frac{dC}{dz} \quad \text{Gl. 5- 73}$$

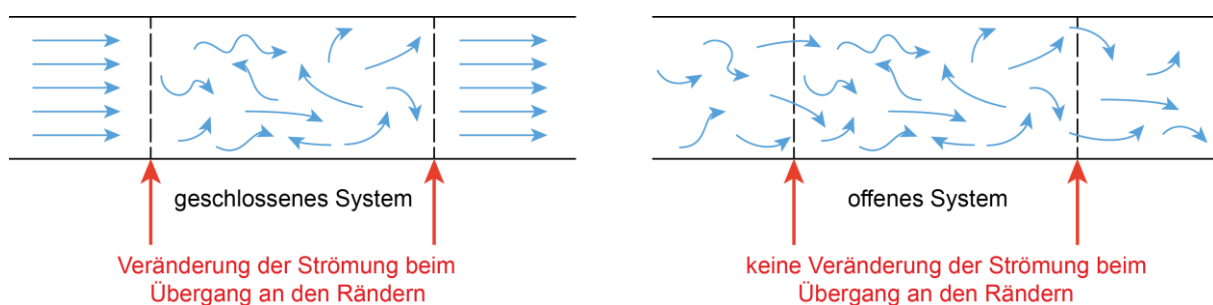
$$\left(\frac{D_{ax}}{ul}\right) \rightarrow 0 \quad \text{Gl. 5- 74}$$

$$\left(\frac{D_{ax}}{ul}\right) \rightarrow \infty \quad \text{Gl. 5- 75}$$

Um  $D_{ax}/ul$  berechnen zu können, ist es notwendig, Ränder zu definieren. Diese wurden beim RBR auf den Übergang zwischen Zulauf, Reaktortrommel und Ablauf gelegt. Beim Übergang an diesen Rändern ist ausschlaggebend, ob sich die Strömung ändert.

Beim Eintritt des Wassers aus dem Zulauf in die Trommel kommt es zwangsweise zu einer Veränderung der Strömung z. B. beim Übergang der Durchmesser vom Zu- oder Ablauf in bzw. aus der Trommel, durch die Granulat-Schüttung und die Einbauten in der Trommel sowie durch die Drehbewegung des Reaktors.

Aufgrund der an den Übergängen der Rändern auftretenden Strömungsänderungen wurde, ein geschlossenes System angenommen (s. Abb. 5- 10; Reich-Walber 1990).



**Abb. 5- 10: Darstellung der Randbedingungen bei Dispersion am offenen und geschlossenen System (nach Levenspiel 1999).**

Die Auswertung der Versuche ergab, dass  $D_{ax}/ul > 0,01$  ist und eine große Abweichung von einer Propfenströmung vorliegt (Levenspiel 1999).

Aus der dimensionslosen Varianz der Verweilzeitkurve (s. Gl. 5- 77) kann dann durch Einsetzen von Gl. 5- 76 und Gl. 5- 70,  $D_{ax}/ul$  numerisch berechnet werden (Levenspiel 1999; Baerns 2008).

$$\sigma^2 = \frac{\sum(t_i^2 C_i)}{\sum C_i} - \bar{t}^2 \quad \text{Gl. 5- 76}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left( \frac{D_{ax}}{ul} \right) - 2 \left( \frac{D_{ax}}{ul} \right)^2 \left[ 1 - e^{-\frac{ul}{D}} \right] \quad \text{Gl. 5- 77}$$

Die Auswertung der Verweilzeitexperimente wurde mit einem in MATLAB® (Matlab, Fa. MathWorks) entwickelten Programm (basierend auf Beispielen aus Schweizer 2007 und Levenspiel 1999) vorgenommen (s. Anhang Kap. 9.1.1 und 9.1.2).

## 5.7 Behandlung betriebsbedingter Störungen

An einer Versuchsanlage ist es notwendig, durch Reinigungs- und Wartungsmaßnahmen den Betrieb sicherzustellen. Eingriffe in das System führen vor allem bei der Onlinemessung zur Beeinflussung der Messwerte, die sich dadurch von den Werten im sonstigen Betrieb unterscheiden.

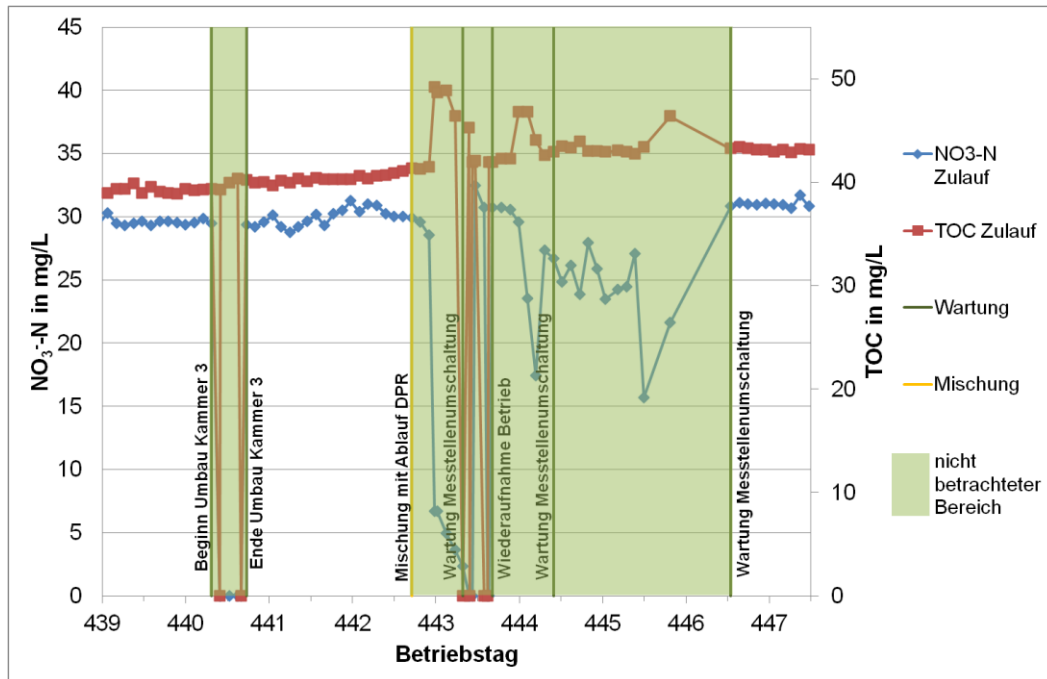
Solche Messwerte wurden von einer weiteren Auswertung ausgeschlossen. Das Vorgehen wird anhand von Beispielen (s. Kap. 5.7.1 und Kap. 5.7.2) vorgestellt.

### 5.7.1 Wartung und Störung Messstellenumschaltung

Wartungsarbeiten an der Siebkonstruktion machten es notwendig, den Reaktor (s. Abb. 5- 11 Betriebstag 440) stillzulegen, diesen zu öffnen und während der Wartung die Messgeräte abzuschalten. Um eine Fehlinterpretation der während der Abschaltung ermittelten Messwerte zu verhindern, wurde der Bereich zwischen Betriebstag 440 und 441 nicht betrachtet (s. Abb. 5- 11, grün hinterlegt).

Zwischen den Tagen 442 und 443 (s. Abb. 5- 11, grün hinterlegt) fand an allen Messstellen eine Vermischung des Wassers mit dem Ablauf des DPR statt. Auslöser war aus dem DPR ausgeschleustes Granulat, das das Magnetventil des Ablaufs des DPR blockierte und verhinderte, dass es nicht mehr vollständig schließen konnte. Im Verteiler der Messstellenumschaltung vermischten sich dann die Proben der aktiven Messstellen mit einem

unbekannten Teil der offen gehaltenen. Der Effekt wiederholte sich bis zum Betriebstag 446, weshalb Messungen im markierten Bereich nicht ausgewertet wurden (s. Abb. 5- 11 Betriebstage 442 - 446).



**Abb. 5- 11: Auswirkungen des Reaktorumbaus sowie eines Mischeffektes, verursacht durch ein undichtiges Ventil der Messtellenumschaltung.**

### 5.7.2 Reinigung des Spectrolyzers

Die vom spectro::lyser™ (Spectrolyser) mitbestimmte TOC-Konzentration erwies sich als gutes Maß für die auf den Scheiben der Sonde befindlichen Menge organischen Materials. Stieg der TOC an, so wurde die Spectrolyser gereinigt.

Dies war notwendig, da Biomasse auf den Fenstern der Küvette des Spectrolyzers (Fa. SCAM) aufwachsen und so die Messung beeinflusst werden kann, z. B. in Form fallender Nitratkonzentration (Langergraber *et al.* 2004; Storey *et al.* 2011).

War die nach der Reinigung gemessene Nitratkonzentration im Zulauf identisch mit der vor der Reinigung, wurde nur der während der Reinigung ermittelte Messwert von der Betrachtung ausgeschlossen (s. Abb. 5- 12, grün hinterlegt).

Führte der TOC-Anstieg zu einem Fallen der gemessenen Nitratkonzentration, wurde empirische ein von der Auswertung auszuklammernder Bereich ausgewählt (s. Abb. 5- 13, grün hinterlegt).

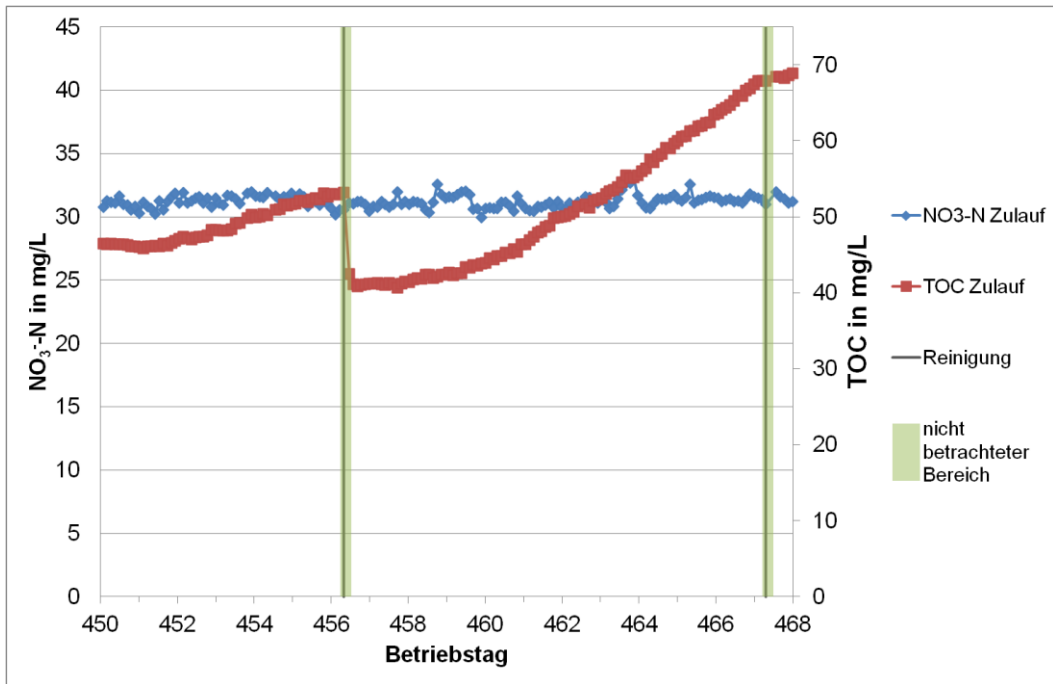


Abb. 5- 12: Der vom Spectrolyser gemessene TOC steigt an, die Nitratkonzentration bleibt konstant. Ausgeschlossen wurden Messwerte während der Reinigung.

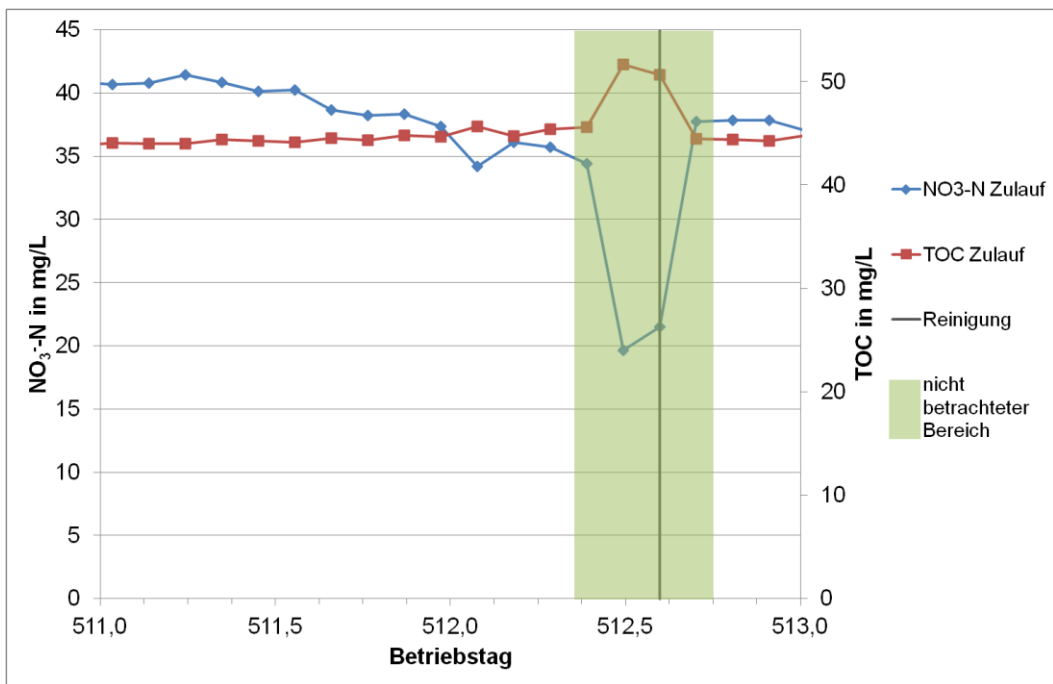


Abb. 5- 13: Der gemessene TOC erhöht sich, gleichzeitig fällt die gemessene Nitratkonzentration. Nach der Reinigung des Spectrolyzers sind TOC und Nitrat auf einer annähernd gleichen Konzentration wie vor der Reinigung. Messwerte im dunkel markierten Bereich wurden deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

## 5.8 Störfallsimulation am RBR

Während des Betriebs einer technischen Anlage kann es durch unvorhergesehene Ereignisse zu Störungen des laufenden Betriebes kommen. Anhand der hier vorgestellten Versuche sollte veranschaulicht werden, wie das System auf solche Einflüsse reagiert und wie lange es dauert, bis sich das System wieder erholt hat.

### 5.8.1 Veränderung des Volumenstroms

**Versuchsdurchführung:** Während des Betriebs des RBR wird der Volumenstrom der Zulaufpumpe erhöht. Die Drehzahl wird dabei konstant gehalten.

Hintergrund für diesen Versuch ist, dass der RBR dezentral eingesetzt werden soll. Dabei ist die Situation nicht auszuschließen, dass kurzfristig mehr Wasser benötigt wird und dazu der Volumenstrom der Zulaufpumpe erhöht wird.

### 5.8.2 Gerissener Antriebsriemen

**Versuchsdurchführung:** Der Volumenstrom wird konstant gehalten und der Antrieb der Reaktortrommel abgeschaltet.

Ein typischer Roto-Bioreaktor-spezifischer Störfall, der durch einen gerissenen Antriebsriemen hervorgerufen wird. Grund für einen solchen Riss können verklemmte Gegenstände im Bereich der drehenden Bauteile des Reaktors oder Verkanten des Reaktors auf den Lagern sein.

### 5.8.3 Veränderung der Drehzahl

**Versuchsdurchführung:** Der Volumenstrom wird konstant gehalten und die Drehzahl der Reaktortrommel variiert.

Bei Wartungsarbeiten am Antrieb der Trommel, wie z. B. beim Aufziehen eines neuen Zahnriemens, nach dem dieser gerissen ist (s. Kap. 5.8.2), muss der Lauf des Riemens überprüft werden. Dazu wurde die Drehzahl verändert, um feststellen zu können, ob der Riemen von den Zahnrädern springt. War dies der Fall, wurde die Führung des Riemens justiert. Der Versuch sollte zeigen, wie das System auf eine nach einer Wartung versehentlich veränderte Drehzahl reagiert.

### 5.8.4 Ausfall der Zulaufpumpe

**Versuchsdurchführung:** Die Zulaufpumpe wird abgeschaltet, die Reaktortrommel mit konstanter Drehzahl weiter betrieben.

Der Defekt der Zulaufpumpe führt dazu, dass aufgrund des fehlenden Wassers der Wasserspiegel bis auf das voreingestellte Niveau im Ablaufbehälter fällt. Sauerstoff und Nitrat im Reaktor werden verbraucht und es stellen sich anaerobe Verhältnisse ein.

## 5.9 Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel

### 5.9.1 Verwendete PBSM

Es wurde in Absprache mit den Kooperationspartner (s. Tab. I) des der Doktorarbeit zugrunde liegenden Projektes eine Auswahl von PBSM getroffen (s. Tab. 5- 25, Nr 1 – 7), die untersucht werden sollten.

Auswahlkriterien für die Substanzen:

- Kriterium **a** für Atrazin, Desethylatrazin und S-Metolachlor (s. Tab. 5- 25, Nr 1, 2 und 6): Aufgrund der Einstufung und der positiven Befunde (> 1 bis 3 % und > 3 % der Messstellen) im Grundwasser-Überwachungsprogramm (LUBW 2005).
- Kriterium **b** für 2,6-Dichlorbenzamid (s. Tab. 5- 25, Nr 3): Wegen Funde im Rohwasser in der vom Kooperationspartner (s. Tab. I) TZW (TP II) betriebenen Versuchsanlage.
- Kriterium **c** für Chloridazon und Metazachlor (s. Tab. 5- 25, Nr 4 und Nr 7): Die Wirkstoffe waren zugelassen (BVL 2009) und bereits im Grundwasser festgestellt worden (LUBW 2005; Sturm *et al.* 2010).
- Kriterium **d** für Endosulfansulfat (s. Tab. 5- 25, Nr 5): Das Vorkommen in Entwicklungsländern, speziell Afrika und verschiedene Berichte über Belastungen, des Menschen (Cerrillo *et al.* 2005), der Umwelt (Wandiga 2001) sowie über Vergiftungen (Hammer *et al.* 2005). Statt Endosulfan wurde der toxischere Metabolit Endosulfansulfat in die Untersuchung mit aufgenommen.
- Kriterium **e** für Tebuconazol, Terbutylazin, Desethylterbutylazin und Terbutryn (s. Tab. 5- 25, Nr 8 - 11): Weitere zugelassene Wirkstoffe (BVL 2009) und deren Metaboliten aufzunehmen, welche bereits im Grundwasser festgestellt wurden (LUBW 2005).
- Kriterium **f** für DIPA (s. Tab. 5- 25, Nr 12): Beim Auswerten von GC-MS-Analysen wurde die Substanz 2,6-Diisopropylanilin (DIPA) in den analysierten Proben identifiziert und als nicht PBSM mit in die Liste aufgenommen.

**Tab. 5- 25:** Für die Untersuchungen in dieser Arbeit ausgewählte PBSM bzw. PBSM-Metaboliten.

Nr.	Substanz*	Kriterium	CAS Nr.:	Hersteller
1	Atrazin	a	1912-24-9	
2	Desethylatrazin	a	6190-65-4	
3	2,6-Dichlorbenzamid	b	2008-58-4	
4	Chloridazon	c	1698-60-8	
5	Endosulfansulfat	d	1031-07-8	
6	S-Metolachlor	a	87392-12-9	<i>Fa. Sigma-Aldrich</i>
7	Metazachlor	c	67129-08-2	
8	Tebuconazol	e	107534-96-3	
9	Terbutylazin	e	5915-41-3	
10	Desethylterbutylazin	e	30125-63-4	
11	Terbutryn	e	886-50-0	
12	DIPA	f	24544-04-5	<i>Fa. Sigma-Aldrich</i>

\* Verwendet wurden Standards für analytische Zwecke.

### 5.9.1.1 Atrazin und Desethylatrazin

Das Herbizid Atrazin und sein Metabolit Desethylatrazin (s. Tab. 5- 16) zählen zur Stoffgruppe der Chlortriazine. Atrazin wurde in Deutschland 1991 verboten und darf nicht mehr verwendet werden (Römpp online, Stichwort: „Atrazin“).

Atrazin wurde vorwiegend zur Unkrautbekämpfung in Maiskulturen angewendet und wird nach der Ausbringung von Wurzeln und Blättern aufgenommen. Es wirkt auf den Elektronentransport des Photosystems II (Alberts *et al.* 2011) und hemmt dabei die Photosynthese der Pflanzen (Krämer und Schirmer 2007). Mais ist resistent gegen Atrazin und kann mithilfe einer Glutathion-S-Transferase eine Entgiftung vornehmen (Shimabukuro *et al.* 1970; Shimabukuro *et al.* 1971).

Die WHO stuft Atrazin als mindergiftig ein (WHO 2005). Triazine weisen allgemein nur eine geringe akute Toxizität auf (s. LD<sub>50</sub> Tab. 5- 26). Zu typischen Symptomen einer akuten Vergiftung zählen z. B. die Irritation von Haut und Augen sowie Durchfall (Kamrin 2000).

Aufgrund der Eintragsmengen und des Vorkommens im Grundwasser wurde Atrazin in die Liste der prioritären Stoffe für Trinkwasser (2455/2001/EG) als prioritärer gefährlicher Stoff aufgenommen.

Anders als bei Atrazin ist die Datenlage für den Metabolit Desethylatrazin dürftig, besonders was Angaben zur Toxikologie betrifft. Hossain und Filipov (Hossain und Filipov 2008) konnten an Gehirngewebe von Ratten zeigen, dass die toxischen Effekte von Desethylatrazin mit denen von Atrazin vergleichbar sind. Bis jedoch vergleichbare Effekte auftreten, sind höhere Konzentrationen von Desethylatrazin im Vergleich zu Atrazin nötig (Hossain und Filipov 2008).

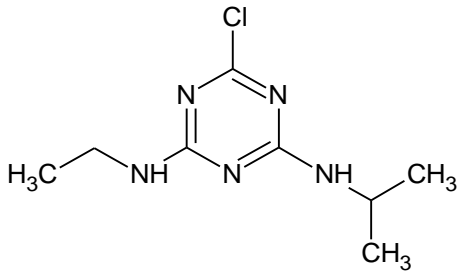
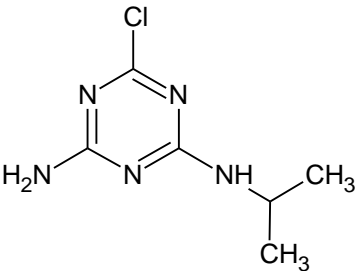
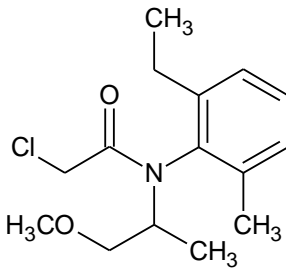



### 5.9.1.2 Metolachlor

Das Herbizid Metolachlor zählt zu der Gruppe der Chlorcarbonsäureamide (Römpp online, Stichwort: „Metolachlor“). Es wird in Mais-, Soja-, Erdnuss- und Kartoffelkulturen als Bodenherbizid im Voraufbau ausgebracht, um das Keimen von Unkräutern zu verhindern (Matolcsy *et al.* 1988). Sprosslinge nehmen Metolachlor über die Wurzeln auf, in denen es die Zellteilung inhibiert (Krämer und Schirmer 2007).

Das Herbizid wird durch die WHO als "mindergiftig" eingestuft („class III slightly hazardous“, WHO 2005). Es hat besitzt eine leichte akut toxische Wirkung (LD<sub>50</sub> s. Tab. 5- 26), die beim Menschen vor allem nach oraler Aufnahme auftritt (Kamrin 2000).

Versuche mit menschlichen Zellen deuteten auf eine zellschädigende Wirkung von Metolachlor hin (Dierickx 1999; Roloff *et al.* 1992; DIN EN ISO 10933-5). Ein Zusammenhang zwischen einer Exposition von Metolachlor und einem erhöhten Krebsrisiko ließ sich nicht nachweisen (Rusiecki *et al.* 2006).

Tab. 5- 26: Strukturformeln und einige Eigenschaften von Atrazin, Desethylatrazin und Metolachlor.

Strukturformel	Atrazin	Desethylatrazin	Metolachlor
			
<b>Physikalisch-chemische Eigenschaften</b>			
Molare Masse in g/mol	215,68 (Sigma-Aldrich 2010k)	187,60 (Sigma-Aldrich 2010b)	283,79 (Sigma-Aldrich 2011a)
Aggregatzustand	fest (Sigma-Aldrich 2010k)	fest (Sigma-Aldrich 2010b)	flüssig (Sigma-Aldrich 2011a)
Verteilungskoeffizient log P <sub>ow</sub>	2,61 (Sigma-Aldrich 2010k)	1,51 (Sigma-Aldrich 2010b)	2,9 (Krämer und Schirmer 2007)
Löslichkeit in Wasser	---	unlöslich (Sigma-Aldrich 2010b)	---
Henry-Konstante Pa m <sup>3</sup> /mol	1,0*10 <sup>-3</sup> (Akkan <i>et al.</i> 2003)	---	---
Chiou-Verteilungskoeffizient K <sub>oc</sub>	111 (Bottoni <i>et al.</i> 1996)	38 (Bottoni <i>et al.</i> 1996)	121–309 (Krämer und Schirmer 2007)
Letale Dosis LD <sub>50</sub>	672 mg/kg (Ratte oral) (Sigma-Aldrich 2010k) 1500 µg/L ( <i>Hyalella azteca</i> ) (Ralston-Hooper <i>et al.</i> 2009)	5100 µg/L ( <i>Hyalella azteca</i> ) (Ralston-Hooper <i>et al.</i> 2009)	1200 bis 2780 mg/kg (Ratte oral) (Kamrin 2000)
<b>Sicherheitsinformation</b>			
Piktogramm			
Gefahrenbezeichnung	H317, H373, H410 (Sigma-Aldrich 2010k)	H302, H319, H332 (Sigma-Aldrich 2010b)	H317, H330 (Sigma-Aldrich 2011a)
WGK	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010k)	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010b)	2 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2011a)

### 5.9.1.3 2,6-Dichlorbenzamid und Dichlobenil

Der Metabolit 2,6-Dichlorbenzamid ist ein Abbauprodukt des PBSM-Wirkstoffes 2,6-Dichlobenil, der durch Hydrolyse der Nitrilgruppe entsteht (Römpp online, Stichwort: „Dichlobenil“; Holtze *et al.* 2006).

Dichlobenil wird als Vorauf- und Nachaufherbizid (Römpp online, Stichwort: „Aufauf“) gegen einjährige und mehrjährige Gräser ausgebracht. Die Aufnahme erfolgt über Wurzeln und andere im Boden befindliche Pflanzenteile (Matolcsy *et al.* 1988). Hat eine Pflanze das Herbizid aufgenommen, wird die Biosynthese von Cellulose inhibiert und damit die Zellteilung und der Keimprozess (Römpp online, Stichwort: „Dichlobenil“).

Es neigt zum Verdampfen (Parochetti *et al.* 1971), ist aber weder bienengefährlich noch fischgiftig (Römpp online, Stichwort: Dichlobenil). Deshalb wird es auch in aquatischen Systemen angewendet (Matolcsy *et al.* 1988).

Die WHO hat Dichlobenil als „bei normalem Gebrauch nicht akut gefährlich“ eingestuft („class U; unlikely to present acute hazard in normal use“, WHO 2005). Eine geringe toxische Wirkung auf warmblütige Tiere konnte aber bereits 1960 (Koopman 1960) festgestellt werden (Cox 1997).

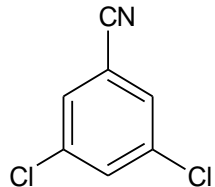
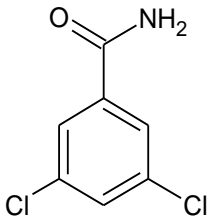
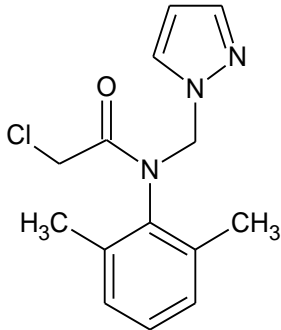


Untersuchungen der toxischen Wirkung von 2,6-Dichlorbenzamid haben gezeigt, dass für verschiedene aquatische Organismen eine moderat toxische Wirkung zu beobachten ist (van Leeuwen und Maas 1985).

### 5.9.1.4 Metazachlor

Der zur Gruppe der Chloracetamid-Herbizide zählende Wirkstoff Metazachlor (s. Tab. 5- 27) wurde 1982 von der *Fa. BASF* entwickelt. Er wird hauptsächlich als Voraufherbizid ausgebracht (Matolcsy *et al.* 1988) und wirkt gegen ein- und zweikeimblättrige Unkräuter sowie gegen einjährige Rispengräser. Er kommt in Raps-, Kohl-, Rettich- und anderen Kulturen zum Einsatz. Die Aufnahme von Metazachlor erfolgt über Wurzeln und Hypocotyl (Gehring und Thyssen 2009). In der Pflanze inhibiert es die Synthese langkettiger Fettsäuren und damit auch die Zellteilung (Krämer und Schirmer 2007).

Metazachlor wurde von der WHO als bei normalem Gebrauch nicht akut gefährlich eingestuft („class U, unlikely to present acute hazard in normal use“, WHO 2005).

**Tab. 5- 27: Wichtigste Eigenschaften von Dichlobenil, 2,6-Dichlorbenzamid und Metazachlor.**

Strukturformel	Dichlobenil	2,6-Dichlorbenzamid	Metazachlor
			
<b>Physikalisch-chemische Eigenschaften</b>			
Molare Masse	172,01 g/mol (Sigma-Aldrich 2010f)	190,03 g/mol (Sigma-Aldrich 2010a)	283,79 g/mol (Sigma-Aldrich 2010c)
Aggregatzustand	fest (Sigma-Aldrich 2010f)	fest (Sigma-Aldrich 2010a)	fest
Verteilungskoeffizient log P <sub>ow</sub>	---	0,77 (Cohr und Simonsen 2004)	2,13 (Aschi <i>et al.</i> 2007)
Löslichkeit in Wasser	---	2,7 g/L (Cohr und Simonsen 2004)	0,43 g/L (Mamy und Barriuso 2005)
Henry-Konstante Pa m <sup>3</sup> /mol	0,7 (Akkan <i>et al.</i> 2003)	---	8,4*10 <sup>-6</sup> (Akkan <i>et al.</i> 2003)
Chiou-Verteilungskoeffizient	400 (Akkan <i>et al.</i> 2003)	30 (Cohr und Simonsen 2004)	80 (Akkan <i>et al.</i> 2003)
K <sub>oc</sub>			
Letale Dosis LD <sub>50</sub>	2710 mg/kg (Ratte oral) (Sigma-Aldrich 2010f)	---	1000 mg/kg (Ratte oral) (Sigma-Aldrich 2010c)
<b>Sicherheitsinformation</b>			
Piktogramm		Kein gefährlicher Stoff laut GHS. (Sigma-Aldrich 2010a)	
Gefahrenbezeichnung	H312, H319 (Sigma-Aldrich 2010f)		H302 (Sigma-Aldrich 2010c)
WGK	2 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010f)	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010a)	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010c)

### 5.9.1.5 Endosulfan und Endosulfansulfat

Endosulfan selbst (s. Tab. 5- 28) war nicht Gegenstand Untersuchungen. Es wird hier aber beschrieben, da aus diesem der Metabolit Endosulfansulfat entsteht.

Endosulfan ist ein breit wirksames Insektizid und Akarizid, das als Kontakt- und Fraßgift gegen beißende und saugende Insekten eingesetzt wird (Matolcsy *et al.* 1988). Es wirkt im Nervensystem von Insekten als Antagonist auf deren GABA gesteuerten Cl<sup>-</sup>-Ionenkanal (Hainzl *et al.* 1998). Der Antagonist unterbindet den Chloridionenfluss (Casida 1993), was in Insekten wie auch in Säugern zu Hyperaktivität, Hyperexzitabilität, Krämpfen und unkontrollierter Nervenaktivität (Wafford *et al.* 1989; Bloomquist 2003) und letztendlich zum Tod führt (Bloomquist 1993).

Endosulfan hat oral wie dermal aufgenommen eine stark akut toxische Wirkung (LD<sub>50</sub>; s. Tab. 5- 26). Es wurde mit einer LD<sub>50</sub> von 51 mg/kg Körpergewicht bei Ratten, von der WHO als mäßig giftig eingestuft („class II, moderately hazardous“, WHO 2005). Es zeigt als technische Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomer im E-Screen Assay zwischen 10 – 25  $\mu$ mol/L estrogene Aktivität und bei höheren Konzentrationen wirkt es zytotoxisch (Soto *et al.* 1994; Colborn *et al.* 1994). Beim Abbau wird der zyklische Sulfitester Endosulfan zum noch giftigeren Endosulfansulfat (s. Tab. 5- 28) metabolisiert (Rao *et al.* 1981; Kwon *et al.* 2005). Dieser entsteht auch bei der Entgiftung von Endosulfan in der Leber (Lee *et al.* 2006).

Bei Untersuchungen konnte Endosulfan im Blut, im Körperfett, in der Plazenta, der Nabelschnur und der Muttermilch von exponierten Frauen nachgewiesen werden (Cerrillo *et al.* 2005).

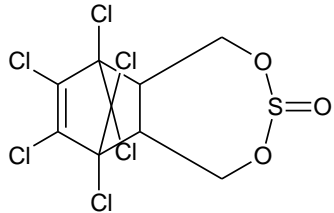
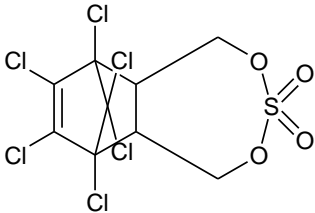
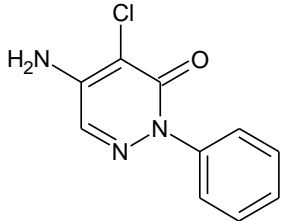



Endosulfan und dessen Metabolit Endosulfansulfat gefährden v. a. Flüsse, deren Mündungsgebiete (Scott *et al.* 2002; Rao und Murty 1982) sowie allgemein marine Systeme (Rao *et al.* 1981; Cotham und Bidleman 1989; DeLorenzo *et al.* 2002). Daraus ergeben sich vor allem im ländlichen Raum Verschmutzungen des Grundwassers (Mohapatra *et al.* 1995).

### 5.9.1.6 Chloridazon / Pyrazon

Das Herbizid Chloridazon wurde 1962 als Vorlauf- und Nachlaufherbizid gegen Samenunkräuter in Zuckerrüben- und Futterrübenkulturen vorgestellt (Fischer 1962).

Das zu den Phenylpyridazonen (Fischer 1962) zählende Herbizid wird über Wurzeln und Blätter aufgenommen (Matolcsy *et al.* 1988), hemmt die Photosynthese (Alberts *et al.* 2011) wie auch die Hill-Reaktion, was zum Absterben der Unkräuter führt (Römpp online, Stichwort: „Chloridazon“). Chloridazon wirkt auf Säugetiere mäßig giftig und führt bei Hautkontakt zu Irritationen (Matolcsy *et al.* 1988). Die WHO stuft Chloridazon als „bei normalem Gebrauch nicht akut gefährlich“ ein (WHO 2005).

**Tab. 5- 28: Strukturformeln und einige Eigenschaften von Endosulfan, Endosulfansulfat und Chloridazon.**

Strukturformel	Endosulfan	Endosulfansulfat	Pyrazon (Chloridazon)
			
<b>Physikalisch-chemische Eigenschaften</b>			
Molare Masse	406,93 g/mol (Sigma-Aldrich 2010j)	422,93 g/mol (Sigma-Aldrich 2010g)	221,64 g/mol (Sigma-Aldrich 2010l)
Aggregatzustand	fest (Sigma-Aldrich 2010j)	fest (Sigma-Aldrich 2010g)	fest (Sigma-Aldrich 2010l)
Verteilungskoeffizient log P <sub>ow</sub>	3,83 (Sigma-Aldrich 2010j)	3,66 (Sigma-Aldrich 2010g)	1,14 (Sigma-Aldrich 2010l)
Löslichkeit in Wasser	0,32 mg/L (α); 0,33 mg/L (β) (Hussen <i>et al.</i> 2006)	0,22 mg/L (Hussen <i>et al.</i> 2006)	340 mg/L (del Pilar Castillo und Torstenson 2007)
Henry-Konstante Pa m <sup>3</sup> /mol	1,0 (α); 1,91 (β) (Hussen <i>et al.</i> 2006)	2,61 v	---
Chiou-Verteilungskoeffizient	3,55 (α); 3,83 (β) (Hussen <i>et al.</i> 2006)	11760,1 (Kördel <i>et al.</i> 1993)	120 (del Pilar Castillo und Torstenson 2007)
K <sub>oc</sub>			
Letale Dosis LD <sub>50</sub>	18 – 160 mg/kg (oral Ratte) (Kamrin 2000)	18 mg/kg (oral Ratte) (Sigma-Aldrich 2010g)	647 mg/kg (oral Ratte) (Rudén und Hansson 2003)
<b>Sicherheitsinformation</b>			
Piktogramm			
Gefahrenbezeichnung	H319, H301, H311, H410 (Sigma-Aldrich 2010j)	H300, H400 (Sigma-Aldrich 2010g)	H317, H410 (Sigma-Aldrich 2010l)
WGK	3 (Kenn-Nummer 468 in VwVwS) (Sigma-Aldrich 2010j)	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010g)	2 (Kenn-Nummer 1.748 in VwVwS) (Sigma-Aldrich 2010l)

#### **5.9.1.7 Terbutryn**

Im Getreide-, Mais-, Zuckerrohr-, Baumwoll-, Bananen- und Sonnenblumenanbau finden sich einige der Anwendungen für Terbutryn (Matolcsy *et al.* 1988). Es wird sowohl im Vorlauf wie auch im Nachlauf ausgebracht und kann auch zur Bekämpfung von Algen und Wasserpflanzen eingesetzt werden (Römpf online, Stichwort: „Terbutryn“). Das Triazin wird von den Unkräutern über Wurzeln und Blätter aufgenommen (Matolcsy *et al.* 1988) und wirkt inhibierend auf die Photosynthese (François und Robinson 1990) und auf das Photosystem II (Goldsborough und Robinson 1984).

Die WHO hat Chloridazon als „bei normalem Gebrauch nicht akut gefährlich“ klassifiziert (WHO 2005). Es konnten jedoch Schäden an der DNA menschlicher Leukozyten nachgewiesen werden (Moretti *et al.* 2002).

#### **5.9.1.8 Tebuconazol**

Der zu den Triazolen zählende Fungizid Tebuconazol wurde 1988 von Bayer eingeführt. Das PBSM wirkt als Sterolbiosynthese-Inhibitor (SBI) in Membranen, wird zur Klasse I (SBI Klasse I) gezählt und verhindert die Biosynthese von Ergosterol (Mercer 1984) einem Zellbaustein von Pilzen (Börner *et al.* 2009).

Tebuconazol wird als Spritzmittel im Getreide-, Raps-, Obst- und Gemüseanbau (Börner *et al.* 2009) wie auch als Beizmittel von Saatgut verwendet (Römpf online, Stichwort: „Tebuconazol“).

Die WHO hat den Wirkstoff in die Gefährdungsklasse III („class III, slightly hazardous“, WHO 2005) eingestuft. Untersuchungen haben gezeigt, dass Tebuconazol kein bzw. ein nur sehr geringes endokrines Potenzial hat (Bitsch *et al.* 2002; Kjærstad *et al.* 2007).

#### **5.9.1.9 Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin**

Wie Atrazin zählt auch Terbuthylazin zu den Triazinen und wird vor allem als Vorlaufherbizid (Römpf online, Stichwort: „Terbuthylazin“) im Mais-, Kartoffel-, Kaffee-, Wein-, Olivenanbau und in Baumschulen verwendet (WHO 2003). Es wird über Wurzeln und Blätter aufgenommen (WHO 2003) und wirkt als Photosynthese-Hemmer auf das Photosystem II von Pflanzen (Krämer und Schirmer 2007).

Die WHO hat Terbuthylazin als „bei normalem Gebrauch nicht akut gefährlich“ klassifiziert (WHO 2005).

**Tab. 5- 29: Wichtigste Eigenschaften von Terbutryn, Tebuconazol, Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin.**

Strukturformel	Terbutryn	Tebuconazol	Terbuthylazin	Desethylterbuthylazin
<b>Physikalisch-chemische Eigenschaften</b>				
Molare Masse	241,36 g/mol (Sigma-Aldrich 2010i)	307,82 g/mol (Sigma-Aldrich 2010h)	229,7 g/mol (Sigma-Aldrich 2010d)	201,66 g/mol (Sigma-Aldrich 2010e)
Aggregatzustand	fest (Sigma-Aldrich 2010i)	fest (Sigma-Aldrich 2010h)	fest (Sigma-Aldrich 2010d)	fest (Sigma-Aldrich 2010e)
Verteilungskoeffizient	3,74 (Sigma-Aldrich 2010i)	3,7 (Chimuka <i>et al.</i> 2009)	3,21 (del Pilar Castillo und Torstenson 2007)	1,48 (Sigma-Aldrich 2010e)
log Pow				
Löslichkeit in Wasser	---	36 mg/L (Coscollà <i>et al.</i> 2009)	8,5 mg/L (del Pilar Castillo und Torstenson 2007)	Unlöslich (Sigma-Aldrich 2010e)
Henry-Konstante Pa m <sup>3</sup> /mol	1,98*10 <sup>-7</sup> (berechnet) (Delgado und Alderete 2003)	1,0*10 <sup>-5</sup> (Coscollà <i>et al.</i> 2009)	4,1*10 <sup>-3</sup> (Siebers <i>et al.</i> 1994)	---
Chiou- Verteilungskoeffizient K <sub>oc</sub>	179 – 468 (Barriuso <i>et al.</i> 1992)	1023,3 (Kördel <i>et al.</i> 1995)	199 (Bottoni <i>et al.</i> 1996)	---
Letale Dosis LD <sub>50</sub>	2045 mg/kg (Sigma-Aldrich 2010i)	4000 mg/kg (oral Ratte) (Baugros <i>et al.</i> 2009)	1845 mg/kg (Sigma-Aldrich 2010d)	---
<b>Sicherheitsinformation</b>				
Piktogramm				
Gefahrenbezeichnung	H319, H400 (Sigma-Aldrich 2010i)	H302, H411, H369d (Sigma-Aldrich 2010h)	H302, H332 (Sigma-Aldrich 2010d)	H317, H319 (Sigma-Aldrich 2010e)
WGK	2 (Kenn-Nummer 612 in VwVwS) (Sigma-Aldrich 2010i)	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010h)	2 (Kenn-Nummer 604 in VwVwS) (Sigma-Aldrich 2010d)	3 (Selbsteinstufung) (Sigma-Aldrich 2010e)

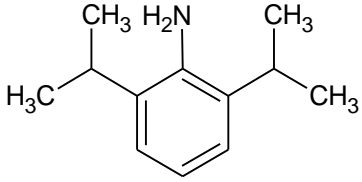

### 5.9.1.10 2,6-Diisopropylanilin

Die Substanz 2,6-Diisopropylanilin (DIPA) wird meist als Edukt bei der Synthese verschiedener Produkte eingesetzt, beispielsweise der Synthese des auf die mitochondriale Respiration (Ruder *et al.* 1991) wirkenden Pestizids Diafenthuron (Knox *et al.* 2002) oder von Antioxidantien für Schmierstoffe (US 2009 / 0 287 022 A1). Bei der Ringöffnungspolymerisation (ROP) kann es als Edukt bei der Herstellung von Katalysatoren (US 2006 / 0 247 124 A1) eingesetzt werden.

DIPA konnte im Recyclingprozess von Kunststoffen nachgewiesen werden (Watanabe *et al.* 2007). Es sollte nicht ins Erdreich, Abwasser oder Gewässer gelangen (Sigma-Aldrich 2011b), weil es toxisch auf Fische wirkt (Russom *et al.* 1997; Seward *et al.* 2002).

DIPA kann durch Hydrolyse des Monomerstabilisators Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)carbodiimid (CDI) entstehen, das in Polymerblends bestehend aus Polyglycolsäure (PGA) und Polyethylenterephthalat (PET) enthalten ist. Daher empfiehlt die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA), dass die Migrationsmenge von DIPA aus Lebensmittelverpackungen nicht größer als 0,05 mg/kg Lebensmittel sein sollte (EFSA 2010).

**Tab. 5- 30: Strukturformel und physikalisch-chemische Eigenschaften von DIPA (Sigma-Aldrich 2011b).**

Strukturformel	2,6-Diisopropylanilin
	
<b>Physikalisch-chemische Eigenschaften</b>	
Molare Masse	177,29 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
Verteilungskoeffizient log P <sub>ow</sub>	---
Löslichkeit in Wasser	schwer löslich
Henry-Konstante Pa m <sup>3</sup> /mol	---
Letale Dosis LD <sub>50</sub>	4077 mg/kg (oral Ratte)
<b>Sicherheitsinformation</b>	
Piktogramm	
Gefahrenbezeichnung	H225, H302, H314, H332
WGK	2 (Kenn-Nummer 614 in VwVwS)

## 5.9.2 PBSM-Analytik

Für Pestizide im Trinkwasser sind die in der TrinkwV 2001 § 6 Abs. 2 Anl. 2 Lfd. Nr. 10 und 11 angegebene Grenzwerte verbindlich und ohne Überschreitung einzuhalten. Die Grenzwerte für PBSM Einzelsubstanzen liegen bei 0,1 µg/L und in der Summe bei 0,5 µg/L. Damit PBSM in solch niedrigen Konzentrationen im Trinkwasser detektiert werden können, sind leistungsfähige Analysemethoden erforderlich. Sie beinhalten noch vor der eigentlichen Analyse Reinigungs- und Anreicherungsschritte.

Da Biomasse und Hydrolyseprodukte des PCL die PBSM-Analyse störten, konnten die standardisierten Methoden für Trinkwasser nicht angewendet werden. Von den vorgesehenen Reinigungsschritten der entsprechenden Methoden der Abwasseranalytik wurden zu hohe Verluste erwartet. Deshalb wurde eine Analysemethoden basierend auf einer flüssig-flüssig Extraktion und anschließender GC-MS Analyse vorgenommen.

### 5.9.2.1 Flüssig-flüssig-Extraktion

Die wässrige Probe (Probenahme s. Kap. 5.3.3) wurde zunächst über Glasfaserfilter (Typ 13400 Ø = 50 mm, *Fa. Sartorius*) und dann über 0,45 µm Membranfilter (Zellulose-Nitrat, *Fa. Sartorius*) filtriert. 150 mL der filtrierten Proben wurden in einen Schütteltrichter überführt, die deuterierten internen Standards (ISTD) dazu pipettiert (s. Tab. 5- 31) und anschließend durch Schütteln vermischt. Dem Ansatz wurden Dichlormethan (DCM; 25 mL; Chromasolv® for HPLC, *Fa. Sigma-Aldrich*) zugegeben, die enthaltenen PBSM und ISTD durch Schütteln extrahiert, und nach der Phasentrennung das PBSM-haltige DCM in einem Rundkolben aufgefangen. Der Vorgang wurde anschließend mit weiterem Dichlormethan (25 mL) wiederholt.

Der in dem Rundkolben aufgefangene Extrakt wurde mit geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*Fa. Sigma-Aldrich*) getrocknet, danach in einen zweiten Rundkolben überführt und bei 45 °C im Wasserbad am Rotationsverdampfer (Re 111, *Fa. Büchi*) eingedampft. Dieser Extrakt wurde anschließend in ein 5-mL-Extrahiergläschen überführt und auf ein Endvolumen von 100 µL eingedampft.

**Tab. 5- 31: Interne Standards (ISTD) für 150 mL Probenvolumen.**

Name	CAS	Hersteller
Atrazin - d5	1912-24-9	
Desethylatrazin - d2	6190-65-4	
Metolachlor - d4	87392-12-9	<i>Fa. Dr. Ehrenstorfer</i>
Dibutylphthalat (DBP)	84-74-2	
Benzylbutylphthalat (BBP)	85-68-7	
Koffein - 13C	78072-66-9	<i>Fa. CIT</i>

\* Konzentrationen der ISTD waren 0,1 µg/µL und es wurden für jeden Ansatz mit 150 mL Probenvolumen 100 µL je ISTD eingesetzt.

### 5.9.2.2 PBSM-Bestimmung mittels GC-MS

Die Analyse der DCM-Extrakte erfolgte im Gaschromatographen (GC 6890 Plus, *Fa. Agilent*) mit angeschlossenen Massenspektrometer (MSD 5973N, *Fa. Agilent*).

Es wurden 3 µL des Extraktes von Hand in den Injektor (7673 Injector, *Fa. Agilent*) eingespritzt (s. Tab. 5- 32), die PBSM wurden getrennt (s. Tab. 5- 33 und Tab. 5- 44) und quantifiziert.

**Tab. 5- 32: Einstellung Injektor.**

Aufgabe	on column / splitless
Temperatur	250 °C
Druck	60,7 kPa
Spülfluss	46,5 mL/min
Spüldauer	2,0 min
Gesamtfluss	50,2 mL/min
Gas	Helium

**Tab. 5- 33: Angaben Säule PBSM-Analytik.**

Säulentyp	<i>Fa. Agilent</i> 122-5032 DB-5
Säulendimensionen	Länge: 30 m Ø: 0,25 mm Filmdicke: 0,25 µm

**Tab. 5- 34: Temperaturprogramm GC-Oven PBSM-Analytik.**

Start	80 °C isotherm 1 min
Heizen	7 °C/min auf 180 °C
Halten	180 °C für 1 min
Heizen	12 °C/min auf 240 °C
Heizen	20 °C/min auf 300 °C
Halten	300 °C für 12 min

### 5.9.2.3 Auswertung der GC-MS Analysen

Zur Auswertung wurden für die verschiedenen PBSM (s. Tab. 5- 25 und Tab. 5- 36) und Standards (s. Tab. 5- 31) die entsprechenden charakteristischen Ionen (char. Ionen) aus der MS-Datenbank NIST 05a (NIST) ausgewählt (s. Tab. 5- 35 und Tab. 5- 36).

**Tab. 5- 35: m/z-Werte ausgewählter Ionen der untersuchten PBSM und DIPA im GC-MS.**

Substanz	m/z der char. Ionen		
Atrazin	200	215	
Desethylatrazin	172	174	187
2,6-Dichlorbenzamid	173	175	189
Chloridazon	221	77	
Endosulfansulfat	272	274	276
Metazachlor	133	209	
Metolachlor	162	238	
Tebuconazol	250	252	
Terbuthylazin	214	229	
Desethylterbuthylazin	186	188	201
Terbutryn	185	226	241
DIPA	162	177	

**Tab. 5- 36: Charakteristische Ionen verwendeter ISTD.**

ISTD	m/z der char. Ionen		
Atrazin-D5	205	220	
Desethylatrazin-D2	175	177	193
BBP	153		
Koffein- <sup>13</sup> C	111	197	
DBP	153		
Metolachlor-D4	166	242	

Mit dem Programm MSD ChemStation D.02.00.275 (Fa. Agilent) wurden die charakteristischen Ionenmassen (m/z) der PBSM und ISTD aus dem Chromatogramm des Gesamtionenstroms (TIC) extrahiert und die Peaks von Hand integriert.

Aus den so bestimmten Flächen wurde für jede Substanz ein relativer Response (rel. Resp.) berechnet (s. Gl. 5- 78) und über eine Verdünnungsreihe eine Kalibrierfunktion erstellt. Anhand dieser konnte die Konzentration der PBSM im Wasser berechnet werden.

$$\text{rel. Resp.} = \frac{A_{\text{char. Ion PBSM}}}{A_{\text{char. Ion ISTD}}} \quad \text{Gl. 5- 78}$$

Die zur Berechnung der rel. Resp. verwendeten PBSM-Ionen und zugehörigen ISTD-Ionen sind in Tab. 5- 37 zusammengestellt.

**Tab. 5- 37: m/z-Werte der PSM- und ISTD-Ionen und zugehöriger relativer Response.**

	char. Ion	ISTD	char. Ion ISTD	rel. Resp.
Atrazin	200	Atrazin-D5	205	$A_{200}/A_{205}$
Desethylatrazin	174	Desethylatrazin-D2	177	$A_{174}/A_{177}$
2,6-Dichlorbenzamid	173	Atrazin-D5	205	$A_{173}/A_{205}$
Chloridazon	221	BBP	153	$A_{221}/A_{153}$
Endosulfansulfat	272	BBP	153	$A_{272}/A_{153}$
Metazachlor	133	BBP	153	$A_{133}/A_{153}$
Metolachlor	162	Metolachlor-D4	166	$A_{162}/A_{166}$
Tebuconazol	250	BBP	153	$A_{250}/A_{153}$
Terbutylazin	214	Koffein- <sup>13</sup> C	111	$A_{214}/A_{111}$
Desethylterbutylazin	186	Atrazin-D5	205	$A_{186}/A_{205}$
Terbutryn	185	Metolachlor-D4	166	$A_{185}/A_{166}$
DIPA	162	Atrazin-D5	205	$A_{162}/A_{205}$

#### 5.9.2.4 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Nachweisverfahren wie GC-MS werden verwendet, um geringste Mengen eines Analyten in einer Probe zu detektieren.

- Die **Nachweisgrenze** (Limit of Detection **LOD**) gilt dabei als die Menge Analyt, bei der sich das Messsignal vom Rauschen deutlich unterscheidet und der Analyt erstmals qualitativ erfasst werden kann (Kromidas und Kuss 2008).
- Die **Erfassungsgrenze** (Limit of Inclusion **LOI**) wird verwendet, um sicher den qualitativen Nachweis zu erbringen, dass der gesuchte Analyt in einer Probe enthalten ist. Eine Quantifizierung des Analyten ist dabei noch nicht möglich (Kromidas und Kuss 2008).
- Die **Bestimmungsgrenze** (Limit of Quantification **LOQ**) beschreibt die Menge Analyt, die eine qualitativ und quantitativ Bestimmung zulassen (Kromidas und Kuss 2008).

Nachweis- (LOD), Erfassungs- (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ), wurden über das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) definiert und bestimmt (Kromidas und Kuss 2008). Dazu wurde die Höhe H des GC-MS-Peaks der Probe bis zur Basislinie bestimmt (s. Abb. 5- 14). Bei halber Höhe ( $0,5 \cdot H$ ) wurde dann die Peakbreite  $W_h$  ermittelt und der zu untersuchende Retentionsbereich  $20 \cdot W_h$  berechnet.

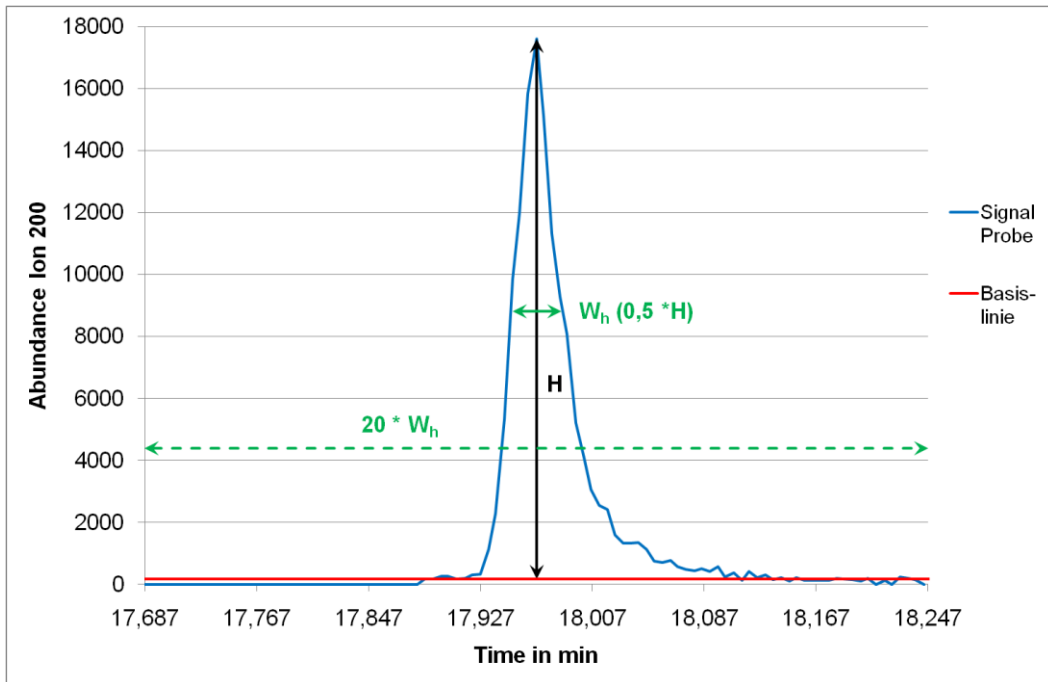


Abb. 5- 14: Atrazin-Peak im GC-MS-Chromatogramm. Der Peak entspricht der geringsten Verdünnung, die bei der Erstellung der Kalibriergeraden verwendet wurde. Höhe  $H$ , Peakbreite  $W_h$  und des in einer Blindprobe untersuchten Bereiches  $20 * W_h$  (s. Abb. 5- 15).

Der Retentionsbereich  $20 * W_h$  der Probe wird anschließend auf die Analyse der Blindprobe übertragen. Aus der oberen und unteren Grenze des Signals der Blindprobe wird die Schwankung  $h_n$  bestimmt (s. Abb. 5- 15) und das Signal-Rausch-Verhältnis  $S/N$  berechnet (s. Gl. 5- 79).

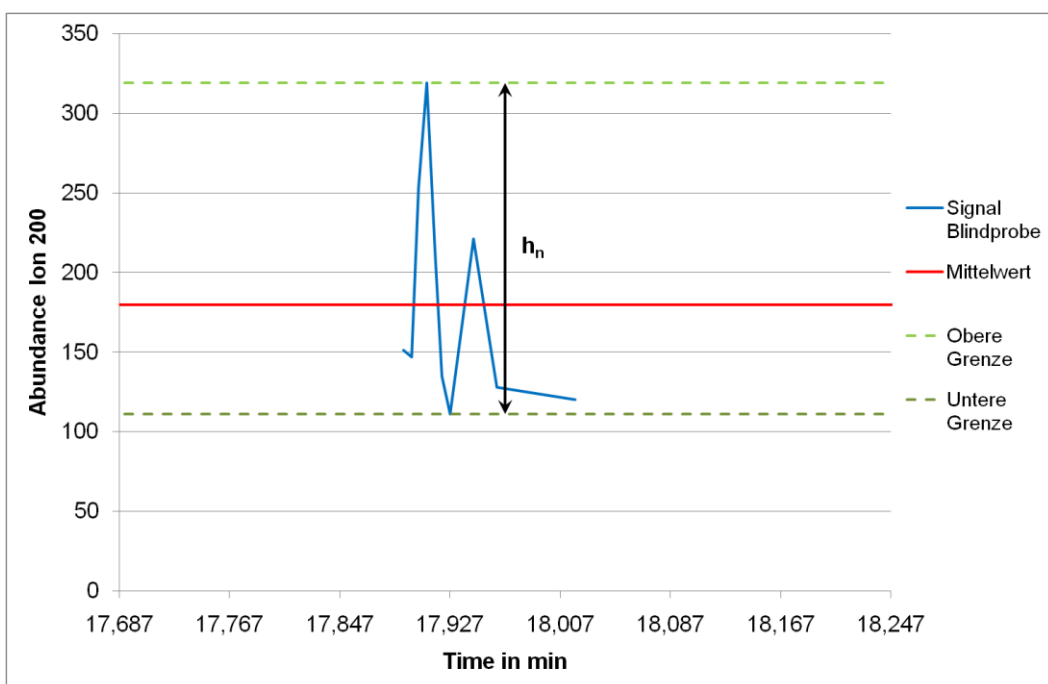


Abb. 5- 15: Rauschen der Ionenspur  $m/z$  200 der Blindprobe. Eingezeichnet ist  $h_n$ .

$$S/N = \frac{H}{\frac{h_n}{2}} = \frac{2 \cdot H}{h_n} \quad \text{Gl. 5- 79}$$

Aus dem ermittelten S/N kann dann durch Einsetzen der angegebenen Faktoren f (s. Gl. 5- 80) in Gl. 5- 80 die entsprechende Grenze (Limit) berechnet werden, z. B.  $f_{Limit} = 3$  für die Nachweisgrenze (LOD).

$$\frac{m_{Probe}}{\left(\frac{S/N}{f_{Limit}}\right)} = \text{Limit} \quad \begin{array}{l} 3 \text{ für LOD} \\ 6 \text{ für LOI} \\ 10 \text{ für LOQ} \end{array} \quad \text{Gl. 5- 80}$$

### 5.9.2.5 GC-MS-Kalibrierung für die PBSM-Analytik

Die Analysen der zur Kalibrierung hergestellten Verdünnungsreihen der PBSM zeigen (s. Abb. 5- 16 und Abb. 5- 17), dass der rel. Resp. gut mit der abs. Masse der PBSM korrelieren und linear sind. Die Grenzen (LOD, LOI, LOD) der PBSM für die entwickelte GC-MS-Methode sind in Tab. 5- 38 und Tab. 5- 39 zusammengefasst.

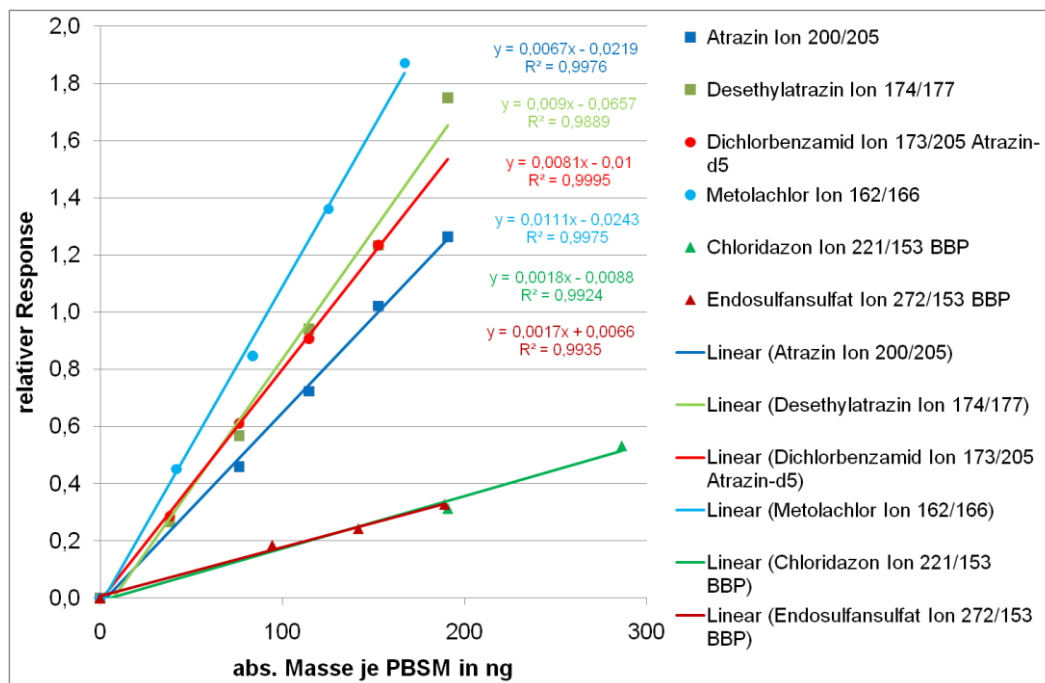


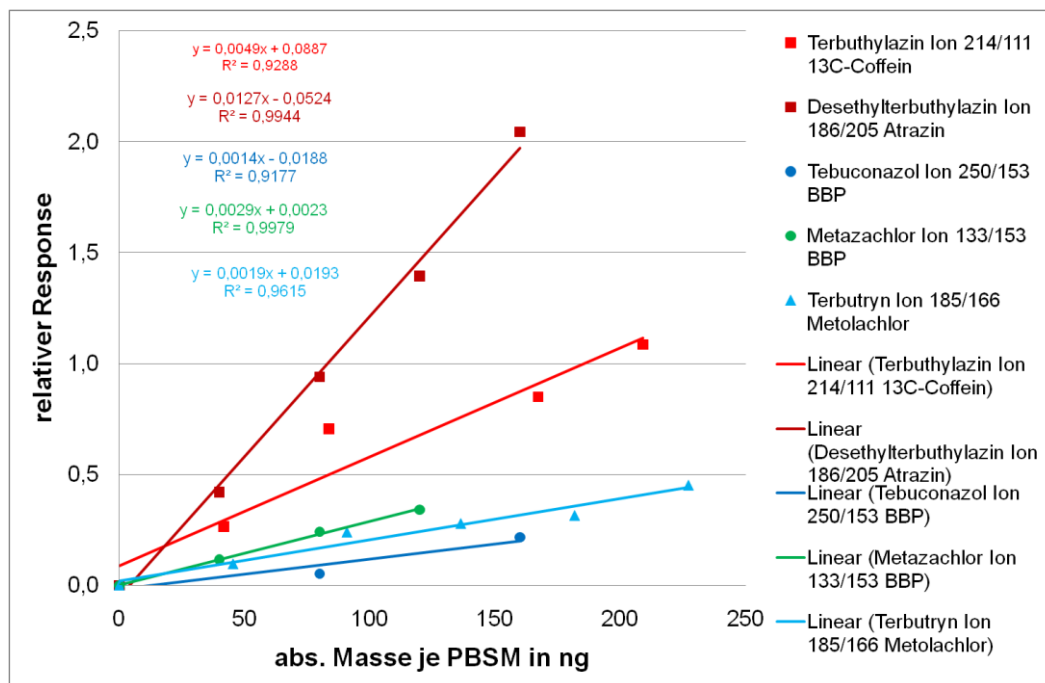
Abb. 5- 16: Kalibriergeraden für Atrazin, Desethylatrazin, Dichlorbenzamid, Metolachlor, Chloridazon und Endosulfansulfat.

**Tab. 5- 38: Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelten Nachweis- (LOD), Erfassungsgrenze (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ).**

	Atrazin Ion 200	Desethyl- atrazin Ion 174	2,6-Dichlor- benzamid Ion 173	Metolachlor Ion 162	Chloridazon Ion 221	Endosulfan- sulfat Ion 272
LOD in ng* / ng/L**	0,7 / 4,6	4,3 / 28,8	2,7 / 17,7	0,5 / 3,1	6,9 / 45,8	0,1 / 0,8
LOI in ng* / ng/L**	1,3 / 9,1	8,6 / 57,6	5,32 / 35,4	0,9 / 6,1	13,8 / 91,7	0,3 / 1,7
LOQ in ng* / ng/L**	2,3 / 15,2	14,4 / 96,0	8,9 / 59,1	1,5 / 10,2	22,9 / 152,7	0,4 / 2,9

\* Menge je PBSM im Extrakt.

\*\* Entsprechende Konzentrationen je PBSM in der Probe.



**Abb. 5- 17: Kalibriergeraden für Terbutylazin, Desethylterbutylazin, Tebuconazol, Metazachlor und Terbutryn.**

**Tab. 5- 39: Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelten LOD, LOI und LOQ.**

	Terbutylazin Ion 214	Desethyl- terbutylazin Ion 186	Tebuconazol Ion 250	Metazachlor Ion 133	Terbutryn Ion 185
LOD in ng* / ng/L**	2,7 / 17,2	2,2 / 14,9	8,9 / 59,4	0,5 / 3,5	2,0 / 13,1
LOI in ng* / ng/L**	5,2 / 34,3	4,5 / 29,8	17,8 / 118,7	1,1 / 7,0	4,0 / 26,3
LOQ in ng* / ng/L**	8,6 / 57,2	7,5 / 49,6	29,7 / 197,9	1,8 / 11,7	6,6 / 43,9

\* Menge je PBSM im Extrakt.

\*\* Entsprechende Konzentrationen je PBSM in der Probe.

Diisopropylanilin (DIPA) war als Kontamination im PCL enthalten. Es wird in die WGK 2 eingestuft (s. Kap. 5.9.1.10 und 5.10.4). Über charakteristische Ionen konnte die Verbindung kalibriert (Abb. 5- 18) und mit den PBSM zusammen analysiert werden.

Zur Konzentrationsbestimmung von DIPA wurde das Ionenpaar m/z 162/205 verwendet. Die zugehörigen Grenzen siehe Tab. 5- 40.

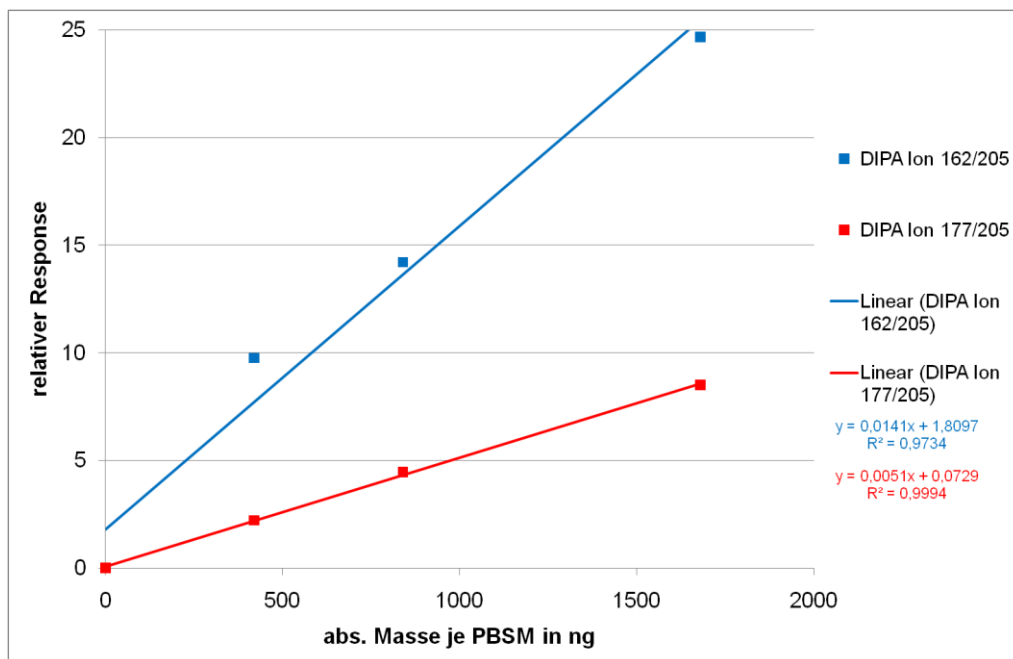


Abb. 5- 18: Kalibriergeraden für DIPA basierend auf den Ionen m/z 162 und 177 zur Ermittlung der DIPA-Konzentration im Roto-Bioreaktor.

Tab. 5- 40: Nachweis- (LOD), Erfassungs- (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ) von DIPA.

	DIPA Ion m/z 162	DIPA Ion m/z 177
LOD in ng* / ng/L**	1,3 / 8,4	6,8 / 45,3
LOI in ng* / ng/L**	2,5 / 16,8	13,6 / 90,6
LOQ in ng* / ng/L**	4,2 / 27,9	22,6 / 150,9

\* Menge je PBSM im Extrakt.

\*\* Entsprechende Konzentrationen je PBSM in der Probe.

### 5.9.2.6 Bestimmung der Unsicherheit der Analytik

Die ermittelten Kalibriergeraden (s. Abb. 5- 16, Abb. 5- 17 und Abb. 5- 18) stellen einen linearen Zusammenhang zwischen dem rel. Response und der zu ermittelnden Menge eines PBSM in der Probe her. Aus den Kalibriergeraden der PBSM ergibt sich, dass der rel. Response Eingangsgröße (Y-Wert) ist und die Messunsicherheit des Verfahrens  $u(X)$  für eine indirekten Kalibrierung bestimmt werden muss (Hässelbarth 2004).

Um die Kalibriergerade berechnen zu können, wurden für die Anzahl  $K$  der verwendeten Kalibrierpunkten die Mittelwerte für die  $x$ -Werte ( $\bar{x}_U$ , s. Gl. 5- 81) sowie die  $y$ -Werte ( $\bar{y}_U$ , s. Gl. 5- 82) berechnet.

$$\bar{x}_U = \frac{\sum x_i}{K} \quad \text{Gl. 5- 81}$$

$$\bar{y}_U = \frac{\sum y_i}{K} \quad \text{Gl. 5- 82}$$

Die Mittelwerte  $\bar{x}_U$  und  $\bar{y}_U$ , wurden dann in die Formeln zur Berechnung der Summen der Abweichungsquadrate in  $x$  ( $Q_{xx}$ , s. Gl. 5- 83) sowie in  $x$  und  $y$  ( $Q_{xy}$ , s. Gl. 5- 84) eingesetzt, die Steigung  $\beta_U$  (s. Gl. 5- 85), den Achsenabschnitt  $\alpha_U$  (s. Gl. 5- 86) und die Geradengleichung für die Kalibrierung  $y_U$  bestimmt (s. Gl. 5- 87).

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Gl. 5- 83}$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y}) \quad \text{Gl. 5- 84}$$

$$\beta_U = \frac{Q_{xx}}{Q_{xy}} \quad \text{Gl. 5- 85}$$

$$\alpha_U = \bar{y} - \beta_U * \bar{x} \quad \text{Gl. 5- 86}$$

$$y_U = \alpha_U + \beta_U * x \quad \text{Gl. 5- 87}$$

Um die Unsicherheit von  $\alpha_U$  und  $\beta_U$  zu bestimmen, wurde die statistische Analyse gewählt und die Reststandardabweichung  $s_R$  der  $y$ -Werte ( $y_i$ , s. Gl. 5- 88) berechnet (Hässelbarth 2004).

$$s_R^2 = \sum \frac{[y_i - (\alpha_U + \beta_U * x)]^2}{K - 2} \quad \text{Gl. 5- 88}$$

Die Ergebnisunsicherheit  $u(x)^2$  (s. Gl. 5- 89) für einen Einzelwert erhält man, wenn diese für eine Ergebnisgröße  $X$  berechnet. Da am Rand des Kalibrierintervalls Gl. 5- 89 ihren Maximalwert erreicht (Hässelbarth 2004), wurde für  $X$  die höchste Konzentration der

Kalibrierung einer Substanz eingesetzt. Die berechneten Unsicherheiten für die PBSM und DIPA sind in Tab. 5- 41 zusammengestellt.

$$u(X)^2 = \frac{s_R^2}{\beta_U} * \left[ 1 + \frac{1}{K} + \frac{(X - \bar{x})^2}{Q_{xx}} \right] \quad \text{Gl. 5- 89}$$

**Tab. 5- 41: Messunsicherheit der PBSM- und DIPA.**

PBSM	X in ng* / ng/L**	u(X) in ng* / ng/L**
Atrazin	190,9 / 1272,7	± 4,3 / 28,7
Desethylatrazin	190,9 / 1272,7	± 8,8 / 58,7
Dichlorbenzamid	160,0 / 1066,7	± 1,7 / 11,3
Metolachlor	167,3 / 1115,3	± 4,0 / 26,7
Chloridazon	286,4 / 1909,3	± 18,1 / 120,7
Endosulfansulfat	189,1 / 1260,7	± 8,6 / 57,3
Terbutylazin	209,1 / 1394,0	± 6,3 / 42,0
Desethylterbutylazin	160, 0 / 1066,7	± 5,7 / 38,0
Tebuconazol	160, 0 / 1066,7	± 36,6 / 244,0
Metazachlor	120,0 / 800,0	± 3,1 / 20,7
Terbutryn	227,3 / 1515,3	± 19,6 / 130,7
DIPA	1680,0 / 11200,0	± 155,3 / 1035,3

\* Menge je PBSM im Extrakt.

\*\* Entsprechende Konzentrationen je PBSM in der Probe.

### 5.9.2.7 Sorptionsversuche

#### Vorbereiten des Granulats für Sorptionsversuche

Die Versuche wurden durchgeführt, um das Sorptionsverhalten der ausgewählten PBSM an *Capa 6500* zu charakterisieren.

Um potenzielle Hydrolyseprodukte des PCL zu entfernen, wurde PCL (250 g) mit autoklaviertem Leitungswasser (500 mL) versetzt, und die Mischung über Nacht sanft geschüttelt. Das Waschwasser wurde eine Woche lang täglich gewechselt.

Anschließend wurde das gewaschene Granulat bei Raumtemperatur getrocknet, um einen potenziellen Einfluss von anhaftendem Wasser auf die Sorptionsversuche zu vermeiden.

#### Versuchsdurchführung

In 1 L-Gewindehalsflaschen (*Fa. Carl Roth*) wurden 100 g des trockenen und gespülten PCL eingewogen und autoklaviertes Wasser (150 mL) mit einer Konzentration von 1,5 µg/L je PBSM (s. Tab. 5- 4) zugegeben. Die Ansätze wurden 2 h sanft geschüttelt, das PCL abfiltriert und die verbleibenden PBSM aus dem Wasser extrahiert (s. Kap. 5.9.2.1).

### 5.10 Thermoextraktion

Die Thermoextraktion wurde in dieser Arbeit verwendet, um bei verschiedenen PCL- und „Biocompound“-Proben potenziell freisetzbare flüchtigen Inhaltsstoffe zu charakterisieren (s. Abb. 5- 19 und Tab. 5- 42) und diese den in den wässrigen Proben gefundenen Derivaten des *Capa 6500* zu zuordnen (s. Schmeier 2008). Die Technik deckt prinzipiell ein größeres Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten ab als in dieser Arbeit eingesetzt (s. Morrison 2010). Bei Proben von *Capa 6500* fielen die in Abb. 5- 19 dargestellten Peaks 8 und 9, welche als 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (DIPPIC) und 2,6-Diisopropylanilin (DIPA) identifiziert werden konnten (s. Tab. 5- 42), auf. Beide Substanzen sind gesundheitsschädlich beim Verschlucken (Sigma-Aldrich 2011d, 2011b), DIPA sollte in Nahrungsmitteln (EFSA 2010) und daher auch in Trinkwasser nicht enthalten sein.

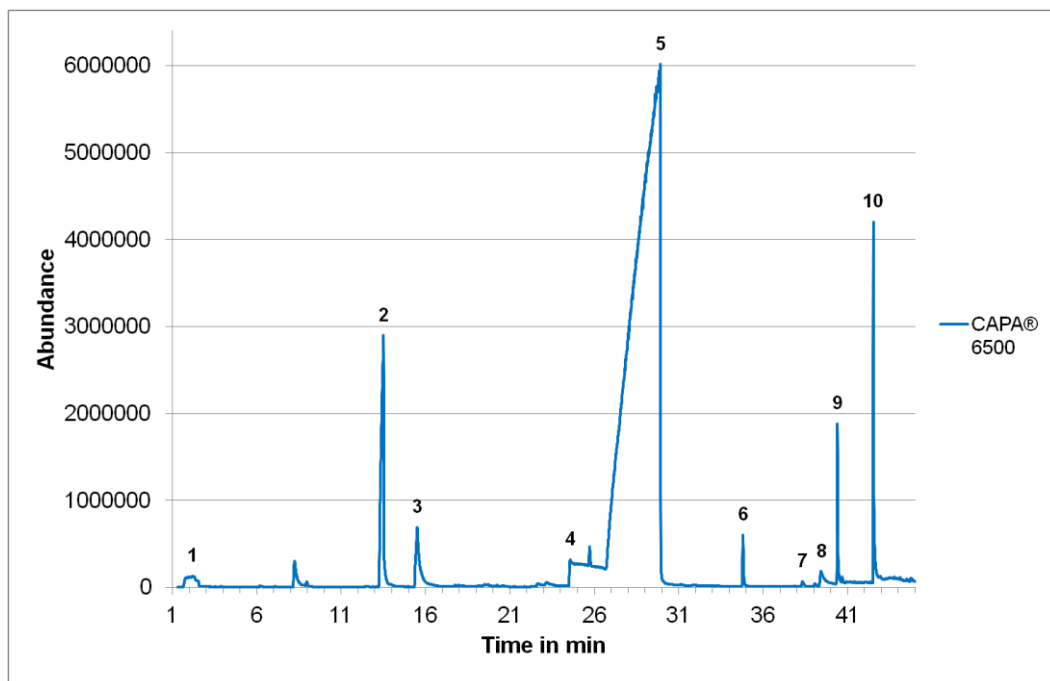


Abb. 5- 19: Chromatogramm einer Thermoextraktionsprobe von *Capa 6500* (identifizierte Substanzen s. Tab. 5- 42).

**Tab. 5- 42: Typische in *Capa 6500* identifizierte Substanzen.**

Peak	Retentionszeit in min	Substanz	CAS
1	2,2	Luft	---
2	13,5	Cyclohexanon	108-94-1
3	15,5	2-Cyclohexen-1-on	930-68-7
4	24,6	δ-Caprolacton	823-22-3
5	29,9	ε-Caprolacton	502-44-3
6	34,8	Cyclohexylvalerat	001551-43-5
7	38,3	2,6-Diisopropylphenylisocyanat (DIPPIC)	28178-42-9
8	39,4	2,6-Diisopropylanilin (DIPA)	24544-04-5
9	40,4	Nicht identifiziertes Caprolacton- Derivat oder Nebenprodukte der Herstellung (s. Schmeier 2008)	---
10	42,5		---

### 5.10.1 Probenaufarbeitung mit der Thermoextraktion

Vor Beginn einer Extraktion wird der Thermoextraktor (ThermalExtractor, *Fa. Gerstel*) auf die gewünschte Extraktionstemperatur eingestellt (s. Tab. 5- 43), die programmgesteuert konstant gehalten wird. Die Glasröhre wird in den Thermoextraktor geschoben und vorgeheizt (s. Abb. 5- 20).

Während dessen wird aus einem Aluminium-Rundling (Ø 80 mm, *Fa. Carl Roth*, s. Abb. 5- 20) eine Schale geformt, mit Aceton (Chromasolv® for HPLC, *Fa. Sigma-Aldrich*) gespült und die Probe eingewogen (s. Tab. 5- 43, Analytic AC210S, *Fa. Sartorius*).

Die Glasröhre wird aus dem Thermoextraktor entnommen, die Probe in diese verbracht und die Röhre wieder in den Thermoextraktor geschoben (s. Abb. 5- 20). Dort verbleibt die Probe für die gewählte Extraktionsdauer (s. Tab. 5- 43) und wird zunächst auf die Extraktionstemperatur gebracht und bis zum Ende auf dieser gehalten.

Die entweichenden Verbindungen („Emission“) werden mithilfe eines justierten Stickstoffstroms zu einem Thermodesorptionsrohr (TDS-Röhre, befüllt mit Sorbens Tenax TA, *Fa. Gerstel*) geleitet und dort sorbiert (s. Abb. 5- 20).

**Tab. 5- 43: Einstellungen Thermoextraktor.**

Extraktionstemperaturen	60 o. 70 °C
Extraktionsdauer in min	12 min
Einwaagen	
Pulver	ca. 0,15 g
Granulate	ca. 0,45 g

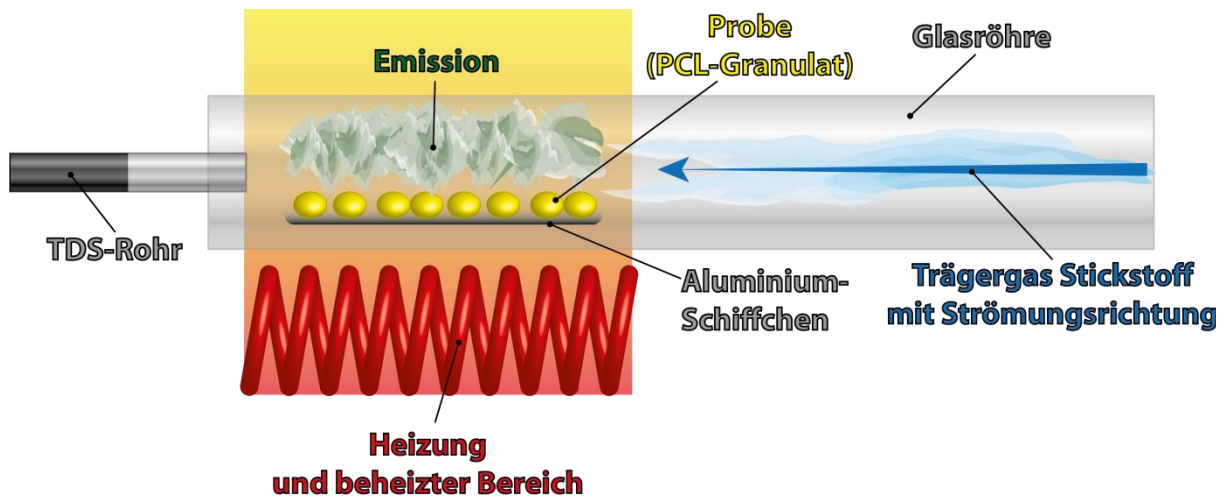


Abb. 5- 20: Schematische Darstellung der Thermoextraktion.

### 5.10.2 Analyse der thermoextrahierten Proben

Die Analyse der thermoextrahierten Proben erfolgte im Gaschromatographen (GC 6890 Plus, *Fa. Agilent*) mit angeschlossenen Massenspektrometer (MSD 5973N, *Fa. Agilent*).

Die beladenen Thermodesorptionsröhren (TDS-Röhren) wurden zuvor in einen Autosampler (TDSA, *Fa. Gerstel*) eingelegt. Dieser schiebt die TDS-Röhren in den Thermodesorptionsofen (TDS, *Fa. Gerstel*) des GC-MS, wo die auf den TDS-Röhren sorbierten Substanzen desorbiert werden (s. Tab. 5- 44). Diese werden dann auf ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Kaltaufgabesystem (KAS, *Fa. Gerstel*) überführt. Dort verbleiben sie, bis die Desorption abgeschlossen ist und die Gasprobe eingespritzt wird. Dazu wird das KAS beheizt (s. Tab. 5- 45) und die Probe auf die Säule (s. Tab. 5- 46) überführt, die Bestandteile getrennt (s. Tab. 5- 47) und mit dem MS analysiert.

Tab. 5- 44: Temperaturprogramm Thermo-Desorptionseinheit TDS.

Desorption	Solvent venting
Start TDS	30 °C isotherm 1 min
Heizen TDS	60 °C/min auf 280 °C
Halten TDS	280 °C für 8 min
Transfer	300 °C

Tab. 5- 45: Einstellungen Kaltaufgabesystem KAS.

Kühlung / Medium	Kryo / flüssiger Stickstoff
Kühlen	-100 °C für 3 s stabilisieren
Halten	-100 °C für 15 min
Heizen	12 K/s bis 280 °C
Halten	280 °C für 3 min
Aufgabe	Solvent Vent
Druck	138 kPa
Spülfluss	50 mL/min
Spüldauer	1 min
Gesamtfluss	54,3 mL/min
Gas	Helium

**Tab. 5- 46: Angaben zur Säule bei Thermoextraktion.**

Säulentyp	Varian Capillary Column VF-5ms
Säulendimensionen	Länge: 30 m Ø: 0,25 mm Filmdicke: 0,25 µm

**Tab. 5- 47: Temperaturprogramm GC-Oven bei Thermoextraktion.**

Start	34 °C isotherm 5 min
Heizen	3 °C/min auf 135 °C
Halten	135°C für 1 min
Heizen	30 °C/min auf 260 °C
Halten	260 °C für 5 min

### 5.10.3 Auswertung von Thermoextraktionsanalysen

Fokus der Auswertung wurde auf DIPA gelegt, da dieses als wassergefährdend (s. Tab. 5- 30) eingestuft ist und in Trinkwasser nicht vorkommen sollte. Die Thermoextraktion wurde dazu verwendet, die Menge DIPA im PCL (s. Tab. 5- 13) und den „Biocompounds“ (s. Tab. 5- 14) zu bestimmen. So konnte festgestellt werden, welche Mengen an DIPA unterschiedliche „Biocompounds“-Chargen aufweisen, was Hinweise gab, wie Produkte mit möglichst wenig DIPA hergestellt werden könnten.

Die Auswertung der Thermoextraktionsanalysen erfolgte ebenfalls mit dem Programm MSD ChemStation D.02.00.275 (*Fa. Agilent*). Aus dem Chromatogramm des TIC wurden die charakteristischen Ionenmassen für DIPA extrahiert und die entsprechenden Peakflächen "von Hand" integriert.

Da bei der Thermoextraktion keine internen Standards verwendet wurden, konnte kein rel. Response bestimmt werden. Die aus einer Probe extrahierte Menge an DIPA wurde mithilfe einer Kalibrierung berechnet, auf die Masse der Probe oder das bei der Extraktion zum Überführen der Emissionen auf das Thermoextraktionsrohr eingesetzte N<sub>2</sub>-Volumen bezogen.

### 5.10.4 Kalibrierung der Thermoextraktionsanalysen

Um die im Polymer enthaltene Menge DIPA (s. Kap. 5.9.1.10 und 5.10.4) und DIPPIC quantifizieren zu können, war es notwendig, eine Kalibrierung vorzunehmen. Da DIPPIC instabil ist und sich an feuchter Luft oder mit Wasser zersetzt (Sigma-Aldrich 2011d), musste zunächst untersucht werden, ob DIPA und DIPPIC unter den Extraktionsbedingungen (s. Tab. 5- 43) stabil sind.

Die Untersuchung zeigte (s. Abb. 5- 21), dass DIPPIC einen Peak bei der Retentionszeit von DIPA zeigt. Die Analyse einer Mischung beider Reinsubstanzen (Verhältnis 1:1) führte zu einer Erhöhung des Peaks von DIPA.

Die Analysen zeigen, dass DIPPIC unter den Bedingungen der Thermoextraktionsanalyse nicht stabil ist und deshalb nicht quantitativ erfasst werden kann.

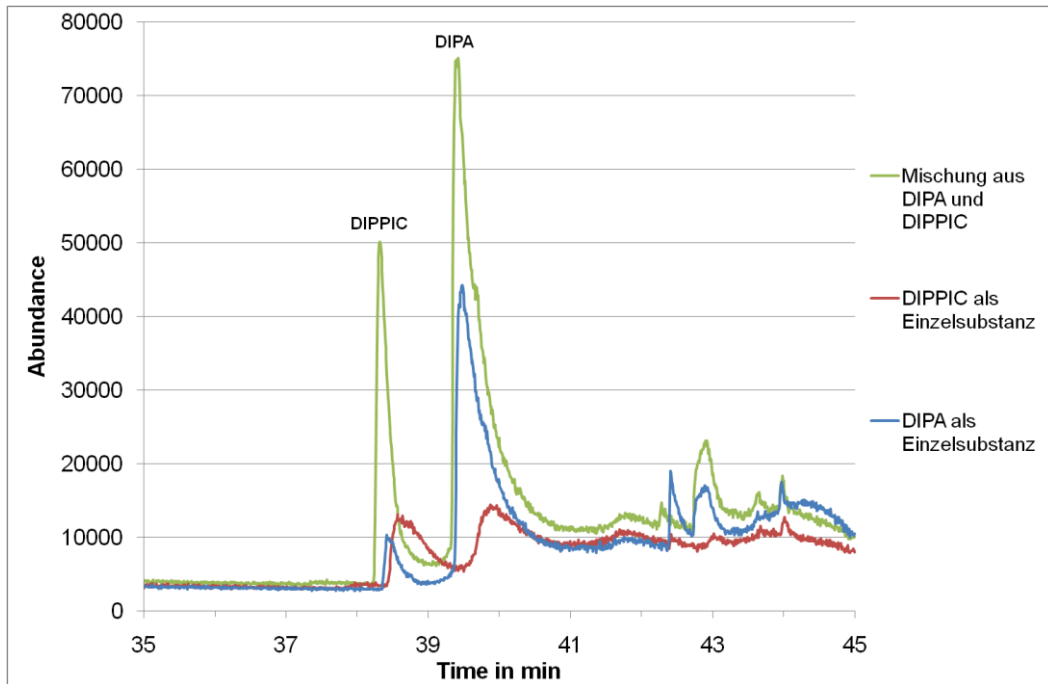


Abb. 5- 21: Ergebnis der Untersuchung, ob DIPPIC bei der Thermoextraktion stabil bleibt und kalibriert werden kann.

Aus diesem Grund wurde nur für DIPA kalibriert (s. Abb. 5- 22) und die entsprechenden Analysenkennwerte ermittelt (s. Tab. 5- 48), um eine Aussage über die extrahierte Menge machen zu können.

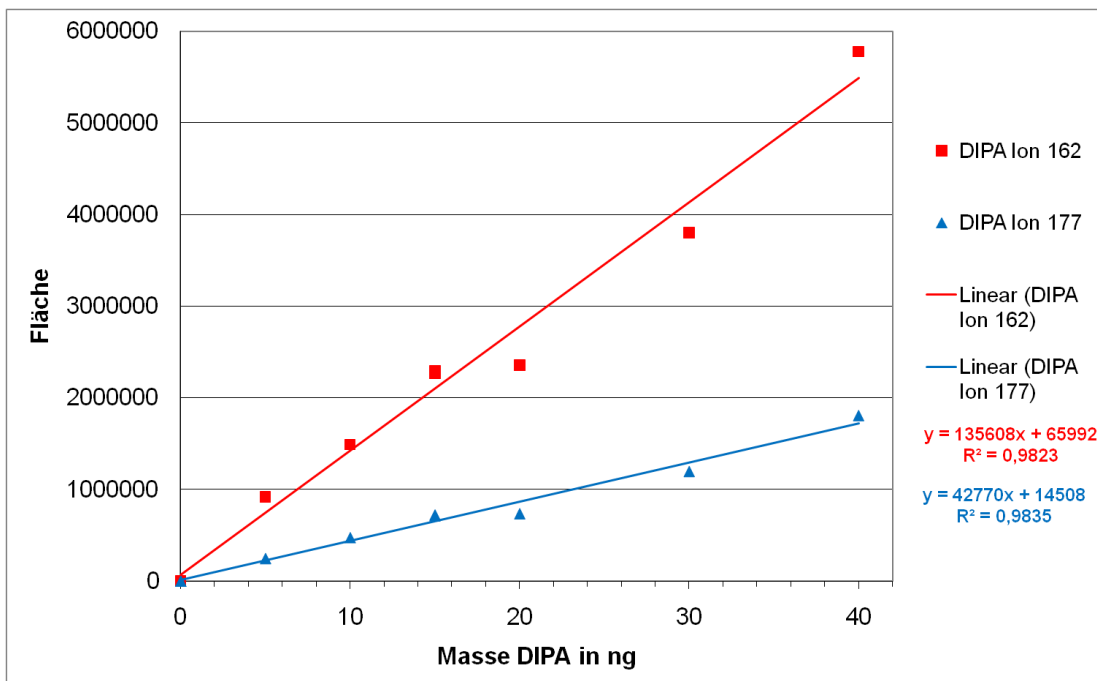


Abb. 5- 22: Kalibrierung für DIPA zur Quantifizierung der in der TE auftretenden Mengen.

**Tab. 5- 48: Nachweis- (LOD), Erfassungs- (LOI) und Bestimmungsgrenze (LOQ).**

	DIPA Ion 162	DIPA Ion 177
LOD in ng <sup>*</sup> / ng/L <sup>**</sup>	1,1 / 0,9	7,4 / 6,2
LOI in ng <sup>*</sup> / ng/L <sup>**</sup>	2,2 / 1,9	14,8 / 12,4
LOQ in ng <sup>*</sup> / ng/L <sup>**</sup>	3,7 / 3,1	24,7 / 20,6

\* Vom Tenax (Sorbens) des TE-Rohrs desorbierte Menge DIPA.

\*\* DIPA-Konzentration bezogen auf das bei der Extraktion zum Überführen der Emissionen auf das TE-Rohr verwendete Volumen N<sub>2</sub>.

Nach dem in Kap. 5.9.2.6 dargestellten Verfahren wurde auch die Messunsicherheit für die Thermoextraktion bestimmt (s. Tab. 5- 49).

**Tab. 5- 49: Messunsicherheit der Thermoextraktion.**

DIPA	X in in ng <sup>*</sup> / ng/L <sup>**</sup>	u(X) in in ng <sup>*</sup> / ng/L <sup>**</sup>
Ion 162	40 / 33,3	± 2,3 / 1,9
Ion 177	40 / 33,3	± 2,2 / 1,8

\* Vom Tenax (Sorbens) des TE-Rohrs desorbierte Menge DIPA.

\*\* DIPA-Konzentration bezogen auf das bei der Extraktion zum Überführen der Emissionen auf das Thermoextraktionsrohr verwendete Volumen N<sub>2</sub>.

## 5.11 Bildanalyse

### 5.11.1 Abschätzen der Oberfläche von PCL-Granulatkörner

Da das PCL-Granulat von den Bakterien als Kohlenstoffquelle und Trägermaterial genutzt wird, ist es notwendig, die zur Verfügung stehende Oberfläche für flächenbezogene Angaben, wie z. B. die Denitrifikationsgeschwindigkeit, zu schätzen. Diese Information ist auch deshalb von Bedeutung, da durch den Abbau des Substrats die Granulatkörner kleiner werden und sich deren Massen, Volumina und Oberflächen ändern. Ebenso, wenn abgebautes Material durch neues Granulat ersetzt werden muss. Diese Vorgänge beeinflussen, die Korngrößenverteilung und die zur Besiedlung zur Verfügung stehenden Oberfläche. Deshalb ist es als notwendig erachtet worden, die Veränderungen zu quantifizieren, wozu ein Programm (s. Anhang Kap. 9.1.3 und 9.1.4) basierend auf Beispielen der *Image Processing Toolbox*<sup>®</sup> von Matlab (The MathWorks 2007) geschrieben und weiterentwickelt (Nuruzzaman 2005) wurde.

Um eine Aussage über die Zuverlässigkeit der Ergebnisse der Bildanalyse zu erhalten, wurden die Ergebnisse von Bildanalyse und Siebanalyse (s. Kap. 5.12) verglichen.

### 5.11.1.1 Vorarbeiten zur Bildanalyse

#### Probenherkunft

Die verwendeten Granulate für die Untersuchungen über Bildanalyse stammten aus den getrockneten Proben der Proteinanalyse (s. Kap. 5.4.4). Diese Proben eigneten sich besonders, da die Probenzusammensetzung als repräsentativ für die Verteilung in der jeweiligen Kammer angenommen wurde und der Biofilm bereits abgelöst war.

#### Fotografieren der Granulatkörner

Die für die Bildanalyse benötigten Aufnahmen wurden speziell an das Programm zur Auswertung (s. Kap. 5.11.1.3) angepasst. Dies trifft insbesondere auf den Helligkeitskontrast zwischen den weißen bzw. beigefarbenen PCL-Körner und deren Hintergrund zu.

Dazu wurde eine Sperrholzplatte im DIN A3-Format und Abschnitte einer anderen matt-schwarz gestrichen, um Spiegelungen zu verhindern. Außerdem wurde eine Hohlkehle (Harnischmacher 2005) aus Sperrholz und schwarzem Fotokarton gebaut, die speziell für diesen Zweck entworfen wurde.

Auf der Hohlkehle wurde als Referenz ein vermessenes Silikonseptum mit einem mittleren Durchmesser von 7,02 mm (Silikon weiß/PTFE rot 1,3 mm dick, *Fa. Analytik-Zubehör*) aufgestellt und die Granulatkörner dahinter aufgereiht. Anhand der Referenz wurde über das Bildbearbeitungsprogramm die Position des ersten Granulatkorns bestimmt. Zudem wurde die Referenz zur Kalibrierung benötigt, da deren Durchmesser bekannt war und für die Umrechnung von Pixel in Millimeter herangezogen wurde.

Da die zu fotografierenden Objekte im Verhältnis zum schwarzen Hintergrund klein sind, wurde mit langen Belichtungszeiten gearbeitet. Um scharfe Fotos zu erhalten, wurden Stativ (*Star 05, Fa. Hama*) und Selbstauslöser benutzt (*Kelby 2008*).

Für Draufsichtaufnahmen wurde mit Stativ fotografiert, was den Abstand von Objektiv zu den Granulatkörnern vorgab. Die Seitenansicht wurde mit demselben Abstand fotografiert und dazu die Kamera zur Aufnahme auf die Sperrholzplatte gestellt.

Um die von Matlab berechneten Ergebnisse zu überprüfen (s. Kap. 5.11.1.4), wurden die fotografierten Körner auf einem Streifen Klebeband (*tesafilm<sup>®</sup>, tesa*) aufgeklebt, nummeriert und anschließend gewogen (*Analytic AC210S, Fa. Sartorius*). Aus den Massen konnten mit der bekannten Dichte von PCL die Volumina der Körner berechnet und mit, den über die Bildbearbeitungsdaten berechneten Volumina verglichen werden.

### 5.11.1.2 Nachbearbeiten der Fotos

Die Kamera wurde wie in Tab. 5- 50 beschrieben eingestellt und eine erste Bearbeitung der Bilder der Kameraelektronik überlassen. Da die Bilder mit einer Objektivbrennweite von

5,8 mm aufgenommen wurden (Kleinbild äquivalent s. Tab. 5- 50), enthielten diese für die Bildanalyse noch viel störenden Hintergrund bzw. mussten gedreht werden. Dazu wurden die Bilder in Adobe Photoshop CS2 (Fa. Adobe) eingelesen, geschnitten, gedreht und gespeichert.

**Tab. 5- 50: Angaben zur Kamera und Einstellungen (nach Canon Deutschland GmbH 2004).**

Kameramodell	Canon A520 (Bj. 2004)
Funktion der Kamera	Einstellung der Funktion
Pixelauflösung	Groß
Kompression	Fein
Blitz	Aus
Auslösemodus	Selbstausröser 10 s
Makromodus	Ein
Messsystem	Mittenbetonte Integralmessung
Fotoeffekt	Schwarz/Weiß
Aufnahmemodus	Einstellung
ISO	100
Automatikmodus	Ein
Brennweite	35 mm (Kleinbild äquivalent)
Bildformat	JPEG

### 5.11.1.3 Bildauswertung mit Matlab

Zur Berechnung der Oberfläche der Körner sind zwei Fotos erforderlich, eine Draufsicht und eine Seitenansicht.

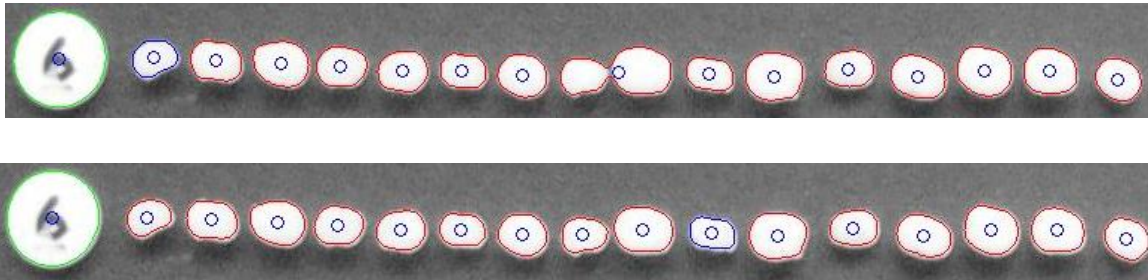
Beide Aufnahmen wurden von der verwendeten Software automatisch in Schwarz-Weiß-Bilder umgewandelt, und darüber hinaus Kratzer und Fusseln entfernt. Noch störende weiße Pixel des Hintergrunds wurden eliminiert, indem die Schwarz-Weiß-Aufnahme in ein binäres Bild (The MathWorks 2007) umgewandelt wurde. Weiterhin mussten Angaben zur Form und Größe der Referenz - Kreis oder Rechteck - und Durchmesser bzw. Kantenlänge in mm eingegeben werden, um die spätere Kalibrierung durchführen zu können.

Das Bild wurde einer ersten Erkennung unterzogen, indem die Ränder der Granulatkörner erfasst und zur visuellen Kontrolle (s. folgender Abschnitt „Schnelle visuelle Kontrolle“) ausgegeben wurden.

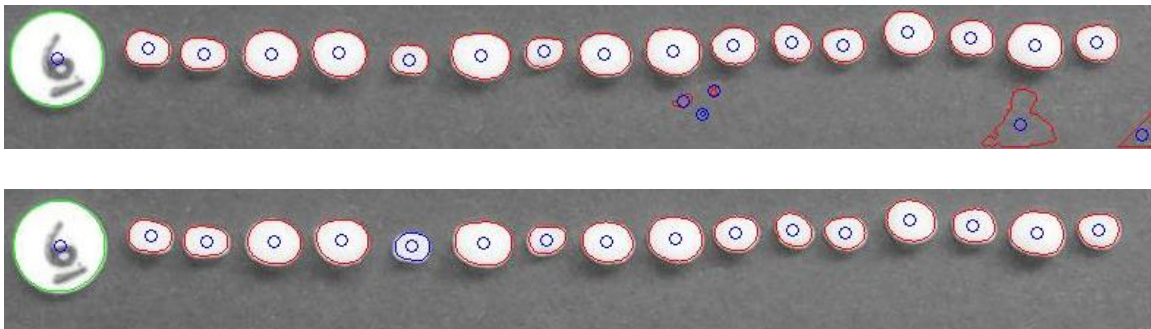
#### Schnelle visuelle Kontrolle

Um eine erste visuelle Kontrolle durchführen und korrigierend eingreifen zu können, wurden die erkannten Umrisse farbig markiert. Das Programm erkennt die Flächen des größten und kleinsten PCL-Korns und markiert diese grün bzw. blau. Körner, deren erkannte Flächen zwischen der größten und kleinsten Fläche liegen, werden rot umrandet. Da die Referenz größter Partikel auf dem Bild sein sollte und immer am linken Rand des Fotos mit fotografiert wurde, sollte dieser folglich immer grün und ein beliebiges PCL-Korn blau umrandet sein.

Bei der Erkennung konnten folgende Fehler auftreten: Mehrere Körner wurden nicht separat, sondern als eine zusammenhängende Einheit erkannt (s. Abb. 5- 23). War keines der Granulatkörner blau umrandet, wurde irrtümlicherweise ein Loch oder Staub als Korn erkannt (s. Abb. 5- 24). Enthielt das Bild neben den markierten Körnern weitere rot-markierte Bereiche, wurden Löcher, Schatten oder Spiegelungen als Granulat Korn erkannt (s. Abb. 5- 24).



**Abb. 5- 23: Oben: Zwei Granulatkörner (8. und 9. Korn von links) werden irrtümlicherweise als Einheit erkannt. Unten: Korrektur nach schneller visueller Kontrolle. Grün: Referenz, blau: kleinstes Korn, rot: alle anderen Körner.**



**Abb. 5- 24: Oben: Staubpartikel, die als kleinstes Korn definiert wurden, Löcher und Schatten wurden fälschlicherweise einbezogen. Unten: Korrektur nach visueller Kontrolle. Grüne Umrandung: Referenz, blaue Umrandung: kleinstes Korn, rote Umrandung: alle weiteren Körner.**

Um eine fehlerhafte Erkennung zu korrigieren, wurde das *Thresholding Tool* (Bemis 2005) verwendet. Mithilfe des Programms konnten fehlerhaft erkannte Ränder von Körnern anhand eines Vorher-Nachher-Vergleichs ermittelt und die Ränder manuell angepasst werden.

Das Bild wurde nach der Anpassung durch das *Thresholding Tool* einer weiteren Erkennung unterzogen, bei der die gemachten Vorgaben berücksichtigt wurden.

Außerdem war es möglich, dass durch die vorhergehenden Bildbearbeitungsschritte „Löcher“ entstanden waren, die als Einschlüsse in PCL-Körnern interpretiert werden konnten, was dazu führen konnte, dass Granulatkörner geteilt werden. Dazu mussten evtl. entstandene Löcher „aufgefüllt“ werden.

Matlab wertet die Abmessungen der Partikel in Pixel aus und speichert die Daten. Die Prozedur wurde anschließend für die zweite Ansicht wiederholt.

### Kompensieren der Abweichung zwischen Drauf- und Seitenansicht

Die ermittelten Werte der beiden Ansichten berücksichtigen noch nicht die Perspektive (Striewisch 2008; Freeman 2008) also den Standort der Kamera relativ zum Objekt. Diese Einflüsse werden kompensiert durch den Vergleich der Hauptachsen der Referenzkörper und die Ermittlung der prozentualen Abweichung der gemessenen Längen.

In der Ansicht, in der bei der Referenz die kürzere Hauptachse ermittelt wurde, werden die gemessenen Längen der Haupt- und Nebenachsen um die prozentuale Abweichung korrigiert.

### Berechnen der Volumina und Oberflächen

Nach der Korrektur sind die Hauptachse der Drauf- und Seitenansicht gleich lang und entsprechen im kartesischen Koordinatensystem (s. Gl. 5- 90) dem Radius a eines triaxialen Ellipsoids. Aus der Nebenachse der Draufsicht wurde der Radius b und der Seitenansicht Radius c (s. Gl. 5- 90) ermittelt.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad \text{Gl. 5- 90}$$

Über die aus den Bildern bestimmten Radien a, b und c werden die Volumina ( $V_{EB}$ , s. Gl. 5- 91) und Oberflächen (O, s. Gl. 5- 92) der triaxialen Ellipsoide berechnet (Bronstejn *et al.* 2003).

$$V_{EB} = \frac{4}{3} \pi a b c \quad \text{Gl. 5- 91}$$

$$O = 2\pi c^2 + \frac{2\pi b}{\sqrt{a^2 - c^2}} \left( c^2 F(k, \varphi) + (a^2 - c^2) E(k, \varphi) \right) \quad \text{Gl. 5- 92}$$

Vor der Berechnung der Oberfläche aus den Radien a und b sind die Terme für die Faktoren k (s. Gl. 5- 93) und  $\varphi$  (s. Gl. 5- 94) zu ermitteln (Bronstejn *et al.* 2003).

$$k = \frac{a\sqrt{b^2 - c^2}}{b\sqrt{a^2 - c^2}} \quad \text{Gl. 5- 93}$$

$$\varphi = \sin^{-1} \left( \frac{\sqrt{a^2 - c^2}}{a} \right) \quad \text{Gl. 5- 94}$$

Die Faktoren  $k$  und  $\varphi$  werden in die Gleichungen der elliptische Integrale (Bronstejn *et al.* 2003) erster Gattung  $F(k, \varphi)$  (s. Gl. 5- 95) und zweiter Gattung  $E(k, \varphi)$  (s. Gl. 5- 96) eingesetzt und diese numerisch mit der Funktion "quad" (Simpson Integration, Schweizer 2007) integriert.

$$F(k, \varphi) = \int_0^{\sin \varphi} \frac{1}{\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-k^2x^2}} dx \quad \text{Gl. 5- 95}$$

$$E(k, \varphi) = \int_0^{\sin \varphi} \sqrt{\frac{1-k^2x^2}{x^2}} dx \quad \text{Gl. 5- 96}$$

Mit diesen Ergebnissen wurde die Oberfläche (s. Gl. 5- 92) berechnet. Da diese noch in Pixel angegeben war, erfolgte anhand der bekannten Abmessungen des Referenzkörpers eine Kalibrierung. Dabei wurde das Verhältnis von Pixel/mm berechnet und angewendet.

Den Ergebnissen liegt die Annahme zugrunde, dass die Körner geometrisch ideale Körper sind. Volumen- und formverändernde Deformationen der Granulatkörner sowie sich verändernde Oberflächenrauigkeit wurden nicht berücksichtigt. Diese Vereinfachung konnte zu mehr oder weniger starken Abweichungen vom realen System führen, was eine detaillierte Fehlerbetrachtung notwendig machte (s. Kap. 5.11.1.4).

### Letzte visuelle Kontrolle

Um eine weitere visuelle Kontrolle zu erhalten, wurden die erkannten Umrisse in die Ausgangsbilder eingezeichnet und die so modifizierten Bilder danach abgespeichert. Außerdem wurde eine 3D-Darstellung von Referenz und PCL-Körnern ausgegeben; in dieser Darstellung kann der Körper frei gedreht werden, sodass der berechneten Körper aus verschiedenen Perspektiven betrachtet werden kann.

### 5.11.1.4 Prüfung der Ergebnisse

Nach Abschluss der Auswertung bietet das Programm die Möglichkeit, die zuvor bestimmten Massen der einzelnen Granulatkörner (s. Gl. 5- 97,  $m_{\text{Granulat Korn}}$  in g) einzulesen. Das Volumen  $V_{\text{MG}}$  in mL ergibt sich durch Division der Masse durch die Dichte (s. Gl. 5- 97,  $\rho_{\text{PCL}}$  in g/mL), (s. Gl. 5- 97).

$$V_{\text{MG}} = \frac{m_{\text{Granulat Korn}}}{\rho_{\text{PCL}}} \quad \text{Gl. 5- 97}$$

Aus den Volumina der berechneten Ellipsoiden  $V_{\text{EB}}$  und den Volumina der gewogenen Granulate  $V_{\text{MG}}$  konnte die prozentuale Abweichung ( $f_{\text{Abweichung}}$ , s. Gl. 5- 98) berechnet werden, wobei die aus den Massen bestimmten Volumina als Bezug dienen.

Die Größe dieser Abweichungen wurde als Maß für die Qualität der Erkennung (Bildanalyse) herangezogen, wobei Abweichungen zwischen  $\pm 10\%$  als noch akzeptabel definiert wurden (s. Gl. 5- 98).

$$f_{\text{Abweichung}} = \frac{V_{\text{EB}}}{V_{\text{MG}}} * 100 \quad \text{Gl. 5- 98}$$

$$-10\% < f_{\text{Abweichung}} < +10\%$$

Lagen die Werte darüber, wurden die Granulatkörner von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen, oder es wurde eine erneute Auswertung der Bilder durchgeführt. War der Vergleich abgeschlossen, wurden die Werte zur besseren Verfügbarkeit automatisch in einer Excel-Datei gespeichert.

## 5.12 Siebanalyse nach DIN 66165

Zur Durchführung der Siebanalysen wurden Siebe mit Metalldrahtgewebe (s. Tab. 5- 51) nach DIN ISO 3310-1 (DIN ISO 3310-1) verwendet.

Das Sieben wurde nach DIN 66165 Teil 1 (DIN 66165-1) und Teil 2 (DIN 66165-2) auf einer Siebmaschine (Typ RV, *Fa. Retsch*) entsprechend der Angaben in Tab. 5- 52 durchgeführt.

Zur Bestimmung der Massenanteile der in den Sieben zurückgehaltenen Fraktionen wurden diese nach dem Sieben gewogen (EK 1200i, *Fa. A&D*).

**Tab. 5- 51: Angaben zu den verwendeten Sieben nach DIN ISO 3310-1.**

Nebenreihe R20	Nennmaschenweiten $w^a$
Tabelle 1 im mm	5; 4,5; 4; 3,55; 3,15; 2,8; 2,5; 2,25; 2;1,6; 1,4;
Tabelle 2 im $\mu\text{m}$	800; 630

**Tab. 5- 52: Einstellungen der Siebmaschine.**

Siebdauer:	5 min
Betriebsweise:	Dauerbetrieb
Amplitude:	80 %

## 5.13 Partikelgrößenverteilung nach DIN ISO 9276-1

### 5.13.1 Vergleich der Siebanalyse mit der Bildanalyse

Bei der Siebanalyse werden die Partikelober- und -untergrenze sowie das Partikelgrößenintervall durch die verwendeten Siebe (s. Tab. 5- 51) vorgegeben.

Um die Ergebnissen der Bildanalyse mit den Siebanalysen vergleichen zu können, wurden die Volumina  $V_{EB}$  (aus der Bildbearbeitung) und  $V_{MG}$  (ermittelt über Masse und Dichte) in entsprechende Kugeldurchmesser  $d_{Kugel}$  in mm umgerechnet (s. Gl. 5- 99).

$$d_{Kugel} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{EB} \text{ bzw. } MG}{\pi}} \quad \text{Gl. 5- 99}$$

Auf die Kugeldurchmesser wurden dann die aus der Siebanalyse vorgegebenen Grenzen angewendet (s. Tab. 5- 51) und die Verteilungssumme  $Q_{r,i}$  und mittlere Verteilungsdichte  $\bar{q}_{r,i}$  berechnet (s. Kap. 5.13.3).

### 5.13.2 Auswertung der Bildanalyse

Um Unterschiede zwischen den  $V_{EB}$  und  $V_{MG}$  besser aufzeigen zu können, wurden die Ergebnisse der Bildanalyse einer Auswertung nach (DIN ISO 9276-1) unterzogen.

Verglichen mit der Siebanalyse (s. Kap. 5.12) wies die Bildanalyse den Vorteil auf, dass die Partikelober- ( $x_{max}$ ) und Partikeluntergrenzen ( $x_{min}$ ) nicht durch Siebe vorgegeben waren. Das Partikelgrößenintervall ( $\Delta_{xi}$ ) konnte frei gewählt oder für das Granulat vorgegeben werden.

Vor der Auswertung (s. Kap. 5.13.3) wurden aus den Volumina die entsprechenden Kugeldurchmesser (s. Gl. 5- 99) berechnet. Diese wurden für den Vergleich zwischen den aus der Bildanalyse und über die Massen der Granulate gewonnenen Ergebnisse in 14 Klassen mit  $\Delta_{xi} = 0,15$  mm (s. Tab. 5- 53) eingeteilt.

**Tab. 5- 53: Grenzen und Einteilung für den Vergleich  $d_{Kugel}$  aus berechneten und aus Massen bestimmten Volumina.**

Partikeluntergrenze $x_{min}$ in mm	Partikelobergrenze $x_{max}$ in mm	Partikelgrößenintervall $\Delta_{xi}$ in mm	Klassen n
2,1	4,2	0,15	14

Wurden die Kammern des RBR im Betrieb mit neuem Granulat nachgefüllt, veränderte sich die Korngrößenverteilung des Granulats. Zur Beschreibung dieser Veränderung wurden wieder die Kugeldurchmesser (s. Gl. 5- 99) berechnet, die Fraktionen in elf Klassen mit  $\Delta_{xi} = 0,15$  mm (s. Tab. 5- 54) eingeteilt und dann ausgewertet (s. Kap. 5.13.3).

**Tab. 5- 54: Angaben für den Vergleich vor und nach dem Befüllen der Kammern.**

Partikeluntergrenze $x_{min}$ in mm	Partikelobergrenze $x_{max}$ in mm	Partikelgrößenintervall $\Delta_{xi}$ in mm	Klassen n
2,7	4,35	0,15	11

### 5.13.3 Berechnung der Verteilungssumme und mittleren Verteilungsdichte

Zum Vergleich der Ergebnisse von Sieb- und Bildanalyse wurde die Auswertung nach DIN ISO 9276-1 durchgeführt, und die Verteilungssumme ( $Q_{r,i}$ ) sowie die mittlere Verteilungsdichte ( $\bar{q}_{r,i}$ ) berechnet. Der Index  $r$  wurde nach Definition (Mengenart, DIN ISO 9276-1) für Volumen oder Masse entsprechend mit  $r = 3$  angegeben.

Die Ergebnisse der Bildanalyse wurden, bezogen auf die Vorgaben durch die Siebe und DIN ISO 9276-1, anhand der Kugeldurchmesser in Klassen (Klassengrenzen  $x_i$  und  $x_{i-1}$ , s. Tab. 5- 51, Tab. 5- 53 und Tab. 5- 54) eingeteilt und  $V_{EB}$  über die Dichte in Massen ( $m_v$ ) umgerechnet und die Mengenanteile  $\Delta Q_{3,i}$  für berechnet (s. Gl. 5- 100).

$$\Delta Q_{3,i} = \Delta Q(x_i - x_{i-1}) = \frac{\sum_{v=x_{i-1}}^{x_i} m_v}{\sum_{v=x_{\min}}^{x_{\max}} m_v} \quad \text{Gl. 5- 100}$$

Aus den Mengenanteilen  $\Delta Q_{3,i}$  (s. Gl. 5- 100) wurde dann die Massenverteilungssumme  $Q_{3,i}$  berechnet (s. Gl. 5- 101).

$$Q_{3,i} = \sum_{v=1}^i \Delta Q_{3,v} \quad \text{Gl. 5- 101}$$

$$1 \leq v \leq i \leq n$$

Die mittlere Volumenverteilungsdichte  $\bar{q}_{3,i}$  lässt sich dann berechnen, indem  $\Delta x_i$  (s. Gl. 5- 102) und  $\Delta Q_{3,i}$  (s. Gl. 5- 100) in Gl. 5- 103 eingesetzt werden.

$$\Delta x_i = x_i - x_{i-1} \quad \text{Gl. 5- 102}$$

$$\bar{q}_{3,i} = \frac{\Delta Q_{3,i}}{\Delta x_i} \quad \text{Gl. 5- 103}$$

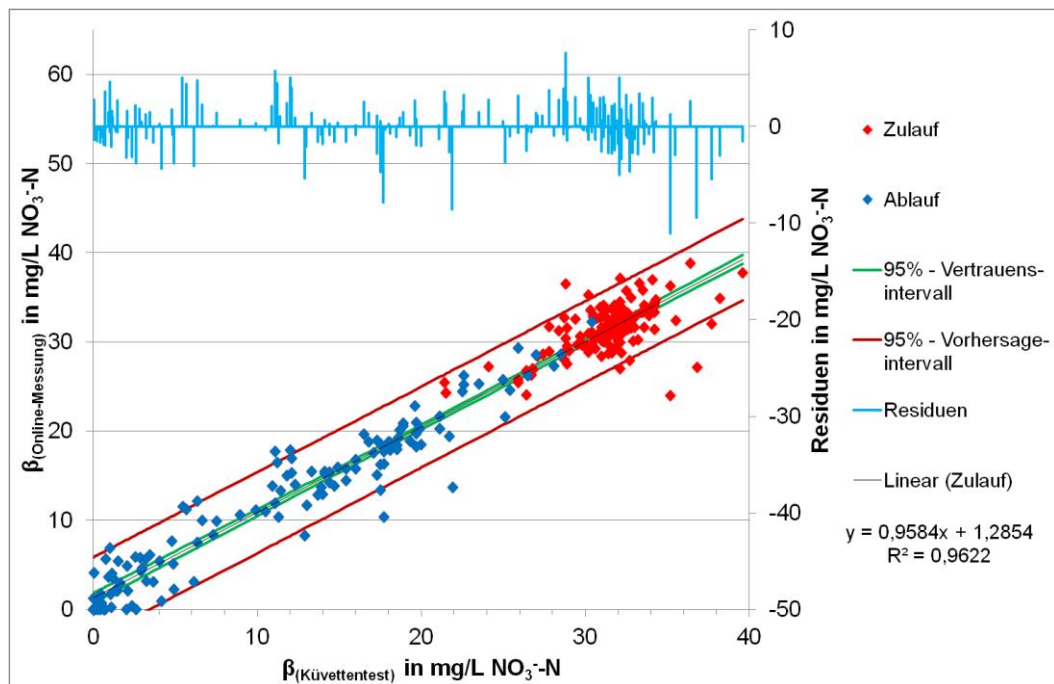
## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Ergebnisse der routinemäßig durchgeführten Wasseranalytik

#### 6.1.1 Überprüfung der online gemessenen Nitrat- und Nitritkonzentration

Eine Online-Messung hat den Vorteil, dass bestimmte Parameter automatisch in kurzen Zeitabständen analysiert werden können. Ereignisse, wie z. B. kurzfristige Konzentrationsschwankungen, die bei einer manuellen Probenahme oft nicht erkennbar sind, können so erfasst werden.

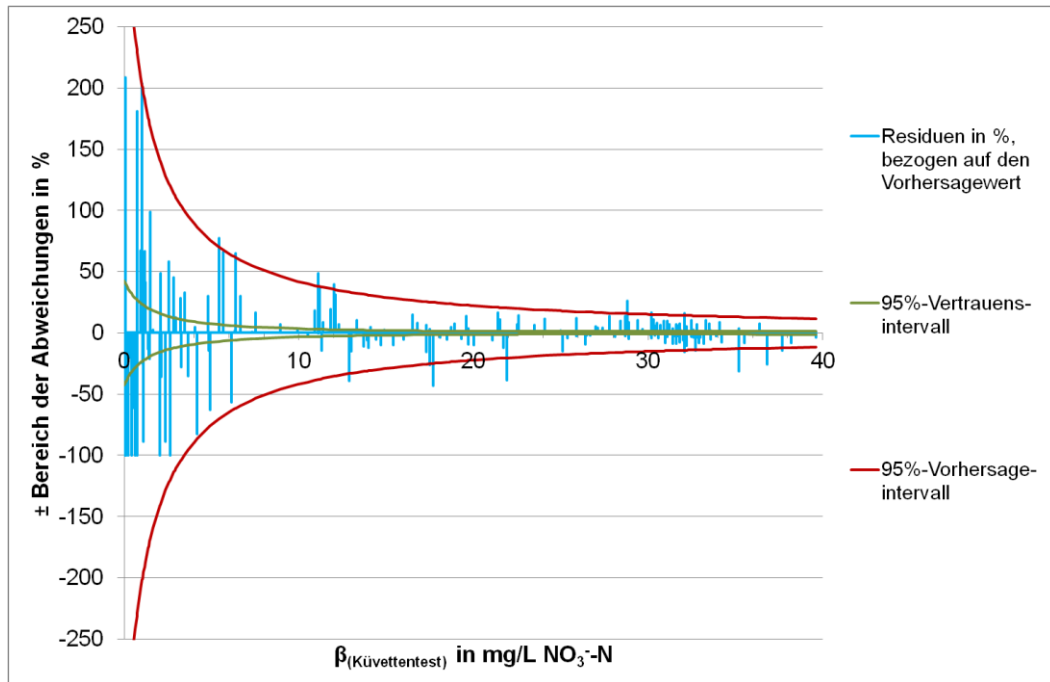
In Abb. 6- 1 sind die Ergebnisse der Nitratbestimmung aus der Online-Messung und aus den Küvettentests vergleichend gegenübergestellt. Die Wertepaare sind nicht normalverteilt zeigen aber, dass es eine Beziehung zwischen den Messverfahren gibt.



**Abb. 6- 1: Vergleich online gemessener Konzentrationen mit den Küvettentests am Beispiel von  $\text{NO}_3\text{-N}$  im Zu- und Ablauf.**

Residuen zeigen die Abweichung zwischen den gemessenen Konzentrationen und deren Vorhersagewert (s. Abb. 6- 1, ca.  $\pm 10$  mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ ). Werden die Residuen auf den Vorhersagewerte bezogen, kann anhand der prozentualen Abweichung (s. Abb. 6- 2) gezeigt werden, dass Abweichungen vor allem zwischen 0 und 7 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  zwischen beiden Verfahren auftreten (s. Abb. 6- 2).

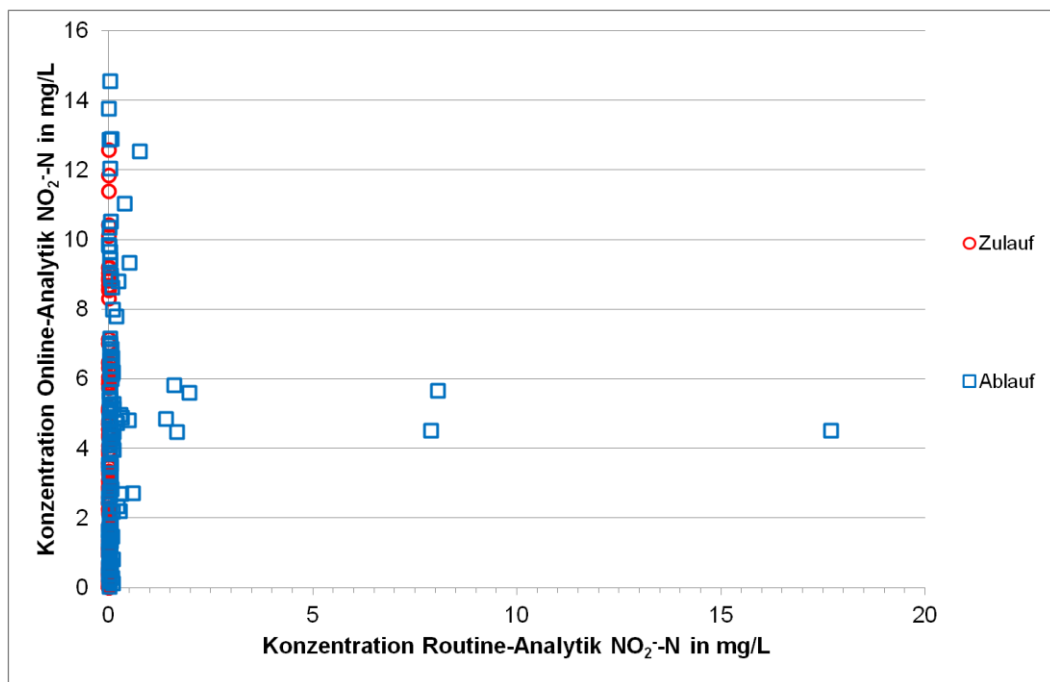
## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 2: Prozentuale Residuen der Nitratbestimmung.**

Bei der Nitritbestimmung mit dem Spectrolyser (s. Abb. 6- 3) gab es keine Beziehung zwischen den Ergebnissen der Onlinemessung und denen der Küvettestests.

Auffallend an den vom Spectrolyser ermittelten Konzentrationen war, dass auch im Zulauf bis ca. 13 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N gemessen wurde, obwohl mit den Küvettestests kein Nitrit festgestellt werden konnte. Dies könnte ein Hinweis auf eine Überlagerung in den vom Spectrolyser ermittelten Spektren sein, die dazu führte, dass ein Messwert für Nitrit angezeigt wurde.



**Abb. 6- 3: Vergleich der online gemessenen NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N Konzentrationen mit den Küvettestests.**

### 6.1.2 Wasserhärte im Zu- und Ablauf

Die Wasserhärte des Grundwassers (s. Abb. 6- 4) beeinflusst vor allem das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und damit verbunden die Pufferkapazität des Wassers.

Sie lag im Mittel bei dem eingesetzten Grundwasser (s. Tab. 6- 2) bei ca. 52 mmol/L (0,18 mmol/L  $\approx$  1 °dH, Bliefert und Bliefert 2002), was als „hart“ eingestuft wird (s. Tab. 6- 1).

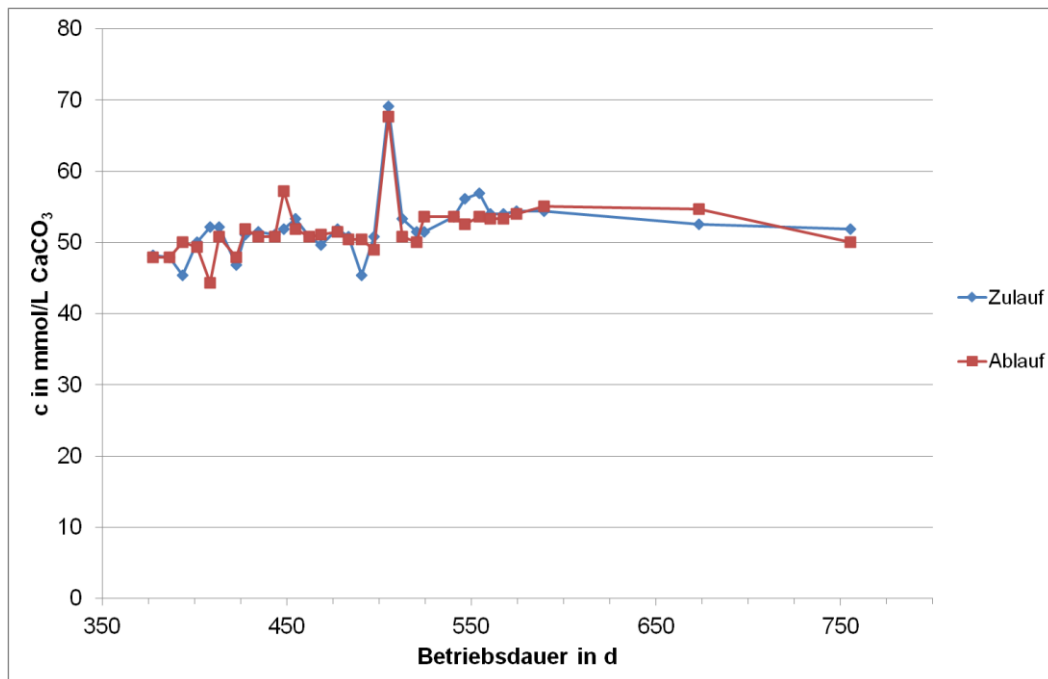
**Tab. 6- 1: Einteilung der Wasserhärte nach §9 Abs. 2 WRMG 2007.**

Härtebereich	Einteilung	c in mmol/L CaCO <sub>3</sub>
weich	kleiner	1,5
mittel	zwischen	1,5 und 2,5
hart	größer	2,5

**Tab. 6- 2: Angaben zur Wasserhärte.**

	Zulauf in mmol/L (°dH)	Ablauf in mmol/L (°dH)	Zeitraum* in d
Niedrigster Wert	45,4 (25,2)	44,3 (24,6)	378
Höchster Wert	69,1 (38,4)	67,7 (37,6)	
Mittelwert	52,1 (28,9)	51,8 (28,8)	Anzahl Werte
Standardabweichung	4,2 (2,3)	3,9 (2,2)	31

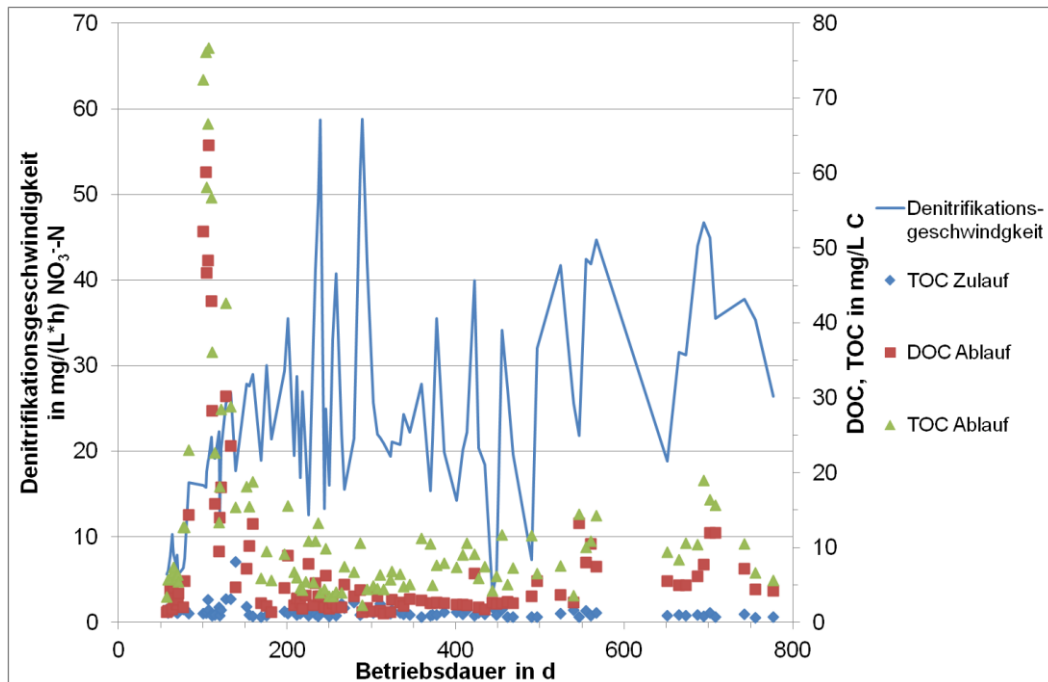
\* Erste Messung am Tag 377.



**Abb. 6- 4: Verlauf der gemessenen Wasserhärte.**

### 6.1.3 Ergebnisse der DOC und TOC Bestimmung

Um Substrat freizusetzen, muss PCL abgebaut werden, was vorrangig durch biologische Prozesse geschehen sollte. Um einen potenziellen Zusammenhang zwischen der biologischen Aktivität und der im Ablauf gemessenen DOC- und TOC-Werte feststellen zu können, wurden diese der Denitrifikationsgeschwindigkeit gegenübergestellt (s. Abb. 6- 5).



**Abb. 6- 5: Verlauf von Denitrifikationsgeschwindigkeit, DOC- und TOC-Verlauf gemessen im Zulaufbecken und Ablauf des RBR während der Betriebsdauer.**

Die gegen die Betriebsdauer aufgetragenen Werte geben keinen Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen den im Ablauf gemessenen DOC- und TOC-Werten und korrelieren auch nicht mit der Denitrifikationsgeschwindigkeit.

Auch das nach Gl. 5- 13 berechnete Verhältnis DOC/TOC weist keinen Zusammenhang mit der Denitrifikationsgeschwindigkeit auf (s. Abb. 6- 6).

Aus der Denitrifikationsgeschwindigkeit kann also nicht auf den DOC oder TOC im Ablauf geschlossen werden.

## Ergebnisse und Diskussion

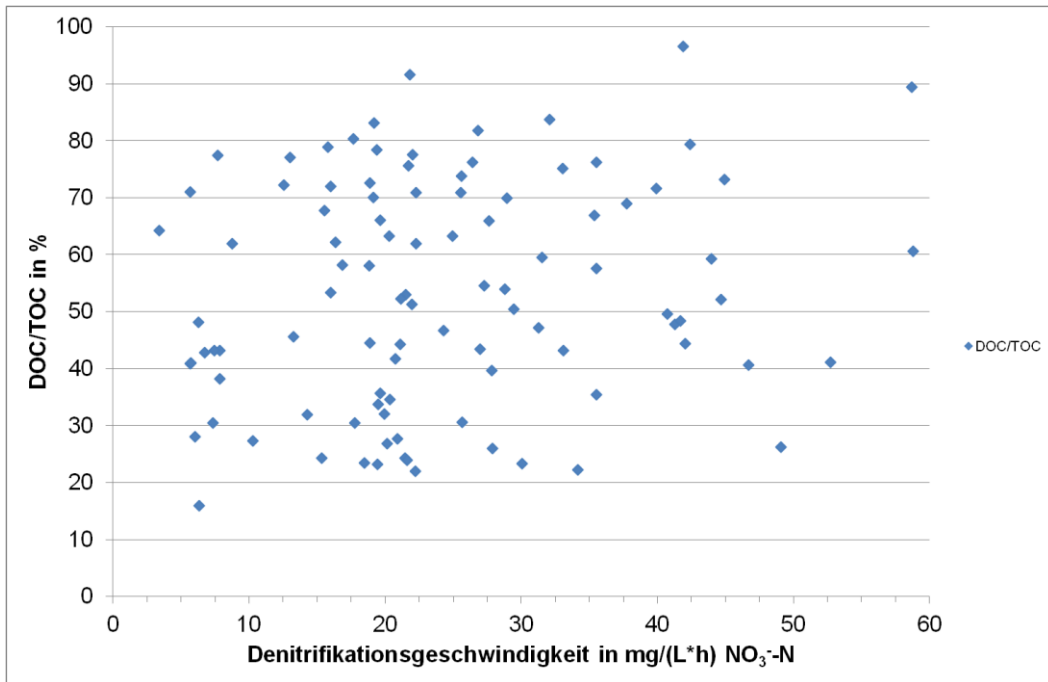


Abb. 6- 6: Verhältnis aus DOC / TOC aufgetragen über der Denitrifikationsgeschwindigkeit.

In Abb. 6- 7 dargestellt, ist der zeitliche Verlauf von DOC, TOC und Q. Nachdem die Denitrifikationsgeschwindigkeit offensichtlich keinen korrelierbaren Einfluss auf die DOC- und TOC-Werte hat, wurde untersucht, ob und ggf. in welcher Weise eine Veränderung des Durchflusses Q diese Parameter beeinflusst hat.

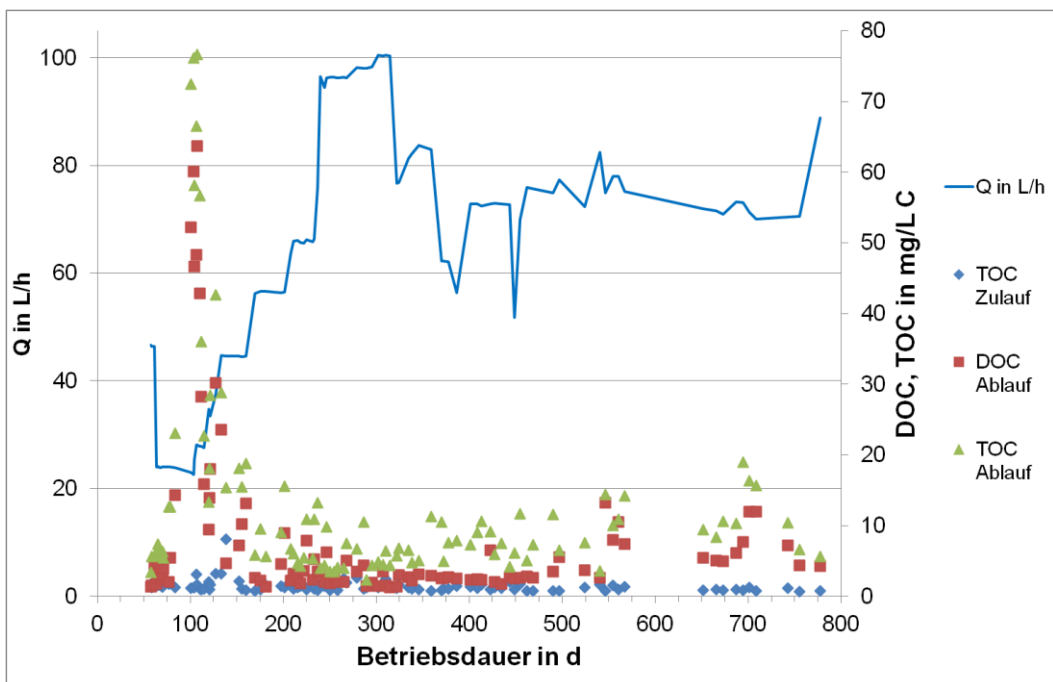


Abb. 6- 7: Zeitlicher Verlauf von DOC und TOC und Q.

Für die grafische Darstellung wurde wieder das Verhältnis von DOC/TOC berechnet und auf Q bezogen (s. Abb. 6- 8). Auch hier zeigte sich keine direkte Korrelation.

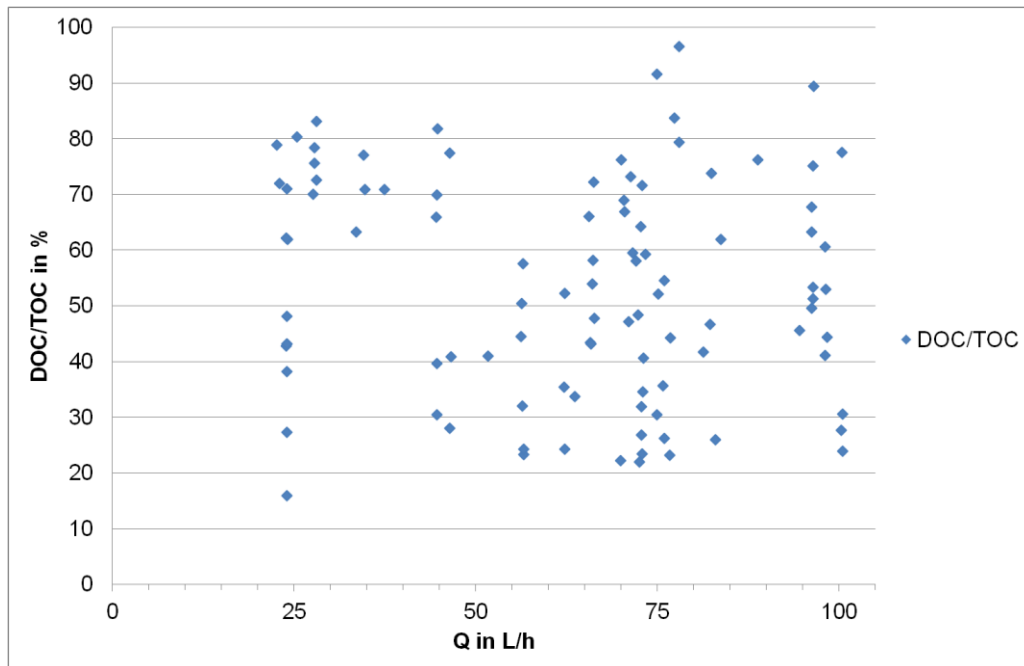


Abb. 6- 8: Darstellung von DOC/TOC zu Q.

#### 6.1.4 Abfiltrierbare Stoffe

Die abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wurden als Maß für die im Ablauf des RBR suspendierte Biomasse bestimmt. Sowohl das Auftragen der AFS gegen die Denitrifikationsgeschwindigkeit (s. Abb. 6- 9), als auch gegen den Volumenstrom (s. Abb. 6- 10) führten zu zufälligen Verteilungen.

## Ergebnisse und Diskussion

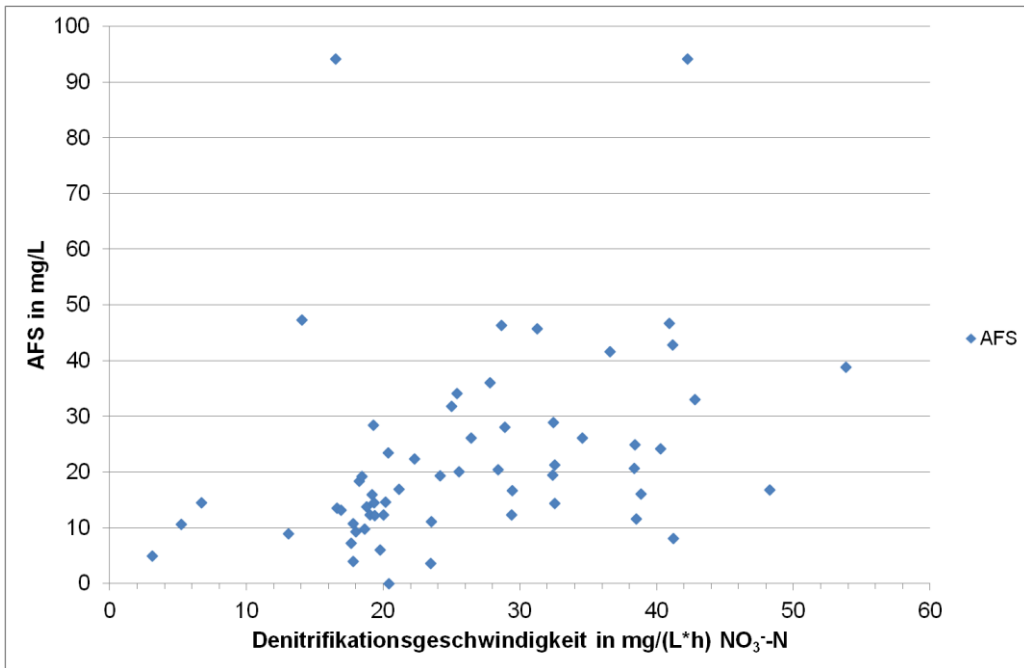


Abb. 6- 9: Korrelation von AFS und Denitrifikationsgeschwindigkeit.

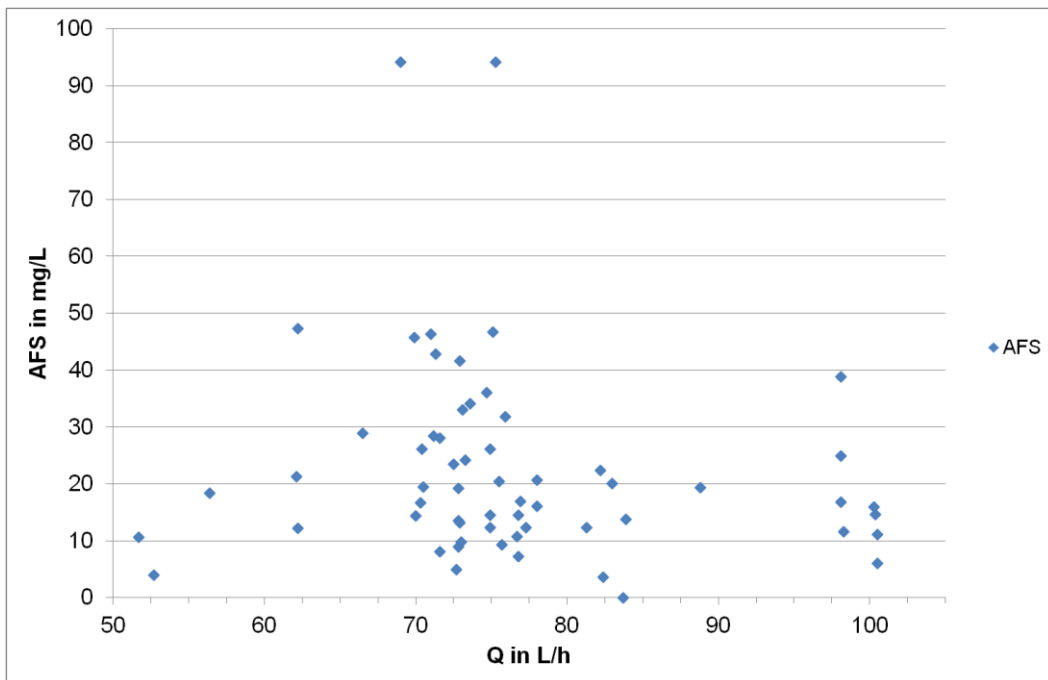


Abb. 6- 10: Beziehung zwischen AFS und Q.

Unter der Annahme, dass AFS ein Maß für die im Wasser suspendierte Biomasse ist, dann müsste die Differenz TOC minus DOC (in mg/L C) dem Kohlenstoffanteil der Biomasse entsprechen. Die Berechnung des Bestimmtheitsmaßes (s. Abb. 6- 11) zeigt aber, dass keine lineare Beziehung besteht.

## Ergebnisse und Diskussion

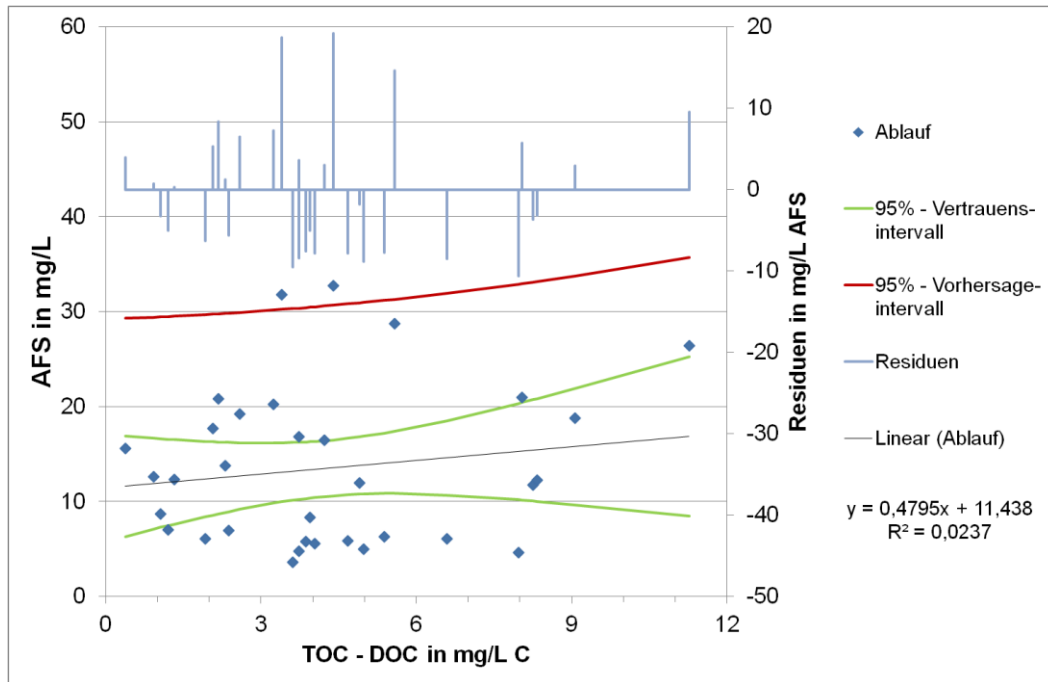


Abb. 6- 11: AFS in Abhängigkeit zur Differenz zwischen TOC und DOC.

### 6.1.5 Proteinbestimmung auf der Granulatoberfläche

Um den auf der Granulatoberfläche aufgewachsenen Biofilm charakterisieren zu können, wurden neben Proteinbestimmungen auch DNA-Extraktionen vorgenommen.

Es konnte aber keine Beziehung zwischen der Proteinkonzentration und der spez. Oberfläche - weder für die Summe (s. Abb. 6- 12) noch für die Kammern (s. Abb. 6- 13) – gefunden werden. Dies wird auch durch die Varianzanalyse (s. Tab. 6- 3 und Tab. 6- 12) bestätigt, weshalb auf eine Auswertung der Residuen verzichtet wurde.

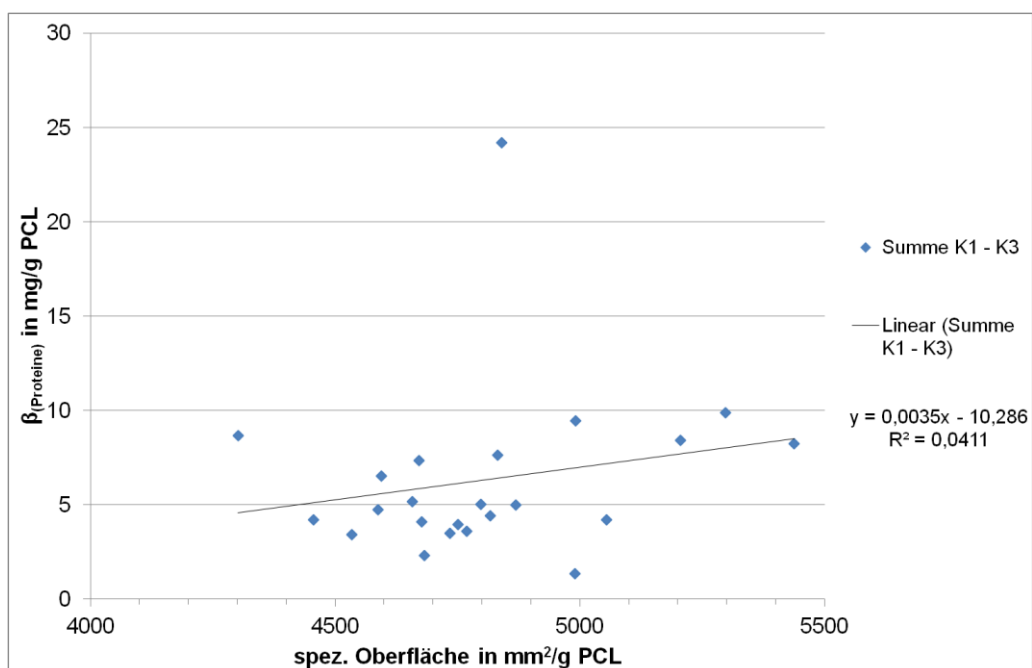
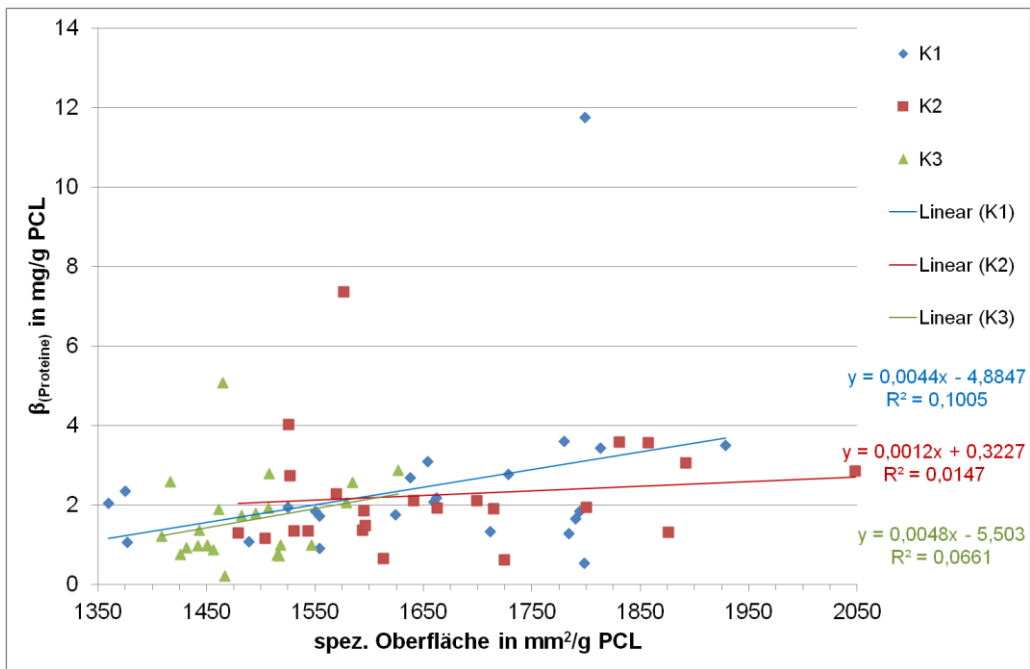


Abb. 6- 12: Vergleich der Werte der Proteinbestimmungen mit den Oberflächen.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 13: Konzentrationen der Proteinbestimmungen aufgetragen gegen die Oberflächen der jeweiligen Kammer.**

**Tab. 6- 3: Ergebnisse des Test auf Normalverteilung der Proteinmenge von K1 - K3.**

	K1	K2	K3
Normalverteilt	nein	nein	nein

**Tab. 6- 4: Varianzanalyse mit dem Kruskal-Wallis-Test zum Vergleichen der Proteinkonzentration der Kammern 1 - 3**

Variationsquelle	Quadratsummen	Freiheitsgrade	Normierte Quadratsummen	Testvariable	p-Wert
Gesamtvariation zwischen den Gruppen	2329,7	2,0	1164,8	5,8	0,055
Gesamtvariation innerhalb der Gruppen	25040,3	66,0	379,4		
Gesamtsumme der Abweichungsquadrate	27370,0	68,0			

Es wurde angenommen ( $H_0$ ), dass die in den Kammern bestimmten Proteinkonzentrationen identisch waren. Da die Testvariable mit  $5,8 > p = 0,055$  ist (s. Tab. 6- 4, s. Gl. 5- 28), wurde  $H_0$  abgelehnt und ein signifikanter Unterschied zwischen den Kammern festgestellt.

Der Zusammenhang zwischen der Denitrifikationsgeschwindigkeit und der Biozönose auf dem Granulat ist in Abb. 6- 14 grafisch dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß (s. Abb. 6- 14) deutet auf eine mögliche lineare Beziehung hin.

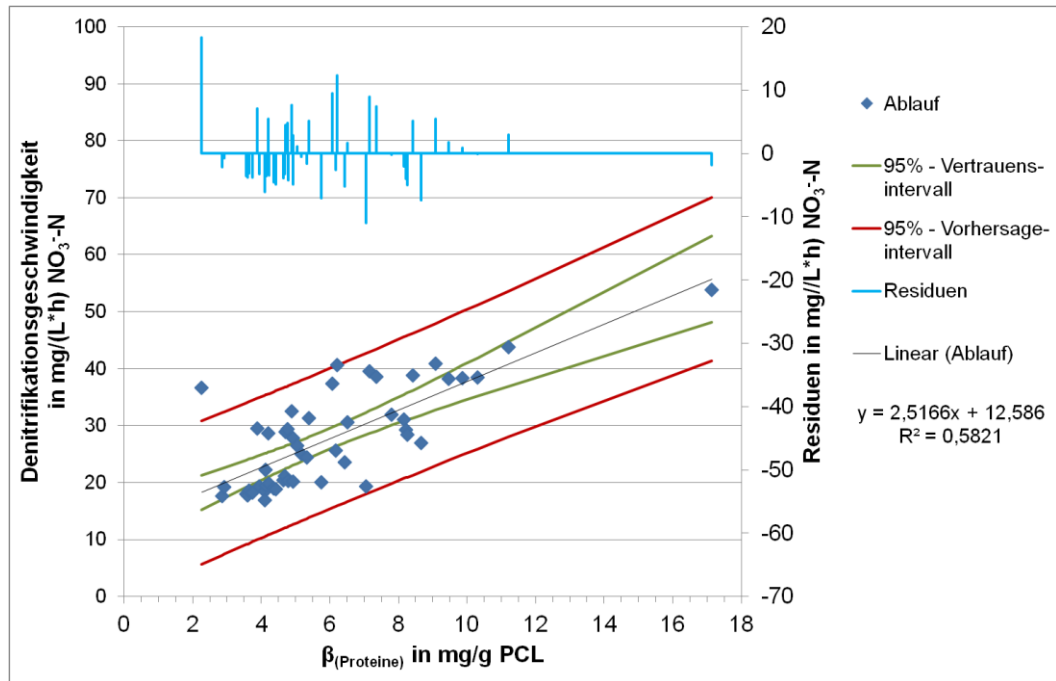


Abb. 6- 14: Beziehung zwischen Proteinkonzentration und Denitrifikationsgeschwindigkeit.

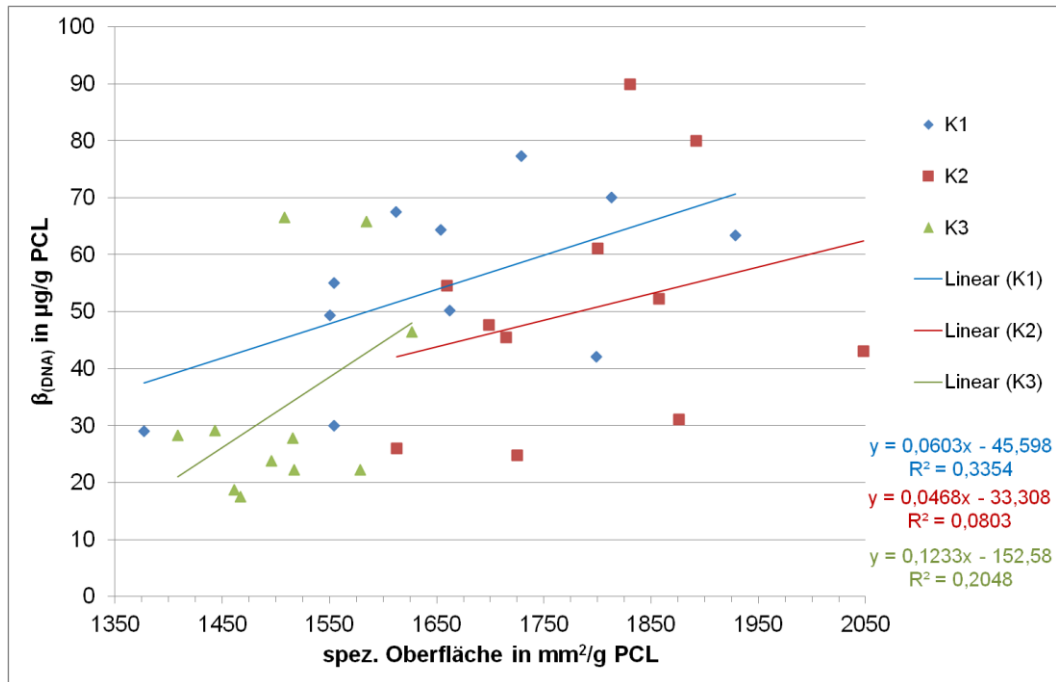
## 6.1.6 DNA-Isolierung

### 6.1.6.1 Ergebnisse der DNA-Isolation von Oberflächen

Die Methode der DNA-Extraktion sollte einen Einblick in die Zusammensetzung der direkt auf der Oberfläche der PCL-Körner lebenden Biozönose geben.

Ein linearer Zusammenhang zwischen der DNA-Menge und der spez. Oberfläche des Granulats in den Kammern konnte nicht hergestellt werden (s. Abb. 6- 15), weshalb die Residuen nicht berechnet wurde.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 15: DNA-Konzentration bezogen auf die spez. Oberfläche.**

Als Nullhypothese  $H_0$  der Varianzanalyse (s. Tab. 6- 6) wurde angenommen, dass die in den Kammern bestimmten DNA-Konzentrationen identisch sind.  $H_0$  wurde abgelehnt (Testvariable  $> p$ , s. Gl. 5- 28), woraus folgt, dass es einen signifikanten Unterschied zwischen den in den Kammern bestimmten DNA-Konzentrationen gab.

**Tab. 6- 5: Ergebnisse des Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung der DNA-Konzentration von K1 - K3.**

	K1	K2	K3
normalverteilt	ja	ja	nein

**Tab. 6- 6: Kruskal-Wallis-Test zum Vergleichen der in den Kammern 1 - 3 bestimmten DNA-Konzentration.**

Variationsquelle	Quadratsummen	Freiheitsgrade	Normierte Quadratsummen	Testvariable	p-Wert
Gesamtvariation zwischen den Gruppen	753,5	2,0	376,7	8,1	0,018
Gesamtvariation innerhalb der Gruppen	2238,6	30,0	74,6		
Gesamtsumme der Abweichungsquadrate	2992,0	32,0			

Das Bestimmtheitsmaß (s. Abb. 6- 16) zeigt an, dass es zwischen der DNA-Konzentration und der Denitrifikationsgeschwindigkeit keinen linearen Zusammenhang gibt.

## Ergebnisse und Diskussion

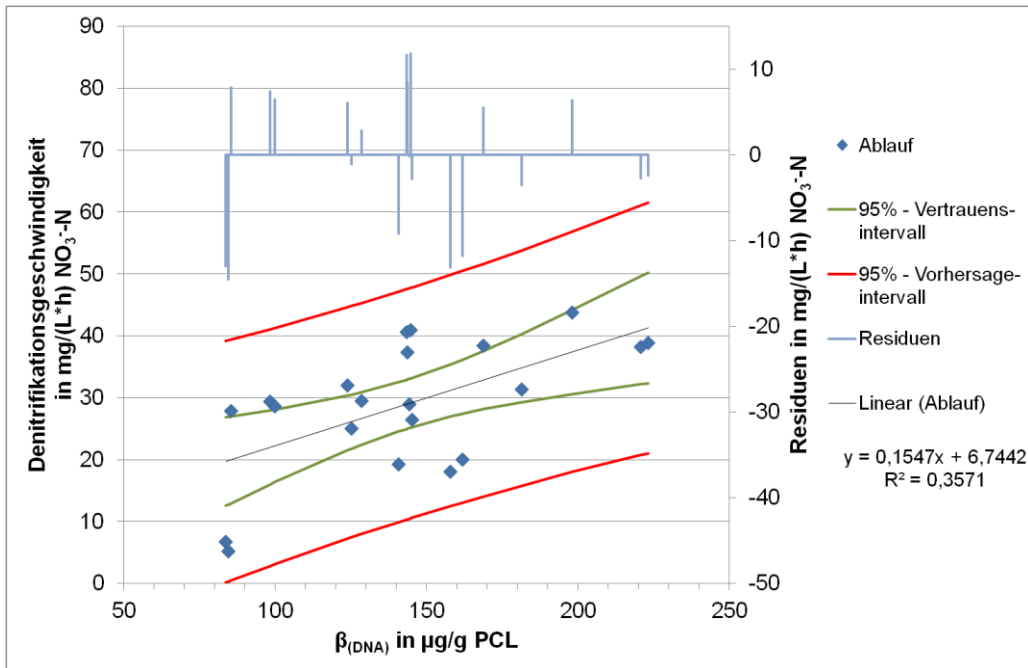


Abb. 6- 16: Beziehung zwischen DNA-Konzentration und Denitrifikationsgeschwindigkeit.

### 6.1.6.2 Vergleich der extrahierten DNA-Menge mit den gemessenen Proteinwerten

Der Vergleich bietet die Möglichkeit (s. Abb. 6- 17), die Proteine - als Parameter für den gesamten Biofilm - in Beziehung zu den darin angesiedelten Mikroorganismen - bestimmt aus der extrahierten DNA - zu setzen. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  (s. Abb. 6- 17) und die Verteilung der Messpunkte lassen eine lineare Beziehung aber nur vermuten.

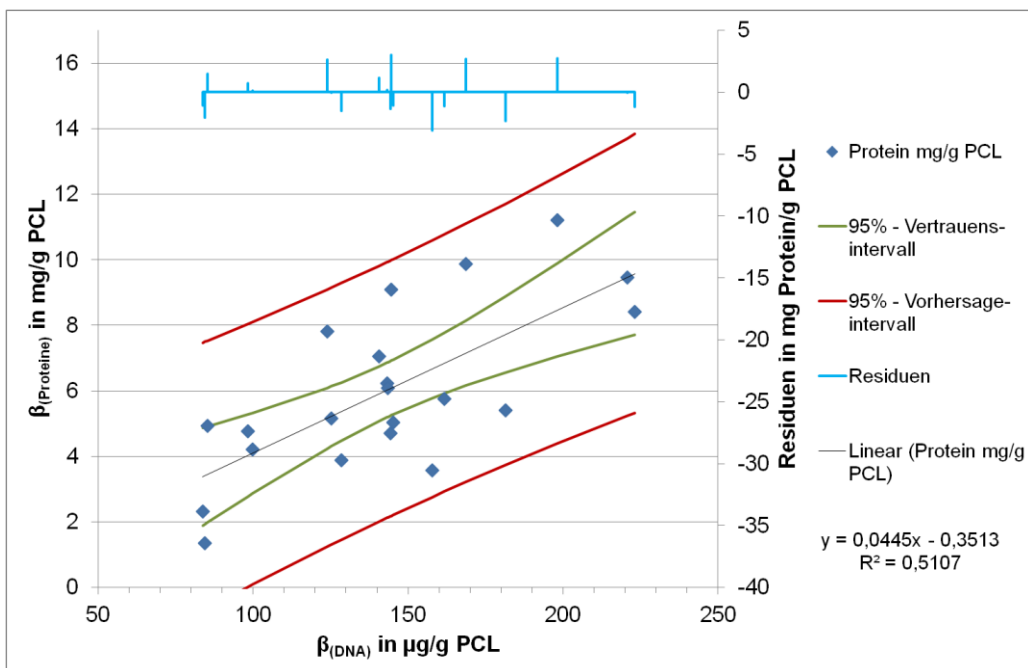


Abb. 6- 17: Korrelation der Protein- und DNA-Konzentration.

## Ergebnisse und Diskussion

Werden die in den Kammern bestimmten DNA- und Protein-Konzentration aufgetragen, so deutet sich für Kammer 3 eine lineare Beziehung an (s. Abb. 6- 18;  $R^2 = 0,6628$ ).

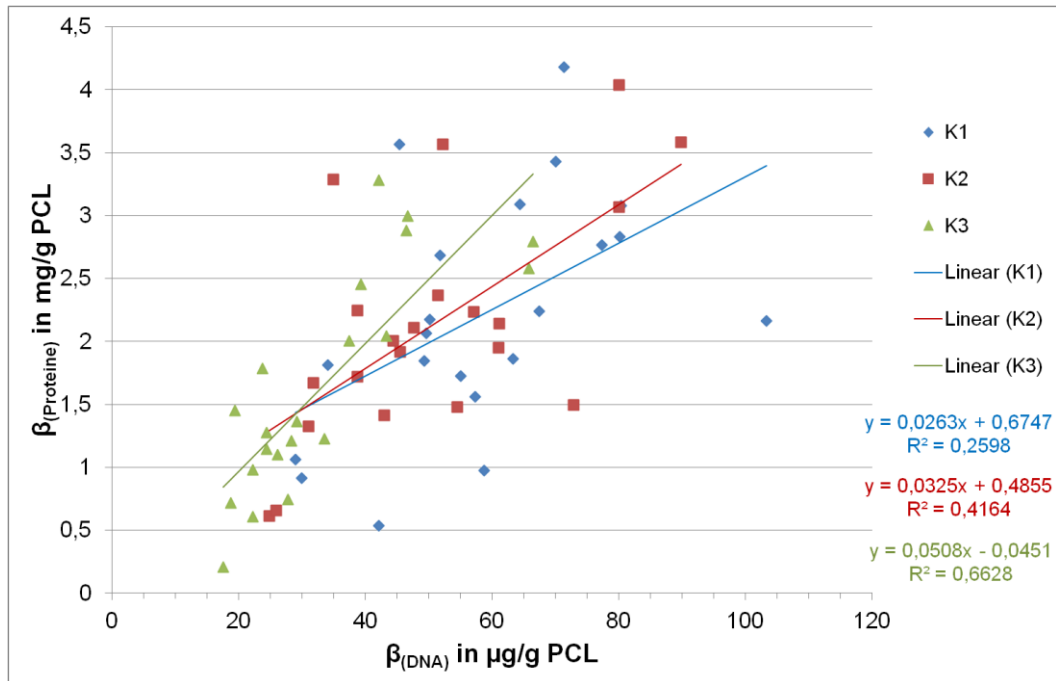


Abb. 6- 18: Korrelation der Protein- und DNA-Konzentration in den Kammern.

### 6.1.6.3 Populationsanalysen

Die Untersuchungen zur Korrelation der extrahierten DNA (s. Kap. 5.4.5) mit den in der Biozönose enthaltenen Bakterien, Hefen und Pilzen wurden von Kooperationspartner FZKA (TP I) durchgeführt (s. Tab. 6- 7 bis Tab. 6- 10; Schwartz *et al.* 2010).

Es zeigte sich, dass es keine Unterschiede in der Zusammensetzung der Biozönose gab (s. Tab. 6- 8 und Tab. 6- 9) und diese über lange Zeit im RBR konstant war (Schwartz *et al.* 2010; Angaben zur Granulatprobenahme siehe Tab. 5- 15).

Zur detaillierteren Charakterisierung von Bakterien (s. Tab. 6- 8) und Pilzen (s. Tab. 6- 10) wurde Granulat (s. Kap 5.3.4) aus dem RBR entnommen, der dort vorhandene Biofilm auf kultivierbare Mikroorganismen getestet und die denitrifizierende Eigenschaften der so gefundenen Mikroorganismen bestimmt (s. Tab. 6- 9).

Die von den Kooperationspartnern FZKA (TP I) durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass keine hygienisch relevanten Bakterien (s. Tab. 6- 7) festgestellt wurden (Schwartz *et al.* 2010).

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 6- 7: Hygienisch relevante Bakterien am Beispiel des RBR Rotherst von FZK TP 1 (Schwartz et al. 2010).**

Mikroorganismen	Mikrobiologischer Nachweis	PCR-Nachweis
<i>Escherischia coli</i>	negativ	n.n.
Coliforme Bakterien	negativ	n.n.
Enterokokken	negativ	nur auf PCL
<i>P. aeruginosa</i>	negativ	nur auf PCL
Campylobacter	negativ	n.n.
Shigellen	negativ	n.n.
Salmonellen	negativ	n.n.
Clostridien	negativ	n.n.

n.n.: nicht nachgewiesen

**Tab. 6- 8: Populationsanalyse\* RBR untersucht von FZK TP 1 (Schwartz et al. 2010).**

		K1	K2	K3
	<i>Acidovorax sp. 1</i>	++	++	+
	<i>Acidovorax sp. 2</i>	+	+	+
	Uncultured 1	+++	+++	+++
	Uncultured 2	++	++	++
β-Proteo	Uncultured 3	++	++	++
	Uncultured 4	++	++	++
	Uncultured 5	+++	+++	+++
	Uncultured 6	+++	+++	+++
	Uncultured 7	+	+	+
	Uncultured 8	+	+	+
	Uncultured	+	+	+
γ-Proteo	<i>Xanthomonas sp.</i>	+	+	+
	<i>Pseudomonas sp.</i>	++	++	++
δ-Proteo	Uncultured	+	+	+
ε-Proteo	Uncultured	+	+	+

+ = „Die Anzahl der „+“ gibt die Bandenstärke im Bild der jeweiligen DGGE (nicht gezeigt) wieder. Die Bandenstärke steht in Abhängigkeit von der Häufigkeit des Bakteriums in der untersuchten Probe und kann so als indirekter Indikator für die Menge des Bakteriums im untersuchten Medium gewertet werden.“ (Schwartz et al. 2010)

Proteo = Proteobakterien

Uncultured = „Viele der sequenzierten DNA-Banden aus der DGGE von Biofilmproben konnten im Datenbank-Vergleich nicht eindeutig zugeordnet werden, da es sich um bisher unbekannte Bakterienspezies handelte.“ (Schwartz et al. 2010)

**Tab. 6- 9: Identifizierung angezüchteter Bakterien aus Reaktorproben (Schwartz et al. 2010).**

Klasse		Denitrifikation
α-Proteo	<i>Brevundimonas sp.</i>	Nitritbildner
β-Proteo	<i>Cupriavidus sp.</i>	vollständig
	<i>Azospira sp. 2</i>	vollständig
	<i>Azospira sp. 1</i>	vollständig
γ-Proteo	Enterobacteriaceae	Nitritbildner
	<i>Stenotrophomonas sp.</i>	Nitritbildner
	<i>Acinetobacter sp.</i>	vollständig
	<i>Aeromonas sp.</i>	vollständig
	<i>Pseudomonas trivialis</i>	vollständig
	<i>Pseudomonas sp. 1</i>	vollständig
	<i>Pseudomonas sp. 2</i>	vollständig
	<i>Pseudomonas sp. 3</i>	vollständig
	<i>Pseudomonas sp. 4</i>	vollständig
<i>Pseudomonas sp. 5</i>	vollständig	

**Tab. 6- 10: Kultivierte Pilze. Untersuchung FZK TP1 (Schwartz et al. 2010).**

Klasse		Denitrifikation
Hefen	<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	Nitritbildner
	<i>Trichosporon sp.</i>	Nitritbildner
Schlauchpilze	<i>Metarhizium anisopliae</i>	nein
	Hypocreales	vollständig
Schimmelpilze	<i>Penicillium sp. 1</i>	vollständig
	<i>Penicillium sp. 2</i>	vollständig
	<i>Penicillium sp. 3</i>	vollständig
	<i>Penicillium sp. 4</i>	Nitritbildner
	<i>Penicillium sp. 5</i>	Nitritbildner

## 6.2 Diskussion der Ergebnisse der routinemäßig durchgeführte Wasseranalytik

### 6.2.1 Diskussion der Nitrat- und Nitritbestimmung

Ein Vergleich zwischen den mit Küvettentests und den online bestimmten Nitrat- und Nitritkonzentrationen sollte zeigen, wie zuverlässig die vom Spectrolyser (Fa. SCAM) bestimmten Online-Messwerte sind.

Die am Zu- und Ablauf gemessenen Nitratkonzentrationen zeigen mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,96 (s. Abb. 6- 1), dass eine Beziehung zwischen den Werten des Spectrolysers und den Küvettentests besteht. Ähnliche Ergebnisse veröffentlichten Langergraber et al. und Hofstaedter et al. bei Kalibrierungen des Spectrolysers (Fa. SCAM) im Labor für Nitrat in Anwesenheit von gelösten Feststoffen, mit einem ermittelten Bestimmtheitsmaß von 0,98 und 0,95 (Langergraber et al. 2004; Hofstaedter et al. 2003).

Die Werte der gemessenen Nitratkonzentrationen sind, bis auf wenige Überschreitungen der Intervallgrenzen, im Vorhersageintervall verteilt (s. Abb. 6- 1).

Bei Konzentrationen kleiner 7 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N nehmen die Abweichungen der prozentualen Residuen zu (s. Abb. 6- 2), was darauf hindeutet, dass bei der hier aufgestellten linearen Beziehung die Bestimmung von Konzentrationen bis 7 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N weniger zuverlässig ist als bei Konzentrationen über 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N.

Die online bestimmten Nitratkonzentrationen wurden basierend auf dem ermittelten Bestimmtheitsmaß von 0,96 zur Bestimmung der Denitrifikationsgeschwindigkeit verwendet. Da bei den gezeigten Werten (s. Abb. 6- 1) betriebsbedingte Störungen (s. Kap. 5.7) bereits ausgeschlossen wurden, wurden auch die Werte bis 7 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N ohne weitere Korrekturen für die weiteren Berechnungen verwendet.

Rieger *et al.* zeigten, dass für Nitrit das Vorhersageintervall  $\pm 0,32$  mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N bei einem Mittelwert von 1,15 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N lag (Rieger *et al.* 2008). Anders als bei Nitrat streuten die vom Spectrolyser ermittelten Werte (s. Abb. 6- 3) für Nitrit stark und standen in keiner Beziehung zu den Werten der Küvettentests. Eine Beziehung, wie von Rieger *et al.* beschrieben (Rieger *et al.* 2008) konnte nicht gefunden werden; die vom Spectrolyser bestimmten Nitritkonzentrationen wurden deshalb von der Auswertung ausgeschlossen.

Die Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeiten (s. Abb. 6- 32) wurden deshalb nur aus den mit den Küvettentests bestimmten Konzentrationen berechnet.

### 6.2.2 Diskussion von AFS, DOC und TOC

Um eine heterotrophe Denitrifikation durchführen zu können, benötigen Bakterien Substrat, das in dieser Arbeit in Form von unlöslichem PCL angeboten wurde. Bevor es von Bakterien genutzt werden kann, muss es gelöst werden. Der Teil des gelösten Substrats, der nicht von den Bakterien für Anabolismus und Katabolismus benötigt wird, verlässt den Reaktor ungenutzt.

Die in Zu- und Ablauf bestimmten Parameter DOC und TOC zeigten, dass nach 50 Tagen Betrieb aus dem PCL sehr viel organischer Kohlenstoff ausgetragen wurde. Dieses Verhalten wurde auf beim Nachfüllen mit dem PCL eingetragenen PCL-Staub zurückgeführt (s. Abb. 6- 5). Ein ähnliches Verhalten bei DOC-Werten, wurde von Shen und Wang für ein Granulat aus PCL gemischt mit Stärke beobachtet. Die gemessenen DOC-Werte (bis 90 mg/L), wurden aber auf ein schnelles biologisches Wachstum zurückgeführt (Shen und Wang 2011).

Folgt man dieser Argumentation, wäre zu erwarten, dass zwischen DOC, TOC und der Denitrifikationsgeschwindigkeit (s. Abb. 6- 5), als Maß für die biologische Aktivität, ein Zusammenhang bestehen sollte. Dieser war jedoch nicht erkennbar (s. Abb. 6- 5). Wird das Verhältnis von DOC/TOC gegen die Denitrifikationsgeschwindigkeit aufgetragen (s. Abb. 6- 6), ergab sich eine zufällige Verteilung der Verhältnisse über die Denitrifikationsgeschwindigkeit, und keine Beziehung, wie bei Shen und Wang 2011

beschrieben (Shen und Wang 2011). Die biologische Aktivität reicht nicht aus, um das Ausmaß der beobachteten DOC-Freisetzung zu erklären.

Deshalb wurde geprüft, ob möglicherweise eine Korrelation zum Volumenstrom bestehen könnte (s. Abb. 6- 8).

Auch hier können weder aus der Auftragung gegen die Zeit (s. Abb. 6- 7) noch aus der Korrelation mit dem Volumenstrom (s. Abb. 6- 8) Aussagen zur Freisetzung von DOC und TOC getroffen werden.

Der während des weiteren Betriebs festgestellte DOC-Wert schwankte zwischen 3 und 12 mg/L und ist mit den von Boley *et al.* in einer Studie über den Einsatz von PCL in der Aquakultur gemessenen DOC-Werte zwischen 5 und 7 mg/L (Boley *et al.* 2000) vergleichbar. Um potenzielle Abhängigkeiten des Parameters AFS feststellen zu können, wurden die entsprechenden Werte gegen die Denitrifikationsgeschwindigkeit (s. Abb. 6- 9) und Q (s. Abb. 6- 10) aufgetragen. Es zeigte sich, dass wie auch bereits bei DOC und TOC festgestellt keine Korrelation erkennbar ist.

Es wurde vereinfacht angenommen, dass der Anteil des Kohlenstoffs der Biomasse am TOC berechnet werden kann, indem der DOC von diesem abgezogen wird. Sollte die Annahme zutreffen, würde eine Beziehung der suspendierten Biomasse zum Parameter AFS erwartet (s. Abb. 6- 11). Das berechnete  $R^2$  von 0,02 kann einen solchen Zusammenhang aber nicht bestätigen.

Obwohl sich kein Zusammenhang zwischen AFS, DOC und TOC feststellen ließ, wurde aufgrund der Verfügbarkeit der Daten der Ertragskoeffizient für die Biomasse auf deren Basis berechnet (s. Kap. 5.5.7).

### **6.3 Diskussion der Proteinbestimmung und DNA-Isolation**

Während der Parameter AFS ein Maß für die Menge im Wasser suspendierten Biomasse darstellt, wurden über die Protein- (s. Kap. 6.1.5) und DNA-Bestimmung (s. Kap. 6.1.6) die auf den Granulaten angesiedelte Biomasse charakterisiert. Die gemessenen Proteinmengen können dabei als Parameter für den gesamten auf dem Granulat angesiedelten Biofilm gesehen werden. Die DNA-Bestimmung gibt zusätzlich Aufschluss über die Zusammensetzung der im Biofilm siedelnden Mikroorganismen.

Werden die Proteine (s. Abb. 6- 12 und Abb. 6- 13) und DNA (s. Abb. 6- 15) auf die zur Verfügung stehende Oberfläche bezogen, so ergibt sich weder eine Beziehung für den RBR noch für die Kammern. So wurden in Kammer 1 (s. Abb. 6- 13) bei gleichem  $O_i$  (z. B. 1800 mm<sup>2</sup>/g PCL) Proteinmengen von 0,5, 2,0 und 11,8 mg/g PCL gemessen. Entsprechende Beobachtungen wurden für Kammer 2 (z. B. bei  $O_i$  = 1530 mm<sup>2</sup>/g PCL) und

Kammer 3 (bei 1470 mm<sup>2</sup>/g PCL) gemacht. Dieser Befund kann so auch auf die DNA-Werte (s. Abb. 6- 15) übertragen werden.

Diese Beobachtung zeigt, dass die Menge an Protein oder DNA unabhängig von der zur Verfügung stehenden Kornoberfläche ist.

Um festzustellen, ob von der auf der Granulatoberfläche wachsenden Biomasse ein Einfluss auf die Aktivität im RBR ausgeübt wird, wurden die DNA- (s. Abb. 6- 16) und Proteinwerte (s. Abb. 6- 14) mit der Denitrifikationsgeschwindigkeit korreliert. Das Bestimmtheitsmaß der Korrelation ( $R^2 = 0,36$ , Abb. 6- 16) der DNA zeigt, dass keine Beziehung besteht. Das für die Proteinwerte berechnete  $R^2 = 0,58$  (s. Abb. 6- 14) lässt auf eine mögliche Beziehung schließen, deutet im Umkehrschluss aber auch darauf hin, dass die Denitrifikation nicht ausschließlich von der auf den Granulaten angesiedelten Biomasse durchgeführt wird.

Eine Korrelation der ermittelten DNA- und Proteinwerte (s. Abb. 6- 17 und Abb. 6- 18) konnte weder für den RBR noch für die Kammern 1 und 2 gezeigt werden. In Kammer 3 deutet sich eine lineare Beziehung an.

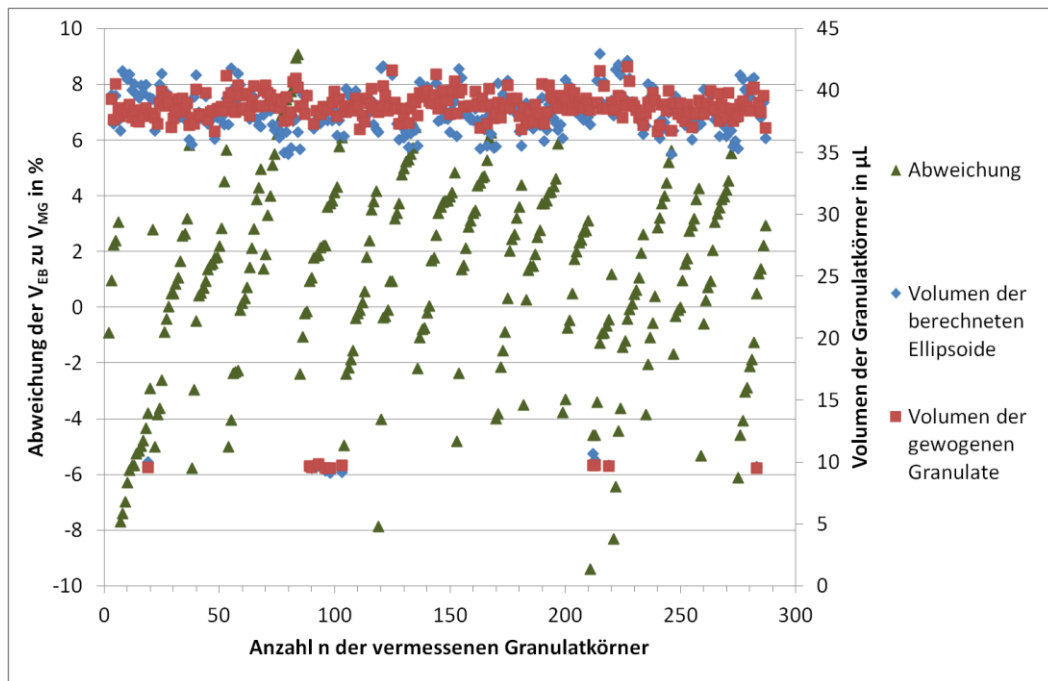
Gegenüber der Proteinanalyse bietet die DNA-Analyse die Möglichkeit, dass dabei weitere Untersuchungen, wie z. B. Populationsanalysen, vorgenommen werden können. Die aus der Populationsanalyse gewonnene Ergebnisse zeigten, dass die Biozönose aus einer Vielzahl von Bakterienspezies zusammengesetzt ist (s. Tab. 6- 8), die sich während der Beobachtungszeit nur wenig änderte (Schwartz *et al.* 2010).

Eine ähnliche komplexe Zusammensetzung der Biozönose in einem mit PCL betriebenen Denitrifikationsreaktor wurde von Boley *et al.*, Mergaert *et al.* und Horiba *et al.* beschrieben (Boley *et al.* 2003; Mergaert *et al.* 2003; Horiba *et al.* 2005). Versuche der Kooperationspartner Kulturen der Bakterien anzulegen bestätigten die komplex aufgebaute Biozönose (s. Tab. 6- 9 und Tab. 6- 10) und die Beobachtungen von Boley *et al.*, Mergaert *et al.* und Horiba *et al.*

Besonders wichtig für einen potenziellen Einsatz des Verfahrens in der Trinkwasseraufbereitung war, dass keine hygienisch relevanten Keime nachgewiesen werden konnten (s. Tab. 6- 7).

#### 6.4 Ergebnisse der Bildanalyse

In Abb. 6- 19 sind die Volumenverteilung und die berechneten prozentualen Volumenabweichungen  $V_{EB} / V_{MG}$  der Granulatkörner des Ausgangsmaterials dargestellt. Die aufgetragenen Volumina lagen hauptsächlich zwischen 35  $\mu\text{L}$  und 41  $\mu\text{L}$ , vereinzelt auch unter 10  $\mu\text{L}$ . Der Bereich der Abweichung lag beim fabrikneuen Granulat zwischen +6 und -6 %, nachdem Granulatkörner mit Abweichungen größer oder kleiner 10 % (s. Kap. 5.11.1.4) von der Betrachtung ausgeschlossen worden waren.

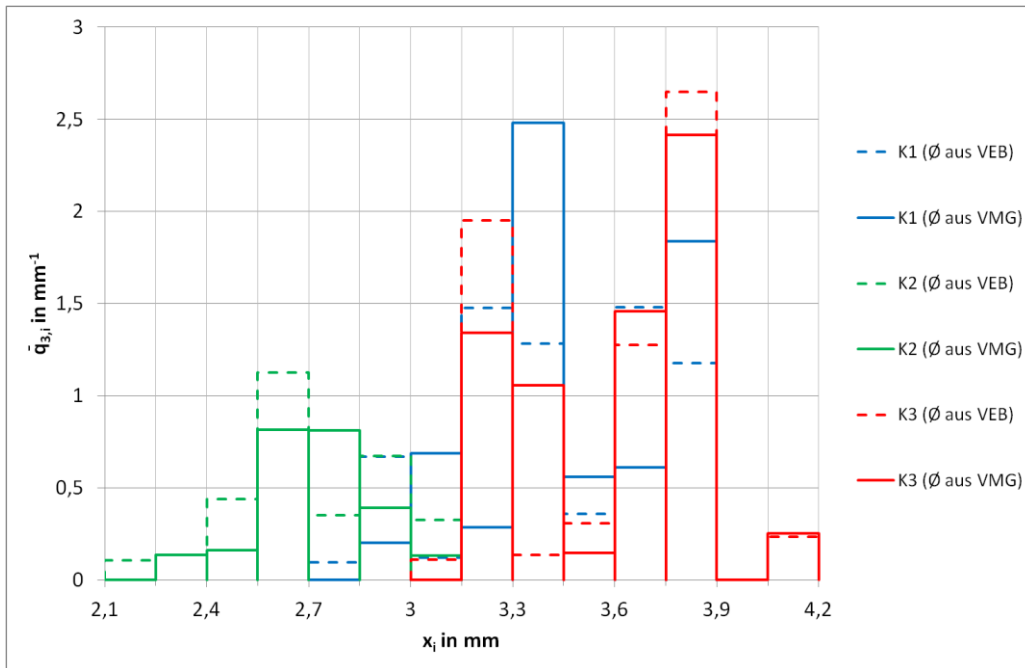


**Abb. 6- 19: Korrelation der Volumina  $V_{MG}$  und  $V_{EB}$  für Granulatkörner des Ausgangsmaterials und die zugehörigen Abweichungen der nicht ausgeschlossenen Granulatkörner.**

In Abb. 6- 20 ist die Auswertung der mittleren Massenverteilungsdichte  $\bar{q}_{3,i}$  in  $\text{mm}^{-1}$  (DIN ISO 9276-1) dargestellt. Sie zeigt, dass sich die Partikel in den Kammern deutlich von einander unterscheiden. Körner mit kleinen Durchmessern sind hauptsächlich auf Kammer 2 beschränkt, während in Kammer 1 und 3 Körner mit mittleren bis großen Durchmessern dominieren.

Der Vergleich zwischen  $V_{EB}$  und  $V_{MG}$  zeigt (s. Abb. 6- 20), dass Unterschiede vorhanden sind. Diese kommen in fast allen Klassen vor und variieren teilweise über  $\bar{q}_{3,i}$  stark.

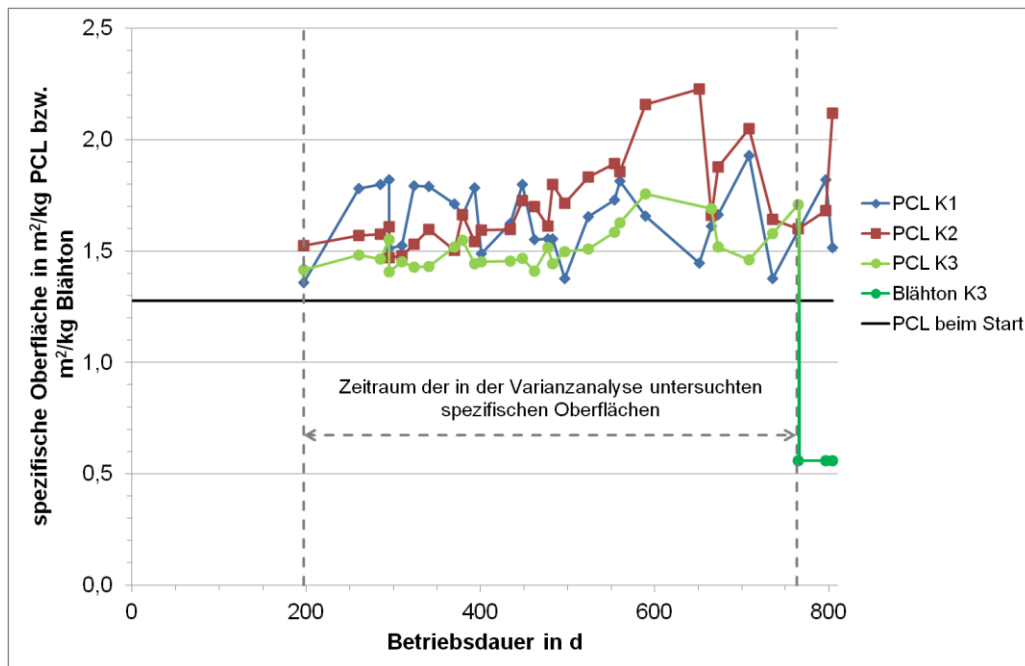
## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 20: Vergleich der Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse (Klassenbreite  $x_i = 0,15$  mm bezogen auf den Kugeldurchmesser) der aus  $V_{MG}$  und  $V_{EB}$  berechneten Durchmesser der Granulatkörner aus den Kammern des 477. Betriebstages.**

Ein Biofilm bzw. die diesen bildenden Bakterien benötigen eine Oberfläche, um aufwachsen zu können. Der zeitliche Verlauf der spezifischen Oberfläche  $O_i$  in den drei Kammern über die gesamte Versuchszeit ist in Abb. 6- 21 dargestellt.

Während der ersten 200 Tage stand die Methode der Bildanalyse noch nicht zur Verfügung, sodass die Oberfläche des Granulats im RBR erst anschließend ausgewertet werden konnte.



**Abb. 6- 21: Zeitlicher Verlauf der spez.  $O_i$  in den Kammern bei Inbetriebnahme und während des Betriebs**

## Ergebnisse und Diskussion

Um  $O_i$  zwischen den Kammern vergleichen zu können, wurden diese einer Varianzanalyse unterzogen. Verglichen wurden nur die Werte der mit PCL befüllten Kammern (s. Abb. 6- 21, mit gestrichelten Linien markierter Zeitraum).

**Tab. 6- 11: Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung der spez.  $O_i$  von K1 - K3.**

	K1	K2	K3
normalverteilt	ja	nein	ja

**Tab. 6- 12: Kruskal-Wallis-Test der bestimmten spez. Oberfläche der Kammern 1 - 3.**

Variationsquelle	Quadratsummen	Freiheits- grade	Normierte Quadratsummen	Testvariable	p-Wert
Gesamtvariation zwischen den Gruppen	9997,8	2,0	4998,9	24,8	0,4
Gesamtvariation innerhalb der Gruppen	17372,2	66,0	263,2		
Gesamtsumme der Abweichungs- quadrate	27370,0	68,0			

Beim Kruskal-Wallis-Test ergibt sich, dass die Testvariable  $> p$  ist, und damit  $H_0$  abgelehnt wird. Daraus leitet sich ein signifikanter Unterschied der  $O_i$  zwischen den Kammern ab.

In Abb. 6- 22 ist die Massenverteilungssumme  $Q_{3,i}$  (DIN ISO 9276-1) gegen die Kugeldurchmesser, welche aus  $V_{MG}$  vor und nach dem Befüllen (s. Tab. 6- 13) der Kammern mit Granulat am Tag 295 berechnet wurden, aufgetragen. Vor diesem Termin waren die Kammern letztmalig am Tag 194 mit Granulat befüllt worden.

## Ergebnisse und Diskussion

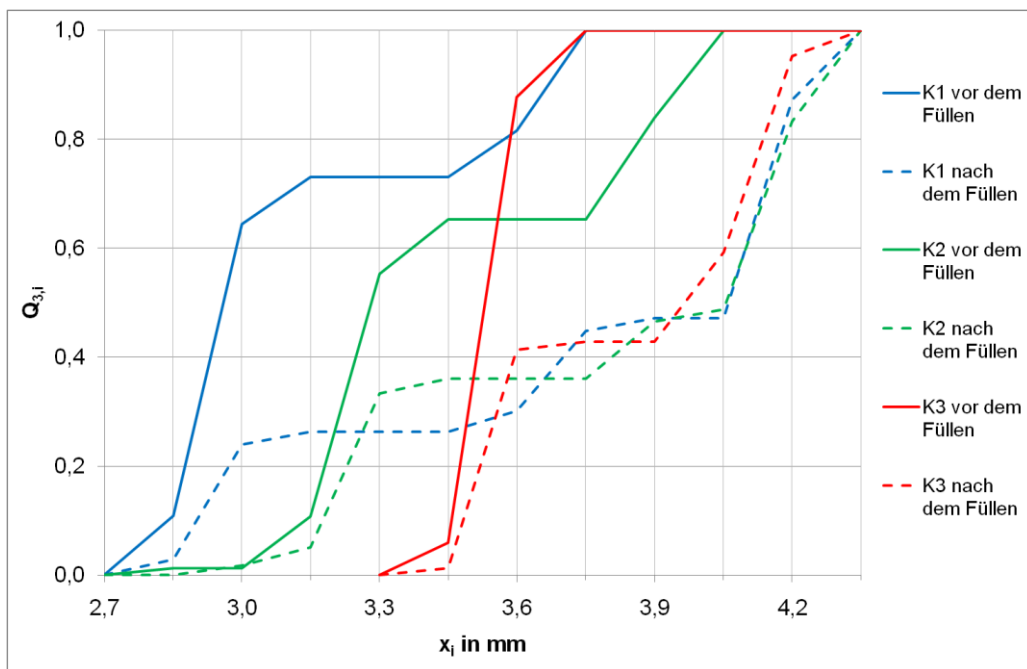


Abb. 6- 22: Vergleich von  $Q_{3,i}$  vor und nach dem Wiederauffüllen am Betriebstag 295.

Die  $Q_{3,i}$  zeigt für Kammer 1 (s. Abb. 6- 22), dass in dieser „vor dem Füllen“ Granulatpartikel mit Durchmessern zwischen 2,7 und 3,75 mm enthalten waren. Kammer 2 enthielt Granulat Körner mit Durchmessern von 2,85 bis 4,05 mm und in Kammer 3 war Granulat mit Durchmessern zwischen 2,45 und 3,75 mm zu finden.

Die Analyse nach dem Füllen und Durchmischen der Schüttung lieferte „stark gestauchte“ Kurvenverläufe von  $Q_{3,i}$  da zur vorhandenen Korngrößenverteilung die Verteilung des neuen Granulats mit Durchmesser von  $x_{i-1} = 3,75$  mm bis  $x_i = 4,35$  mm hinzukommt (s. Tab. 6- 13).

Tab. 6- 13: Grund-, Nachfüllmenge der Kammern sowie prozentuale Anteile.

Kammer	Nachfüllmenge 20.10.2008	Grundmenge 09.01.2008	Anteil Nach- füllmenge
K1	6,2 kg	12 kg	51,7 %
K2	2,7 kg	9 kg	30,0 %
K3	1,7 kg	12 kg	14,2 %

Vergleicht man die Profile (s. Abb. 6- 22) mit dem zeitlichen Verlauf der spezifischen Oberfläche (s. Abb. 6- 21, gestrichelte Linie Betriebstag 295), erkennt man, dass sich die Art der Korngrößenverteilung auf  $O_i$  auswirkt; so verringert sich  $O_i$  z. B. in Kammer 1 nach dem Auffüllen von 1,8 auf 1,5  $m^2/kg$  PCL.

### 6.4.1 Vergleich der Bild- mit der Siebanalyse

Die Siebanalysen wurden wie in Kap 5.12 beschrieben durchgeführt und entsprechend Kap 5.13 ausgewertet.

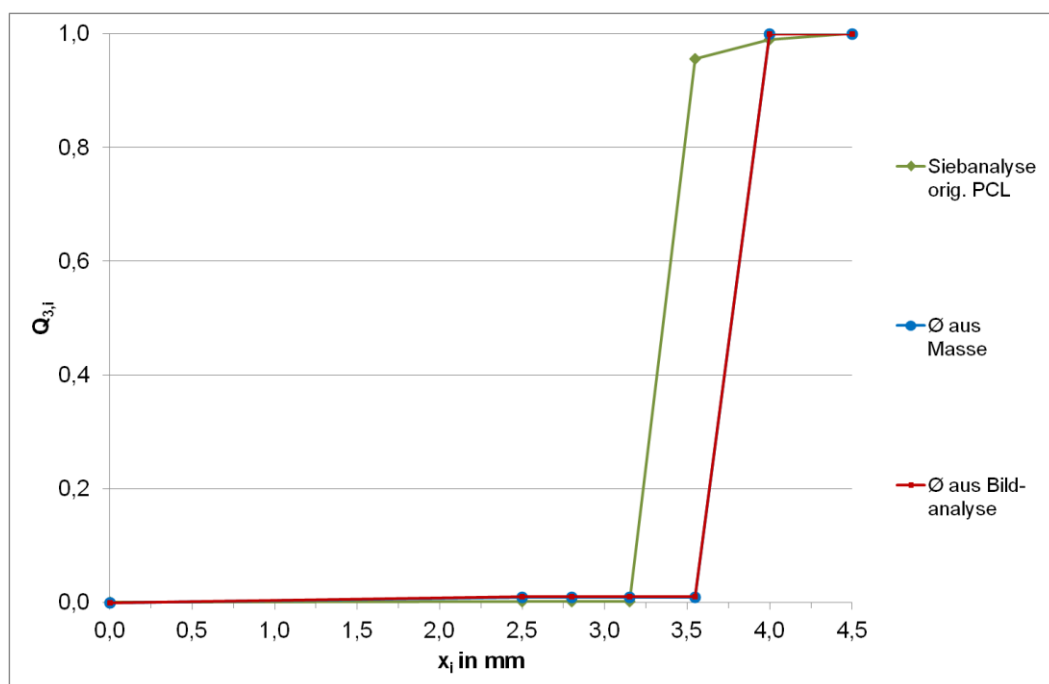
Die Analyse des PCL-Granulats der Erstbefüllung zeigt (s. Abb. 6- 23), dass der Anstieg der Massenverteilungssumme  $Q_{3,i}$  der Siebanalyse beim Sieb mit Maschenweite von 3,15 mm erfolgt.

Die aus der Bildanalyse stammenden  $V_{MG}$  und  $V_{EB}$  wurden in Kugeldurchmesser umgerechnet (s. Kap. 5.13.1) und auf die von den Sieben stammenden Maschenweiten angewendet. Die Auswertung zeigt, dass die Ergebnisse der Bildanalyse um 0,4 mm von 3,15 auf 3,55 mm zu den Ergebnissen der Siebanalyse verschoben sind. Einen Unterschied zwischen den aus  $V_{MG}$  und  $V_{EB}$  berechneten Durchmessern besteht nicht.

Beim PCL aus Kammer 1 am Tag 804 (s. Abb. 6- 24) sind die Unterschiede zwischen den aus  $V_{MG}$  und  $V_{EB}$  berechneten Durchmessern ebenfalls gering. Im Gegensatz zu den Befunden der Siebanalyse variieren hier die Massenanteile der Klassen.

**Tab. 6- 14: Bei der Siebanalyse verwendete Siebe (Angaben in mm).**

PCL Erstbefüllung	K1 am Tag 804
2,50	0,8
2,80	1,4
3,15	2,25
3,55	3,15
4,00	3,55
4,50	4



**Abb. 6- 23: Vergleich der Ergebnisse der Siebanalyse und Bildanalyse am PCL der Erstbefüllung (s. Tab. 6- 14).**

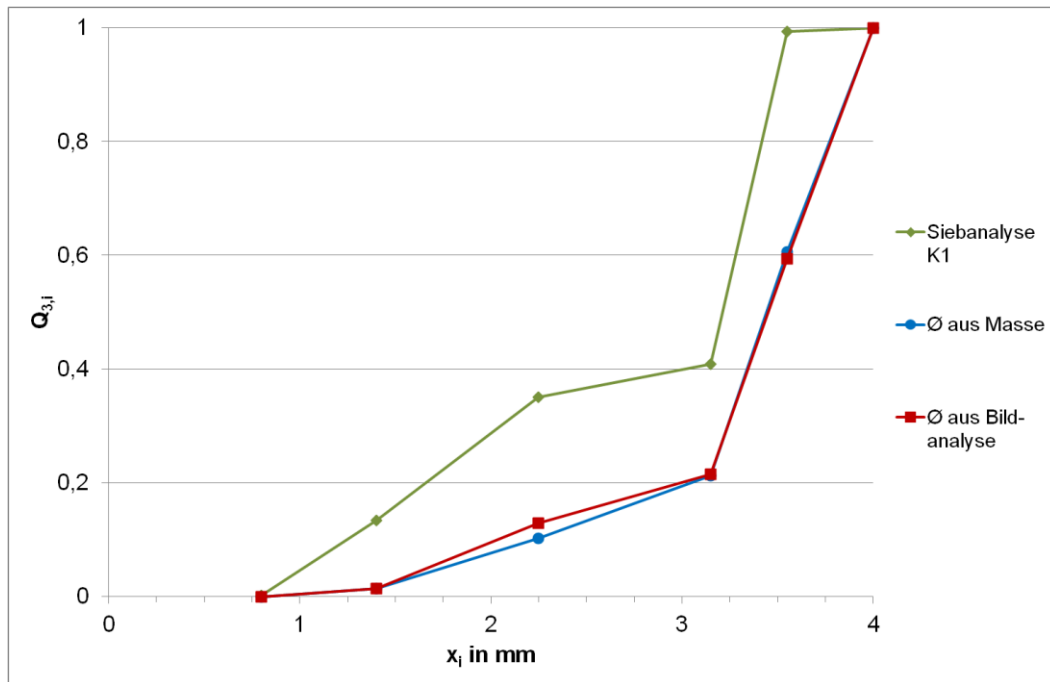


Abb. 6- 24: Vergleich von Siebanalyse und Bildanalyse am Beispiel von K1 am Betriebstag 804. Angaben zu den Sieben (s. Tab. 6- 14).

### 6.5 Diskussion der Ergebnisse der Bildanalyse

Die aus der Bildanalyse bestimmten Volumina und Oberflächen sollten nicht nur einen Überblick über die Verteilung von Korngrößen geben. Die Oberfläche sollte genutzt werden, um die experimentell bestimmten Werte der Denitrifikation, der Protein-Bestimmung oder der DNA-Isolierung auf die Oberfläche beziehen zu können. Der sich dabei bietende Vorteil besteht darin, dass sich die variablen Prozesse, das sich verändernde Volumen der Schüttung beim Abbau bzw. Nachfüllen, erfassen lassen.

Es soll hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass die berechneten Oberflächen auf vereinfachten Annahmen beruhen. So wird das zur Berechnung der Oberfläche verwendete triaxiale Ellipsoid als glatt angenommen. Die Rauigkeit der Granulatkörner konnte über die Bildanalyse nicht erfasst, und die tatsächlich für die Mikroorganismen zur Verfügung stehenden Oberfläche deshalb nicht genau bestimmt werden. Insofern stellt die bestimmte Oberfläche der Granulatkörner die minimal zu Verfügung stehende Aufwuchsfläche dar. Die um die Rauigkeit korrigierte Oberfläche sollte wesentlich größer sein.

### 6.5.1 Bewertung von Abweichungen bei der Volumenbestimmung

Als Basis zur Bewertung der Abweichung diente das aus dem Gewicht der Granulat Körner berechnete Volumen  $V_{MG}$ , von dem angenommen wurde, dass es dem tatsächlichen Volumen des Korns entspricht.

Da das PCL-Granulat aber nicht gleichmäßig abgebaut wurde, konnten an den Körnern Hohlräume entstehen. Wurde aus der Masse das Volumen  $V_{MG}$  des PCL-Korns berechnet, entsprach  $V_{MG}$  genaugenommen dem Volumen des PCL des Korns.

Über die Bildanalyse hingegen wurde das Volumen  $V_{EB}$  über die Geometrie der Umrisse der Körner aus den Bildern berechnet. In  $V_{EB}$  wurden Hohlräume nicht berücksichtigt, was zu erheblichen Abweichungen zwischen  $V_{EB}$  und  $V_{MG}$  führen konnte.

Um die Einflüsse der Geometrie und zugehörigen Masse zu berücksichtigen wurde definiert, dass das Abweichung des Volumenverhältnises  $V_{EB}/V_{MG}$  zwischen +10 % und -10 % liegen sollte (s. Abb. 6- 19). Granulat Körner, die außerhalb der definierten Grenzen lagen wurden deshalb von der Betrachtung ausgenommen.

### 6.5.2 Entwicklung der Kornoberflächen in den Kammern

Über die nachgefüllten PCL-Mengen konnte die noch verbliebene Restmenge des PCL-Granulats in jeder Kammer berechnet werden. Durch Multiplikation der spezifischen Oberflächen mit der verbliebene Restmenge PCL, wurde die Oberfläche des PCL in einer Kammer und deren zeitliche Änderung abgeschätzt (s. Abb. 6- 21).

Die mithilfe der Bildanalyse bestimmten  $O_i$  lagen beim vom Hersteller gelieferten neuen PCL-Granulat bei 1,28 m<sup>2</sup>/kg PCL, und während des Betriebs zwischen 1,36 und 2,23 m<sup>2</sup>/kg PCL (s. Abb. 6- 21). Im Mittel betrug  $O_i = 1,63$  m<sup>2</sup>/kg PCL, was im Bereich des von Boley *et al.* angegebenen Wertes von 1,53 m<sup>2</sup>/kg PCL liegt (Boley *et al.* 2003).

Es zeigten sich Unterschiede in den spezifischen Oberflächen der Granulat Körner in Kammer 2 und denen in Kammer 1 oder Kammer 3.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus den in Kammer 1 stattfindenden Prozessen. Dort wurde der im Zulaufwasser enthaltene Sauerstoff (s. Abb. 6- 44) bei gleichzeitiger Denitrifikation reduziert und entsprechend viel Substrat verbraucht (s. Abb. 6- 34). Sobald die Granulate soweit abgebaut waren, dass diese das Sieb (Spalt = 1,5 mm) passieren konnten (s. Tab. 5- 24), gelangten sie in Kammer 2. Diese wirkte zunächst als Filter und hielt die kleinen Partikel zurück (s. Abb. 6- 20). Beim Durchwandern von Kammer 2 wurden sie weiter abgebaut. Gelangten diese anschließend in Kammer 3, waren sie bereits so klein, dass sie aus dem Reaktor ausgeschleust werden konnten, ohne in Kammer 3 festgehalten zu werden.

Das Ausmaß der Verfrachtung von Material aus Kammer 2 in Kammer 3 musste geringer sein als das aus Kammer 1. Der Grund war, dass der PCL-Verbrauch in Kammer 2 (s. Abb. 6- 41) nicht dem von Kammer 1 entsprach, da in Kammer 2 der Sauerstoff bereits verbraucht war und Substrat nur noch für die Denitrifikation benötigt wurde; damit wurde weniger PCL aus Kammer 2 ausgeschleust.

In Kammer 3 fand praktisch keine Denitrifikation mehr statt (s. Abb. 6- 41), weshalb die spezifische Oberfläche des Granulats in der Kammer nur sehr langsam anstieg. Zudem wurden eventuell auftretende Veränderungen in der Oberfläche beim Nachfüllen kaschiert und waren - verglichen mit Kammer 1 und Kammer 2 - nicht direkt sichtbar.

### **6.5.3 Vergleich zwischen Siebanalyse und Bildanalyse**

Da bei einer Kugel die Längen der Radien der x-, y- und z-Koordinate gleich lang sind, kann eine Kugel nicht durch ein Sieb fallen, dessen Maschenweite kleiner als der Kugeldurchmesser ist.

Ein PCL-Granulatkorn kann vereinfacht mit einem triaxialen Ellipsoid verglichen werden. Ein triaxiales Ellipsoid wird durch drei Radien beschrieben, welche in x-, y- und z-Richtung unterschiedlich lang sind.

Weißt ein solches Ellipsoid in zwei Koordinatenrichtungen Radien auf (z. B. in der x- und y-Koordinate), die kleiner sind als die Maschenweite, kann das Ellipsoid, mit entsprechender Ausrichtung zum Sieb, durch eine Masche fallen oder in anderer Ausrichtung diese blockieren. Die aufgeführten Gründe erklären die Unterschiede zwischen der Bild- und der Siebanalyse. Es zeigte sich aber auch, dass ein Vergleich zwischen den berechneten Kugeldurchmessern und den Siebversuchen nicht möglich ist.

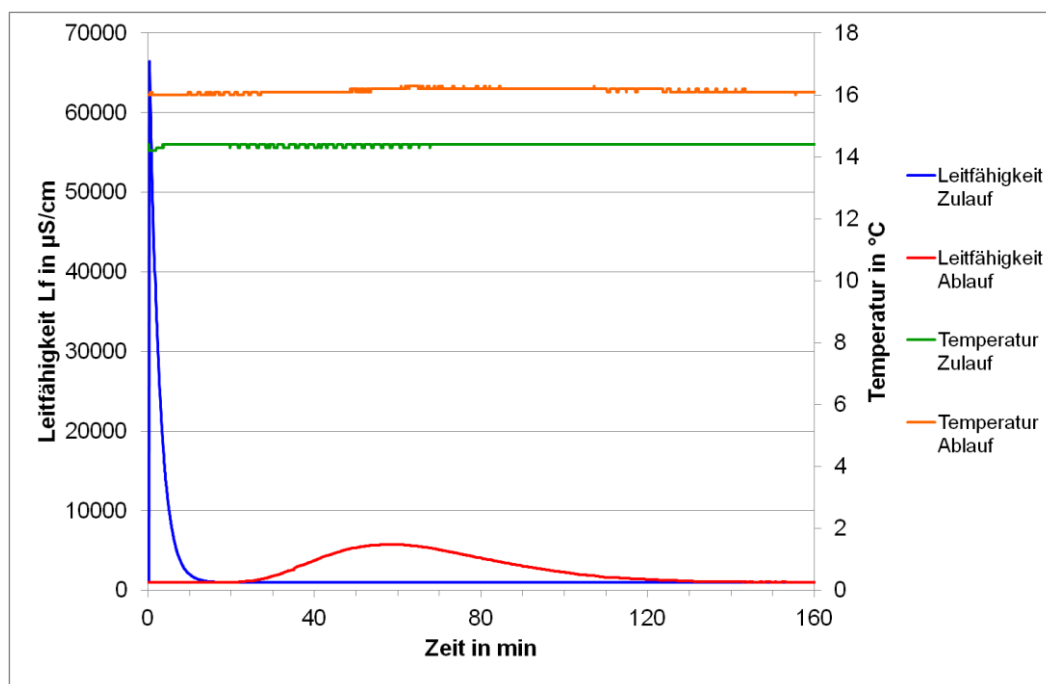
## 6.6 Ergebnisse der Versuchsanlage

### 6.6.1 Verweilzeitexperimente

Um die hydraulischen Gegebenheiten des Roto-Bioreaktors charakterisieren zu können, wurden Verweilzeitmessungen durchgeführt (s. Abb. 6- 25). Die für den dargestellten Versuch verwendeten Einstellungen sind in Tab. 6- 15 aufgeführt, allgemeine Angaben zum RBR und verwendete Formeln zur Berechnung der Verweilzeit s. Abb. 5- 6, Tab. 5- 6 bis Tab. 5- 12 und Kap. 5.1.3.

**Tab. 6- 15: Versuchsbedingungen des dargestellten Verweilzeitversuchs.**

Q	23,5 L/h
Drehzahl	10 h <sup>-1</sup>
Zustand Granulat	Erstbefüllung
Grundwert Lf	ca. 1000 µS/cm

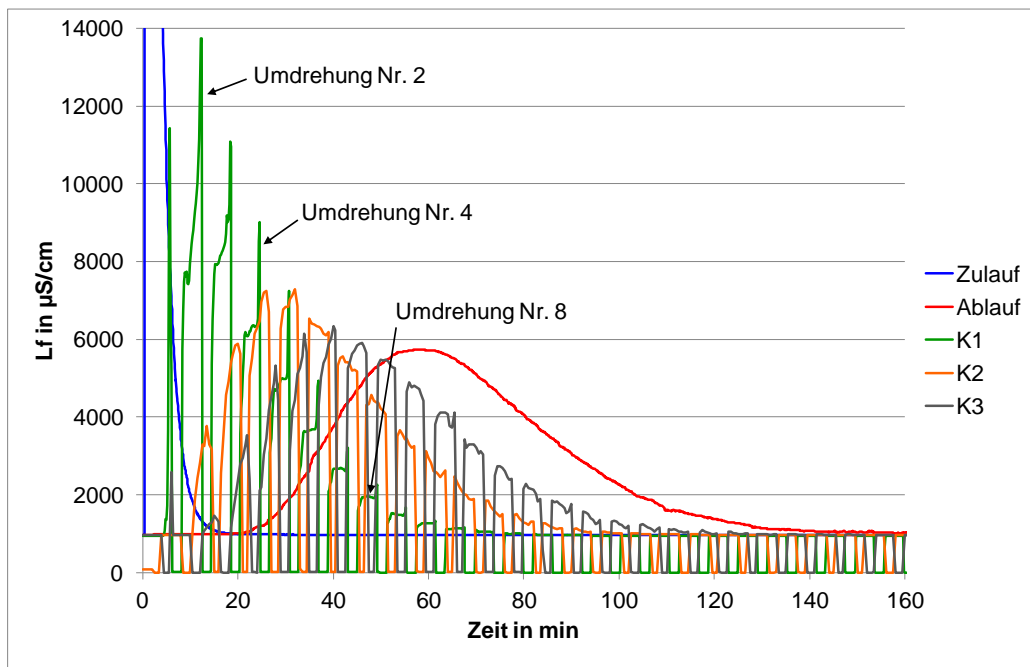


**Abb. 6- 25: Verweilzeitversuch an dem mit PCL Capa 6500 Granulat befüllten Reaktor.**

NaCl-Lösung wurde in Form einer Stoßbelastung (s. Abb. 6- 25 „Leitfähigkeit Zulauf“) in den Zulauf aufzugeben und die Antwort (Änderung der Leitfähigkeit) des Reaktors im Ablauf abgewartet (s. Abb. 6- 25 „Leitfähigkeit Ablauf“).

Die Messungen der Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf allein (s. Abb. 6- 25) geben keinen Aufschluss über die Bedingungen im Innern des Reaktors. Um diese Vorgänge beschreiben zu können, wurden in den Kammern zusätzliche Messungen durchgeführt (s. Abb. 6- 26 und Abb. 6- 27).

## Ergebnisse und Diskussion



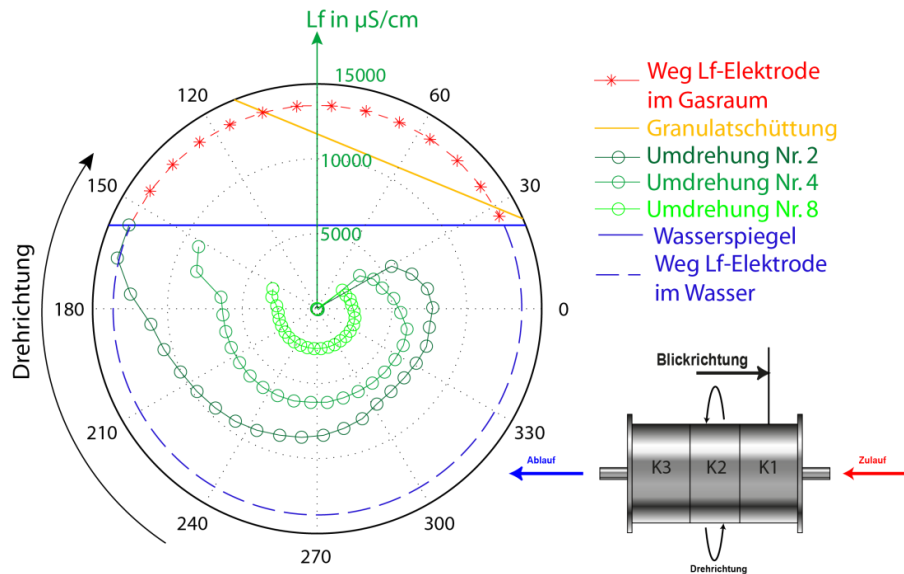
**Abb. 6- 26: Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung nach NaCl-Dosierung in den drei Kammern. Die mit den Nummern 1-3 gekennzeichneten Lf-Profile werden in Abb. 6- 27 näher betrachtet.**

Die Leitfähigkeit in den Kammern (s. Abb. 6- 26) steigt an bis die Elektrode in den Gasraum gelangt. Der Anstieg ist während der ersten Umdrehungen in Kammer 1 besonders stark, die Leitfähigkeit geht aber mit zunehmender Versuchsdauer und in den folgenden Kammern (s. Abb. 6- 26 Kammer 2 und Kammer 3) deutlich zurück.

Um diesen Sachverhalt klären zu können, wurden die Leitfähigkeitswerte nach den Umdrehungen Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 8 (s. Abb. 6- 26 mit Nummern bezeichnete Profile) über das Profil von Kammer 1 des Reaktors aufgetragen (s. Abb. 6- 27).

Die Profile zeigen, dass die Leitfähigkeit in der ersten Kammer nach Zugabe der Salzlösung in Drehrichtung ansteigt (s. Abb. 6- 27) und mit der Versuchsdauer abnimmt.

## Ergebnisse und Diskussion

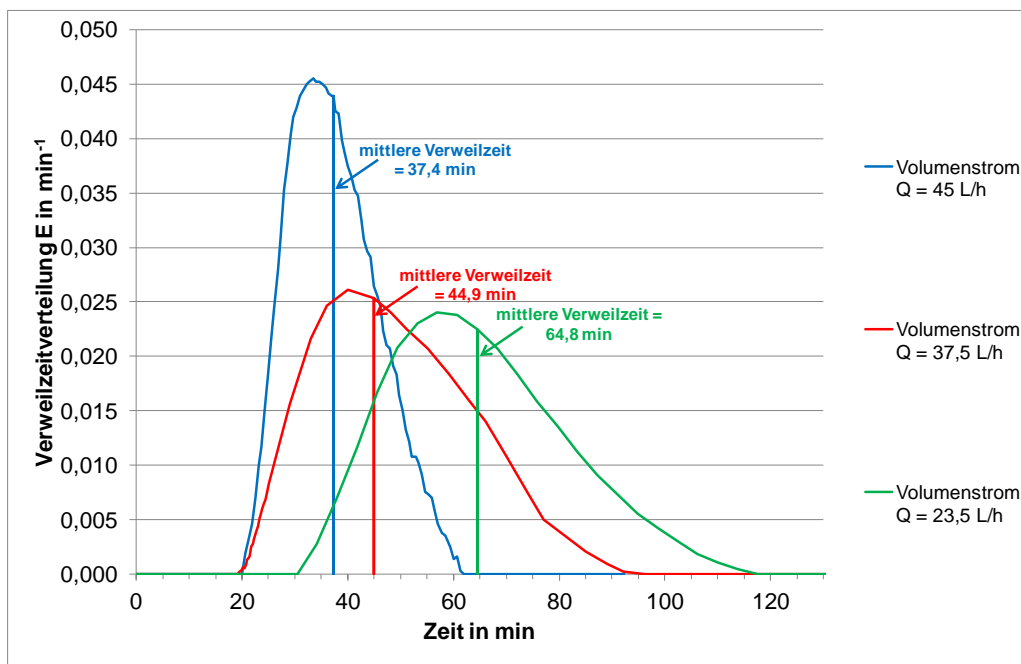


**Abb. 6- 27:** Verlauf der Leitfähigkeit der in Abb. 6- 26 nummerierten Lf-Profile. Das Reaktorschema zur Veranschaulichung der Blickrichtung auf die Lf-Profile.

Wurde die Drehzahl (s. Tab. 6- 16) des Roto-Bioreaktors konstant gehalten und Verweilzeitversuche bei verschiedenen Volumenströmen durchgeführt, wurde festgestellt, dass, die berechnete mittlere Verweilzeit  $\bar{t}$  mit zunehmendem Fluss abnimmt (s. Abb. 6- 28).

**Tab. 6- 16:** Versuchsbedingungen der Verweilzeitverteilungen bei unterschiedlichen Volumenströmen.

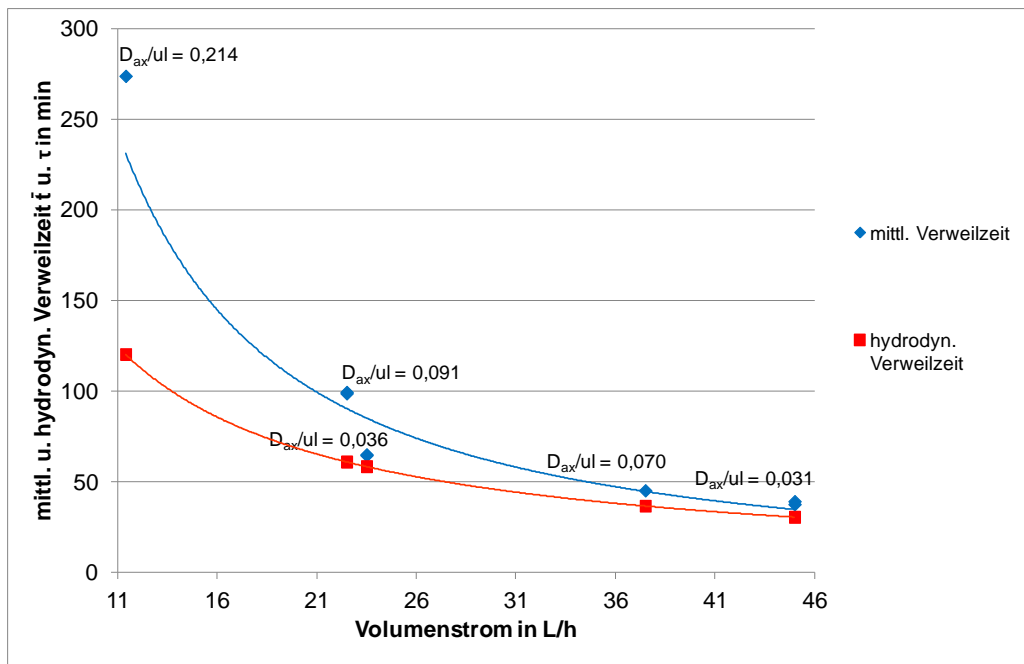
Q	23,5; 37,5 und 45 L/h
Drehzahl	10 h <sup>-1</sup>
Zustand Granulat	Erstbefüllung



**Abb. 6- 28:** Verweilzeitverteilung E bei verschiedenem Q und konstanter Drehzahl (s. Tab. 6- 16).

## Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Verweilzeitkurven zeigen teilweise ausgeprägtes "Tailing" (s. Abb. 6- 28) und ein Verhältnis  $D_{ax}/ul > 0,01$  (s. Abb. 6- 29), was eine starke Abweichung von einer Pfropfenströmung (s. Kap. 5.6.3) bedeutet (Levenspiel 1999). Ebenso entspricht die Strömung im RBR nicht der in einem vollständig durchmischten Becken (s. Kap. 5.60) (Levenspiel 1999). Trägt man  $\bar{\tau}$  (s. Kap.5.6.3) und  $\tau$  (s. Kap. 5.6.2) gegen die zugehörigen Volumenströme  $Q$  auf und fügt eine empirisch ermittelte Kennlinie ein, wird ein nicht linearer Zusammenhang zwischen  $\bar{\tau}$ ,  $\tau$  und  $Q$ , (Abb. 6- 29) deutlich.



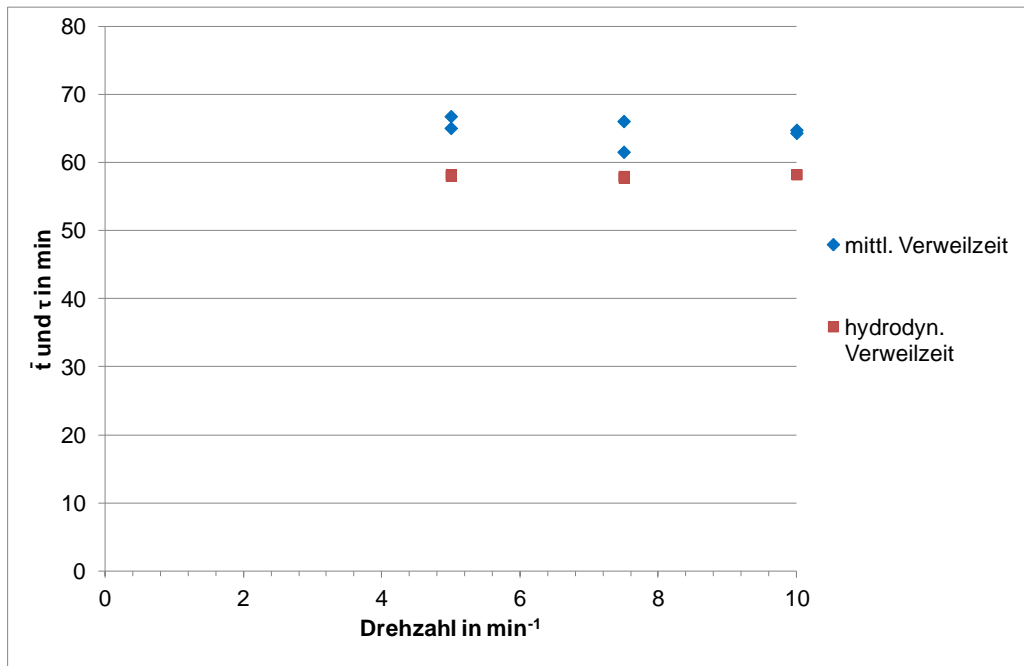
**Abb. 6- 29: Ermittelte mittlere Verweilzeiten bei einer konstanten Drehzahl (s. Tab. 6- 16), aber verschiedenen Volumenströmen.**

Wird  $Q$  konstant gehalten und die Drehzahl variiert (s. Abb. 6- 30), so verändert sich  $\bar{\tau}$  nur gering.

**Tab. 6- 17: Versuchsbedingungen der Verweilzeitverteilungen bei unterschiedlichen Drehzahlen.**

Q	23,5 L/h
Drehzahl	5,0; 7,5 und 10 h <sup>-1</sup>
Zustand Granulat	Erstbefüllung

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 30: Mittlere und hydrodynamische Verweilzeit bei einem Q von 23,5 L/h und unterschiedlichen Drehzahlen (s. Tab. 6- 17).**

Um den Einfluss auf die hydraulischen Widerstände im RBR, die z. B. durch Veränderung des Porenvolumens durch den Abbau von PCL, durch das Befüllung der Kammer 3 mit PCL oder Blähton verursacht werden (s. Kap. 6.4), auf die hydraulischen Eigenschaften des Reaktors bestimmen zu können, wurden unter vergleichbaren Bedingungen die berechneten Verweilzeiten verglichen (s. Abb. 6- 31).

**Tab. 6- 18: Versuchsbedingungen zu den Verweilzeitversuchen mit unterschiedlichem Granulatzustand.**

Q	45,3 - 49,5 L/h
Drehzahl	5,0 h <sup>-1</sup>
Zustand Granulat (s. Kap. 6.4)	Erstbefüllung, Betriebstag 735 und 804

Keine nennenswerten Unterschiede der mittleren Verweilzeit zeigten sich bei einem Vergleich zwischen der mit bereits abgebauten (s. Abb. 6- 31, Zustand Granulat: s. Betriebstag 735) und mit Blähton befüllten Kammer 3 (s. Abb. 6- 31).

Dagegen wurde an dem Granulat der Erstbefüllung (s. Tab. 5- 9 - Tab. 5- 11), trotz eines geringeren Volumenstroms, verglichen mit einem mit abgebauten Material befüllten Reaktor (s. Abb. 6- 31, Zustand Granulat: s. Betriebstag 735) eine kürzere Verweilzeit festgestellt.

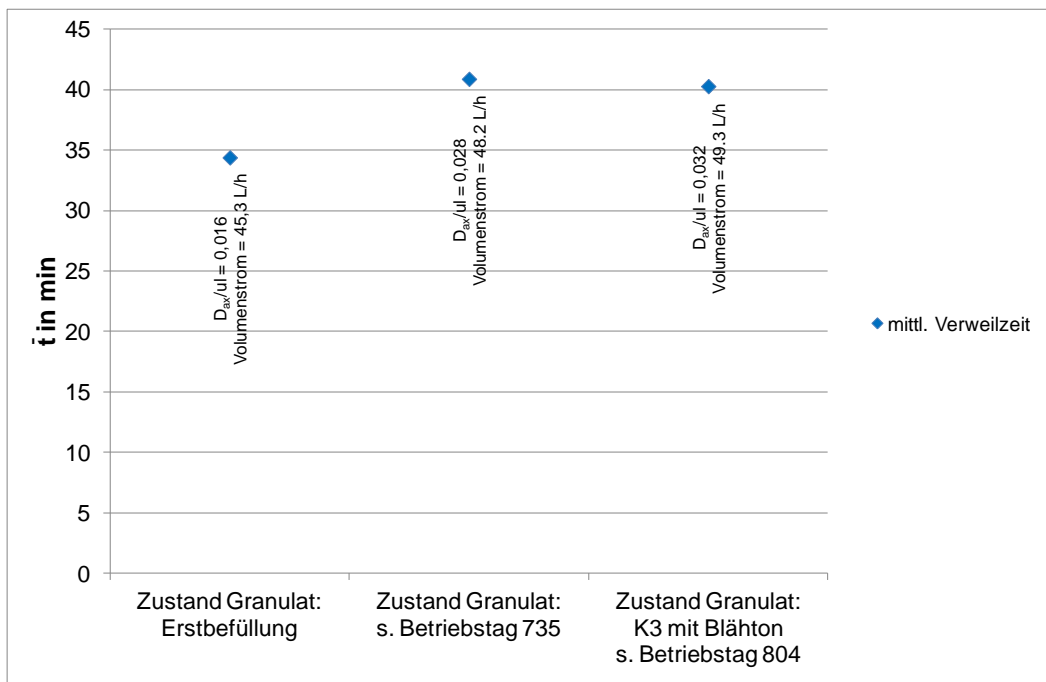


Abb. 6- 31: Berechnete mittlere Verweilzeit  $\bar{t}$  als Funktion des Granulatzustandes und Volumenstroms bei einer Drehzahl von  $5 \text{ h}^{-1}$ .

## 6.6.2 Denitrifikation

### 6.6.2.1 Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeit

Basierend auf der Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$ -N- und  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentrationen mit Küvettentests im Zu- und Ablauf wurden Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeiten (s. Abb. 6- 32) berechnet. Von einer Berechnung unter Verwendung der der Online-Messwerte wurde wegen der Abweichungen von den Küvettentest-Werten abgesehen (s. Kap. 6.1.1 und Abb. 6- 3).

Während des Betriebs kam es nur zu geringen Abweichungen zwischen Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeit (Abb. 6- 32). Die durch Küvettentest bestimmten  $\text{NO}_3^-$ -N- und  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentrationen zeigen, dass es kein bzw. nur unwesentlich zur Nitrit gebildet wurde. Nur der letzte Messwert weist auf Nitritbildung hin. Kammer 3 war aber nicht mehr mit PCL, sondern mit Blähton befüllt; Dieser Wert wurde deshalb von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen (s. Kap. 5.1.1.2).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Denitrifikationsgeschwindigkeit ohne Berücksichtigung von eventuell gebildetem Nitrit berechnet.

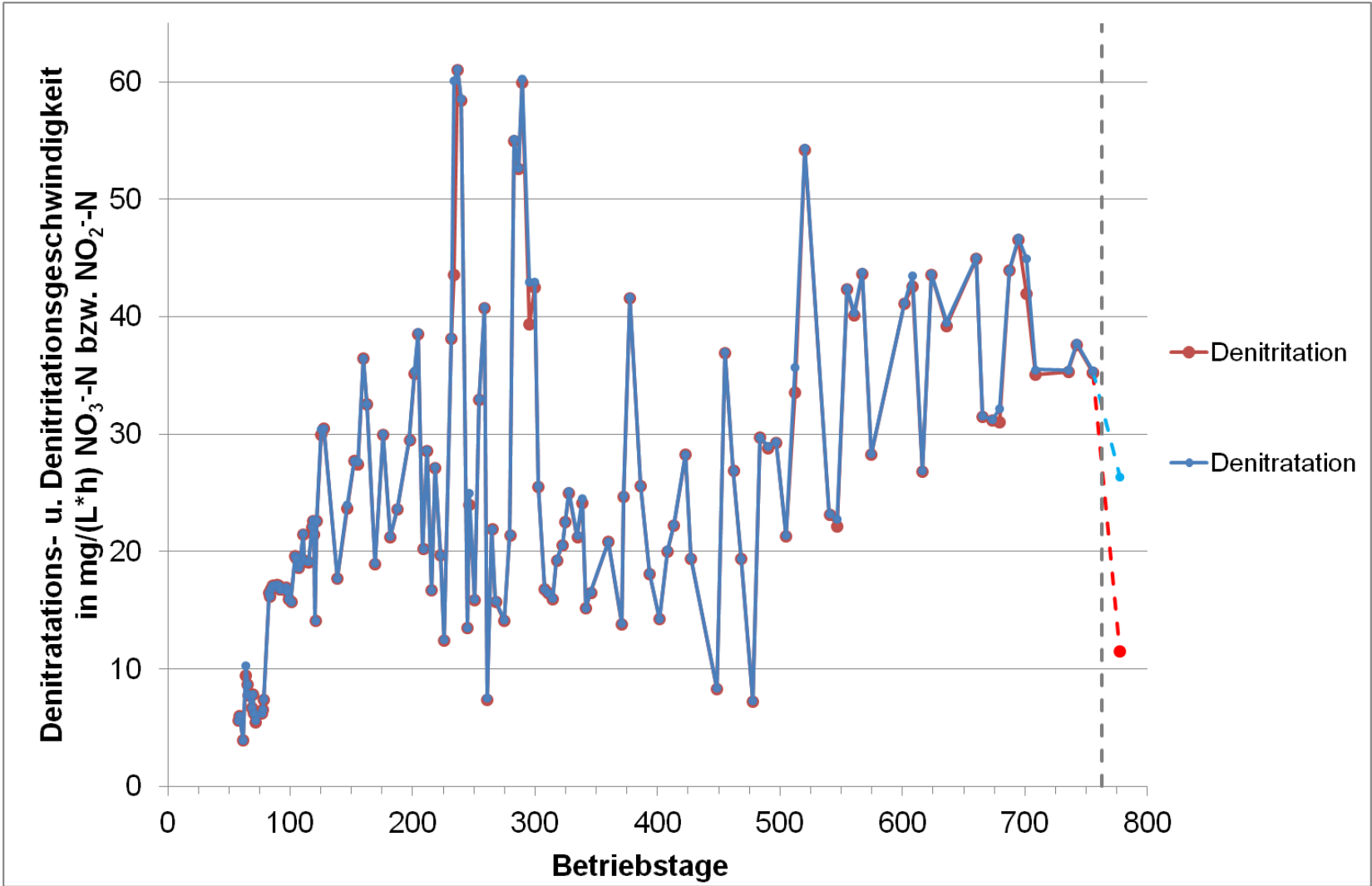


Abb. 6- 32: Auf das Reaktionsvolumen des RBR (47 L) bezogene Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeiten. Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt, ab dem Kammer 3 mit Blähton befüllt war.

### 6.6.2.2 Temperaturkompensation

Während des Durchströmens des RBR wird das Wasser im Mittel um 1,3 °C erwärmt (s. Tab. 6- 19), zudem schwankt die Temperatur des Grundwassers des Zulaufs abhängig von der Jahreszeit (s. Abb. 6- 33).

**Tab. 6- 19: Übersicht über die am RBR gemessenen Temperaturen.**

	Temperatur im Zulauf in °C	Temperatur im Ablauf in °C	Differenz zwischen Zu- und Ablauf in °C
Niedrigste	9,6	10,9	1,3
Höchste	16,5	19,5	3,0
Mittelwert	13,3	14,6	1,3

Um den Einfluss der Temperatur auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit bestimmen zu können, wurde  $\theta$  (s. Gl. 5- 19) für  $T_0 = 10$  °C nach berechnet (s. Tab. 6- 20). Exemplarisch wurde  $v_{10}$  für den Ablauf mit  $\theta = 0,985$  berechnet und die temperaturkompensierten mit den nicht temperaturkompensierten Denitrifikationsgeschwindigkeiten gegen die Versuchsdauer aufgetragen (s. Abb. 6- 33).

Die in Abb. 6- 33 und Tab. 6- 20 dargestellten Unterschiede waren gering und die berechneten  $\theta$  sind  $\approx 1$ . Ein Einfluss der Temperatur auf die Denitrifikation im RBR ergab sich also nicht. Eine Temperaturkompensation für die Denitrifikationsgeschwindigkeit wurde deshalb für nicht notwendig erachtet.

**Tab. 6- 20: Ergebnisse für  $\theta$  bezogen auf 10 °C.**

	für die Temperatur im Zulauf	für die Temperatur im Ablauf	für den Mittelwert der Temperatur zwischen Zu- und Ablauf
$T_0$ in °C	10	10	10
$\theta$	0,991	0,985	0,987

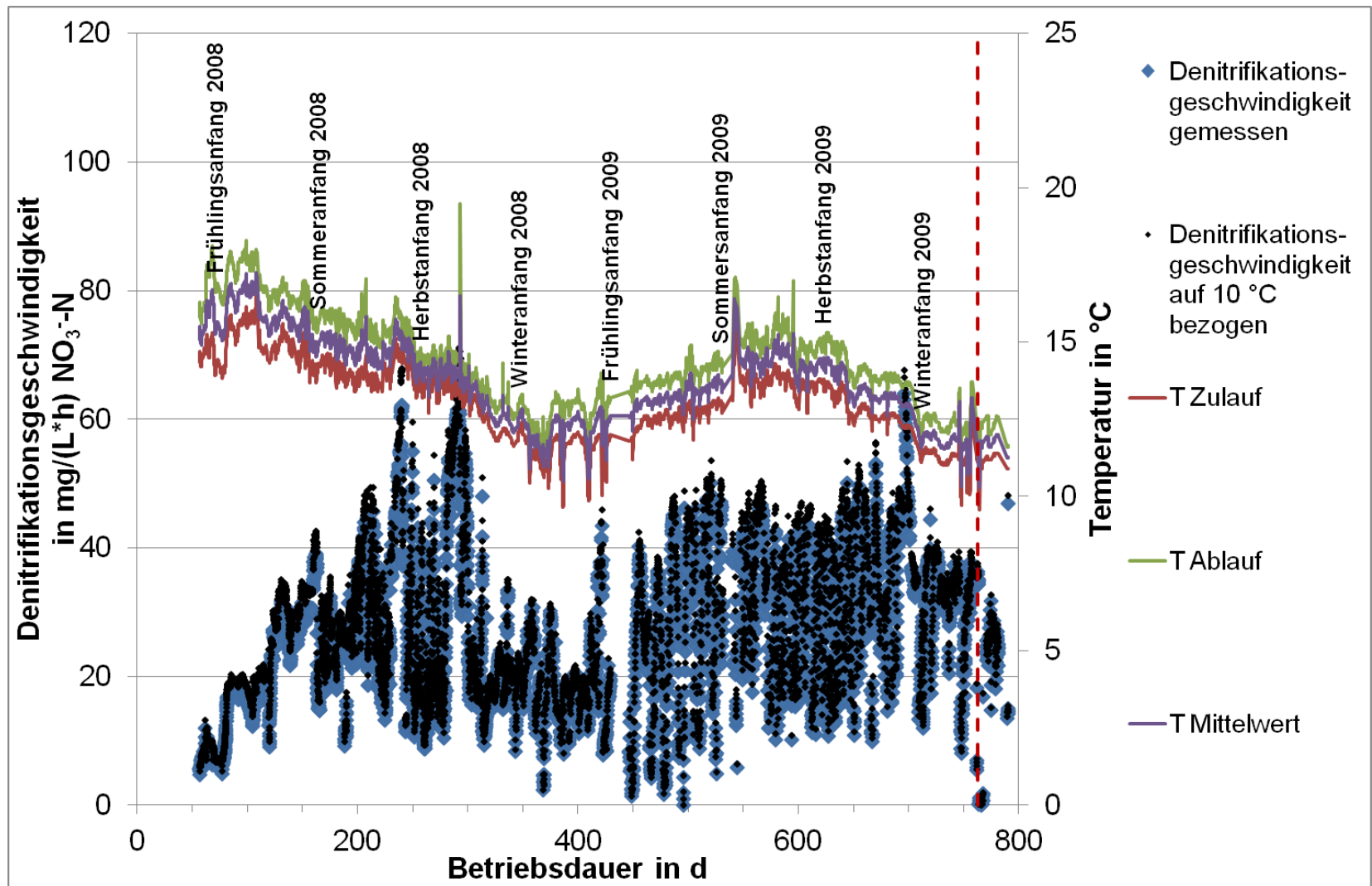


Abb. 6- 33: Temperaturkompensation (Bezugstemperatur = 10 °C) der Denitrifikationsgeschwindigkeit exemplarisch am Bsp. der Ablauftemperatur. Rot-gestrichelt: Der nicht betrachtete Bereich, in dem Kammer 3 mit Blähton befüllt war.

### 6.6.2.3 Denitrifikationsgeschwindigkeiten

Die Denitrifikationsgeschwindigkeit  $v_{DNV}$  in  $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h}) \text{NO}_3^- \text{-N}$  wurde in dieser Arbeit auf das für die Reaktion zur Verfügung stehende Volumen bezogen (s. Abb. 6- 35 und Abb. 6- 36,  $V_{\text{Wasser RBR}} = 47 \text{ L}$ ).

Bei der Bestimmung der Oberfläche zu einem beliebigen Betriebszeitpunkt wurde angenommen, dass bei jedem Nachfüllen wieder auf die Menge bei Erstbefüllung ergänzt wurde. Dann wurde entsprechend linear zwischen dem Nachfüllzeitpunkt und dem Bestimmungszeitpunkt der Oberfläche interpoliert (s. Abb. 6- 34).

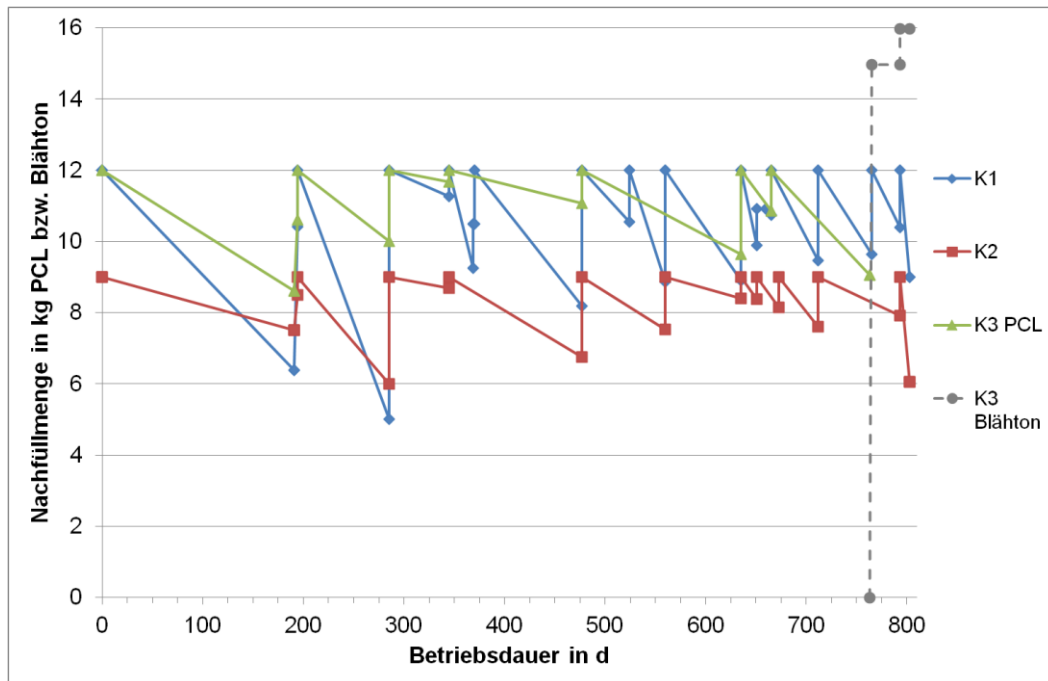


Abb. 6- 34: Nachgefüllte Mengen PCL bezogen auf die Menge PCL der Erstbefüllung.

Anhand der mit der Bildanalyse (s. Kap. 6.4 und Abb. 6- 21) abgeschätzten  $O_i$  und der in der Kammer befindlichen PCL-Menge (s. Abb. 6- 34) war es dann möglich, auf die gesamte im Reaktor zur Verfügung stehende Oberfläche zu schließen und daraus die auf die Oberfläche bezogene Denitrifikationsgeschwindigkeit  $v_{DNO}$  in  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \text{NO}_3^- \text{-N}$  zu berechnen (s. Abb. 6- 36).

Einen Überblick über die mittleren Denitrifikationsgeschwindigkeiten wird in Tab. 6- 21 gegeben.

**Tab. 6- 21: Minima, Maxima, Mittelwerte und Standardabweichungen der  $v_{\text{DNV}}$ ,  $v_{\text{DNO}}$ , T und Q.**

	$v_{\text{DNV}}$ in mg/(L*h) $\text{NO}_3^-$ -N	$v_{\text{DNO}}$ in mg/(m <sup>2</sup> *h) $\text{NO}_3^-$ -N	Q in L/h	T <sub>Zulauf</sub> in °C	T <sub>Ablauf</sub> in °C
Minima	0,04	0,05	22,6	9,6	10,9
Maxima	66,5	75,6	101,1	16,6	19,5
Mittelwert	25,7	27,9	66,8	13,3	14,6
Standardabweichung	11,8	13,0	20,7	1,3	1,5

Zwischen den Denitrifikationsgeschwindigkeiten gibt es eine lineare Beziehung (s. Abb. 6- 37, Bestimmtheitsmaß  $\approx 0,88$ ). Die Residuen weichen über den aufgetragenen Bereich aber z.T. deutlich vom Vorhersagewert (gegeben durch die lineare Regressionsgerade) ab (s. Abb. 6- 37).

Abb. 6- 38 zeigt, dass sowohl Vertrauensbereich und Vorhersagebereich von den Residuen überschritten werden. Ein linearer Ansatz scheint also nicht geeignet, um eine Beziehung zwischen den Denitrifikationsgeschwindigkeiten zu beschreiben.

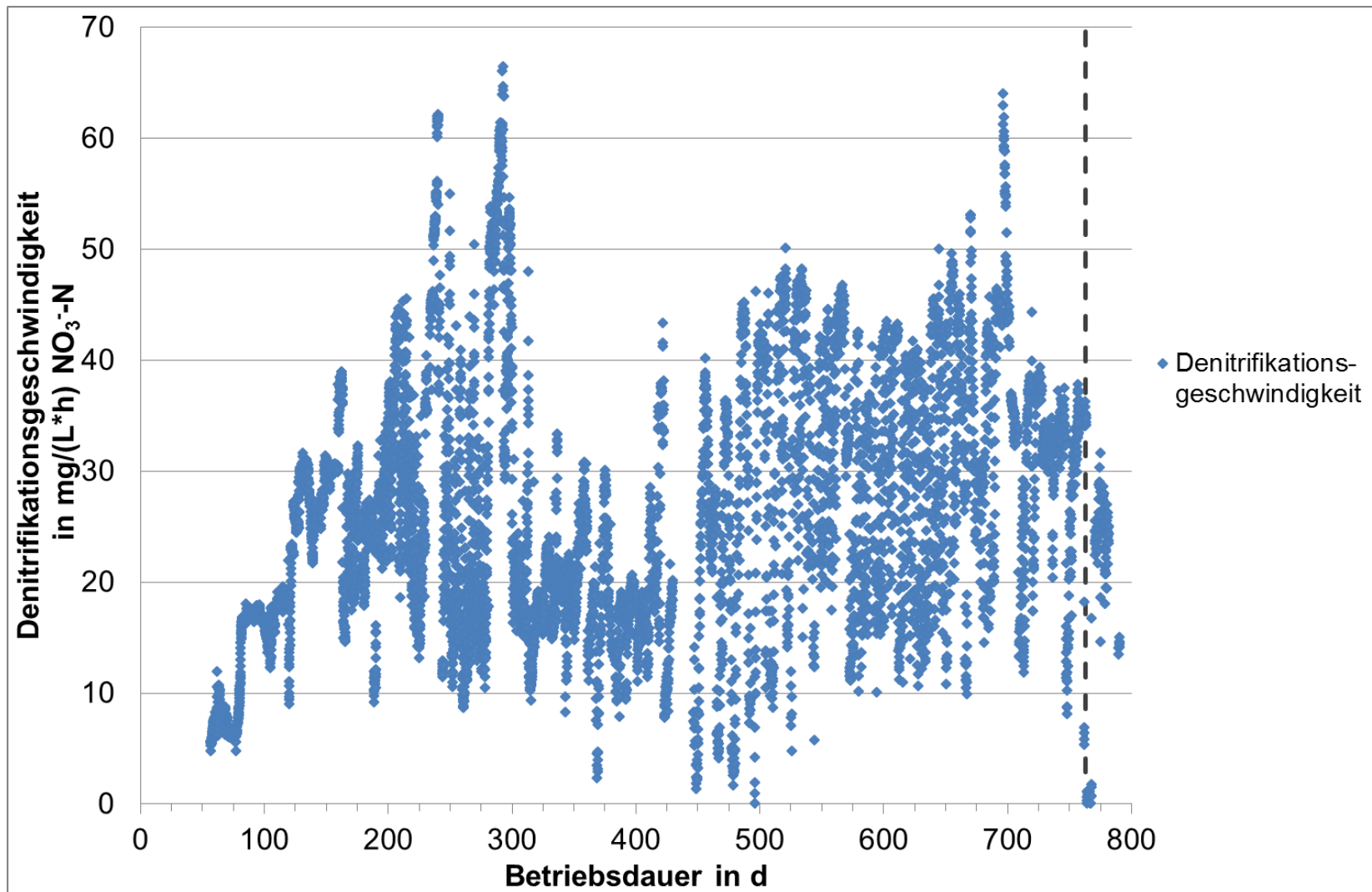


Abb. 6- 35: Denitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf das für die Denitrifikation zur Verfügung stehende Volumen  $V_{\text{Wasser RBR}}$  von 47 L.

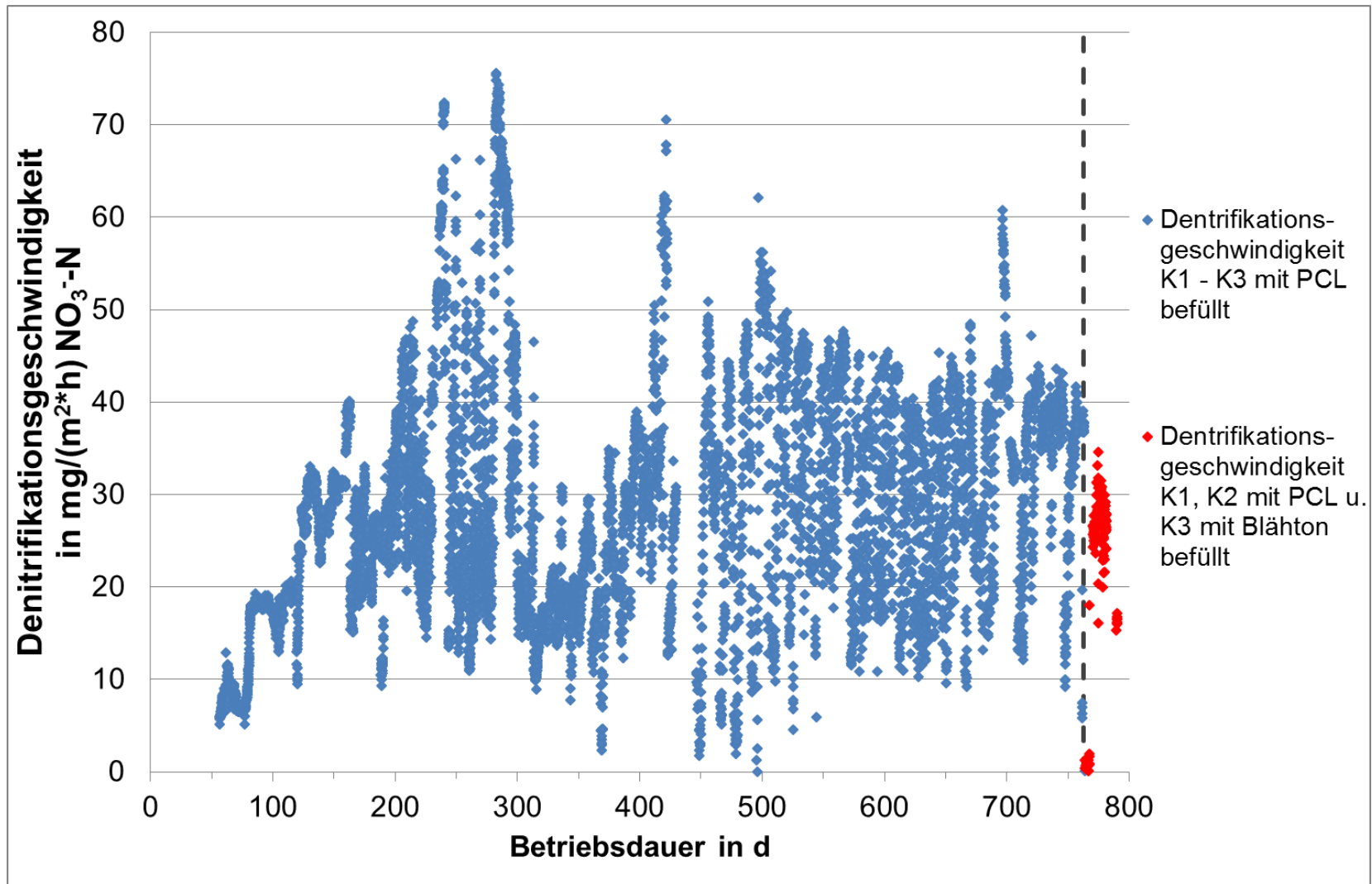


Abb. 6- 36: Denitrifikationsgeschwindigkeit bezogen auf die sich verändernde Granulatoberfläche.

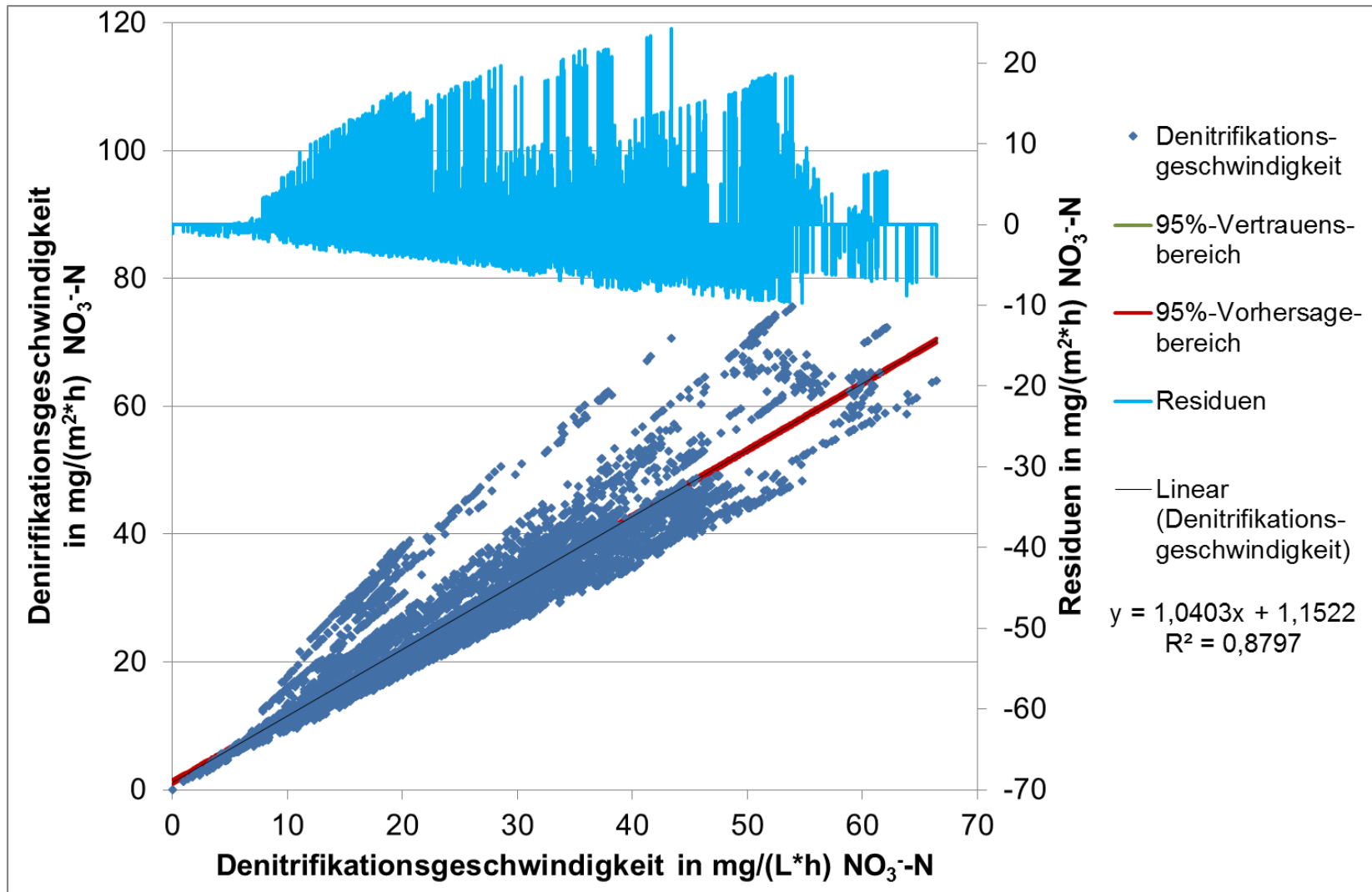


Abb. 6- 37: Vergleich zwischen den auf das Volumen und auf die Oberfläche bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten.

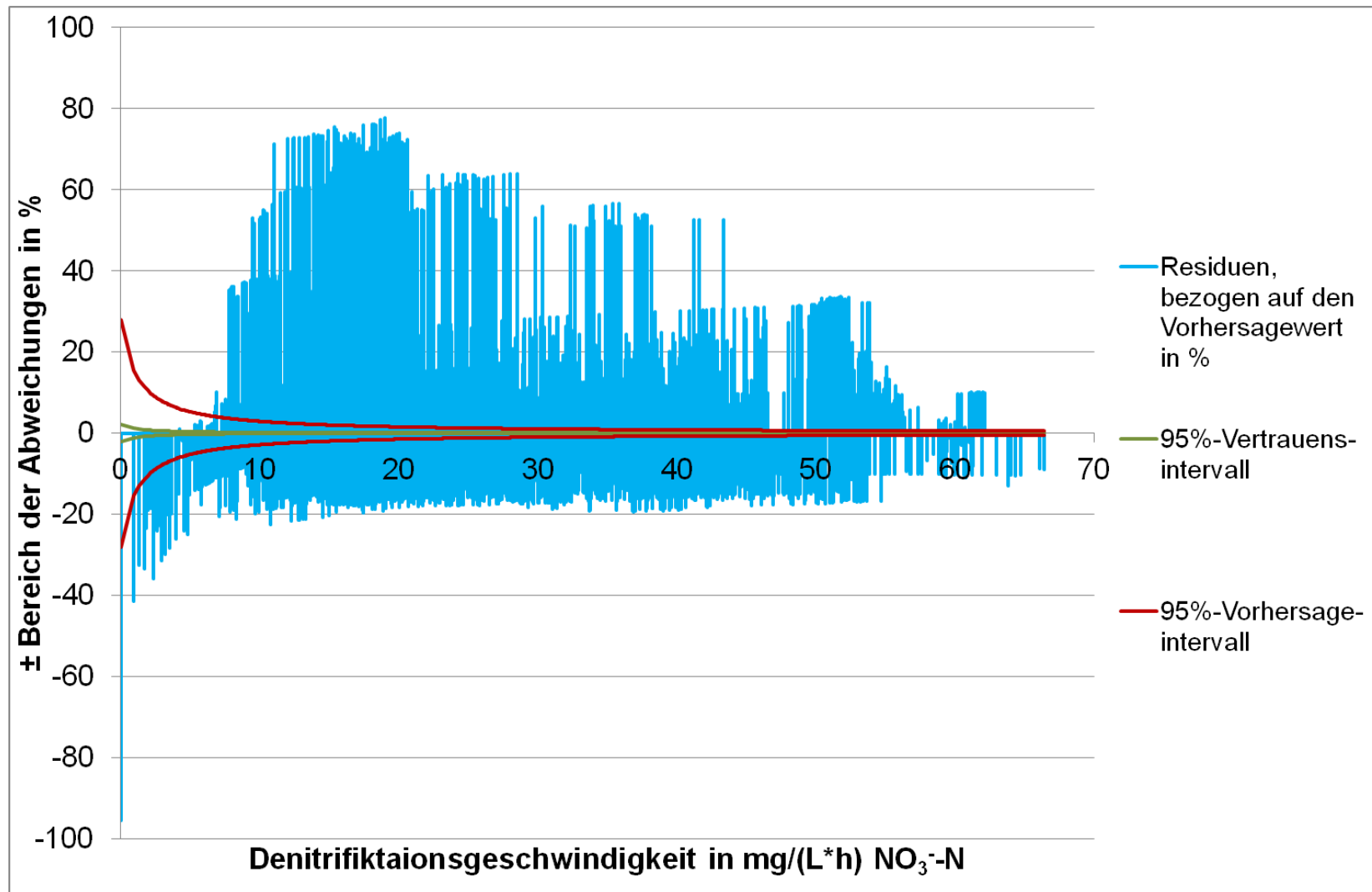


Abb. 6- 38: Darstellung der prozentualen Residuen des Vergleichs zwischen den auf das Volumen und auf die Oberfläche bezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten (s. Abb. 6- 7).

### 6.6.2.4 Einfluss der PBSM-Dosierung auf die Denitrifikation

Es sollte geprüft werden, ob die PBSM-Dosierung einen beobachtbaren Einfluss auf die Denitrifikation hat. Dies könnte sein, weil das zum Lösen der PBSM verwendete Aceton ( $\beta = 1,54 \text{ mg/L}$ ) mit der PBSM-Dosierlösung in den Reaktorzulauf gelangt und den Bakterien dort als zusätzliches organisches Substrat zur Verfügung steht (s. Tab. 6- 22).

Außer der erhöhten Verstopfungstendenz - der Zulauf des Reaktors war nach Beginn der Dosierung innerhalb von ca. 250 Tagen sechs Mal verstopft (s Kap 6.6.4.2 und 6.6.4.3) - waren keine weiteren Einflüsse der PBSM-Zugabe auf die Denitrifikation festzustellen, weder bei  $\beta = 0,3 \mu\text{g/L}$  je PBSM (s. Abb. 6- 39) noch bei  $3,0 \mu\text{g/L}$  je PBSM (s. Abb. 6- 40).

Tab. 6- 22: Massenbilanz Aceton\*.

Dosierung	0,3 $\mu\text{g/L}$ PBSM	3,0 $\mu\text{g/L}$ PBSM	Gesamt
Dauer in d	195,21	49,45	244,66
Menge Aceton in g	569,01	155,19	724,20
Verbrauch Nitrat aus ThNP <sub>Aceton</sub> in g NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	737,06	201,02	938,08
Sauerstoff-Verbrauch* aus ThSB <sub>Aceton</sub> in g O	258,17	70,41	328,58

\* Zur Berechnung wurde ThNP<sub>Aceton</sub> = 0,772 g N/g Aceton und ThSB<sub>Aceton</sub> = 2,204 g O/g Aceton verwendet.

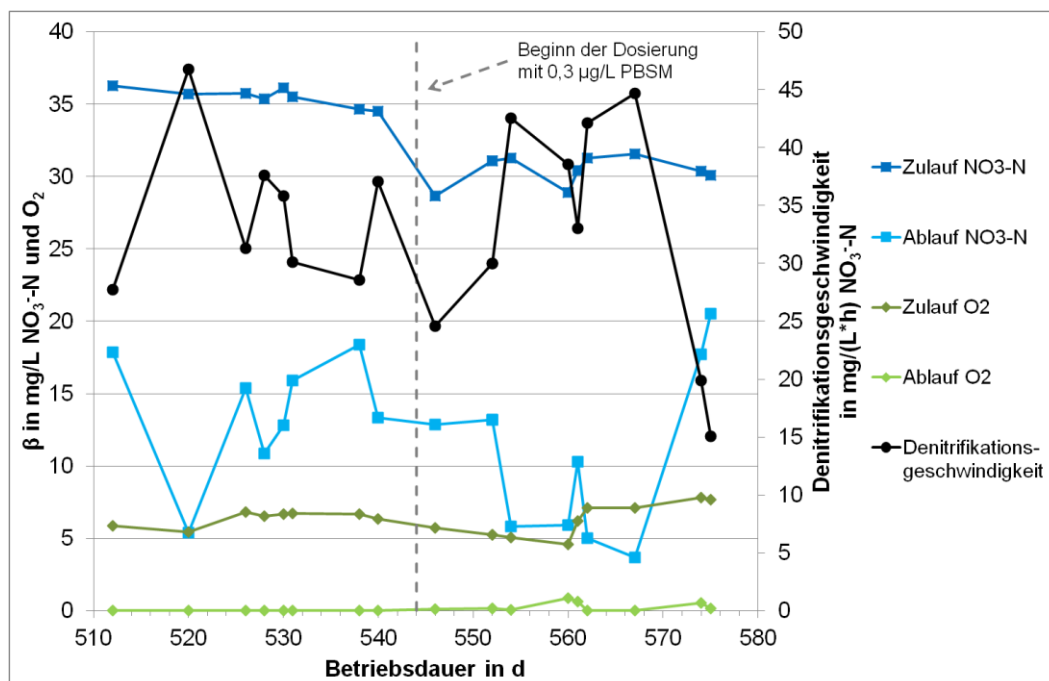


Abb. 6- 39: Massenkonzentration von Nitrat und Sauerstoff sowie Denitrifikationsgeschwindigkeit zu Beginn der PBSM-Dosierung; Massenkonzentration  $\beta = 0,3 \mu\text{g/L}$  je PBSM.

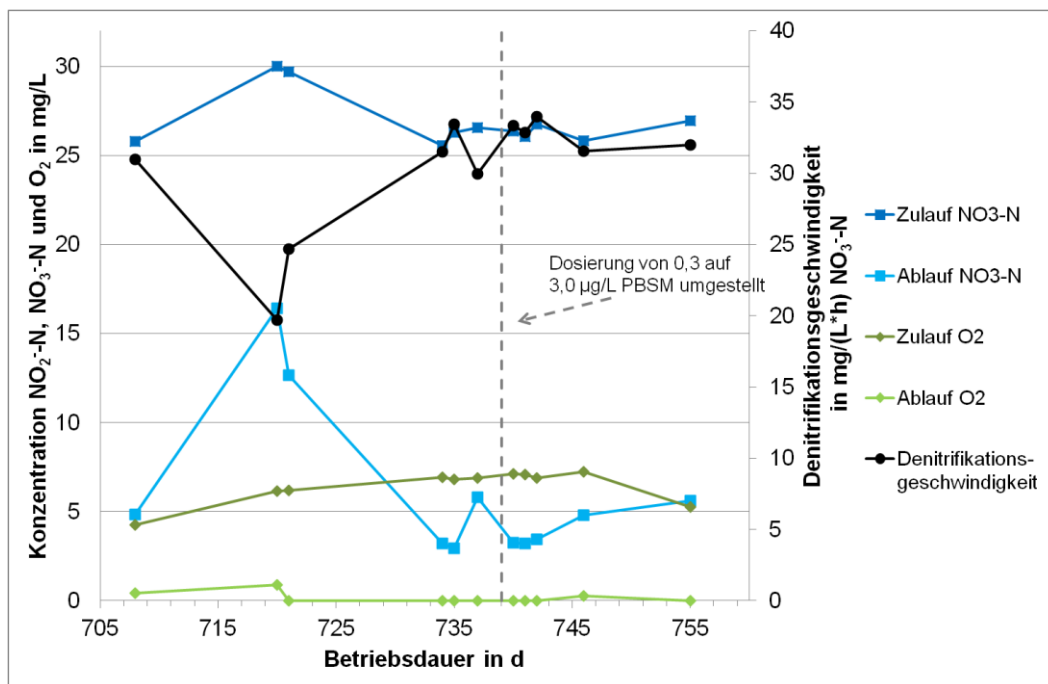


Abb. 6- 40: Verlauf der Nitrat- und Sauerstoffkonzentration sowie der Denitrifikationsgeschwindigkeit nach Erhöhung der PBSM-Dosierung von  $\beta = 0,3 \mu\text{g/L}$  je PBSM auf  $\beta = 3,0 \mu\text{g/L}$  je PBSM.

### 6.6.3 Messungen in den Kammern

#### 6.6.3.1 Nitrat- und Nitritkonzentrationen in den Kammern

In Abb. 6- 41 (s. Tab. 6- 23) sind die über die Betriebsdauer aufgetragenen Messwerte von Zu-, Ablauf und den Kammern dargestellt. Die Profile zeigen (s. Abb. 6- 41), dass ein Rückgang der Nitratkonzentration über alle Bereiche, dem Zulauf, den Kammern und dem Ablauf festgestellt wurde.

Die Berechnung der Nitratkonzentration in den Kammern und im Ablauf (s. Abb. 6- 42 und Tab. 6- 24) bestätigt, dass im Mittel zwischen Zulauf und Kammer 2 ca. 54 % des Nitrats reduziert werden. Zwischen Zulauf und Kammer 3 werden nur ca. 57 %, zwischen Zulauf und Ablauf ca. 78 % des Nitrats reduziert.

Tab. 6- 23: Angaben\* zum Betrieb des RBR.

Q in L/h	72,5 - 82,5
Drehzahl in h <sup>-1</sup>	5

\* Die Probenahme für die Kammermessung erfolgte über die an den Messplatten (s. Kap. 5.1.4.2) angebrachten Hähne.

## Ergebnisse und Diskussion

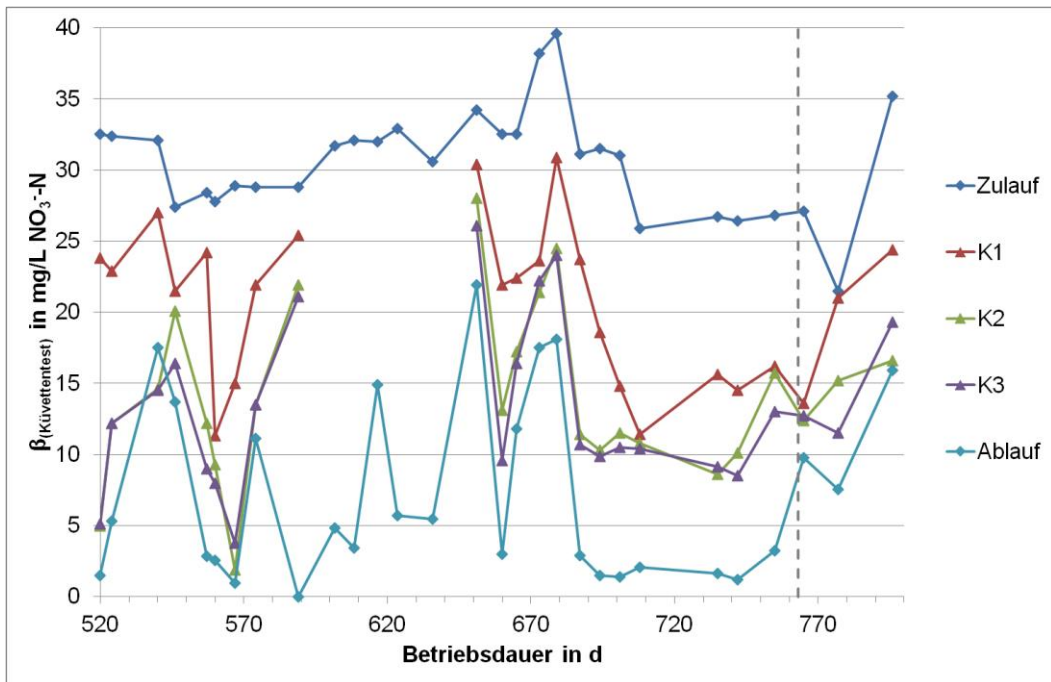


Abb. 6- 41: Konzentrationsverlauf von Nitrat in Zulauf und Ablauf sowie zugehörige Werte in den Kammern.

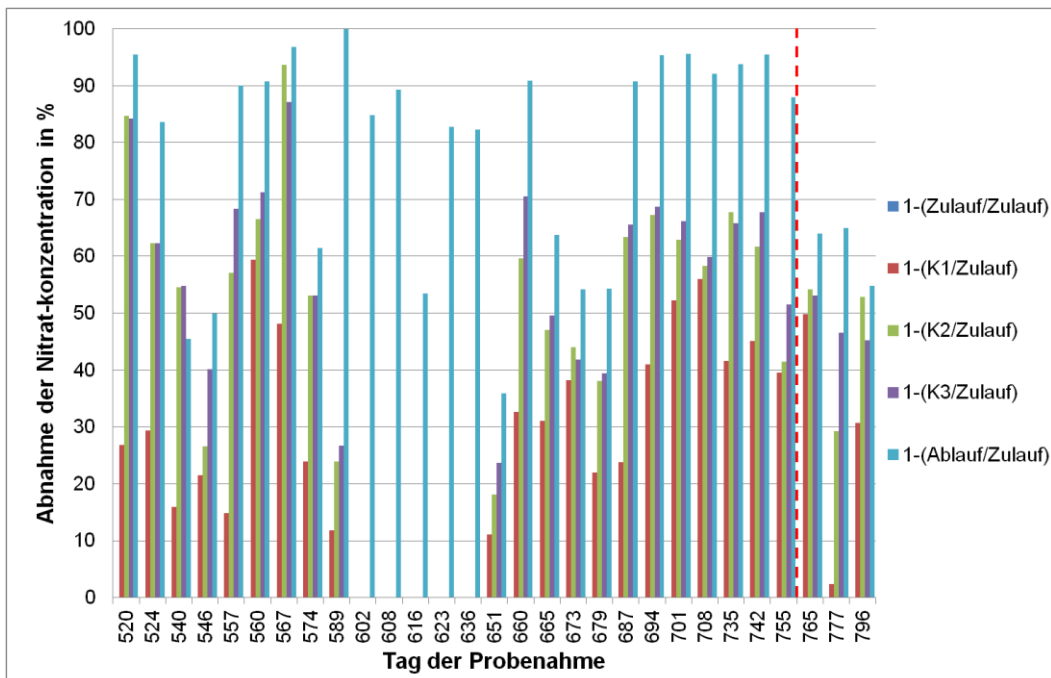


Abb. 6- 42: Relative Abnahme der Nitratkonzentration der Kammern und des Ablaufs bezogen auf die Zulaufkonzentration. Die rot-gestrichelte Linie trennt die Werte der mit Blätton befüllten Kammer 3 ab.

## Ergebnisse und Diskussion

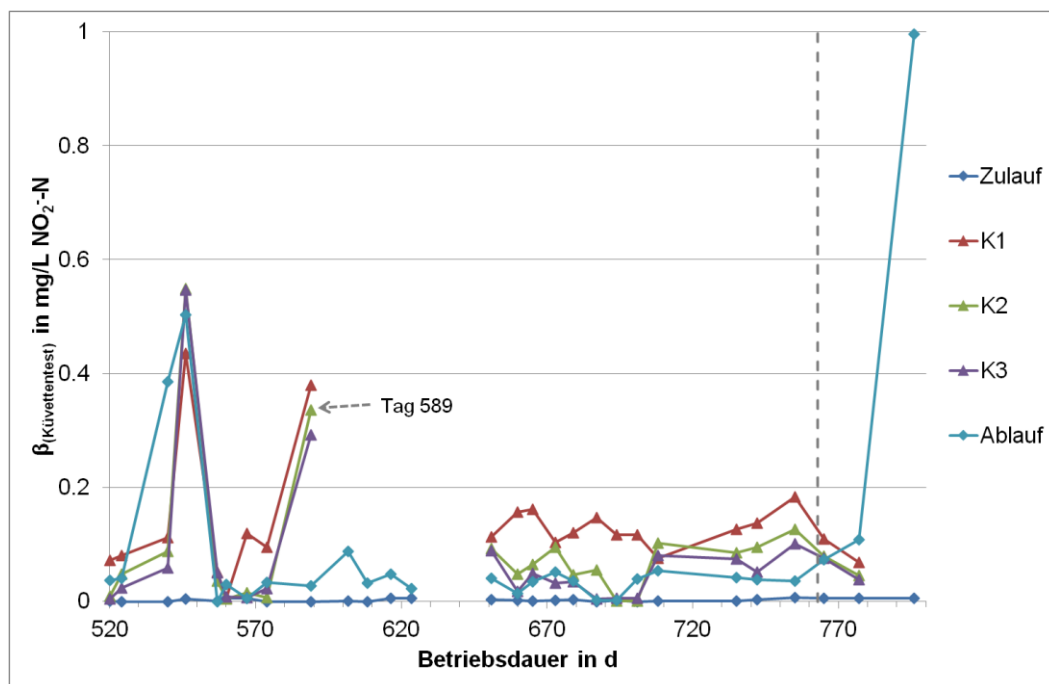
**Tab. 6- 24: Mittelwerte und Standardabweichung zu der Abnahme der Nitratkonzentration\* (s. Abb. 6- 42).**

	Zulauf*	K1	K2	K3	Ablauf
Mittelwert der Abnahme in %	0,0	32,0	53,7	56,8	77,2
Standardabweichung der Abnahme in %	0,0	15,3	18,1	16,0	19,1

\* Der Zulauf wurde als Bezug zur Berechnung verwendet.

Es kann angenommen werden, dass auftretendes Nitrit vor allem in Kammer 1 gebildet wurde (s. Abb. 6- 43).

Am Tag 589 wurden in Kammer 1 ca. 0,4 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N gemessen (s. Abb. 6- 43). Die Konzentration nahm dann in Kammer 2 und 3 ab und im Ablauf konnte praktisch kein Nitrit mehr festgestellt werden.



**Abb. 6- 43: Konzentrationsverläufe von Nitrit im Zu-, Ablauf und den Kammern. Ab der gestrichelten Linie folgen die Werte der mit Blähton befüllten Kammer 3.**

### 6.6.3.2 Sauerstoffmessung

Um die Sauerstoffkonzentration in den Kammern verfolgen zu können, wurde diese mithilfe der Messplatten und Multiline-Messgeräte (s. Kap. 5.1.4.2) während des Betriebs gemessen (s. Tab. 6- 25 und Tab. 6- 26).

**Tab. 6- 25: Angaben zu den Versuchsbedingungen\* des RBR am Tag 518.**

Q in L/h	72,5
Drehzahl in $\text{h}^{-1}$	4,86
Dauer einer Umdrehung in min	12,3
Füllung der Kammern	PCL

\* Die Messungen in den Kammern wurden über die Messplatten (s. Kap. 5.1.4.2) vorgenommen.

**Tab. 6- 26: Angaben zu den verwendeten Geräten zur O<sub>2</sub>-Messung\* und Speicherintervalle\*\*.**

	Zulauf	K1	K2	K3	Ablauf
Gerät / Hersteller	Multiline / Fa. WTW				
Typ	P4	350i	340i	340i	P4
Speicherung der Messwerte	direkt auf PC	interner Speicher	Interner Speicher	Interner Speicher	direkt auf PC
Speicherintervall**	300 s	30 s	60 s	60 s	300 s

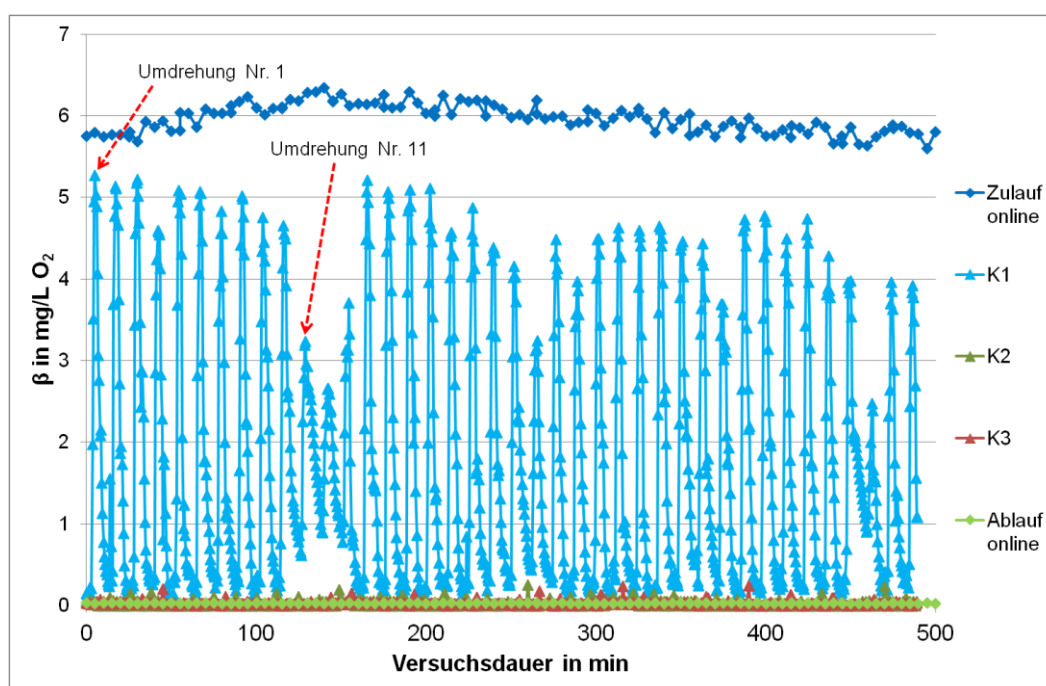
\* Als O<sub>2</sub>-Elektrode wurde eine ConOx beim Multiline 350i und CellOx® 325 bei 340i und P4 verwendet.

\*\* Bei Verwendung des internen Speichers wurde das Speicherintervall, entsprechend der zur Verfügung stehenden Größe des internen Speichers und der geplanten Versuchsdauer gewählt (s. Anonym 2004, 2005).

Während in Kammer 2 und Kammer 3 praktisch kein O<sub>2</sub> mehr feststellbar war (s. Abb. 6- 44), nahm in Kammer 1 die O<sub>2</sub>-Konzentration in Drehrichtung bis zum Austritt der Elektrode aus der Schüttung ab (s. Abb. 6- 44 und Abb. 6- 45, Umdrehung Nr. 1). Besonders auffallend sind die Messwerte in den Bereichen zwischen 110 und 160 min (s. Abb. 6- 44, Umdrehung Nr. 11) sowie zwischen 440 und 480 min (s. Abb. 6- 44).

Der Grund für diese Beobachtung liegt in der Differenz zwischen der Dauer einer Umdrehung von 12,3 min (s. Tab. 6- 25) und des voreingestellten Speicherintervalls der Messgeräte (entweder 24 Messwerte in 12 min oder 25 in 12,5 min; s. Tab. 6- 26).

Dies führte dazu, dass sich der Ort des sich mitbewegenden Sensors beim Speichern des Messwertes veränderte (s. Abb. 6- 45). Die gemessenen Profile wurden so von Umdrehung Nr. 1 bis Umdrehung Nr. 11 des Reaktors um  $\alpha = \text{ca. } 31^\circ$  im Querschnitt der Kammer 1 des RBR in Drehrichtung verschoben (s. Abb. 6- 45 und Abb. 6- 46).



**Abb. 6- 44: Profile der in den Kammern gemessenen Sauerstoffkonzentrationen am Tag 518.**

## Ergebnisse und Diskussion

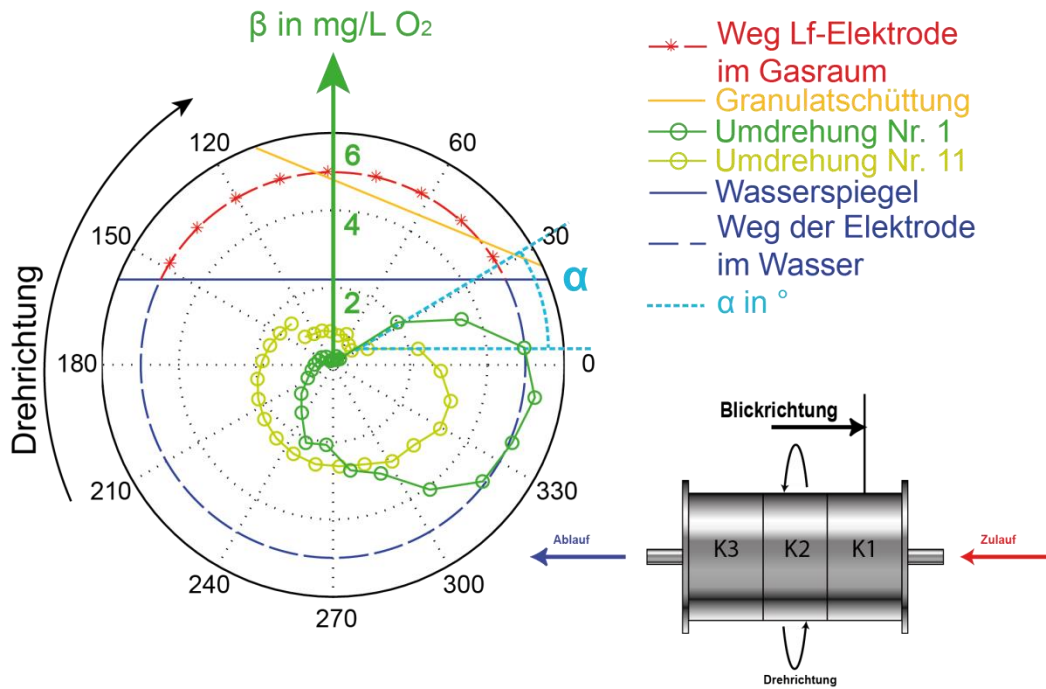


Abb. 6- 45: Profile der O<sub>2</sub>-Messungen während der Umdrehungen 1 und 11 und die, aus den Unterschieden zwischen Dauer einer Umdrehung und Speicherintervall, resultierende Abweichung  $\alpha = \text{ca. } 31^\circ$ .

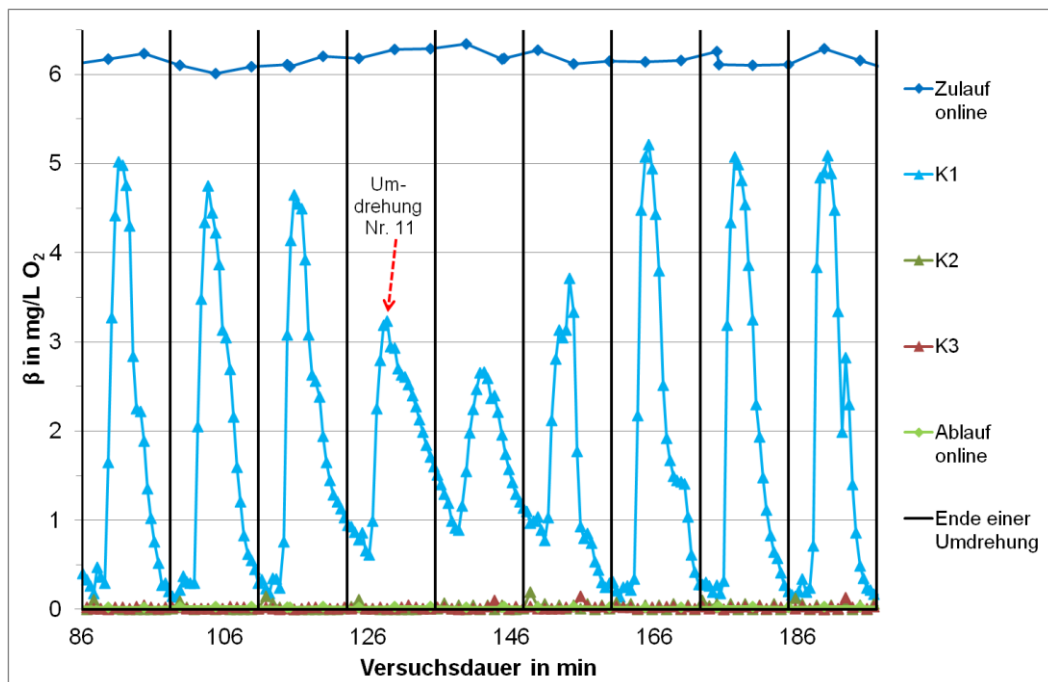


Abb. 6- 46: Ausschnitt im Bereich zwischen 86 - und 190 min.

### 6.6.3.3 pH-Wert in den Kammern, Zu- und Ablauf

Am 518. Tag wurden simultan zur Sauerstoffkonzentration die pH-Werte in den Kammern (s. Abb. 6- 47) bestimmt (s. Tab. 6- 25 und Tab. 6- 26). Diese lagen zwischen 7,1 und 7,4.

Ein Rückschluss auf die Denitrifikation konnte nicht vorgenommen werden, da zur Messung in den Kammern sowie im Zu- und Ablauf verschiedene Geräte mit unterschiedlichen pH-Elektroden (SenTix® 20, Fa. WTW) verwendet wurden. Trotz ordnungsgemäßer Kalibrierung der Elektroden und der verwendeten Geräte vor der Messung kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Unterschiede durch die Geräte verursacht wurden (s. Abb. 6- 47 und Abb. 6- 48)

Der pH-Wert im Zu- und Ablauf lag meist im Neutralen zwischen pH 7 und 7,5 (s. Abb. 6- 48). Die Messwerte wurden jeweils zum Zeitpunkt der Probenahme an den an der Anlage installierten Geräten abgelesen. Trotz regelmäßiger Kalibrierung kann eine Drift der pH-Elektroden über die Betriebsdauer nicht ausgeschlossen werden.

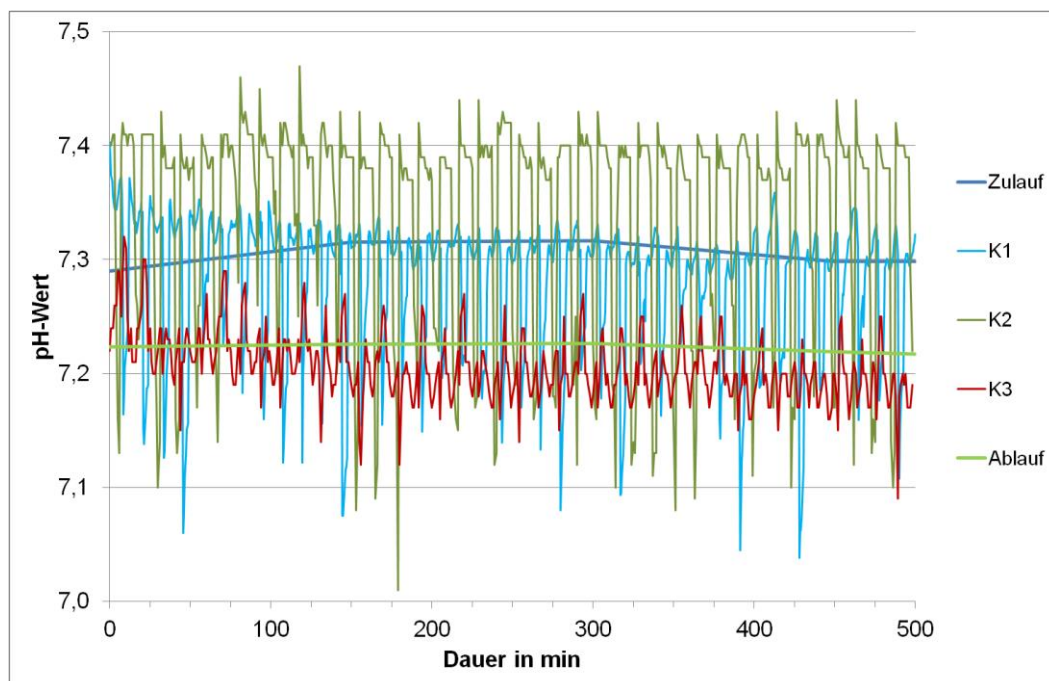
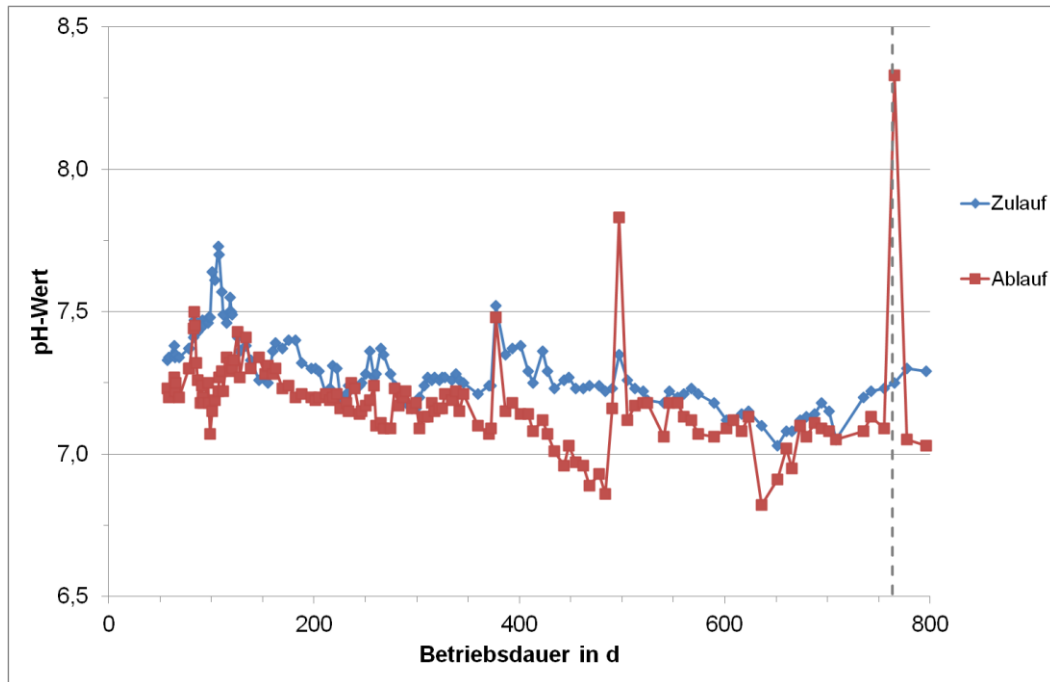


Abb. 6- 47: Verläufe des pH-Wertes, gemessen am Tag 518 im Zu- und Ablauf, sowie in den Kammern.



**Abb. 6- 48: pH-Werte des Zu- und Ablaufs, die im Rahmen der routinemäßig durchgeführten Wasseranalytik bestimmt wurden. Nach der gestrichelten Linie folgen die nicht betrachteten Messwerte der mit Blähton befüllten Kammer 3.**

## 6.6.4 Konstruktive Veränderungen am Roto-Bioreaktor

### 6.6.4.1 Einfluss der Siebkonstruktion auf den Betrieb des Roto-Bioreaktors

Die im Roto-Bioreaktor eingebauten Siebe trennen die Kammern voneinander ab und sollen verhindern, dass das Granulat unkontrolliert zwischen den Kammern wandert oder ungenutzt aus dem Reaktor ausgeschleust wird.

Da der Roto-Bioreaktor ursprünglich für den Betrieb mit Blähton-Granulat ( $d_{\text{Kugel}}$  von ca. 5 mm) und Ethanol-Dosierung ausgelegt wurde, war es notwendig neue Siebe zu konstruieren. Die Anpassung der Siebe war notwendig, um das deutlich kleinere Granulat möglichst effizient zu nutzen und nicht zu viel Granulat ungenutzt zu verlieren. Die Herausforderung bestand darin, die Breite der Spalten so zu dimensionieren, dass der Reaktor auch nicht unnötig oft verstopft, weil in den Spalten Biomasse aufwächst.

Als guter Kompromiss wurden Siebe mit einem Spaltenabstand von 1,5 mm gefertigt. Mit diesen war der abgeschätzte Verlust von Granulat vertretbar, ein geringerer Spaltenabstand hätte vermutlich häufiges Verstopfen zur Folge gehabt.

Aufgebaut waren die Siebe aus Edelstahl-Vierkantstäbchen, die an einen Rahmen angeschweißt wurden (s. Abb. 6- 49, links und rechts, sowie Abb. 6- 50). Die dadurch entstehenden Rillen sorgten dafür, dass während des Betriebs Granulatkörner am Sieb entlang geleitet wurden und so das Sieb laufend reinigten. Granulatkörner, die kleiner als der Spaltenabstand waren, können durch die Spalte hindurchtreten (s. Abb. 6- 49 rechts) und gelangen so in die nächste Kammer bzw. in den Ablauf.



**Abb. 6- 49: Neue Siebkonstruktion (links) mit mittleren Spaltenabstand von 1,5 mm, um Granulat möglichst lange am Durchtritt zu hindern (rechts).**

Um die Strömung im RBR nicht zu verändern, konnte auf die alte - ursprünglich für Blähton ausgelegte - Siebkonstruktion (Spaltenabstand von 3 mm), nicht verzichtet werden. Die neuen Siebe sollten deshalb auf die Vorhandenen aufgeschraubt werden. Nach ca. einem halben Jahr Betriebsdauer verstopfte der Reaktor zunehmend und musste entsprechend oft gewartet werden (s. Kap. 6.6.4.3).

Der Grund war, dass die neuen Siebe irrtümlich hinter der alten Konstruktion angebracht worden waren. Es bildete sich dadurch ein Hohlraum, in dem sich PCL-Granulat sammelte und zurückgehalten wurde und zusammen mit der gebildeten Biomasse dort zu den Verstopfungen führte (s. Abb. 6- 50 links und rechts).



**Abb. 6- 50: Die vertauschte Anordnung der Siebe (neues Sieb unterhalb des alten; Bild links), führte zu einer Materialansammlung zwischen beiden Sieben und damit zu regelmäßigen Verstopfungen (rechts).**

Nachdem die neuen Siebe über der alten Konstruktion abgebracht worden waren (s. Abb. 6- 51, links und rechts), konnte das vom Hersteller vorgegebene Wartungsintervall eingehalten werden (s. Kap. 6.6.4.3).



**Abb. 6- 51: Korrigierte Siebanordnung (links) und ein dadurch funktionierender Materialdurchtritt bzw. -rückhalt (rechts).**

### 6.6.4.2 Einfluss der PBSM-Dosierung auf den Betrieb des Roto-Bioreaktors

Das in der PBSM-Dosierlösung enthaltenen Aceton führte am Zulaufsieb zum Aufwachsen eines Biofilms, der das Sieb verstopfte (s. Abb. 6- 52). Während der Dosierung musste der Zulauf deshalb häufiger gereinigt werden (s. Kap. 6.6.4.3).



**Abb. 6- 52: Verstopfung am Zulaufsieb verursacht durch bei PBSM-Dosierung dosiertes Substrat Aceton (Bild links) und Sieb nach der Reinigung (rechts)**

### 6.6.4.3 Wartungsaufwand am Roto-Bioreaktor

Um die Eignung des RBR für ein sich im zeitlichen Verlauf im Durchmesser änderndes Granulat festzustellen, wurden die Zeitpunkte und Dauer zwischen dem Reinigen aufgetragen (s. Abb. 6- 53). Je kleiner  $\Delta t$ , desto geringer war die Zeit bis zur nächsten Reinigung.

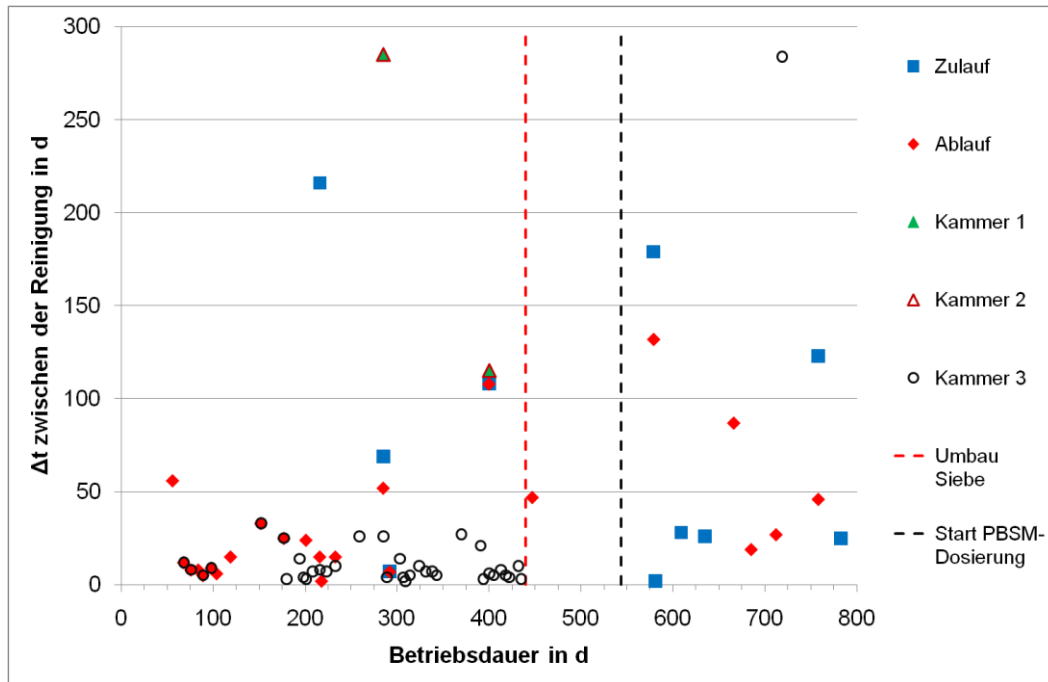


Abb. 6- 53: Übersicht über Reinigungsaktivitäten am RBR. Rot gestrichelt = Zeitpunkt des Umbaus der Siebe. Schwarz gestrichelt = Beginn der PBSM-Dosierung.

## 6.6.5 Störfallsimulation am RBR

### 6.6.5.1 Veränderung des Volumenstroms

Die Versuche sollten zeigen, wie das System auf die sich mit  $Q$  verändernde Fracht von  $\text{NO}_3\text{-N}$  und  $\text{O}_2$  reagiert.

Nachdem  $Q$  von 55 auf ca. 70 L/h erhöht wurde (s. Abb. 6- 54, Tag 209), verringerte sich abrupt die Denitrifikationsgeschwindigkeit. Innerhalb von 17 Tagen erholte sich das System wieder (s. Abb. 6- 54, Tag 240). Die anschließende Erhöhung von  $Q$  auf ca. 100 L/h (s. Abb. 6- 54, Tag 286), ließ die Denitrifikationsgeschwindigkeit zunächst unbeeinflusst, dann folgte jedoch wieder ein Einbruch. Die kurzfristige Verringerung von  $Q$  auf ca. 70 L/h (s. Abb. 6- 54, Tag 244), war als Maßnahme gedacht, die Denitrifikation zu verbessern; die Wirksamkeit der Maßnahme kann anhand der Darstellung aber nicht bestätigt werden.

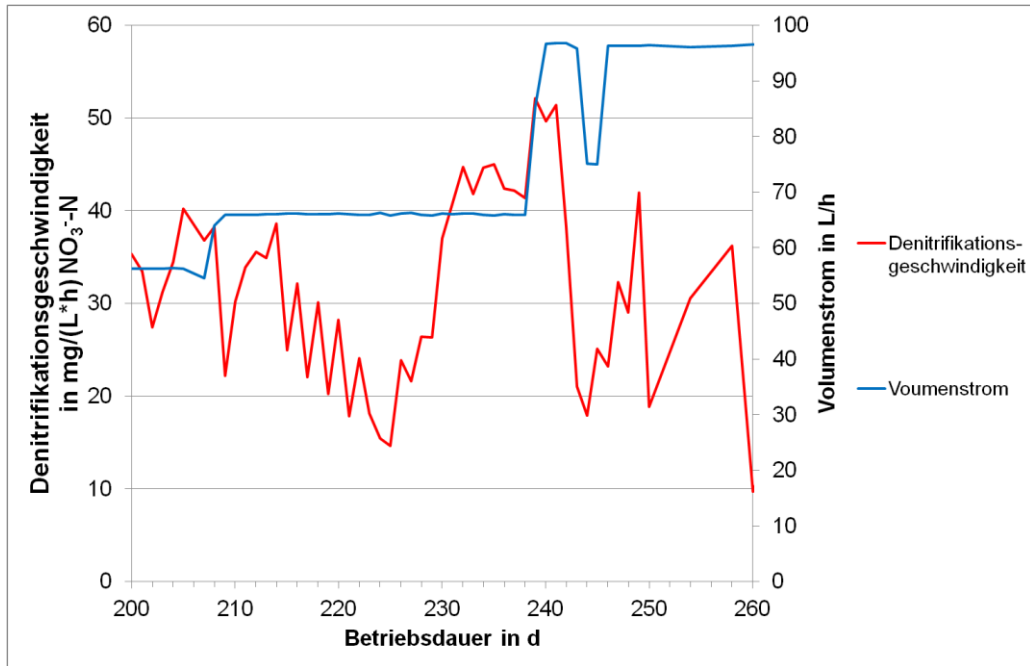
Der RBR wurde trotzdem weitere 50 Tage mit 100 L/h beschickt, gleichzeitig wurden die Versuche bei unterschiedlichen Drehzahlen (s. Kap. 6.6.5.3) durchgeführt. Es kam aber zunehmend zu Problemen mit Verstopfungen, weshalb  $Q$  dann auf 75 L/h reduziert wurde.

Ein Vergleich zwischen der Denitrifikationsgeschwindigkeit und  $Q$  zeigt (s. Abb. 6- 55), dass bei  $Q = 100$  L/h höhere Denitrifikationsgeschwindigkeiten erreicht wurden, diese während der Versuchszeit aber auch größeren Schwankungen unterworfen waren. Da bei 75 L/h die Häufigkeit des Auftretens von Verstopfungen geringer war, wurde der RBR hauptsächlich mit diesem  $Q$  betrieben.

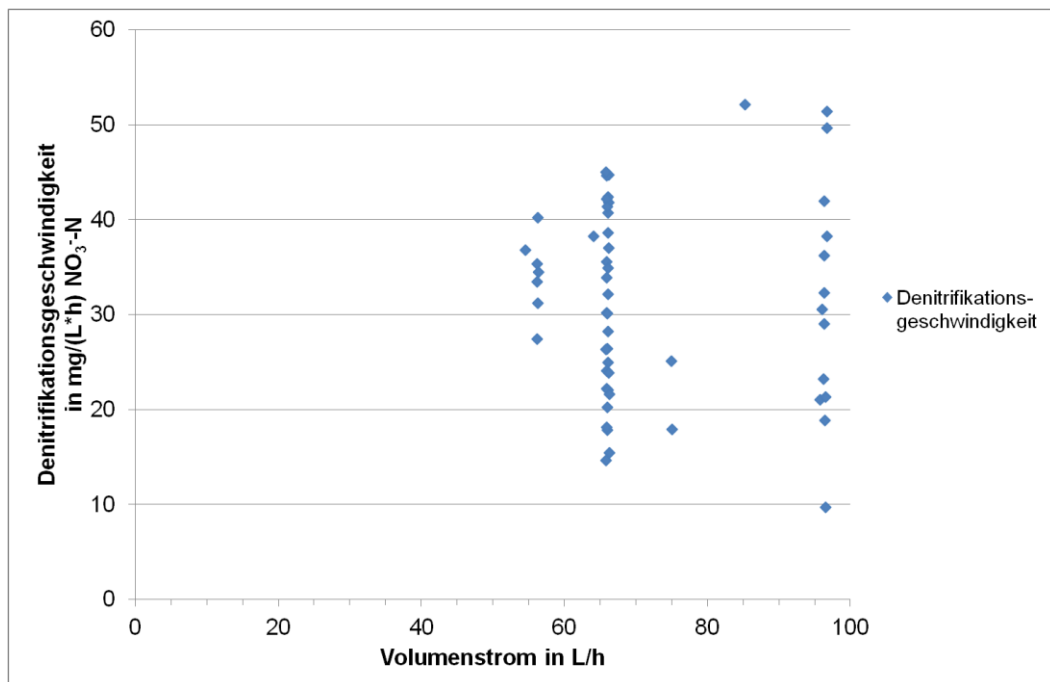
## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 6- 27: Angaben zu den Versuchsbedingungen bei Veränderung des Volumenstroms.**

Drehzahl (Frequenz)	5 h <sup>-1</sup> (25 Hz)
Volumenstrom	ca. 55, 70 und 100 L/h



**Abb. 6- 54: Einfluss des Volumenstroms auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit.**



**Abb. 6- 55: Vergleich zwischen der Denitrifikationsgeschwindigkeit und dem Volumenstrom.**

### 6.6.5.2 Gerissener Antriebsriemen

Auslöser für einen Defekt am Antriebsriemen könnten verklemmte Gegenstände im Bereich der drehenden Bauteile des Reaktors oder ein Verkanten der Reaktortrommel auf den Lagern sein. Wichtig war, dass auftretende Probleme am Antrieb frühzeitig erkannt wurden. Da die Reaktortrommeln mit einem Drehzahlmesser ausgestattet war, konnte über die Messwerterfassung (bei unterschreiten einer vorher festgelegten Drehzahl) ein Alarm ausgegeben werden.

Um einen Antriebsriemen tauschen zu können, muss die Abdeckung des Antriebs entfernt, der Riemen ersetzt, ausgerichtet und die Abdeckung wieder angebracht werden. Vom Zeitpunkt des Alarms bis zur Wiederaufnahme des Betriebs wurden 2,5 h Stillstand angesetzt und der Versuch (s. Tab. 6- 28) um 15:15 Uhr gestartet (s. Abb. 6- 56).

Bis der Antrieb wieder in Betrieb war, kam es zu einem Anstieg der Nitratkonzentration im Ablauf des Reaktors (s. Abb. 6- 56) und die Denitrifikation brach ein. Es dauert dann noch ca. 3 h (s. Abb. 6- 56) bis sich das System wieder in dem Zustand wie vor dem Versuch befand.

Tab. 6- 28: Angaben zu den Versuchsbedingungen bei gerissenem Antriebsriemen.

Drehzahl (Frequenz)	0 h <sup>-1</sup> (0 Hz)
	5 h <sup>-1</sup> (25 Hz)
Volumenstrom	72 L/h

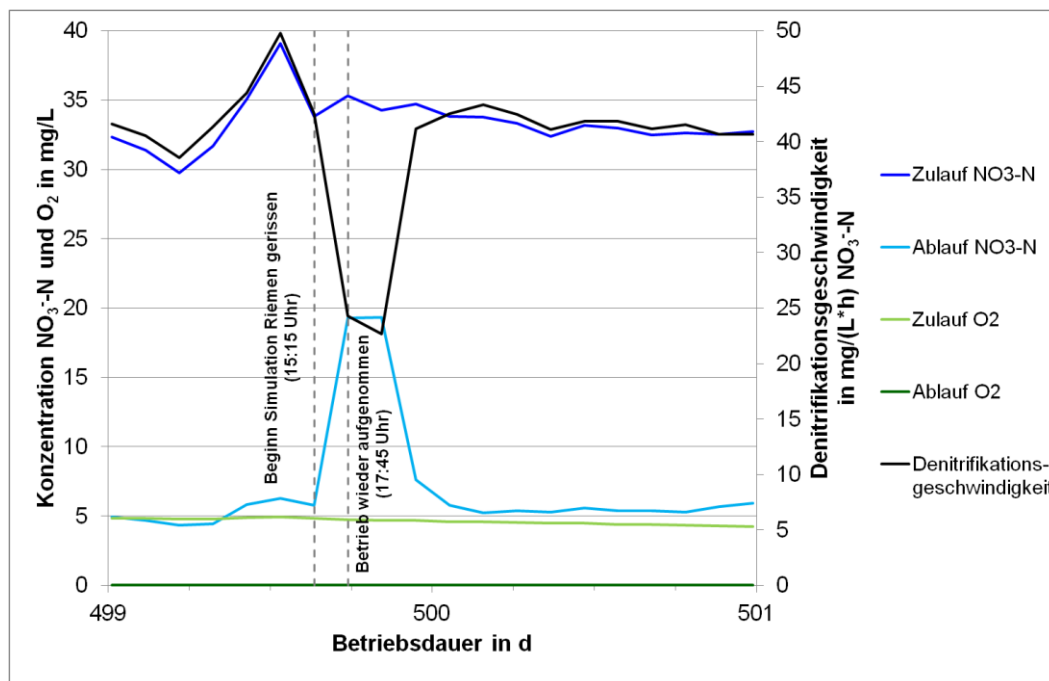


Abb. 6- 56: Simulation der Auswirkungen eines gerissenen Riemens.

### 6.6.5.3 Veränderung der Drehzahl

Bei Erhöhung der Drehzahl auf  $10 \text{ h}^{-1}$  - zwischen den Betriebstagen 250 und 260 (s. Abb. 6- 57 und Tab. 6- 29) - ging die Denitrifikationsrate zurück. Für den Effekt kann die erhöhte Drehzahl aber nicht eindeutig verantwortlich gemacht werden; daher wurde die Drehzahl wieder auf  $5 \text{ h}^{-1}$  verringert und auf eine Erholung der Denitrifikation gewartet.

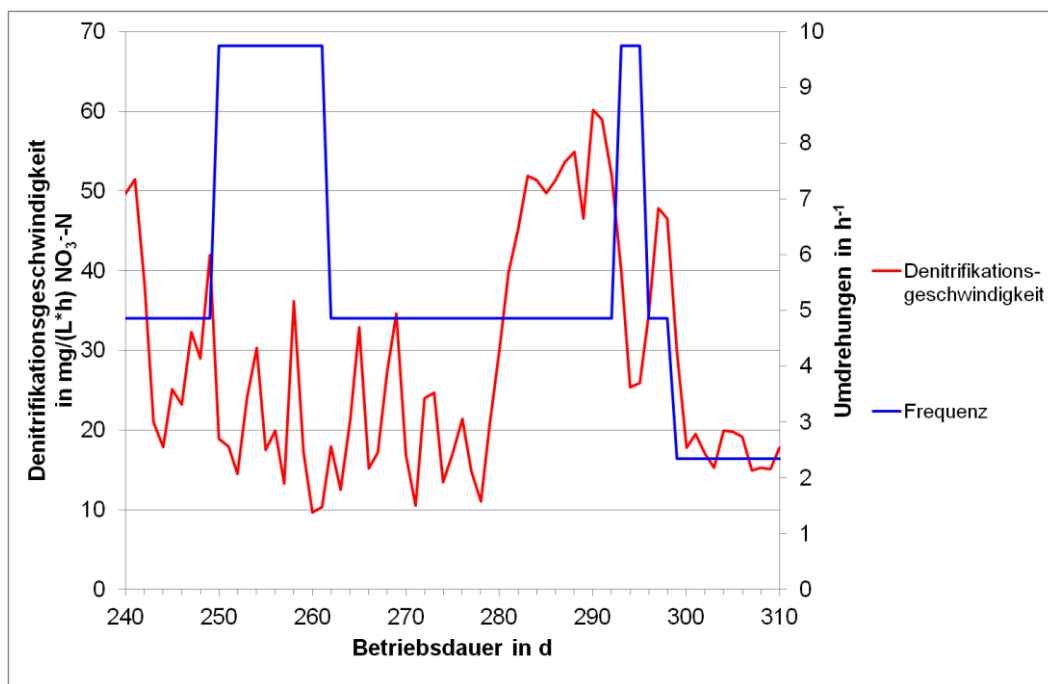
Nach 280 Tagen (s. Abb. 6- 57) stellte sich diese ein, und die Drehzahl wurde erneut auf  $10 \text{ h}^{-1}$  erhöht. Das System reagierte dabei mit einem sofortigen Einbruch der Denitrifikation (s. Abb. 6- 57, Betriebstage 290 ff).

Die Verringerung der Drehzahl auf  $2 \text{ h}^{-1}$  (s. Abb. 6- 57, Betriebstage 300 ff) führte zum Verstopfen des Reaktorablaufs mit Biomasse und der Versuch wurde nach dem 310. Tag abgebrochen.

Werden die (s. Abb. 6- 58) Denitrifikationsgeschwindigkeit gegen die Drehzahl aufgetragen zeigte sich, dass bei  $5 \text{ h}^{-1}$  Denitrifikationsgeschwindigkeiten bis ca.  $55 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h}) \text{ NO}_3^- \text{-N}$  bestimmt werden konnten. Dagegen konnten bei  $2,5 \text{ h}^{-1}$  Denitrifikationsgeschwindigkeiten bis  $30 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h}) \text{ NO}_3^- \text{-N}$  und bei  $10 \text{ h}^{-1}$  Geschwindigkeiten bis maximal  $37 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h}) \text{ NO}_3^- \text{-N}$  bestimmt werden. Zudem wurden Verstopfungen, wie sie bei  $2,5 \text{ h}^{-1}$  auftraten, oder ein Einbrechen der Denitrifikationsgeschwindigkeit, wie im Falle von  $10 \text{ h}^{-1}$ , nicht beobachtet.

**Tab. 6- 29: Betriebsbedingungen des Roto-Bioreaktors.**

	$2,5 \text{ h}^{-1}$ (12,5 Hz)
Drehzahl (Frequenz)	$5 \text{ h}^{-1}$ (25 Hz)
	$10 \text{ h}^{-1}$ (50 Hz)
Volumenstrom	95 L/h



**Abb. 6- 57: Einfluss der Drehzahl auf die Denitrifikationsgeschwindigkeit.**

## Ergebnisse und Diskussion

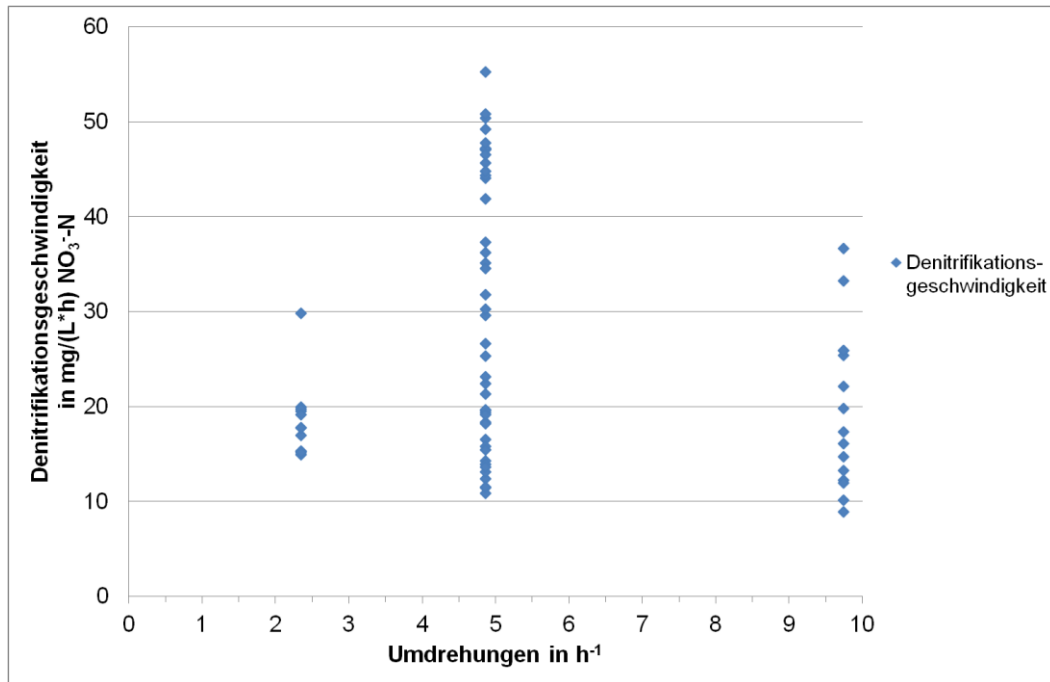


Abb. 6- 58: Abhängigkeit der Denitrifikationsgeschwindigkeit von der Drehzahl.

### 6.6.5.4 Ausfall der Zulaufpumpe

Um die Auswirkungen eines Defekt der Zulaufpumpe zu untersuchen, wurde die Zulaufpumpe abgeschaltet (s. Abb. 6- 59 und Tab. 6- 30). Um im Reaktor stabile anaerobe Verhältnisse zu erreichen, blieb die Pumpe für ca. 3 Tage abgeschaltet.

Auf das tatsächliche Szenario eines Defektes einer Pumpe bezogen, wäre diese die geschätzte Dauer bis Ersatzteile angeliefert und eine Reparatur abgeschlossen sein könnte.

Nach dem Abschalten der Pumpe fiel die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Konzentration im Ablauf (s. Abb. 6- 59), da die Mikroorganismen weiterhin Nitrat verstoffwechselten bis dieses aufgebraucht war. Gleichzeitig stieg die O<sub>2</sub>-Konzentration im Ablauf an (s. Abb. 6- 59). Die Ursache hierfür war, dass zur Probenahme Wasser aus dem Ablauf abgesaugt wurde und somit der Wasserstand im Ablaufgefäß des RBR abgesenkt wurde bis die O<sub>2</sub>-Elektrode nicht mehr mit Wasser bedeckt war.

Nachdem der Betrieb wieder aufgenommen worden war, begann der Reaktor wieder zu denitrifizieren (s. Abb. 6- 59).

Tab. 6- 30: Versuchsbedingungen des Roto-Bioreaktors.

Drehzahl (Frequenz)	5 h <sup>-1</sup> (25 Hz)
Volumenstrom	0 und 75 L/h

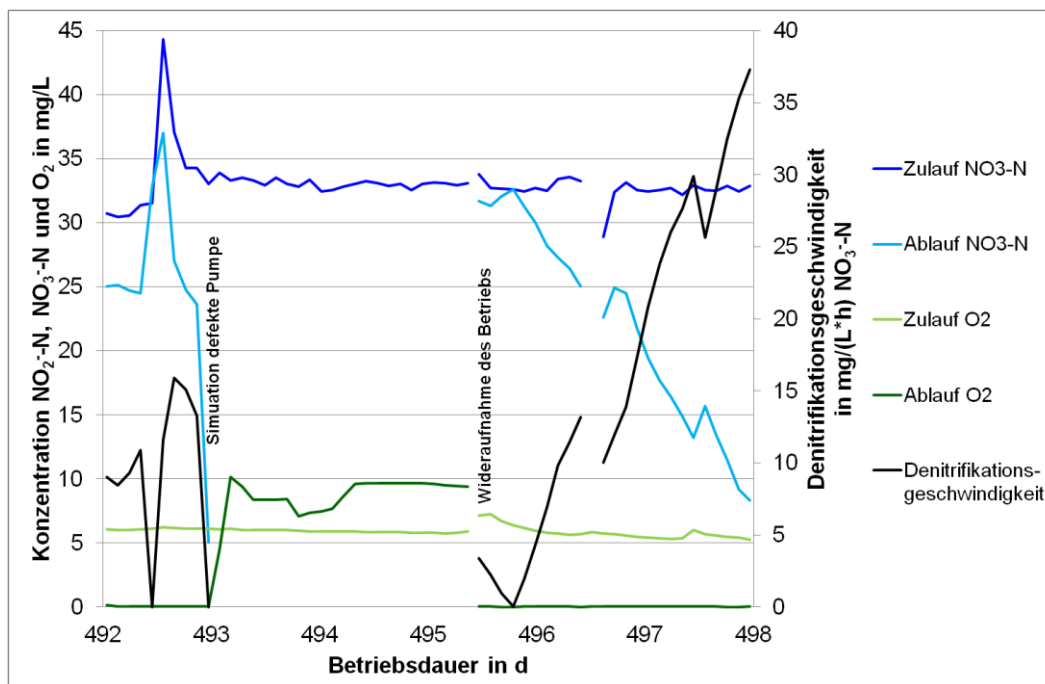


Abb. 6- 59: Simulation einer defekten Pumpe.

### 6.6.6 Bilanzierung des PCL-Verbrauches

Um eine Zuordnung und Plausibilitätskontrolle über den Verbleib des nachgefüllten PCL zu erhalten, wurden Nachfüllmengen und Entnahmemengen berechnet und diese verschiedenen Ereignissen zugeordnet (s. Abb. 6- 60).

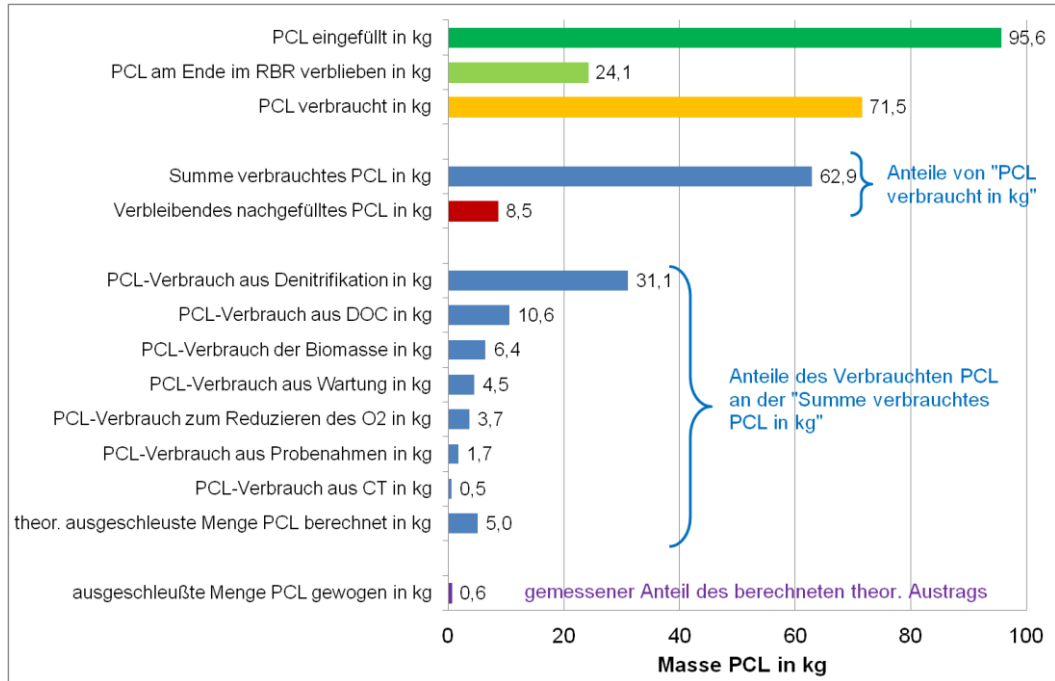
Aceton als gelöste C-Quelle könnte während der PBSM-Dosierung für einen gewissen Anteil der Denitrifikation verantwortlich sein. Der aus dem Aceton stammende Anteil an der Denitrifikation, wäre mit 4,1 % (0,938 kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, s. Tab. 6- 22) des gesamten Nitratverbrauchs gering und wurde vernachlässigt. Der Grund für dieses Vorgehen war, dass zusätzlich für die Denitrifikation auch ein Teil der Menge des dosierten Acetons für die Reduzierung von Sauerstoff verbraucht wurde und die Anteile nicht quantifiziert werden konnten.

Die verbleibende Differenz von 8,5 kg PCL (s. Abb. 6- 60, verbleibendes nachgefülltes PCL) entspricht ca. 9 % des insgesamt eingefüllten PCLs. Es konnte keinem der aufgeführten Anteile der Entnahmen zugeordnet werden und wurde zur Berechnung von  $Y_{PCL/NO_3-N}$  verwendet (s. Tab. 6- 32 und Tab. 6- 31).

Die theoretisch aus dem Reaktor ausschleusbare Menge PCL entspricht dem Anteil der durch die Siebkonstruktion nicht zurückgehalten wurde und der als „vertretbarer Verlust“ einkalkuliert worden war (s. Kap. 5.5.6.3 und Tab. 5- 24).

Er setzt sich aus dem in der Bilanz verwendeten *berechneten* und *gemessenen Anteil* zusammen, wobei der gemessene im berechneten enthalten ist (s. Abb. 6- 60). Diese Unterscheidung war notwendig, da die Korndurchmesser des ausgeschleusten Materials so klein wurden, dass es von dem am Ablauf angebrachten Sieb nicht mehr zurückgehalten wurden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 60: Nachfüll- und Entnahmemengen sowie deren Anteile am verbrauchten PCL.**

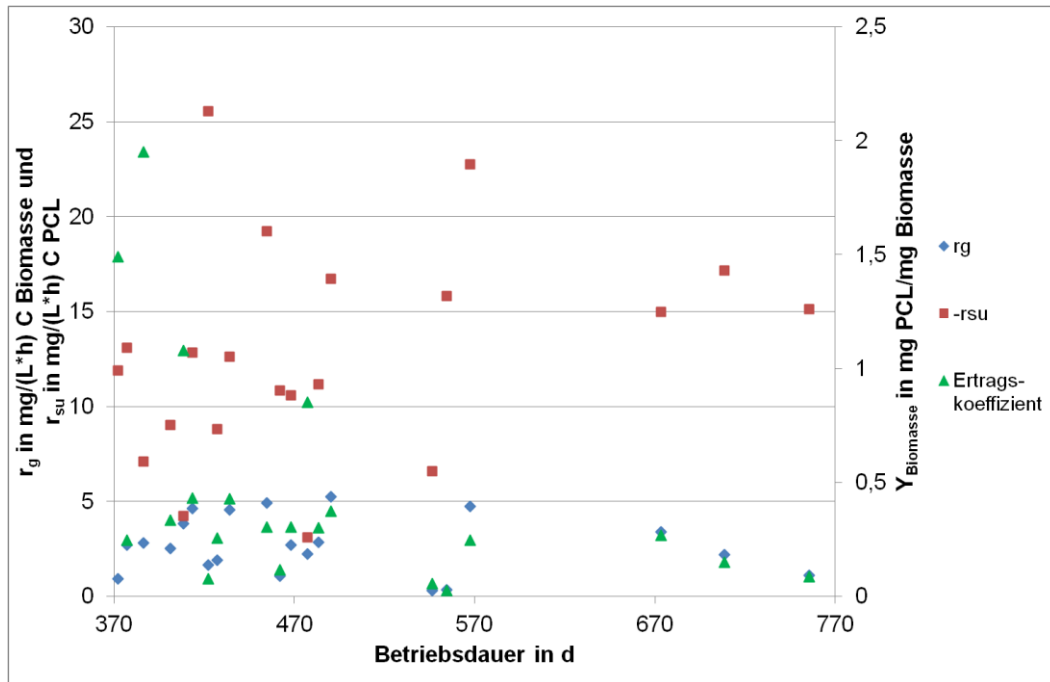
**Tab. 6- 31: Ermittelte Mengen für verbrauchtes Nitrat in kg NO<sub>3</sub>--N und PCL in kg.**

Verbrauch Nitrat in kg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	PCL-Verbrauch in kg
ideal (aus Stöchiometrie)	31,1
22,9	
real (aus Massenbilanz)	39,6

**Tab. 6- 32: Aus Tab. 6- 31 berechnete Ertragskoeffizienten.**

$Y_{\text{PCL}/\text{NO}_3\text{-N}}$ in kg PCL/ kg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	1,36
$Y_{\text{PCL}/\text{NO}_3\text{-N real}}$ in kg PCL/ kg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	1,73

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 61: Netto-Biomassenproduktion  $r_g$ , Substratverwertungsrate  $r_{su}$  und Ertragskoeffizient  $Y_{Biomasse}$ .**

**Tab. 6- 33: Minima, Maxima, Mittelwerte und Standardabweichungen von  $r_g$ ,  $r_{su}$ ,  $Y_{Biomasse}^*$  und  $Y_{Biomasse}$ .**

	$r_g$ in mg/(L*h) C Biomasse	$r_{su}$ in mg/(L*h) C PCL	$Y_{Biomasse}^*$ in mg C PCL/mg C Biomasse	$Y_{Biomasse}$ in mg PCL/mg Biomasse
Minima	0,32	3,11	0,02	0,03
Maxima	5,34	25,54	1,64	1,95
Mittelwert	2,70	12,83	0,38	0,45
Standardabw eichung	1,53	5,65	0,42	0,50

## 6.7 Diskussion der Versuchsanlage

### 6.7.1 Betrachtung der Verweilzeit im Roto-Bioreaktor

Die Verweilzeit wurde bestimmt, um eine Vorstellung darüber zu erhalten, wie lange Wasser benötigt, um den Reaktor zu durchströmen. Während  $\tau$  ideale Verhältnisse beschreibt, werden in  $\bar{\tau}$  alle Einflüsse (z. B. Widerstände der Schüttung und Einbauten) auf die Strömung mitberücksichtigt.

Anhand der empirischen Kennlinie (s. Abb. 6- 29), die der Tendenz von  $\bar{\tau}$  entspricht, kann gezeigt werden, dass es einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom und  $\bar{\tau}$  gibt (Helmig 2011). Die mittlere Verweilzeit wird aber mit zunehmenden  $Q$  geringer (s. Abb. 6- 28 und Abb. 6- 29).

Die Ursache hierfür ist in der axialen Dispersion (s. Abb. 6- 29  $D_{ax}/ul$ ) zu suchen, die sich je nach Wert von  $Q$  nicht linear ändert (Helmig 2011). So ergibt sich nach Levenspiel aus den berechneten axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}/ul > 0,01$ , dass die Strömung im RBR eine große Abweichung von einer Pfropfenströmung aufweist (Levenspiel 1999).

Zunächst widerspricht dieses Ergebnis den von Reich-Walber vorgenommenen Optimierungen am RBR, wie z. B. der Optimierung des Längen/Durchmesser-Verhältnisses, dem Test verschiedener Füllkörper und Einbauten, um eine möglichst gute Annäherung des RBR an einen Strömungsrohrreaktor zu erreichen (Reich-Walber 1990). Ein direkter Vergleich ist dennoch schwierig, da das verwendete „*variable RBR-Versuchsmodell*“ (Reich-Walber 1990) im Längen/Durchmesser-Verhältnis einstellbar war und nur mit Drehzahlen zwischen 0 und  $1,5 \text{ h}^{-1}$  betrieben werden konnte. Der in dieser Arbeit verwendete RBR verfügt bereits über die von Reich-Walber vorgeschlagenen Optimierungsmaßnahmen, z. B. ein Längen/Durchmesser-Verhältnis von 2,7 (empfohlen 2,5), Längsrippen, Bleche zum Abtrennen der Kammern (Reich-Walber 1990), und er kann mit Drehzahlen bis  $10 \text{ h}^{-1}$  betrieben werden.

Ob die in Kap. 5.6.3 getroffene Annahme, dass der Einfluss der Drehbewegung vernachlässigbar ist, zutreffend ist, konnte mit den Versuchen nicht bestätigt werden. Der Grund ist, dass Versuche mit stillstehender Reaktortrommel nicht durchgeführt wurden, da es sich dabei um einen Betriebsmodus handelt, der in der Praxis nicht zulässig ist und dem Prinzip des RBR widerspricht. Die bei verschiedenen Drehzahlen bestimmten  $\bar{t}$  zeigen aber, dass eine Veränderung der Drehzahl (s. Abb. 6- 30) keinen nennenswerten Einfluss auf die Verweilzeit ausübt und damit als vernachlässigbar angenommen wurden. Auf die Drehzahl bezogen bedeutet dies, dass bei sich drehendem RBR der Widerstand der Schüttung annähernd gleich bleiben sollte und auch die lokalen Widerstände als konstant angenommen werden können (Helmig 2011).

Dem entsprechen die Ergebnisse von Reich-Walber, dass die Drehbewegung zwei Effekte bewirkt: Zum einen eine bessere Vermischung und Austausch von Fluidelementen, was die Durchströmung begünstigt und eine Anpassung an das ideale Strömungsrohr bewirkt.

Zum Anderen, dass mit steigender Drehzahl größere Rückvermischungen innerhalb der Schüttung auftreten, was sich negativ auf die Durchströmung auswirkt, der Effekt aber weniger gewichtig ist. (Reich-Walber 1990)

Im Gegensatz zu den Drehzahlen hat das Alter des Granulats einen Einfluss auf die Verweilzeit (s. Abb. 6- 31). Verglichen mit dem Granulat bei Erstbefüllung nimmt die Verweilzeit trotz eines höheren Volumenstromes bei den Versuchen mit Granulat vom 735. Tag zu.

Eine Erklärung kann durch die Ergebnisse der Bildanalyse gegeben werden. Diese zeigen, dass die Verteilung der Korngrößen zwischen den Kammern (s. Abb. 6- 20) variabel ist und sich mit der Zeit ändert (s. Abb. 6- 21). Daraus ergibt sich, dass entsprechend große Poren durch kleine Granulatkörner besetzt werden, wodurch der Widerstand in der Schüttung steigt.

Aussagen zur Durchmischung konnten mit den Messungen in den Kammern getroffen werden (s. Abb. 6- 26). Das Profil der 2. Umdrehung zeigt (s. Abb. 6- 27), dass die Einmischung der Salzlösung mit der Drehbewegung in Richtung der Schüttung erfolgt, wo beim Austritt der Elektrode aus dem wasserbedeckten Teil des Schnitts die höchste Leitfähigkeit gemessen wurde. Die Beschickung des RBR mit Wasser verdünnte die Salzlösung und die Drehbewegung verbesserte das Vermischen, sodass die zu Beginn über das Profil gemessenen Anstiege der Leitfähigkeit in Drehrichtung während des Versuchs geringer wurden, z. B. Umdrehungen 4 und 8 (s. Abb. 6- 27).

Dies bestätigt die von Reich-Walber erwähnte Homogenisierung über den Reaktorquerschnitt (Reich-Walber 1990); es zeigt aber auch, dass der Effekt im Falle einer Salzlösung auch von der Verdünnung durch den Volumenstrom abhängig ist.

### 6.7.2 Denitrifikation

An den Denitrations- und Denitritationsgeschwindigkeiten (s. Abb. 6- 32) kann gezeigt werden, dass kaum Nitrit festgestellt wurde. Aus diesem Grund sind die Graphen über den dargestellten Zeitraum fast deckungsgleich und zeigen, dass das bei der Denitrifikation verbrauchte Nitrat auch vollständig zu Stickstoff reduziert wurde.

Während die berechneten Denitrations- und Denitritationsgeschwindigkeiten zwischen 4 - 61 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N bzw.  $\text{NO}_2^-$ -N lagen (s. Abb. 6- 32), wurden von Hossain für Polybutylsuccinat/-adipat Denitrationsgeschwindigkeiten zwischen 50 - 80 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N und Denitritationsgeschwindigkeiten zwischen 30 - 60 mg/(L\*h)  $\text{NO}_2^-$ -N berechnet (Hossain 2004). Dies zeigt, dass es auch bei der Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Kunststoffen zur Nitritbildung kommen kann, worauf auch die nicht weiter verifizierte Messung beim Betrieb mit Blähton in Kammer 3 hindeutet (s. Abb. 6- 32).

Werden zur volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeit die im Zu- und Ablauf gemessenen Temperaturen aufgezeichnet (s. Abb. 6- 33), entsteht der Eindruck, es könnte eine Abhängigkeit der Denitrifikation von der Temperatur bestehen.

Tatsächlich ist ein Zusammenhang zwischen der Temperatur des Grundwassers und der Jahreszeit vorhanden (s. Abb. 6- 33, eingetragene Jahreszeitenwechsel). Dieser kam zustande, da das Wasser aus der Grundwasserfassung am ISWA bis in den Zulaufbehälter der Versuchsanlage gefördert werden musste. Die verwendete Leitung stand über weite Strecken in Kontakt mit der Umgebung, sodass ein Wärmeeintrag unvermeidlich war.

Dass es einen Zusammenhang zwischen der Denitrifikation und der Temperatur gibt (Tchobanoglous *et al.* 2003; Dawson und Murphy 1972), ist bereits für verschiedene Kompartimente beschrieben, z. B. Feuchtgebiete (Bachand und Horne 1999; Kadlec und Reddy 2001), Sedimente (Pfenning und McMahon 1997), Abwasser (Sutton *et al.* 1975), aber auch Trinkwasser (Vlokita *et al.* 1996).

## Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluss der Temperatur auf die Denitrifikation zu klären, wurde eine Temperaturkompensation auf 10 °C durchgeführt (s. Kap. 5.5.4). Der Vergleich zwischen temperaturkompensierter (s. Abb. 6- 33) und nicht kompensierter Denitrifikationsgeschwindigkeit zeigt, dass die Unterschiede gering sind. Bestätigt wird dieser Befund durch die berechneten Temperaturkoeffizienten die bei etwa 1 liegen (s. Tab. 6- 20) und darauf hindeuten, dass der Einfluss der Temperatur auf die Denitrifikation vernachlässigbar ist. Deshalb wurde auf eine Temperaturkompensation der Denitrifikationsgeschwindigkeiten  $v_{\text{DNV}}$  und  $v_{\text{DNO}}$  verzichtet.

Die Denitrifikationsgeschwindigkeit wird üblicherweise auf das Reaktions- oder Reaktorvolumen bezogen (s. Tab. 5- 8  $V_{\text{Wasser RBR}}$ ). Bei dem hier untersuchten System resultiert aus dieser Vorgehensweise aber der Nachteil, dass durch den Substratverbrauch hervorgerufene dynamische Prozesse unbeachtet bleiben. So wird die Masse des PCL während des Abbaus geringer, damit geht ein Volumenverlust einher. Das abgebaute Granulat wird bei der volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeit  $v_{\text{DNV}}$  (s. Abb. 6- 35) durch Wasser ersetzt. Das Reaktions- oder Reaktorvolumen (s. Tab. 5- 8  $V_{\text{Wasser RBR}}$ ) bleibt somit konstant.

Die in dieser Arbeit berechnete  $v_{\text{DNV}}$  lag zwischen 0,04 und 66,5 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N, mit einem Mittelwert von 25,1 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N (s. Tab. 6- 21). Reich-Walber bestimmte für die Denitrifikation mit Ethanol eine Denitrifikationsgeschwindigkeit für 60 L/h von 0,7 kg/(m<sup>3</sup>\*d) und umgerechnet 29,2 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N (Reich-Walber 1990). Dagegen beschreibt Boley *et al.* für den Einsatz in der Aquakultur Denitrifikationsgeschwindigkeiten zwischen 21 und 166 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N bei 20 - 25 °C (Boley *et al.* 2000) und während der einjährigen Betriebsdauer nennen Boley und Müller eine Denitrifikationsgeschwindigkeit von 10 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N (Boley und Müller 2001).

Die von Reich-Walber mit Ethanol erreichte Denitrifikationsgeschwindigkeit liegt in der gleichen Größenordnung, wie in dieser Arbeit, aber unter den von Boley *et al.* sowie von Boley und Müller mit PCL erreichten Werten. Wobei die von Boley *et al.* beschriebene Denitrifikationsgeschwindigkeit in dieser Arbeit ebenfalls nicht erreicht wurden. Die Versuche wurden allerdings bei Temperaturen zwischen 20 und 25 °C durchgeführt während der RBR mit Grundwasser mit einer Zulauftemperatur  $T_{\text{Zulauf}}$  zwischen 9,6 und 16,6 °C (s. Tab. 6- 21) betrieben wurde, was einen direkten Vergleich erschwerte. Trotz der niedrigeren Temperaturen lag die mittlere im RBR bestimmte Denitrifikationsgeschwindigkeit mit 25,7 mg/(L\*h)  $\text{NO}_3^-$ -N mehr als doppelt so hoch wie die von Boley und Müller für die Aquakultur angegebene, was zeigt, dass PCL für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung und auch für eventuell niedrigere Temperaturen des Grundwassers geeignet ist.

Die Denitrifikationsgeschwindigkeit in dem verwendeten System ist aber nicht nur von Bakterien und deren Aktivität abhängig, sondern zusätzlich von der zur Besiedlung zur Verfügung stehenden Oberfläche, welche sich mit der Masse und Korngrößenverteilung im RBR ändert. Um die Einflüsse dieser Faktoren betrachten zu können, wurde  $O_2$  des Granulats

## Ergebnisse und Diskussion

geschätzt (Abb. 6- 21). Anhand der in den Kammern befindlichen Menge Granulat (s. Abb. 6- 34) konnte die zur Besiedlung zur Verfügung stehende Oberfläche berechnet werden. So war es möglich, die veränderlichen Vorgänge im Reaktor mit in die Denitrifikationsgeschwindigkeit  $v_{\text{DNO}}$  (s. Abb. 6- 36) einzubeziehen und diese für den RBR zwischen 0,05 und 75,6 mg/(m<sup>2</sup>\*h) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N sowie im Mittel auf 27,9 mg/(m<sup>2</sup>\*h) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (s. Tab. 6- 21) zu bestimmen. Die von Boley *et al.* für die Aquakultur berechneten oberflächenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeiten lagen zwischen 20 und 160 mg/(m<sup>2</sup>\*h) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N bei 20 - 25 °C (Boley *et al.* 2000) und über denen des RBR.

Um festzustellen, ob es zwischen der oberflächen- (s. Abb. 6- 36) und volumenbezogenen Denitrifikationsgeschwindigkeit (s. Abb. 6- 35) eine Beziehung gibt, wurden diese ins Verhältnis zueinander gesetzt (s. Abb. 6- 37). Das berechnete Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0,88$ ) lässt eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten zu vermuten.

Die Überschreitungen der Residuen von Vertrauens- als auch Vorhersageband zeigen aber (s. Abb. 6- 38), dass ein linearer Ansatz als nicht geeignet angesehen werden kann, um eine solche Beziehung zu beschreiben bzw. zu bestätigen.

Wird der Verlauf von  $v_{\text{DNV}}$  (s. Abb. 6- 35) und  $v_{\text{DNO}}$  (s. Abb. 6- 36) betrachtet, zeigen sich zum Teil ausgeprägte Schwankungen der Denitrifikationsgeschwindigkeiten während des Betriebs. Dieses Verhalten wurde bereits von Boley *et al.* beschrieben (Boley *et al.* 2006a). Auslöser für die von Boley *et al.* als „Oszillationen“ bezeichneten Schwankungen konnten nicht gefunden werden (Boley *et al.* 2006a).

Eine Erklärung für einen Zusammenbruch der Denitrifikation wird von Beccari *et al.* und von Glass und Silverstein gegeben (Beccari *et al.* 1983; Glass und Silverstein 1998). So beschreibt Beccari *et al.*, dass Nitritbildung, eine Inhibierung der Denitrifikation zur Folge haben kann (Beccari *et al.* 1983).

So sinkt die Geschwindigkeit der Nitritreduktion bei pH-Werten größer 7,5 (Beccari *et al.* 1983), was auch von Glass und Silverstein beobachtet wurde (Glass und Silverstein 1998).

Die am Zu- und Ablauf des RBR bestimmten pH-Werte (s. Abb. 6- 48) lagen bis auf wenige Ausnahmen zwischen 7 und 7,5. Nach Beccari *et al.* könnte es bei den im RBR festgestellten pH-Werten bereits zu Nitritbildung kommen und die Denitrifikation gehemmt werden (Beccari *et al.* 1983).

Der pH-Wert wurde im RBR zudem durch die Wasserhärte (s. Abb. 6- 4 und Tab. 6- 2), dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und von dem von der Biozönose freigesetzten CO<sub>2</sub> beeinflusst. Green *et al.* beschreibt (Green *et al.* 1994), dass die Wasserhärte einen Einfluss auf die Denitrifikation ausüben kann, was bei dem von Green *et al.* bei einer mittleren Wasserhärte von 240 mg/L CaCO<sub>3</sub> ( $\approx$  6 mmol/L CaCO<sub>3</sub>) betriebenen Reaktor zur Bildung von Schwimmschlamm und Auswaschen der angesiedelten Biozönose führte (Green *et al.* 1994).

Bezogen auf die im Grundwasser des RBR bestimmte mittlere Wasserhärte von 52,1 mmol/L CaCO<sub>3</sub> (s. Tab. 6- 2) erscheint der von Green *et al.* angegebene Wert sehr niedrig. Zudem konnte im RBR keine Bildung von Schwimmschlamm beobachtet werden, allerdings ist der RBR so konstruiert, dass Gasblasen entfernt werden (Reich-Walber 1990). Die Ergebnisse der Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe (s. Kap. 6.1.4) und der Proteinbestimmung (s. Kap. 6.1.5) zeigen, dass trotz ähnlicher Betriebszustände unterschiedliche Mengen AFS und Proteine im RBR waren.

Bestätigt wird dieser Befund durch die bestimmten  $Y_{\text{Biomasse}}$ , welche während des Betriebs starke Schwankungen zeigten (s. Abb. 6- 61 und Tab. 6- 33). Auffallend ist, dass vor allem die Substratverwertungsrate  $r_{\text{su}}$  sehr stark schwankte, was vermuten lässt, dass entweder nicht genügend Biomasse vorhanden, diese gehemmt war oder Substrat fehlte.

Ob dies auf die Wasserhärte, den pH, die Biomasse oder eine Kombination dieser Faktoren hervorgerufen wurde, ließ sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht endgültig klären. Der Auslöser für die Schwankungen blieb, wie bei Boley *et al.* (Boley *et al.* 2006a), ungeklärt.

### 6.7.2.1 Einfluss der PBSM-Dosierung auf die Denitrifikation

Um das Ausmaß von Sorptionsprozessen im Reaktor zu erkunden, sollte ein PBSM-haltiges Grundwasser simuliert werden. Dazu wurde eine Dosierlösung mit den PBSM (s. Kap. 5.1.1.3 und Tab. 5- 4, sowie Tab. 5- 25) und dem Lösemittel Aceton (s. Tab. 6- 22) in den Reaktor dosiert. Die Schwierigkeit war, die PBSM-Dosierung zu gewährleisten, aber gleichzeitig möglichst wenig Aceton zu verwenden, da Grundwasser keine Lösemittel bzw. C-Quellen enthält.

Ein potenzieller Einfluss des über die Dosierung eingebrachten Acetons konnte nicht bestätigt werden (s. Abb. 6- 39 und Abb. 6- 40), da eine Reaktion, die eindeutig auf die Dosierung zurückzuführen wäre, ausblieb.

### 6.7.3 Messungen in den Kammern

Die in den Kammern (s. Abb. 5- 8) im Rahmen der routinemäßig durchgeführten Wasseranalytik und mithilfe von Elektroden bestimmte Parameter (s. Kap. 6.6.3) ermöglichen es, die Vorgänge der Denitrifikation im Reaktor detailliert zu beschreiben.

Es konnte die Abnahme der Nitratkonzentration (s. Abb. 6- 41 und Abb. 6- 42) bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoff in Kammer 1 (s. Abb. 6- 44 und Kap. 4.1.1) beschrieben werden.

Es zeigte sich, dass die Nitratkonzentration zwischen Kammer 3 (s. Tab. 6- 24) und Ablauf von 56,8 auf 77,2 % abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die im Ablauf suspendierte Biomasse Nitrat reduziert. Die Denitrifikation wird demnach nicht ausschließlich von der auf

dem Granulat angesiedelten, sondern auch von der im RBR suspendierten Biomasse durchgeführt.

Aufgrund der zwischen Zu- und Ablauf berechneten der Denitrations- und Denitrationsgeschwindigkeiten (s. Abb. 6- 32) konnte eine Entstehung von Nitrit nicht bestätigt werden.

Die in den Kammern bestimmten Nitrat- und Nitritkonzentrationen (s. Abb. 6- 43) zeigten aber, dass am 589. Tag in Kammer 1 Nitrit festgestellt wurde, dieses im Ablauf aber nicht gemessen werden konnte.

Die Ergebnisse der Sauerstoffmessungen zeigen nicht nur, dass in Kammer 1 trotz Gegenwart von Sauerstoff (s. Abb. 6- 44) denitrifiziert wurde, sondern auch, dass der Sauerstoff in Drehrichtung der Reaktortrommel abnimmt (s. Abb. 6- 45). Zudem ist es möglich, mit den Profilen (s. Abb. 6- 45 und Abb. 6- 46) die Ortsveränderung, die sich daraus ergibt, dass Drehzahl und Speicherintervall nicht synchron sind (s. Abb. 6- 45, Winkel  $\alpha$ ), zu beschreiben. Die im Zu- und Ablauf bestimmten pH-Werte (s. Kap. 6.6.3.3 Abb. 6- 48) lagen im Neutralen zwischen pH 7,0 und 7,5. Dies wurde durch die Messungen in den Kammern bestätigt (s. Abb. 6- 47). Die Unterschiede zwischen den Profilen der Kammern konnten aber nicht eindeutig der Denitrifikation (s. Gl. 4- 4) zugeordnet werden. Ursache hierfür könnten auch die verwendeten Messgeräte und Elektroden gewesen sein, die trotz Kalibrierung Unterschiede aufweisen können. Diese Unterschiede kommen z. B. durch alternde Elektroden zustande, die träger werden und driften können. Dadurch reagieren Elektroden langsamer auf Veränderungen und zeigen evtl. auch verschiedenen pH-Werte an, obwohl an einem Reaktor gemessen wurde.

Der Grund dafür, dass der pH-Wert nicht - wie erwartet - durch die Denitrifikation basisch wurde (s. Gl. 4- 4), kann an der Wasserhärte und damit verbunden auch am Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (s. Gl. 4- 7 bis Gl. 4- 9) liegen, das Veränderungen des pH-Wertes puffert.

### **6.7.4 Konstruktive Veränderungen**

Die Siebkonstruktion beeinflusst das gesamte System (s. Abb. 6- 49 bis Abb. 6- 51), indem durch diese der dem Wasser zur Verfügung stehende Querschnitt vorgegeben und der Volumenstrom entsprechend begrenzt wird. Wesentlich ist dabei der Spaltabstand des Siebs (1,5 mm), mit dem festgelegt wird, welchen Durchmesser Granulatpartikel maximal haben dürfen, um in eine andere Kammer zu gelangen oder ausgeschleust zu werden (s. Tab. 5- 24).

Die Siebe haben deutlichen Einfluss auf den Wartungsaufwand, wie die Verhältnisse vor und nach dem Vertauschen der ursprünglich falsch angeordneten Siebe zeigen. So lag die Dauer zwischen dem Reinigungen des Ablaufsieves der Kammer 3 vor dem Vertauschen zwischen 2 und 25 Tagen (s. Abb. 6- 53).

Verstopfungen am Sieb von Kammer 3 führten auch zu Problemen beim Zulauf. Die Ursache hierfür war, dass bei einer Verstopfung in Kammer 3 oder im Ablauf der Zulauf angestaut wurde und auch das Zulaufsieb zuwachsen konnte, wie z. B. bei der PBSM-Dosierung (s. Abb. 6- 52).

Nachdem die Siebe in der vorgesehenen Reihenfolge angebracht waren, verringert sich der Aufwand bei der Reinigung des Abflusses und das Wartungsintervall lag nur noch zwischen 25 und 125 Tagen. Kammer 3 wurde nach ca. 275 Tage, nachdem die Reihenfolge der Siebe korrigiert worden, nur einmal gereinigt.

Die PBSM-Dosierung verursachte eine deutliche Erhöhung des Wartungsaufwandes, weil das zum Lösen der PBSM notwendige Aceton als zusätzliche C-Quelle den Bakterien als Substrat diente, und diese dann das Zulaufsieb überwucherten und verstopften (s. Abb. 6- 52). Das sich daraus ergebende, Wartungsintervall zwischen 25 und 125 Tagen musste während der Dosierung der PBSM in Kauf genommen werden, da so der Zulauf des RBR für die Durchmischung von Wasser und PBSM mitgenutzt werden konnte.

Es handelt sich dabei aber um einen Betrieb, der so vom Hersteller (*Fa. Formtechnik Südbaden*) nicht vorgesehen ist, weil bekannt ist, dass der RBR bei einer Dosierung von Substrat über den Zulauf zum Zuwachsen und Verstopfen neigt. Aus diesem Grund wurde vom Hersteller aus in der Zulaufleitung eine separate Dosierleitung für Substrat und Spurenelemente am Reaktor vorgesehen. In dieser wird ein zu dosierendes Substrat direkt vor das Zulaufsieb des Reaktors geleitet und das Sieb so vor einem Zuwachsen geschützt (s. Abb. 5- 6 Nr. 5 und Nr. 6; Leitung nicht dargestellt).

Der Hersteller des Roto-Bioreaktors schreibt für einen reibungslosen Betrieb des Reaktors die Reinigung von Zu- und Ablauf einmal monatlich vor. Die Überprüfung von Ventilen, dem Getriebe und der elektrischen Einrichtungen soll einmal jährlich erfolgen.

Diese Vorgaben konnten nach der Anordnung der Siebe in der richtigen Reihenfolge eingehalten werden. Die Dosierung der PBSM in den Zulaufbehälter und der damit verbundene Betrieb des Reaktors außerhalb der Spezifikation erhöhten den Wartungsaufwand nicht über das vom Hersteller vorgeschriebene Maß.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das System Roto-Bioreaktor auch an die sich während des Betriebs ändernden Größenverhältnisse des PCL-Granulats über die installierten Siebe angepasst werden konnte und auch für die Denitrifikation mit einem Festsubstrat geeignet ist. Der erforderliche Wartungsaufwand entsprach bei einer korrekten Siebanordnung der Vorgabe des Herstellers. Die Eignung des RBR für einen solchen Einsatz ist somit bestätigt.

### 6.7.5 Störfallsimulation am RBR

Auf Veränderungen am Zulauf, z. B. wenn  $Q$  geändert wird (s. Kap. 6.6.5.1, Abb. 6- 54) oder die Pumpe ausfällt (s. Kap. 6.6.5.4, Abb. 6- 59), reagiert der RBR mit einem Einbruch der Denitrifikation. Das System erholt sich danach, wie im Falle des Szenarios einer defekten Pumpe, innerhalb von drei Tagen (s. Abb. 6- 59) wieder. Der Betrieb bei 100 L/h (s. Abb. 6- 54) zeigte, dass bei diesem  $Q$  die Leistungsfähigkeit des Systems an seine Grenzen stieß und die Denitrifikation sich nicht mehr erholte.

Ebenfalls negativ auf die Denitrifikation wirkte sich das notwendige Spülen aus, um Verstopfungen wegen der in falscher Reihenfolge eingesetzten Siebe zu lösen (s. Kap. 6.6.4.1 und 6.6.4.3). Auslöser für die Verstopfungen war, dass sich im Zwischenraum der Siebe angesammelten Granulats ansammelte. Auf diesem siedelte sich Biomasse an, welche den Reaktor am Auslauf verstopfte; die fehlende Drehbewegung verhinderte dabei die durch die Drehung sonst bewirkte mechanische Entfernung dieses Bewuchses.

Eine ähnliche Akkumulation von Biomasse und ein Rückgang der Denitrifikationsgeschwindigkeit wurde auch von Reich-Walber im Rahmen einer Untersuchung zum Verhalten des Reaktors bei Stillstand beobachtet (Reich-Walber 1990). Nach der Korrektur der Reihenfolge der Siebe zeigte sich, dass der RBR über lange Zeit mit dem vom Hersteller vorgegebenen Wartungsintervall stabil betrieben werden konnte. Damit konnte das Ergebnis von Reich-Walber bestätigt werden, dass nach einem solchen Störfall z. B. die Denitrifikationsgeschwindigkeit gemindert wird und sich RBR im weiteren der Betrieb wieder erholt und denitrifiziert (Reich-Walber 1990).

Bei der Simulation eines Stillstands der Reaktortrommel des RBR, z. B. als Folge eines gerissenen Antriebsriemens (s. Kap. 6.6.5.2), kam es im Reaktor zu einem Einbruch der Denitrifikation (s. Abb. 6- 56). Die Ursache hierfür war, dass der Kontakt zwischen Granulat und Wasser nicht ausreichte, um die im Reaktor enthaltene Biomasse mit Nitrat zu versorgen. Wird ein solcher Schaden innerhalb weniger Stunden behoben, so wird nach kurzer Verzögerung die Denitrifikation wieder aufgenommen. Eine Akkumulation von Biomasse konnte während der Versuchsdauer nicht festgestellt werden.

Wird die Drehzahl auf  $10 \text{ h}^{-1}$  erhöht (s. Abb. 6- 57), so wird die Dreh-Misch-Bewegung intensiviert und mehr Biomasse ausgetragen. Das System reagierte dabei mit einem abrupten Rückgang der Denitrifikationsgeschwindigkeit.

Wegen der bereits genannten Häufung der Verstopfungen im Ablauf wurden die Versuche abgebrochen. Auffallend war, dass sich das System erholen konnte, wenn während des Versuchs eine Drehzahl von  $5 \text{ h}^{-1}$  eingestellt wurde (s. Abb. 6- 57).

Für den Betrieb des RBR (s. Tab. 5- 6 bis Tab. 5- 12) ließ sich aus diesen Versuchen ableiten, dass sich die Denitrifikation mit PCL mit einem  $Q$  von 70 - 75 L/h bei einer Drehzahl  $5 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt werden sollte. Störungen im Betrieb sollten möglichst vermieden werden.

Da eine Erholung des Systems eventuell bereits nach wenigen Stunden (s. Abb. 6- 56), aber auch erst nach Tagen erfolgen kann (s. Abb. 6- 59), ist es unerlässlich, dass nach einer Störung oder nach einer Wartungsmaßnahme bis zur Erholung im Ablauf Nitrat und Nitrit bestimmt werden.

### 6.7.6 Bilanzierung des PCL-Verbrauches

Zur Berechnung des Ertragskoeffizienten  $Y_{\text{real PCL/NO}_3^- \text{-N}}$  (s. Gl. 5- 60), war es notwendig eine möglichst detaillierte Massenbilanz (s. Kap. 5.5.6) über das verbrauchte PCL zu erstellen (s. Abb. 6- 60). Nach Abzug aller bilanzierten Anteile verblieb ein Rest von 8,5 kg PCL, der keinem Verbrauch zugeordnet werden konnte. Da der angegebene PCL-Verbrauch der Denitrifikation aus der Stöchiometrie berechnet wurde und damit einem Verbrauch unter idealen Bedingungen entspricht, wurde der Rest zum Beitrag an der Denitrifikation addiert, um den realen Bedingungen im RBR Rechnung zu tragen (s. Tab. 6- 31).

Der Ertragskoeffizient der Denitrifikation mit PCL am RBR ergab 1,73 kg PCL/ kg  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  (s. Tab. 6- 32) und lag verglichen mit der stöchiometrischen Menge (1,36 kg PCL/ kg  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ) um ca. 27 % höher.

Boley und Müller veröffentlichten einen Ertragskoeffizienten von 1,7 kg PCL/ kg  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  (Boley und Müller 2005) für die Denitrifikation mit PCL in einem Festbettreaktor. Der am RBR bestimmte Ertragskoeffizient entspricht, dem eines Festbettreaktors und bestätigt den Literaturwert.

Aus der Bilanz kann außerdem entnommen werden, dass neben dem bewusst in Kauf genommenen 5,3 % Verlust (entspricht 5,0 kg) durch die Siebe (s. Tab. 5- 24), auch 10,6 kg PCL in Form von DOC verloren gingen.

Die so insgesamt verlorenen 15,6 kg PCL entsprechen auf die gesamte eingesetzte Menge PCL 16,3 %. Ein Verlust von 16,3 % ist für eine technische Umsetzung des Verfahrens nicht unproblematisch, da das Substrat freigesetzt wird und den Reaktor ungenutzt verlässt.

Hinzu kommt, dass – denkt man an die Verwendung des behandelten Wassers als Trinkwasser - keine Wiederverkeimung auftreten darf; dies macht es erforderlich, das Substrat aus dem Wasser zu entfernen. Was nur mit entsprechend ausgelegten Nachreinigungseinheiten möglich ist, die in der Lage sein müssen, DOC und PCL-Partikel zu entfernen. Zudem muss davon ausgegangen werden (s. Kap. 4.2.1), dass sich der Preis für PCL wahrscheinlich an dem für seine Herstellung verwendeten Öl orientiert und die Kosten für PCL entsprechend dem Ölpreis steigen können.

## 6.8 Ergebnisse der PBSM-Bestimmung

### 6.8.1 Bewertung der Methode zur PBSM-Bestimmung

Um die zur Analyse der PBSM verwendete Methode zu bewerten, wurde der PBSM-Grenzwert der TrinkwV herangezogen. Um diesen immer sicher einhalten zu können, muss die Bestimmungsgrenze (LOQ) unterhalb der Vorgabe von 100 ng/L liegen.

Um die Bewertung vornehmen zu können, wurde der Grenzwert dazu in drei Bereiche eingeteilt und anhand deren die LOQ bewertet (s. Tab. 6- 34).

**Tab. 6- 34: Bewertung der PBSM-Analytik anhand der LOQ.**

Methode	gut geeignet	akzeptabel	ungeeignet
LOQ	bis 5 ng / 33,3 ng/L	bis 10 ng / 66,7 ng/L	größer 10 ng / 66,7 ng/L
Anteil am Grenzwert	bis 33 %	bis 66 %	größer 66 %
Atrazin	2,3 / 15,2		
Desethylatrazin			14,4 / 96,0
2,6-Dichlorbenzamid		8,9 / 59,1	
Metolachlor	1,5 / 10,2		
Chloridazon			22,9 / 152,7
Endosulfansulfat	0,4 / 2,9		
Terbuthylazin		8,6 / 57,2	
Desethylterbuthylazin		7,5 / 49,6	
Tebuconazol			29,7 / 197,9
Metazachlor	1,8 / 11,7		
Terbutryn		6,6 / 43,9	
Terbuthylazin		8,6 / 57,2	
Desethylterbuthylazin		7,5 / 49,6	

### 6.8.2 Beeinflussung der PBSM-Analytik durch Störsubstanzen

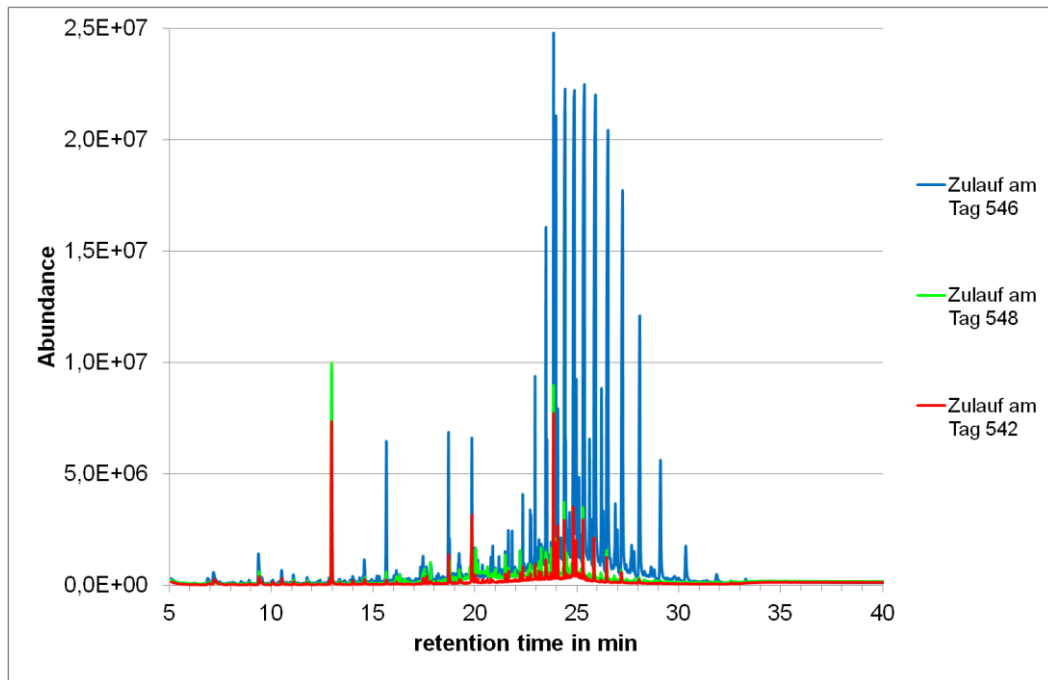
Mithilfe der PBSM Analytik war es möglich, neben den ausgewählten PBSM auch organische Verunreinigungen festzustellen.

Die Analysen zeigten, dass die Qualität des verwendeten Wassers im Zulauf des RBR starken Schwankungen unterlag, wie z. B. die verschiedene Analysen des Zulaufs während eines Zeitraums von sechs Tagen (s. Abb. 6- 62). Die GC-MS-Untersuchungen der Proben vom 542. Tag liefern ein Chromatogramm, das Peaks mit einer niedrigen Intensität (s. Abb. 6- 62, Abundance bis maximal 8.0E+06) zeigt, welche von Verunreinigungen des analysierten Wassers stammten (s. Abb. 6- 62 Retentionszeit zwischen 20 und 30 min).

In dem Chromatogramm vom 546. Betriebstag stieg die Intensität der Peaks der analysierten Verunreinigungen an (s. Abb. 6- 62, Abundance bis maximal 2,5E+07), welche dann im Chromatogramm vom 548. Betriebstag zum Großteil wieder am Abnehmen waren.

## Ergebnisse und Diskussion

Solche Verunreinigungen erschwerten eine Identifikation von PBSM im GC-MS-Chromatogramm oder machten sie sogar unmöglich. Quantitative Angaben zu weiteren organischen Substanzen konnten nicht gemacht werden, da die zum Abschätzen notwendigen internen Standards durch im Chromatogramm verdeckt waren und so nicht ausgewertet werden konnten.



**Abb. 6- 62: GC-MS Chromatogramme, welche die Schwankung der Zusammensetzung des Zulaufwassers zwischen Betriebstag 542 und 548 zeigen.**

Um verschiedene Verunreinigungen identifizieren zu können, wurden über die GC-MS-Software aus dem Chromatogramm die spezifischen Ionen für bekannte Alkane und Phthalat-Weichmacher „extrahiert“ und die entsprechenden Ionenchromatogramme erhalten (s. Abb. 6- 63).

Die identifizierten Substanzen der in Abb. 6- 63 dargestellten und nummerierten GC-MS-Peaks sind in Tab. 6- 35 aufgelistet.

Als mögliche Quellen für die Alkane kommen Schmieröl bzw. -fett in Betracht. Die Phthalat-Weichmacher dagegen könnten aus konventionellen Kunststoffen stammen, wie sie z. B. in Schläuchen verwendet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

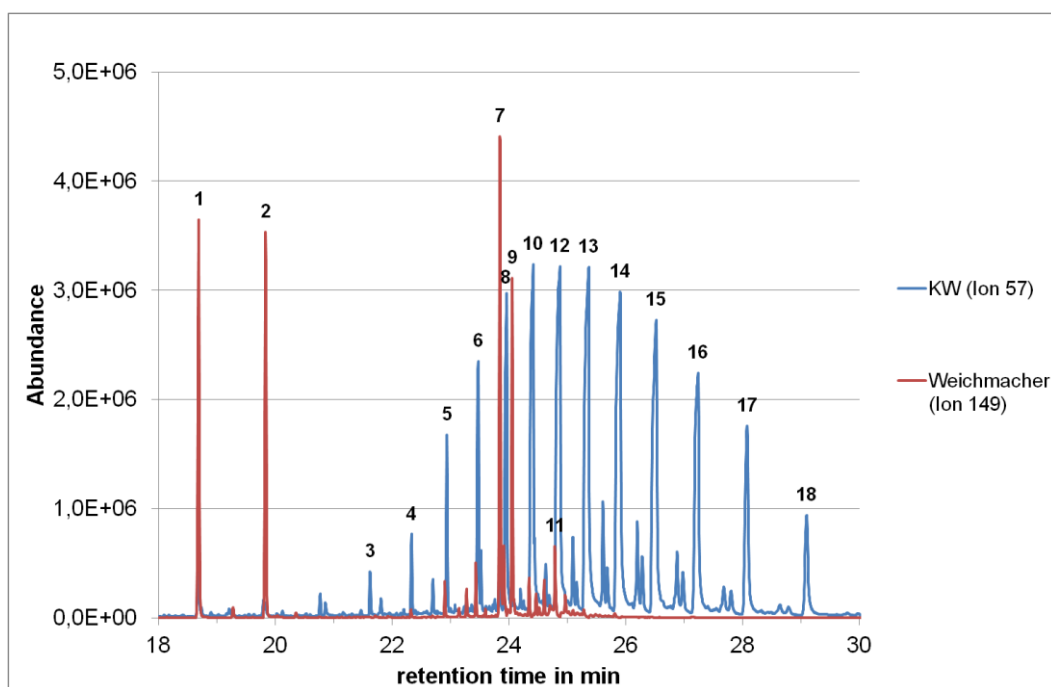


Abb. 6- 63: GC-MS: Extraktion der Ionen  $m/z$  57 (langkettige Alkane) und  $m/z$  149 (Weichmacher). Probe: Zulauf, Tag 546. Substanzen s. Tab. 6- 35.

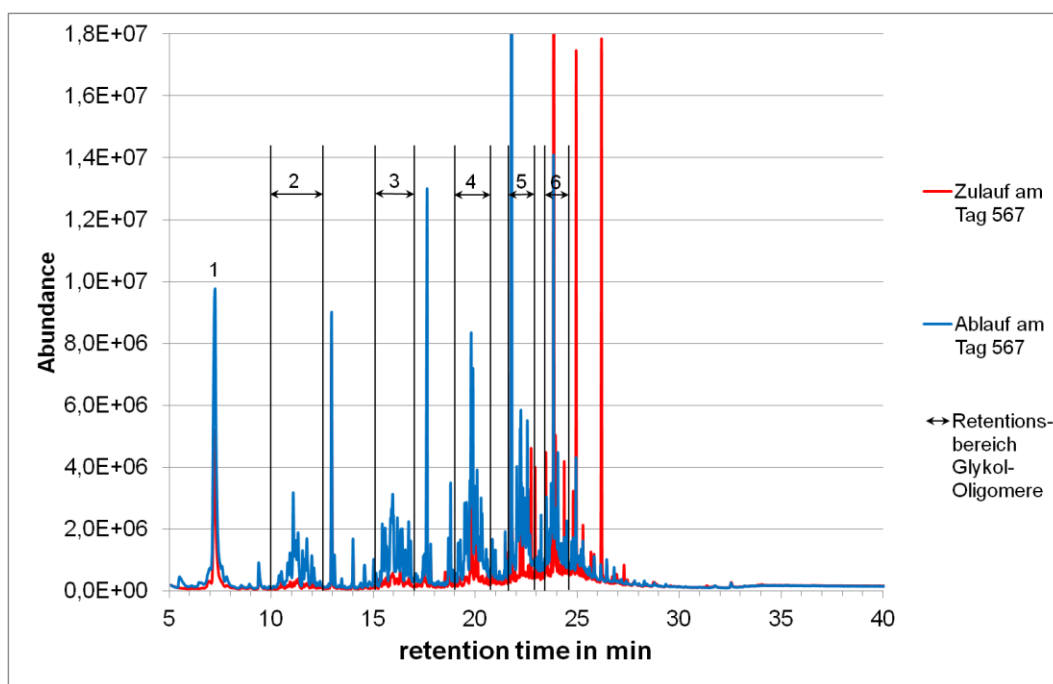
Tab. 6- 35: Identifizierte Substanzen aus der Analyse der Probe: Zulauf, Tag 546 (s. Abb. 6- 63).

Peak	Retentionszeit in min	Substanz	CAS	Summenformel
1	18,692	Diisobutylphthalat	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$
2	19,835	Dibutylphthalat	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$
3	21,625	Docosan	629-97-0	$C_{22}H_{46}$
4	22,335	Tricosan	638-67-5	$C_{23}H_{48}$
5	22,939	Tetracosan	646-31-1	$C_{24}H_{50}$
6	23,473	Pentacosan	629-99-2	$C_{25}H_{52}$
7	23,847	Monoethylhexylphthalat	4376-20-9	$C_{16}H_{22}O_4$
8	23,965	Hexacosan	630-01-3	$C_{26}H_{54}$
9	24,055	Dicyclohexylphthalat	84-61-7	$C_{20}H_{26}O_4$
10	24,413	Heptacosan	593-49-7	$C_{27}H_{56}$
11	24,787	Bis (7-methyloctyl) phthalat	20548-62-3	$C_{26}H_{42}O_4$
12	24,862	Octacosan	630-02-4	$C_{28}H_{58}$
13	25,364	Nonacosan	630-03-5	$C_{29}H_{60}$
14	25,904	Triacontan	638-68-6	$C_{30}H_{62}$
15	26,518	Hentriacontan	630-04-6	$C_{31}H_{64}$
16	27,234	Dotriacontan	544-85-4	$C_{32}H_{66}$
17	28,073	Tritriacontan	630-05-7	$C_{33}H_{68}$
18	29,093	Tetracontan	14167-59-0	$C_{34}H_{70}$

## Ergebnisse und Diskussion

Erkannt wurden die Verunreinigungen an dem in Abb. 6- 64 mit Doppelpfeil gekennzeichneten Retentionsbereichen (s. Abb. 6- 64 Nr. 2 - 6) und dem ausgebildeten "Wellenmuster" der Peakintensitäten in diesen Bereichen.

Die Folge dieser Verunreinigung war, dass das zur PBSM-Analytik verwendete GC-MS für ca. zwei Monate unbrauchbar war, da sich die Verunreinigung trotz intensiver Reinigung des Gerätes nur schwer entfernen ließ. Die Verunreinigungen zu quantifizieren, war aufgrund der Überdeckung der Signale des internen Standards nicht möglich.



**Abb. 6- 64: Auftreten von Glycol-Oligomere in Proben des Zu- und Ablaufs des Roto-Bioreaktors.**

Zu den Substanzen, welche die Störung am MS auslösten, gehörte Butyldiglycol (s. Tab. 6- 36).

**Tab. 6- 36: Glycol-Oligomere aus Abb. 6- 64.**

Peak	Retentionszeit / -dauer in min	Substanz	CAS
1	7,233	Butyldiglycol	112-34-5
2	10,688 - 12,142	Nicht identifizierte Glycol-Derivate oder Glycol-Oligomere	
3	15,198 - 16,961		
4	19,012 - 20,775		
5	21,924 - 22,736		
6	23,543 - 24,168		

### 6.8.3 Sorptionsversuche

Ziel der Versuche war es, die PBSM-Sorption unter Bedingungen, wie sie im Reaktor herrschten, in Gegenwart von unbenutztem PCL zu untersuchen. Es sollte vor Beginn der Dosierungsversuche geklärt werden, ob die ausgewählten PBSM an PCL sorbieren können. Die Vergleichsmessungen ohne Granulat sollten klären, ob PBSM auch ohne PCL bereits an den Glasflaschen sorbieren (s. Abb. 6- 65 Referenz ohne PCL), was aber nicht der Fall war. Um das Ausmaß der Freisetzung von bereits im technischen Produkt vorhandenen Hydrolyseprodukten von PCL zu verringern, wurde dies mehrfach gewaschen (s. Kap. 5.9.2.7). Die Analyse zeigte (s. Abb. 6- 65 Sorption an PCL), dass es trotzdem zur Freisetzung von Hydrolyseprodukten kam. Diese überlagerten bei der GC-MS-Analyse die PBSM. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 6- 65 die Peaklagen von vier Standards und zwei PBSM durch gestrichelte Linien markiert. Die Peakintensität der Referenzverbindungen entspricht der Menge PBSM (s. Tab. 6- 37), die dem Sorptionsansatz zugegeben wurde. Als Folge der Überlagerungen konnte die Analyse nicht mehr ausgewertet werden, die Versuche mussten abgebrochen werden.

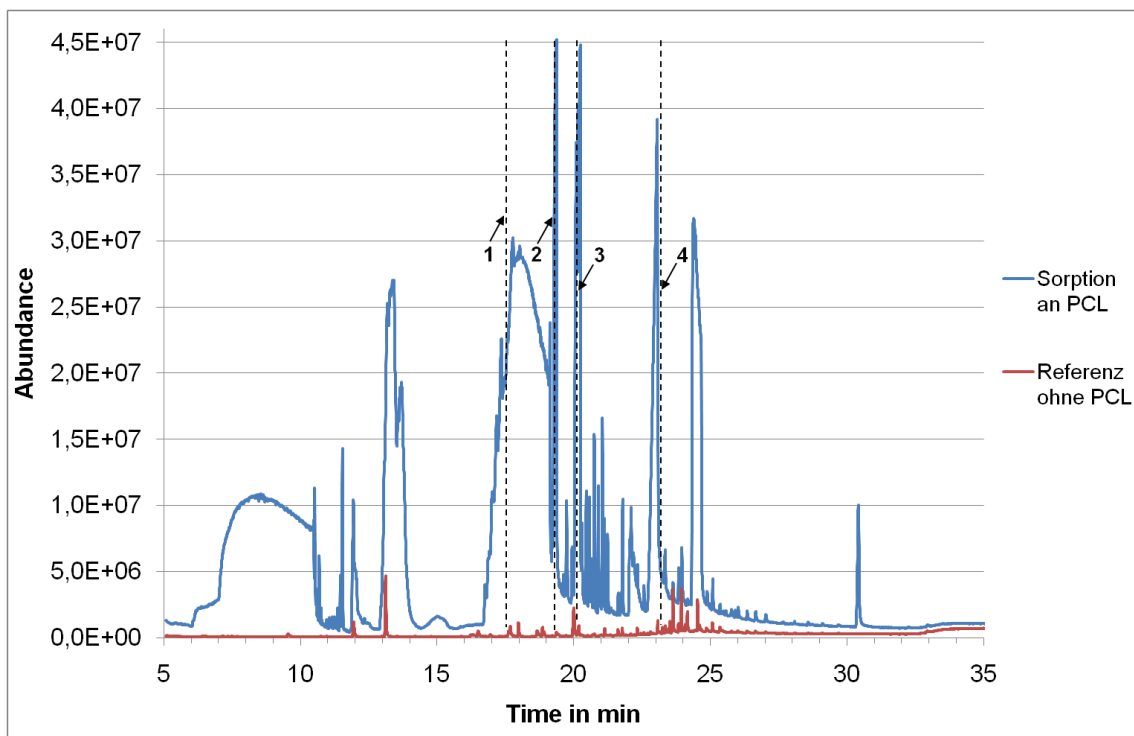


Abb. 6- 65: GC-MS-Chromatogramm der Referenz und einer Probe aus dem Sorptionsversuch mit frischem PCL. Standards und Substanzen s. Tab. 6- 37.

Tab. 6- 37: Bezeichnungen für die in Abb. 6- 65 mit gestrichelten und nummerierten Linien markierten Standards und Analyten.

Linie	Retentionszeit in min	Substanz	CAS	Menge PBSM in ng
1	17,6	Atrazin-D6 (Standard) Atrazin	1912-24-9	200 375
2	19,4	C <sup>13</sup> -Coffein (Standard)	58-08-2	200
3	20,2	Metolachlor-D (Standard) Metolachlor	87392-12-9	200 375
4	23,3	BBP (Standard)	85-68-7	200

Um dennoch Aussagen über das Sorptionsgeschehen treffen zu können, wurden Untersuchungen zur Kinetik der Sorption von PBSM (Experimentelle Details s. Abb. 6- 66) von den Kooperationspartnern (s. Tab. I) EBI (TP IV) zur Verfügung gestellt (Abbt-Braun *et al.* 2010). Die Kinetik (s. Abb. 6- 66) zeigt, dass Endosulfan und Metolachlor an *Capa 6500* innerhalb von 72 h sorbiert werden können (Abbt-Braun *et al.* 2010). Atrazin und dessen Metabolit Desethylatrazin weisen während desselben Zeitraums keine oder eine nur geringe Sorption am Granulat auf. Die eingezeichnete gestrichelte Linie (s. Abb. 6- 66) liegt bei  $\bar{t} = 39$  min und wurde bei einem  $Q = 45$  L/h ermittelt.

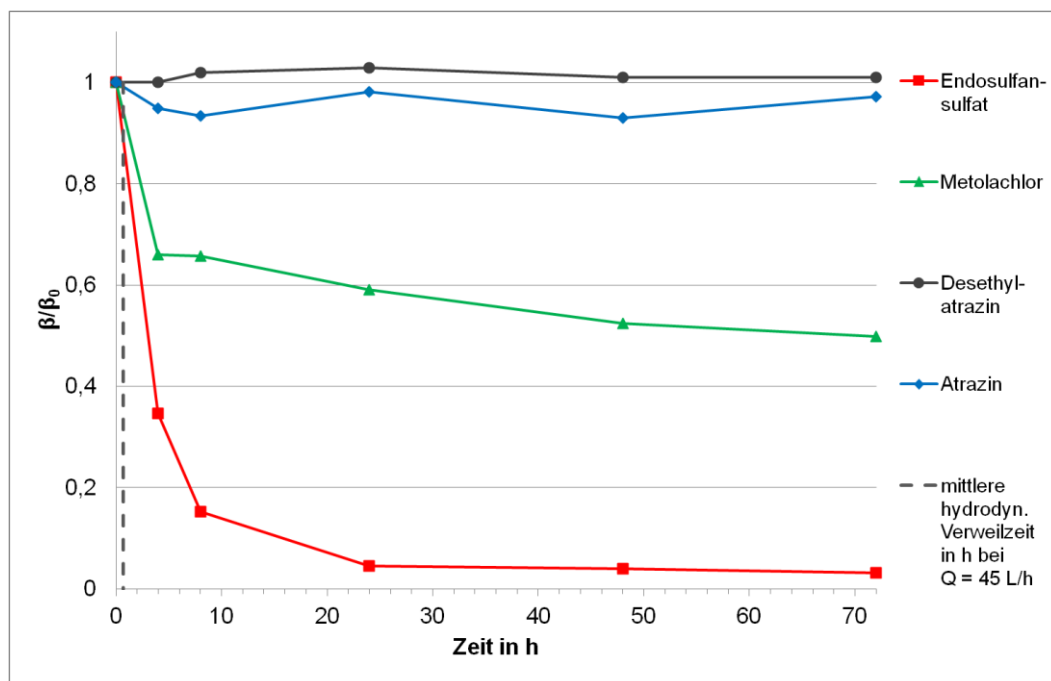


Abb. 6- 66: Adsorptionskinetik der Pestizide an *Capa 6500*  $T = 10^\circ\text{C}$  (Polymer/Lösung: 2,5 g/L  $\beta_0$  Atrazin, Desethylatrazin und Metolachlor = ca. 100  $\mu\text{g/L}$  und  $\beta_0$  Endosulfansulfat = ca. 11  $\mu\text{g/L}$ ) bestimmt vom TP 4 (Abbt-Braun *et al.* 2010).

#### 6.8.4 PBSM-Bestimmung in Proben des Zu- und Ablaufes des Roto-Bioreaktors

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war es, die potenzielle Entfernung von PBSM aus Grundwasser mit PCL unter Technikumsbedingungen experimentell nachzustellen und die Effizienz dieser Methode zu untersuchen. Dazu wurden elf PBSM in einem ersten Versuch über 195 Tage mit entsprechenden Mengen PBSM dosiert, so dass sich eine Konzentration von 0,3 µg/L je PBSM im Reaktor ergab. Der Zu- und Ablauf des Reaktors wurden beprobt, und die Proben anschließend analysiert (s. Kap. 5.3.3, Abb. 6- 67 bis Abb. 6- 74).

Die Zulaufproben zeigten bei allen PBSM deutliche Abweichungen von der berechneten und der eingestellten Konzentration von 0,3 µg/L je PBSM. Im Ablauf des Reaktors konnte bis auf geringe Abweichungen eine Konzentration von 0,3 µg/L je PBSM gemessen werden.

Nachdem die Dosierung auf 3,0 µg/L je PBSM erhöht wurde (s. Abb. 6- 67 bis Abb. 6- 74; ab dem 739. Betriebstag für 50 Tage), zeigten sich im Zulauf ebenfalls deutliche Abweichungen von der Vorgabe. Die Ergebnisse der gemessenen Ablaufproben waren konstant und die Abweichungen von der Vorgabe (0,3 bzw. 3,0 µg/L je PBSM) entsprechen den potenziellen Ungenauigkeiten bei einer Dosierung (s. Abb. 6- 75).

Chloridazon und Endosulfansulfat konnten nur teilweise wiedergefunden werden (s. Abb. 6- 69). Die Ergebnisse der Messung der Ablaufproben zeigten, dass die Dosierung zuverlässig funktionierte. Eine Sorption der dosierten PBSM im Reaktor konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

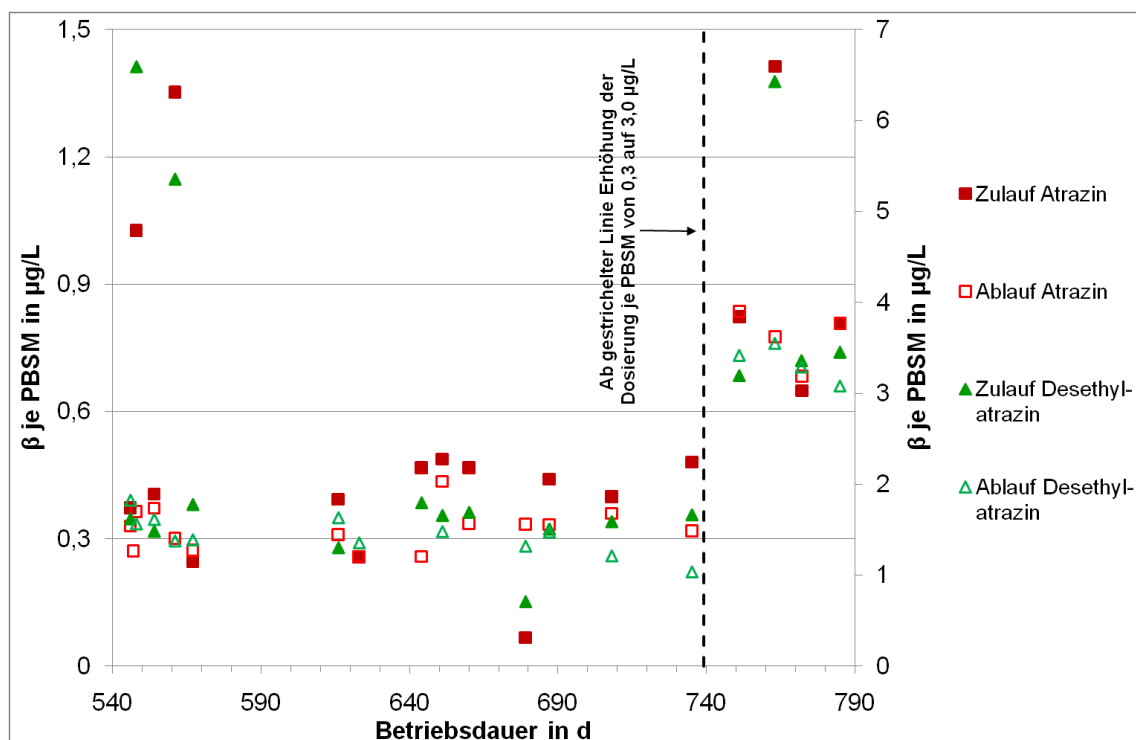


Abb. 6- 67: Gemessene Konzentrationen von Atrazin und Desethylatrazin, Dosierung von 0,3 und 3,0 µg /L je PBSM.

## Ergebnisse und Diskussion

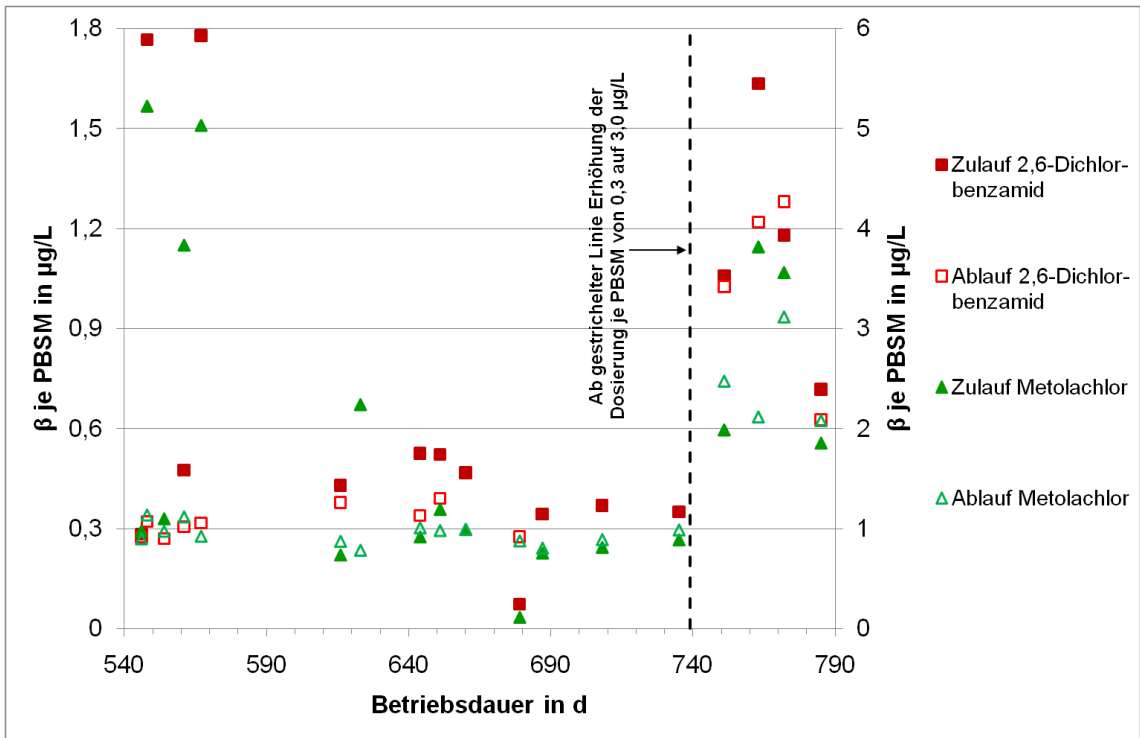


Abb. 6- 68: Konzentrationen von 2,6-Dichlorbenzamid und Metolachlor.

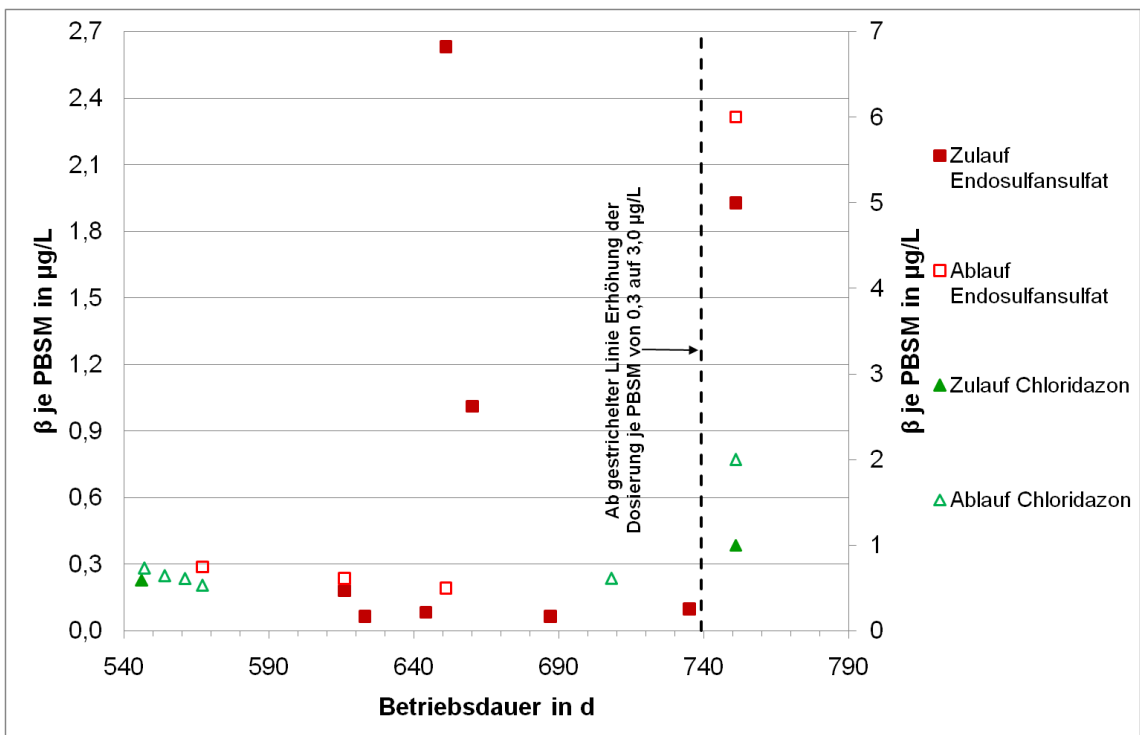
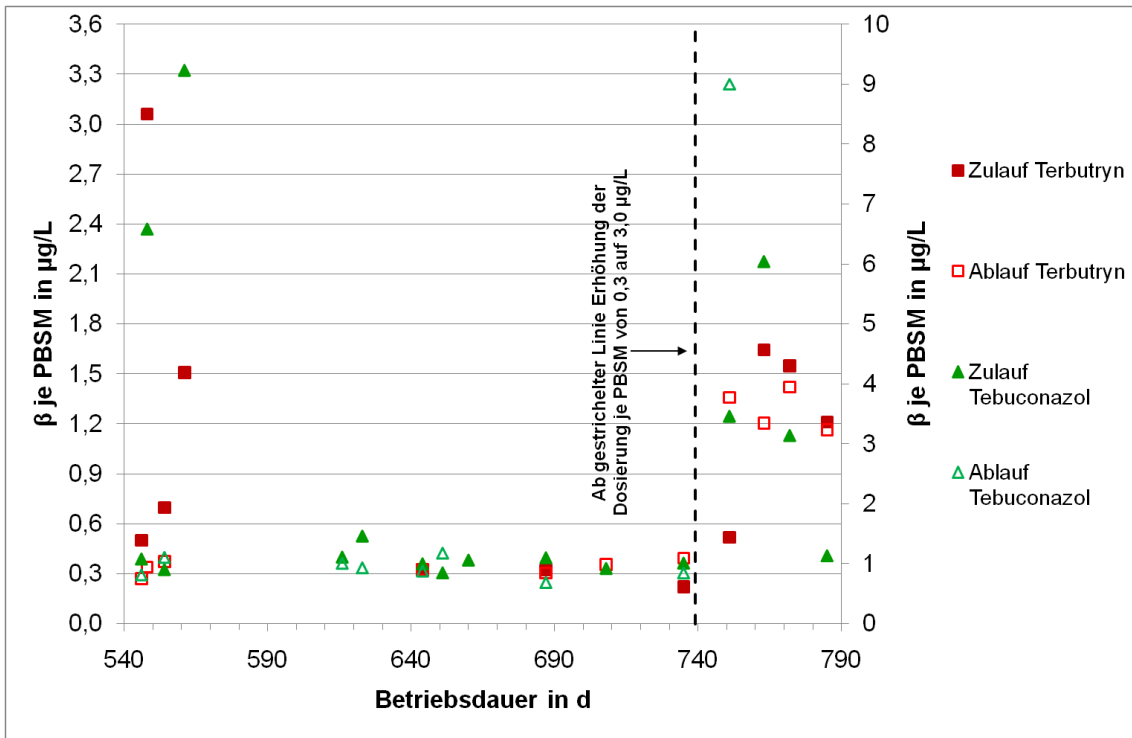
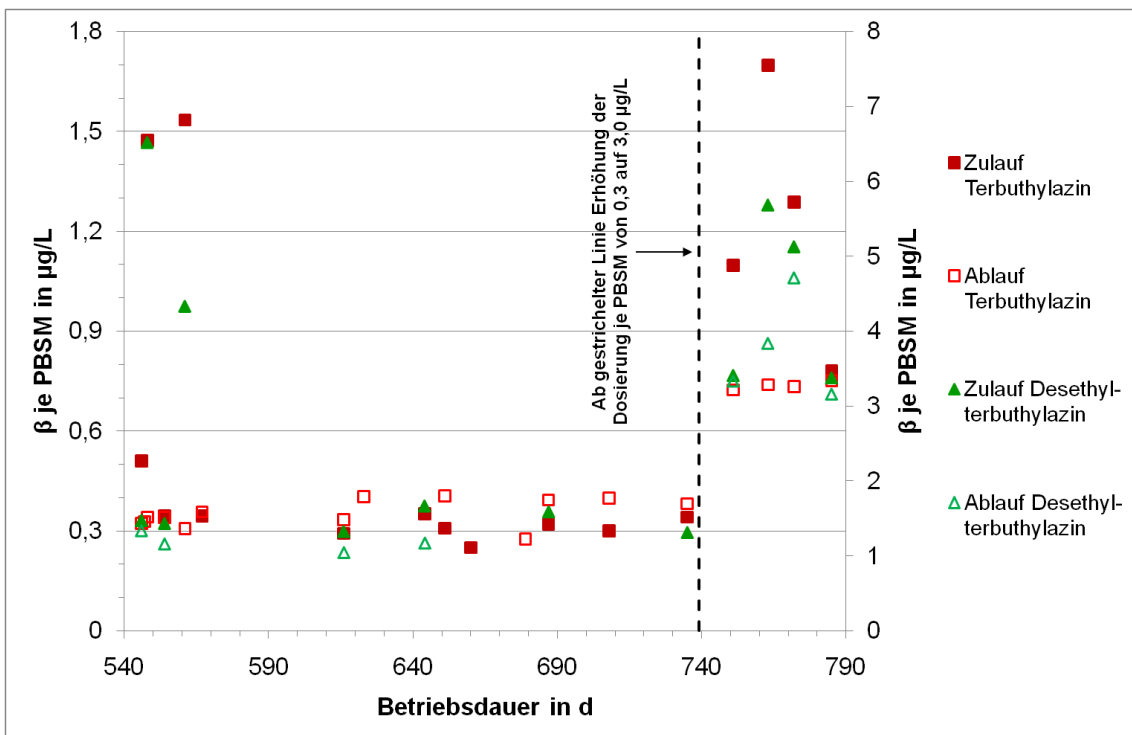


Abb. 6- 69: Gemessene Konzentrationen von Endosulfansulfat und Chloridazon während der Dosierung.

## Ergebnisse und Diskussion

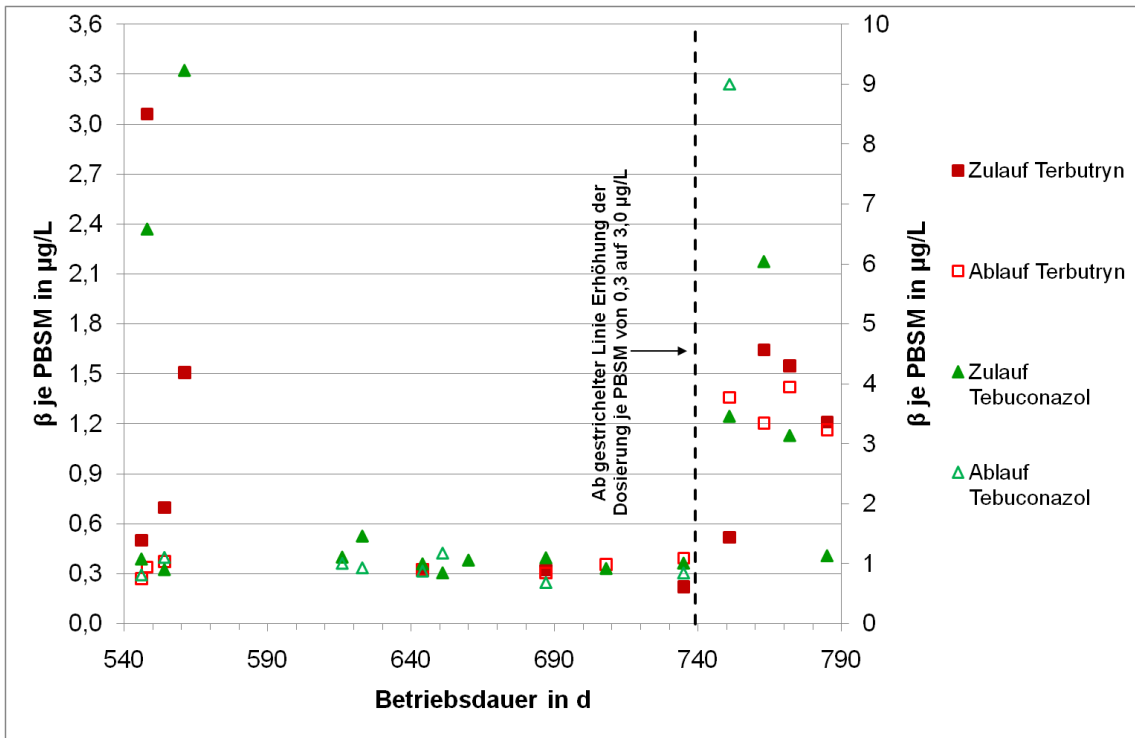


**Abb. 6- 70: Konzentrationen von Terbutryn und Metolachlor.**

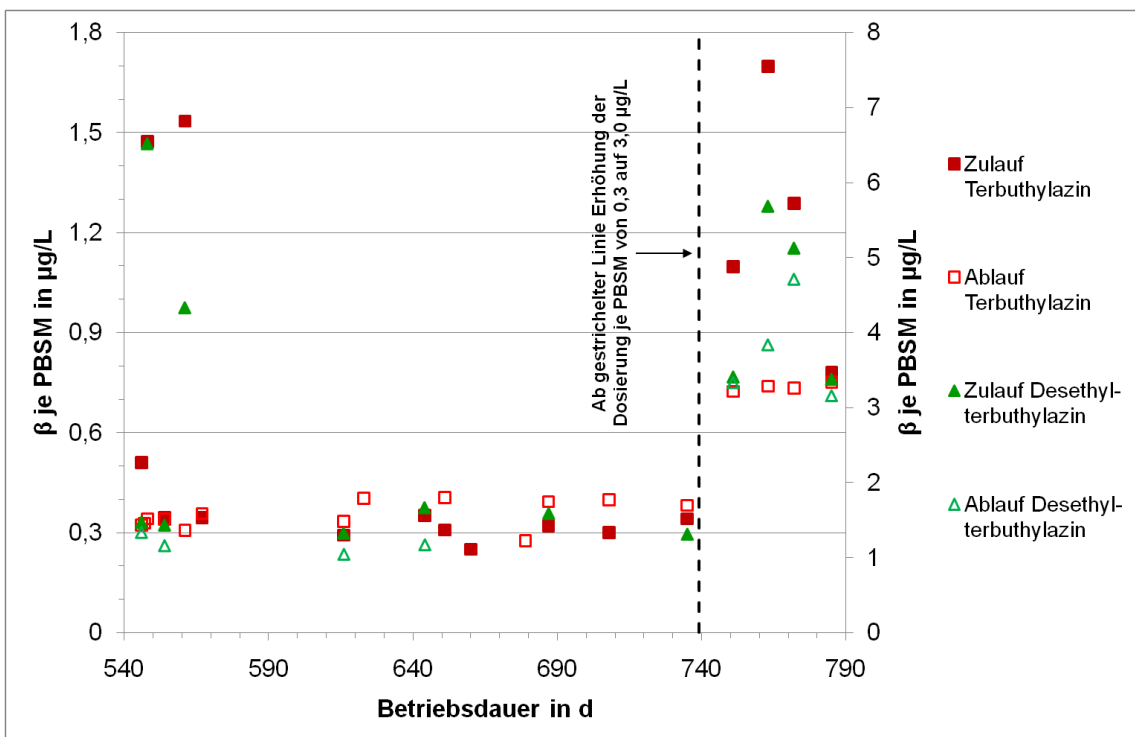


**Abb. 6- 71: Konzentrationsverlauf von Terbutylazin und Chloridazon während der Dosierung.**

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 72:** Konzentrationen von Terbutryn und Tebuconazol während des Dosierzeitraums von 245 Tagen.



**Abb. 6- 73:** Konzentrationsverlauf von Terbutylazin und dessen Metabolit Desethylterbutylazin.

## Ergebnisse und Diskussion

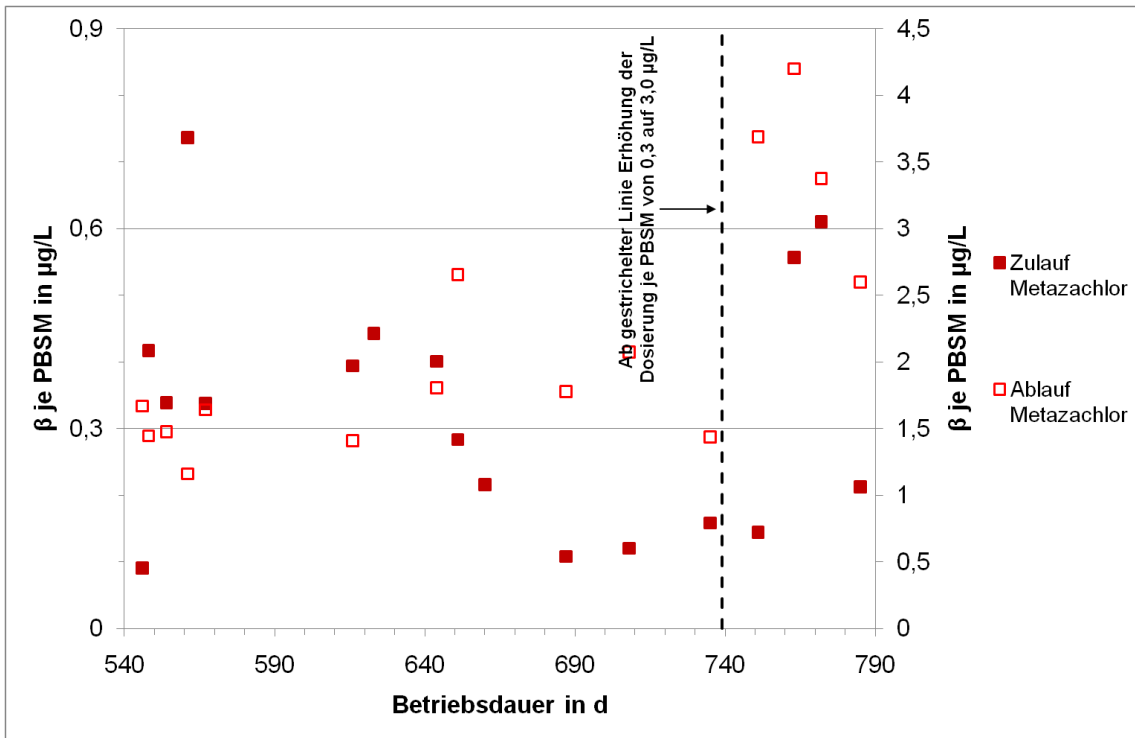


Abb. 6- 74: Gemessene Konzentrationen von Metazachlor über 245 Betriebstage mit PBSM-Dosierung.

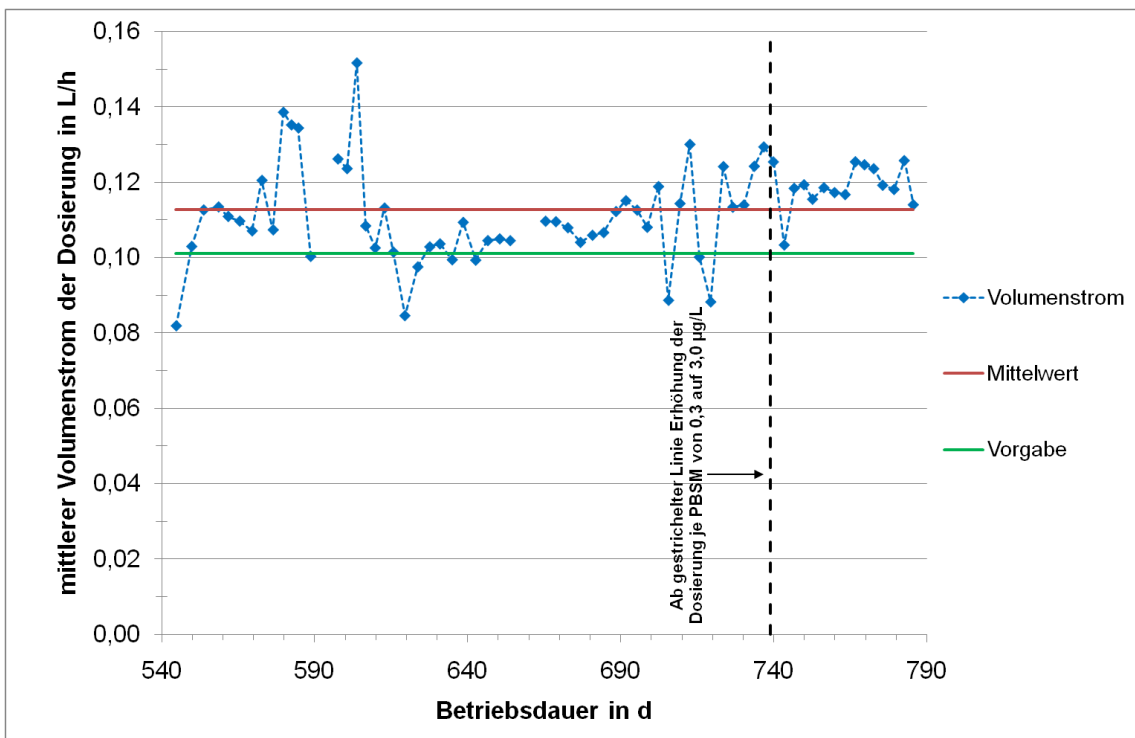


Abb. 6- 75: Mittlere Volumenströme der Dosierung bei Vorgabe von 0,101 L/h, Mittelwert von 0,113 L/h, Standardabweichung  $\pm 0,013$  L/h.

Aufgrund der unzuverlässigen Messergebnisse im Zulauf wurde die Massenbilanz zwischen Dosierung und Ablauf berechnet. In Tab. 6- 38 und Tab. 6- 39 sind die dosierten Mengen, Mengen im Ablauf und die daraus berechnete Wiederfindung aufgelistet.

**Tab. 6- 38: Massenbilanz der PBSM-Dosierung von 0,3 µg/L je PBSM über die Dosierdauer von 195 Tage.**

	m <sub>PBSM</sub> dosiert in mg	Ablauf in mg	Wiederfindung in %
Atrazin	109,7	101,0	92,1
Desethylatrazin	109,7	82,4	75,0
2,6-Dichlorbenzamid	114,0	54,6	47,9
Metolachlor	117,7	87,2	74,1
Endosulfansulfat	112,3	29,1	25,9
Chloridazon	109,5	33,0	30,2
Terbutryn	108,6	39,6	36,5
Tebuconazol	116,4	41,7	35,9
Metazachlor	110,7	83,6	75,5
Terbuthylazin	109,9	101,9	92,6
Desethylterbuthylazin	109,7	9,8	8,9

**Tab. 6- 39: Massenbilanz der Dosierung von 3,0 µg/L je PBSM über eine Dauer von 49 Tage.**

	m <sub>PBSM</sub> dosiert in mg	Ablauf in mg	Wiederfindung in %
Atrazin	294,7	205,4	69,7
Desethylatrazin	309,6	196,8	63,6
2,6-Dichlorbenzamid	302,9	227,4	75,0
Metolachlor	295,2	156,1	52,9
Endosulfansulfat	30,2	121,9	403,8
Chloridazon	302,7	40,6	13,4
Terbutryn	295,8	218,9	74,0
Tebuconazol	294,9	182,8	62,0
Metazachlor	299,1	211,5	70,7
Terbuthylazin	301,3	189,3	62,8
Desethylterbuthylazin	293,8	235,3	80,1

### 6.8.5 Untersuchung der PBSM-Proben auf DIPA

Die Ergebnisse der Analysen zeigen (s. Abb. 6- 76), dass DIPA im Zulauf nicht enthalten ist. Die untersuchten Abläufe dagegen weisen sehr hohe Konzentrationen von DIPA auf. DIPA ist in hohen Konzentrationen im PCL enthalten und wird aus diesem freigesetzt (s. Kap. 6.10).

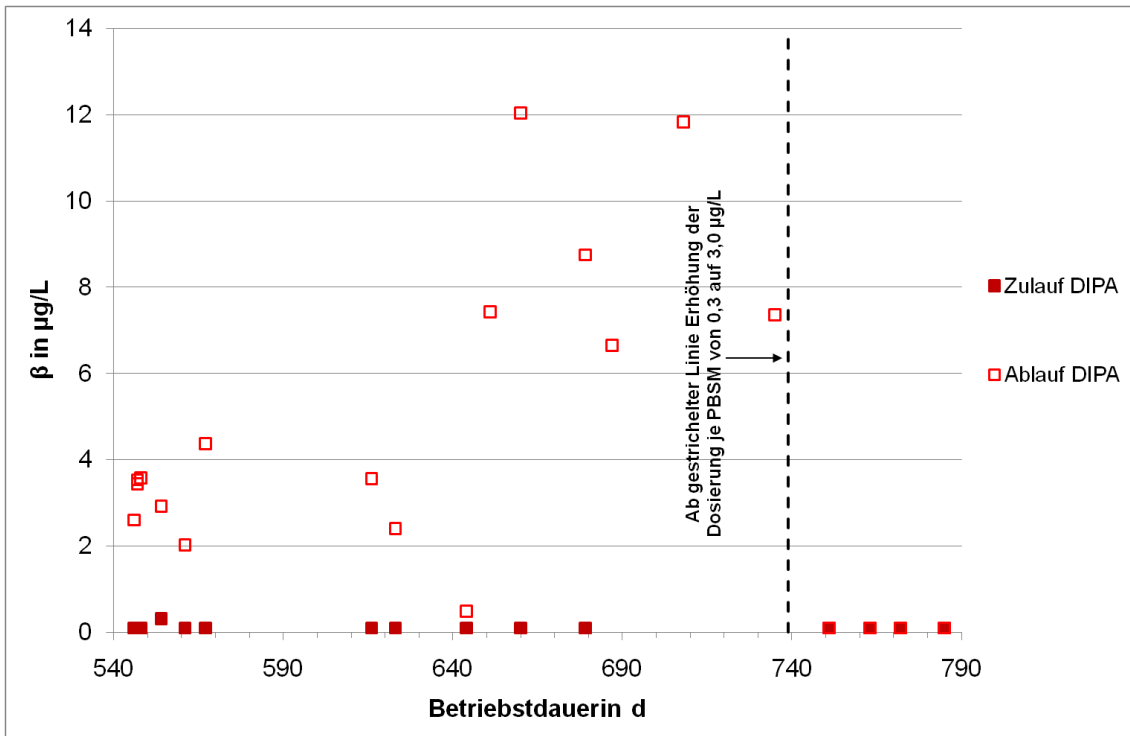


Abb. 6- 76: Im Ablauf des Reaktors bestimmte Diisopropylanilin (DIPA) -Konzentration.

## 6.9 Diskussion der PBSM-Bestimmung

### 6.9.1 Bewertung der Methode

Um Effekte verursacht durch Verunreinigungen bei der Auswertung ausschließen zu können, wurden Kalibrierungen der PBSM mit Ablaufwasser des Roto-Bioreaktors hergestellt und analysiert. Es sollte so vermieden werden, dass Hydrolyseprodukte bzw. andere Wasserinhaltsstoffe (Matrix) des PCL für Störungen der Analytik sorgen. Die Kalibrierung für DIPA erfolgte dagegen mit Zulaufwasser, da Ablaufwasser bereits in Kontakt mit PCL stand und eine unbekannte Menge von DIPA enthalten sein kann.

Die Regressionen der verwendeten Kalibriergeraden zeigen (s. Abb. 5- 16 und Abb. 5- 17), dass die Kalibrierungen zur Konzentrationsbestimmung der verschiedenen PBSM und DIPA verwendet werden können.

Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden für eine Bewertung der Methode, anhand des Grenzwertes der TrinkwV, herangezogen (s. Kap. 6.8.1 und Tab. 6- 34).

Aus dieser Einteilung wurde abgeleitet, dass die Methode zur Bestimmung der PBSM Atrazin, Metolachlor, Endosulfansulfat und Metazachlor sehr gut, dagegen für Desethylatrazin, Chloridazon und Tebuconazol nicht geeignet ist.

Die anderen in dieser Arbeit untersuchten PBSM und DIPA, können jedoch auch in niedrigen Konzentrationen mit einer ausreichend hohen Genauigkeit qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

### 6.9.2 Beeinflussung der PBSM-Analytik durch Störsubstanzen

Obwohl die Kalibrierung mit Matrix vorgenommen wurde, stieß die Analytik immer wieder an ihre Grenzen. Auslöser für Störungen waren meist Alkane und Phthalat-Weichmacher (s. Abb. 6- 63), die in zeitlich aufeinanderfolgenden Analysen in ihrer Konzentration stark schwankten (s. Abb. 6- 62).

Als mögliche Quellen für die Alkane kommen Schmieröl bzw. –fett in Betracht. Die Weichmacher dagegen könnten aus konventionellen Kunststoffen stammen, wie sie z. B. in Plastikschräuchen verwendet werden.

Besonders problematisch war das Auftreten von Glycol und Glycol-Oligomeren (s. Abb. 6- 64), die dazu führten, dass das für die Analysen verwendete GC-MS für längere Zeit unbrauchbar wurde.

Eine Quelle, aus der Glycol und die Glycol-Oligomere stammen könnten, konnte nicht gefunden werden.

### 6.9.3 Sorption von PBSM

#### 6.9.3.1 Laborversuche

Ziel der Versuche war es, unter Bedingungen, wie sie im Reaktor vorkommen, die Sorption an ungebrauchtem PCL zu untersuchen. Es sollte vor Beginn der PBSM-Dosierung in den Reaktor geklärt werden, ob die ausgewählten PBSM an PCL sorbieren können.

Die Überlagerung der PBSM-Peaks durch GC-MS-Peaks von Hydrolyseprodukten des PCL machte die Auswertung der Chromatogramme unmöglich (s. Abb. 6- 65). Da die zur Analyse der PBSM notwendige Größenausschlusschromatographie nicht zur Verfügung stand, wurden die Versuche von den Kooperationspartnern EBI (TP IV) durchgeführt und die Ergebnisse zur Verfügung gestellt (s. Abb. 6- 66; Abbt-Braun *et al.* 2010).

#### 6.9.3.2 Sorption am RBR

Die Ergebnisse der PBSM-Analytik am RBR zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, PBSM an PCL zu sorbieren (s. Abb. 6- 67 bis Abb. 6- 74). Dies wird von den zwischen Dosierungsstelle und Ablauf gefundenen PBSM-Konzentrationen und den daraus berechneten Wiederfindungsraten (s. Tab. 6- 38) bestätigt.

Während die Werte für PBSM im Wasser der Zuläufe aufgrund der schwierigen Probenahme großen Schwankungen unterworfen waren, entsprachen die PBSM-Ablaufkonzentrationen in etwa der Vorgabe von 0,3 µg/L je PBSM.

In den von Abbt-Braun *et al.* durchgeführten Versuchen erfolgte eine Sorption von PBSM bei einem PCL/Wasser-Verhältnis von 2,5 g/L (s. Abb. 6- 66; Abbt-Braun *et al.* 2010). Wird das Verhältnis PCL/Lösung für den RBR berechnet (s. Tab. 5- 9, Tab. 5- 10 und Tab. 5- 11), ergibt sich ein Verhältnis von 1761 g PCL/L Wasser. Zudem befindet sich neben dem höheren PCL-Anteil auch Biomasse im RBR, die PBSM sorbieren und metabolisieren kann. Dies kann als Erklärung für die Minderbefunde bei der Wiederfindung herangezogen werden.

Değer zeigte, dass Atrazin und Terbuthylazin an PCL sorbieren (Değer 2005). Ovez und Höll bestätigten dies für Atrazin und für Simazin (Ovez und Höll 2008). Die Sorptionsisothermen wurden für 25, 35 und 45 °C über eine Versuchsdauer von zehn Tagen erstellt (Ovez und Höll 2008). Bei Değer wurden die Versuche bei Raumtemperatur bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes durchgeführt (Değer 2005).

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse von Değer sowie Ovez und Höll kann wegen der unterschiedlichen Versuchsbedingungen mit dem RBR nicht durchgeführt werden, da die Temperatur des Zulaufs durch das verwendete Grundwasser in der Regel niedriger war.

Ausgehend von den Ergebnissen von Ovez und Höll sollte die Sorption von Atrazin an PCL mit niedriger werdender Temperatur geringer werden (Ovez und Höll 2008). Dies ist mit ein Grund, warum im RBR Atrazin fast vollständig wiedergefunden wurden. Aus den Ergebnisse von Abbt-Braun *et al.* ergibt sich (s. Abb. 6- 66; Abbt-Braun *et al.* 2010), dass die Kontaktzeit zwischen PCL und den im Wasser enthaltenen PBSM für eine Sorption ausschlaggebend ist. Diese Kontaktzeit ist bei einem Q von 45 L/h mit  $\bar{t} = 39$  min im RBR nicht ausreichend für eine Sorption von PBSM an PCL. So zeigt Atrazin auch nach 70 h (s. Abb. 6- 66) keine nennenswerte Sorption an PCL (Abbt-Braun *et al.* 2010), was den Befund im RBR bestätigt. Terbuthylazin wurde wie Atrazin nicht sorbiert. Değer ergibt an, dass eine Beladung PCL von ca. 0,22 mg Terbuthylazin/g PCL im Gegensatz zu Atrazin mit ca. 0,13 mg Atrazin/g PCL erreicht werden kann (Değer 2005). Dennoch wurde über die Dauer der Dosierung der PBSM keine Sorption von Terbuthylazin festgestellt werden.

Dagegen betrug die Wiederfindung bei Metolachlor und Metzachlor ca. 75 %. So zeigen die von Abbt-Braun *et al.* bestimmten Isothermen für Metolachlor (s. Abb. 6- 66; Abbt-Braun *et al.* 2010), dass auch bei einer kurzen Kontaktzeit eine Sorption an PCL stattfinden kann, was den Befund am RBR bestätigt.

Für 2,6-Dichlorbenzamid, Terbutryn und Desethylterbuthylazin wurde eine Wiederfindung von 50, 37 und 9 % bestimmt. Die Verluste können dabei einer Sorption oder einer Metabolisierung zugeschrieben werden. Welcher Prozess ausschlaggebend ist, konnte anhand der vorliegenden Daten nicht bestimmt werden.

Während Endosulfan an PCL gut sorbiert (Boley *et al.* 2002; Boley *et al.* 2003; Boley *et al.* 2006; Değer 2005) und die analytische Methode zur Bestimmung von Endosulfansulfat als geeignet definiert wurde, wurde es von der weiteren Betrachtung ausgenommen. Der Grund dafür war, dass es vermutlich aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit (s. Tab. 5- 28) im Dosierbehälter ausfiel und im Ablauf deshalb praktisch nicht wiedergefunden wurde. Diese Annahme wird von den Ergebnissen der Versuchsdurchführung mit höherer PBSM-Dosierung bestätigt (s. Abb. 6- 69). Dazu wurde versucht, die Konzentration so hoch einzustellen, dass Endosulfansulfat gerade noch gelöst war. Die Ergebnisse der Analysen zeigten, dass es ab dem Zeitpunkt dieser Höherdosierung lediglich einmal in den Proben festgestellt, während es bei allen übrigen Analysen weder im Zu- noch im Ablauf gefunden werden konnte.

Desethylatrazin, Chloridazon und Tebuconazol wurden nicht in die Untersuchungen mit einbezogen, da für diese PBSM die Methode als „nicht geeignet“ definiert wurde (s. Tab. 6- 34).

Voraussetzung für die Versuche und die Bilanzierung der PBSM war, dass die Dosierung zuverlässig funktionierte. Dies konnte mithilfe der Analysen (s. Abb. 6- 67 bis Abb. 6- 74) und aufgezeichneten Volumenströme der Dosierung (s. Abb. 6- 75) bestätigt werden.

### 6.10 Ergebnisse der Thermoextraktion

Die Ergebnisse der Thermoextraktion ermöglichten einen Vergleich der gemessenen DIPA-Konzentrationen (s. Abb. 6- 77) in den Ausgangsmaterialien und den aus PCL hergestellten „Biocompounds“ (s. Tab. 6- 40).

**Tab. 6- 40: Für die Thermoextraktion eingesetzte Kunststoffe.**

Ausgangsmaterial	Biocompounds	Sonstige
<i>Capa 6500 Rotherst*</i>	<i>PHBCp 1_8/1SW</i>	<i>PHB 08****</i>
<i>Capa 6506 Pulver</i>	<i>PCL 1_8/2_6506 SW</i>	<i>Dow Tone 747</i>
<i>Capa 6500 Testmaterial**</i>	<i>PHBCAPA3070-1</i>	
<i>Capa 6500***</i>		

\* *Capa 6500* in Form von Zylindern, verwendet im WW Rotherst.

\*\* Granulat aus einer Materialprobe zu Testzwecken.

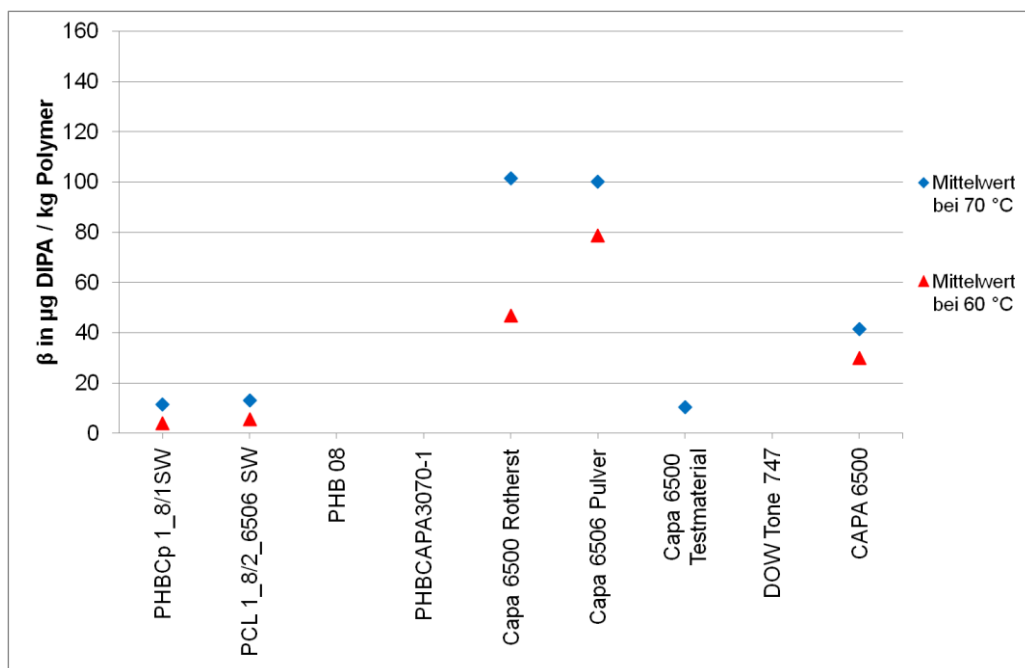
\*\*\* Granulatkörner in Form von Ellipsoiden, als Substrat im RBR verwendet.

\*\*\*\* *PHB 08* wurde in verschiedenen Mengenanteilen in PCL zur Herstellung der „Biocompounds“ verwendet.

Verglichen mit den Ausgangsmaterialien (s. Tab. 6- 40, Ausgangsmaterial) wiesen die „Biocompounds“ deutliche niedrigere DIPA-Konzentrationen auf (s. Abb. 6- 77).

Um einen zusätzlichen Eintrag von DIPA aus dem in den „Biocompounds“ eingesetzten PHB (s. Tab. 6- 40, Sonstige) ausschließen zu können, wurde dieses ebenfalls untersucht. Dabei konnte kein DIPA in der vom Kooperationspartner (s. Tab. I) MLU (TP V) zur Verfügung gestellten Siebfraction festgestellt werden.

Ebenfalls frei von DIPA war das *Biocompound PHBCAPA3070-1* und das früher verwendete *PCL Dow Tone 747* (s. Abb. 6- 77, Fa. Dow).

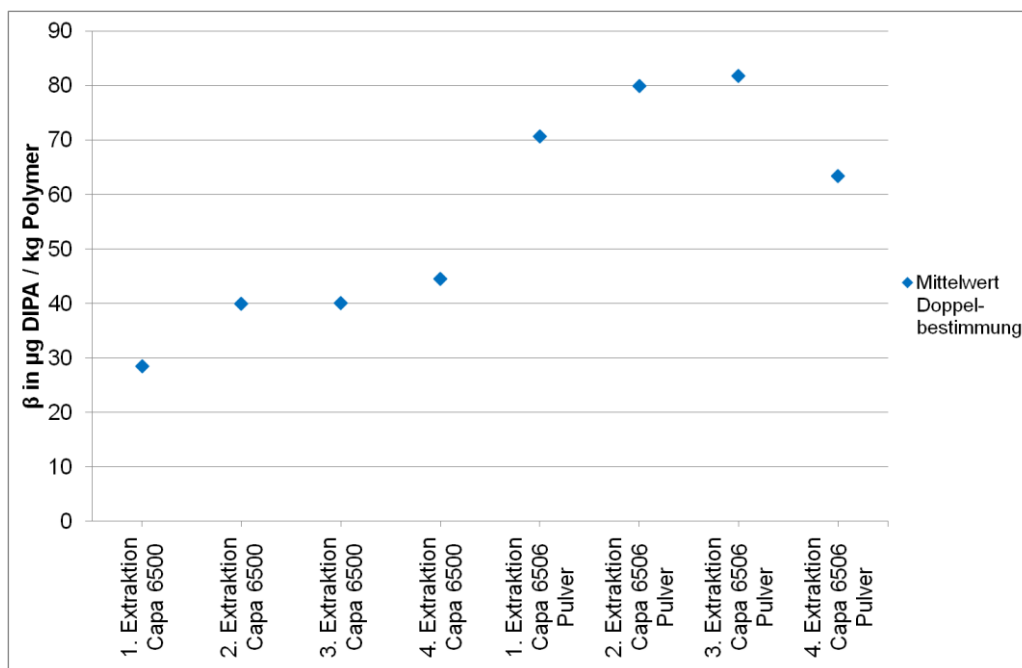


**Abb. 6- 77: Vergleich gemessener DIPA-Konzentrationen bei unterschiedlichen Extraktionstemperaturen von PCL-Proben, Compounds und Sonstigen.**

## Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen zeigten außerdem (s. Abb. 6- 78), dass bei vier im Abstand von 15 min durchgeführten Thermoextraktionen keine DIPA-Abnahme beim Granulat (s. Abb. 6- 78, *Capa 6500*) auftrat.

Beim Pulver (s. Abb. 6- 78, *Capa 6506 Pulver*) hingegen wurde bei der 4. Extraktion eine niedrigere Konzentration ermittelt.



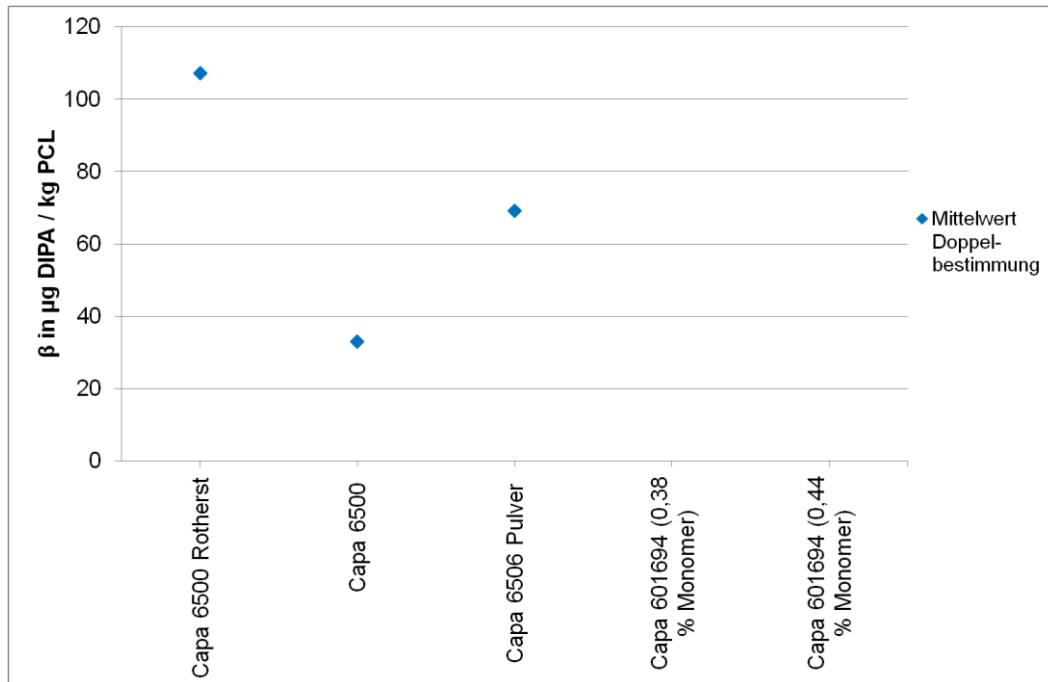
**Abb. 6- 78: Einfluss mehrfacher Thermoextraktion derselben Probe auf die emittierte DIPA-Konzentration.**

Der Vergleich (s. Abb. 6- 79) zeigt die Unterschiede, die eine Änderung des Herstellungsverfahrens von *Fa. Solvay* auf die im PCL enthaltene Konzentration an DIPA bewirkt.

Das im Wasserwerk Rotherst (s. Abb. 6- 79 und Tab. 6- 40 *Capa 6500 Rotherst*) verwendete Material stammt aus einer Produktionscharge, bei der die Granulatkörner kleinen Zylindern gleichen und die Herstellungsmethode mit dem Produktionsverfahren des Pulvers (s. Abb. 6- 79 *Capa 6506 Pulver*) identisch war. Nach der Umstellung des Verfahrens lieferte *Fa. Solvay* ein Produkt mit Granulatkörnern in Form von Ellipsoiden (s. Abb. 6- 79 *Capa 6500*). Vergleicht man *Capa 6500* mit *Capa 6500 Rotherst*, so ist die Konzentration von DIPA in *Capa 6500* um annähernd viermal geringer.

Nach Bekanntwerden des Problems mit DIPA wurden von *Fa. Solvay* zwei DIPA-freie Proben hergestellt und zur Analyse zur Verfügung gestellt (s. Abb. 6- 79, *CAPA 601694* (0,44 % Monomer) und *CAPA 601694* (0,38 % Monomer)). Die Ergebnisse der Thermoextraktion zeigten, dass diese Proben kein DIPA mehr enthielten.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 6- 79: Einfluss des Herstellungsverfahrens von PCL auf die durch Thermoextraktion ermittelte Konzentration an DIPA.**

Auch die Lagerzeit hatte Auswirkungen auf die DIPA-Konzentration (s. Abb. 6- 80). Die für die Untersuchungen verwendeten Granulate hatten alle eine Kettenlänge von ca. 50000 Monomereinheiten, sie unterschieden sich jedoch bzgl. der Produktionscharge, der Lagerzeit und der Lagerbedingungen (s. Tab. 6- 41 und Tab. 6- 42). Da das eigentliche Produktionsdatum nicht in Erfahrung gebracht werden konnte, wurde das Lieferdatum für die Berechnung der Lagerzeit verwendet (s. Tab. 6- 41).

**Tab. 6- 41: Angaben zu PCL-Proben, Analysendatum und Lagerzeit.**

Probe	Lieferung	Analyse	Lagerung in Monaten
<i>Capa 6500 Rotherst</i>	26.07.2007*	16.05.2008	10
		19.02.2009	19
<i>Capa 6500</i>	12.09.2007	28.05.2008	9
		19.02.2009	17
<i>CAPA 650 von 2004</i>	22.07.2004	19.02.2009	55
<i>CAPA 650 von 1999</i>	28.07.1999	19.02.2009	115

\* Material stand zum angegebenen Zeitpunkt bereits zur Verfügung.

**Tab. 6- 42: Angaben zu den Bedingungen der Lagerung der verschiedenen PCL-Chargen aus dem die Proben für die Thermoextraktion entnommen wurden.**

Probe	Lagerung
<i>Capa 6500 Rotherst</i>	z. T. draußen, in Folie verpackte Big Bags
<i>Capa 6500</i>	trocken, in Papiersäcken
<i>CAPA 650 von 2004</i>	trocken, in Kunststoffbeutel und Karton
<i>CAPA 650 von 1999</i>	

Ein direkter Vergleich konnte nur an den Proben *Capa 6500 Rotherst* und *Capa 6500* vorgenommen werden. Die gemessenen DIPA-Konzentrationen nahmen zwischen den Analysen nur geringfügig ab.

Die Proben *CAPA 650-1999* und *CAPA 650-2004* (s. Abb. 6- 80) sind - identische Produktionsverfahren vorausgesetzt - nur mit der Probe *Capa 6500 Rotherst* vergleichbar. Die Analysen zeigen (s. Abb. 6- 80), dass diese Produkte nach Lagerung von 55 bzw. 115 Monaten deutlich weniger DIPA enthalten.

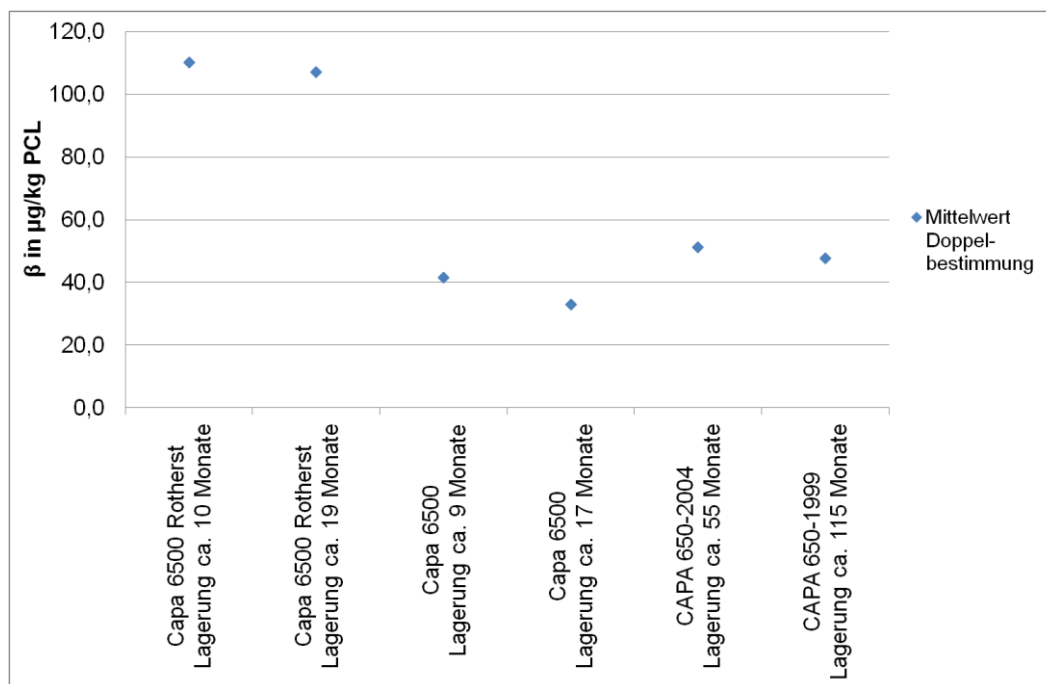


Abb. 6- 80: Einfluss der Lagerzeit auf PCL-Proben verschiedener Lagerungszeit und Herstellung.

## 6.11 Diskussion der Thermoextraktion

Die Thermoextraktion erwies sich als besonders hilfreiche und schnelle Möglichkeit, Polymerproben auf unerwünschte Substanzen zu untersuchen. So gelang es damit, DIPA zu identifizieren und quantifizieren. Außerdem konnten mit der Thermoextraktion noch im Polymer enthaltene Substanzen aus der Herstellung von PCL (s. Abb. 5- 19 und Tab. 5- 42) nachgewiesen werden (Schmeier 2008).

### 6.11.1 Thermische Stabilität und Kalibrierung zur Quantifizierung von DIPA

Bei den Analysen zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurde neben DIPA auch DIPPIC identifiziert. Da DIPPIC nicht temperaturstabil ist (s. Abb. 5- 21) war eine Quantifizierung mit der Thermoextraktion allerdings nicht möglich. DIPA dagegen konnte mit der Methode quantifiziert werden (s. Abb. 5- 22). Die LOD (Ion m/z 162) von 1,1 ng und LOQ (Ion m/z 162)

von 3,7 ng (s. Tab. 5- 48) sind ausreichend niedrig und bestätigen, dass die Methode für diese Art von Proben geeignet war.

### 6.11.2 Untersuchung an „Biocompounds“ und PCL

Da organische Spurenstoffe wie DIPA in einem Trinkwasser prinzipiell nicht enthalten sein sollten, wurde die Thermoextraktion verwendet, um „Biocompounds“ aus PCL und PHB auf solche Stoffe zu untersuchen (s. Abb. 6- 77).

Die Ergebnisse zeigen, dass durch ein geänderten Verarbeitungsprozess DIPA gegenüber dem originären Material deutlich reduziert werden konnte. Ein Eintrag von organische Spurenstoffe durch das zugegebene PHB in die Biocompounds wurde nicht festgestellt.

Die Simulation des Extrusionsprozesses (s. Abb. 6- 78) mit Hilfe der Thermoextraktion gelang nicht, da Randbedingungen, wie sie beim Herstellen der „Biocompounds“ auftreten, z. B. Kneten oder Wasserkühlen, mit dem Verfahren nicht nachzustellen sind.

Der Einfluss der Produktionsweise auf die Produktqualität konnte am PCL-Granulat von *Fa. Solvay* gut demonstriert werden (s. Abb. 6- 79). Kurz vor Lieferung einer PCL-Charge nach Stuttgart war der Produktionsprozess umgestellt worden. Das gelieferte Granulat unterschied sich nicht nur in seiner Form, sondern auch in der Menge an enthaltenem DIPA. Die von *Fa. Solvay* für Analysen zur Verfügung gestellten Proben *CAPA 601694 0,44% Monomer* und *CAPA 601694 0,38% Monomer* waren DIPA frei.

DIPA über dessen Flüchtigkeit, allein durch längere Lagerung des PCL-Granulates (s. Abb. 6- 80) aus dem Polymer zu entfernen, ist unter Annahme der Vergleichbarkeit mit den PCL-Proben des Wasserwerks Rotherst keine geeignete Methode, da in Proben aus dem Jahr 1999 reduzierte, aber immer noch relativ hohe DIPA-Konzentrationen gemessen wurden. Nimmt man an, in den Polymeren sei die DIPA-Konzentration nach der Produktion annähernd identisch gewesen, müssen nicht unerhebliche Mengen DIPA migriert sein.

Zum Schutz von Trinkwasser als Lebensmittel und der ausgesprochenen Empfehlung von 0,05 mg DIPA/kg Lebensmittel (EFSA 2010), muss von einer technischen Umsetzung des Verfahrens in der Trinkwassererzeugung mit DIPA-haltigem PCL abgeraten werden.

Für die generelle Verwendung von technischen biologisch-abbaubaren Kunststoffen in der Trinkwasseraufbereitung als Substrat ergibt sich – wie das Beispiel DIPA zeigt - die Notwendigkeit, gewisse Qualitätsanforderungen an die Produkte und Grenzwerte für darin potenziell enthaltene Zusätze zu stellen.

## 7 Ausblick

### 7.1 Denitrifikation

Es konnte gezeigt werden, dass der RBR mit PCL kontinuierlich denitrifizieren kann. Es sollte in weiteren Untersuchungen bestimmt werden, wie sich das System verhält, wenn Kammer 3 und eventuell auch Kammer 2 mit Aufwuchskörpern (Inertmaterial z. B. Blähton) befüllt sind. Somit könnte geklärt werden, ob das in Form von DOC freigesetzte Substrat verstoffwechselt und PCL effizienter genutzt werden könnte.

Um die Vorteile einer Denitrifikation mit festem Substrat gegenüber einem flüssigem Substrat (z. B. Ethanol oder Essigsäure) bestimmen zu können, wäre ein paralleler Betrieb mehrerer identischer Roto-Bioreaktoren mit verschiedenen Substraten nötig. Zudem sollten die Ergebnisse in eine Wirtschaftlichkeitsberechnung einfließen, anhand der entschieden werden könnte, ob und - wenn ja - in einem RBR mit festem Substrat wirtschaftlich Rohwasser im Rahmen der Trinkwassergewinnung denitrifiziert werden könnte.

Aus dem Verlauf der in dieser Arbeit gezeigten Denitrifikationsgeschwindigkeit ergibt sich, dass es weitere Untersuchungen der Biozönose bedarf, um die Einbrüche der Denitrifikation zu erklären. Dazu sollten neben den bereits durchgeführten Populationsanalysen auch Expressionsanalysen durchgeführt werden. Insbesondere könnte bei einem vergleichenden Betrieb - z. B. mit Ethanol und mit PCL als Substrat - geklärt werden, ob es sich bei den Schwankungen um ein auf die Denitrifikation mit Festsubstrat beschränktes Phänomen handelt.

Diese Untersuchungen setzen eine leistungsfähige Online-Messtechnik voraus, mit der neben Nitrat auch die Bildung von Nitrit sicher erfasst werden kann.

### 7.2 Bioabbaubare Kunststoffe

Die in dieser Arbeit verwendete PCL-Charge der *Fa. Solvay* ist wegen des festgestellten Begleitstoffs DIPA für die Trinkwasseraufbereitung ungeeignet. Für einen Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung müssen abbaubare Polymere Mindestqualitätsanforderungen genügen, die potenziell aus den freisetzbare organische Substanzen berücksichtigen.

Die Untersuchungen der „Biocompounds“ zeigten, dass eine Modifizierung durch Verarbeiten von PCL den Anteil an DIPA reduzieren bzw. DIPA freie „Biocompounds“ hergestellt werden können. Damit eröffnet sich für die Zukunft die Möglichkeit, billigere und geeignetere „Biocompounds“ durch Kombination verschiedener biologisch abbaubarer Kunststoffe herzustellen.

Gleichzeitig könnten in diese „Biocompounds“ Spurenelemente beigemischt

werden, womit eine Dosierung von Spurenelementen - wie in dieser Arbeit vorgenommen - überflüssig werden könnte.

Ebenso könnten in bioabbaubare Kunststoffe nicht abbaubaren Sorbentien wie z. B. Aktivkohle oder Polydimethylsiloxane eingearbeitet und die Sorption für PBSM verbessert werden. Durch den Abbau des Kunststoffs könnte unbeladenes Sorbens freigesetzt und beladenes durch die Drehbewegung abgerieben und ausgeschleust werden.

Entsprechend der hier aufgeführten Möglichkeiten, sollte eine wesentliche Komponente künftiger Forschungsvorhaben die Herstellung und das Prüfen von, für den Prozess geeigneten, modifizierten bioabbaubaren Kunststoffen sein.

## 8 Literaturverzeichnis

### Richtlinien, Gesetze und Verordnungen

2455/2001/EG (20.11.2001): Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Fundstelle: ABl. L 331/1 vom 15.12.2001, Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:331:0001:0005:DE:PDF>, aufgerufen: 23.12.2010.

DüV (27.02.2007): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis. Fundstelle: BGBl. I S. 221, Web: [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d\\_v/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_v/gesamt.pdf), aufgerufen: 20.06.2011.

KOM (2000): Mitteilung der Kommission die Anwendbarkeit des Vorsorgeprinzips. Hg. v. Kommission der Europäischen Gemeinschaften (KOM), Web: [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2000/com2000\\_0001de01.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2000/com2000_0001de01.pdf), aufgerufen: 04.01.2010.

PflSchG (14.04.1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG). Fundstelle: BGBl. I S. 971, 1527, 3512.

RL 2000/60/EG (23.10.2000): Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Fundstelle: ABl. L 327 vom 22.12.2000, S. 1, Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/consleg/2000/L02000L0060-20011216-de.pdf>, aufgerufen: 09.12.2009.

RL 2006/118/EG (12.12.2006): Richtlinie 2006/118/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. Fundstelle: Abl. L 372 vom 27.12.2006, S. 1, Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:DE:PDF>, aufgerufen: 03.02.2011.

RL 91/414/EWG (15.07.1991): Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. Fundstelle: ABl. L 230 vom 19.08.1991, S. 1, Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/consleg/1991/L01991L0414-20051201-de.pdf>, aufgerufen: 03.02.2011.

RL 91/676/EWG (12.12.1991): Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen. Fundstelle: ABl. L 375 vom 31.12.1991, S. 1, Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991L0676:DE:HTML>, aufgerufen: 03.02.2011.

RL 98/83/EG (03.11.1998): Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Fundstelle: ABl. L 330 vom 05.12.1998, S. 32, Web: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1998L0083:20031120:DE:PDF>, aufgerufen: 03.02.2011.

TrinkwV (05.12.2012): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001). Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 28. November 2011 (BGBl. I S. 2370), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2562) geändert worden ist. Fundstelle: GBl. I S. 2562, Web: [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/trinkwv\\_2001/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/trinkwv_2001/gesamt.pdf), aufgerufen: 07.01.2013.

WRMG (29.04.2007): Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz – WRMG). Fundstelle: BGBl. I S. 600, Web: [http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wrmg\\_gesamt.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wrmg_gesamt.pdf).

### Normen

DIN (2011): Spezifikationen im DIN. (Homepage). Hg. v. Deutsches Institut für Normung e.V., Web: <http://www.spec.din.de/cmd?workflowname=InitDinSpec&level=tpl-home&contextid=spec>, aufgerufen: 08.08.2011.

DIN 19227-1, Okt. 1993: Leittechnik; Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozeßleittechnik; Darstellung von Aufgaben.

## Literaturverzeichnis

- DIN 38405-9 Entwurf, Aug. 2010: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 9: Photometrische Bestimmung von Nitrat (D 9).
- DIN 38405-9, Mai 1979: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung des Nitrat-Ions (D 9).
- DIN 38406-1, Mai 1983: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1).
- DIN 38406-5, Okt. 1983: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5).
- DIN 38409-1, Jan. 1987: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrat-trockenrückstandes und des Glührückstandes (H 1).
- DIN 38409-41, Dez. 1980: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41).
- DIN 38409-7, Dez. 2005: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Teil 7: Bestimmung der Säure und Basekapazität (H 7).
- DIN 66165-1, Apr. 1987: Partikelgrößenanalyse; Siebanalyse; Grundlagen.
- DIN 66165-2, Apr. 1987: Partikelgrößenanalyse; Siebanalyse; Durchführung.
- DIN CERTCO Gesellschaft für Konformitätsbewertung mbH, 12103 Berlin: DIN CERTCO Zertifizierung bzw. Registrierung. Register-Nr. 7W0057, Web: [http://www.dincertco.de/de/recherche\\_ueber\\_die\\_register\\_nr\\_.html](http://www.dincertco.de/de/recherche_ueber_die_register_nr_.html), aufgerufen: 05.03.2012.
- DIN EN 12903, Aug. 2003: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Pulver-Aktivkohle; Deutsche Fassung EN 12903:2009.
- DIN EN 12915-1, Juli 2009: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frische granulierte Aktivkohle; Deutsche Fassung EN 12915-1:2009.
- DIN EN 12915-2, Juli 2009: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 2: Reaktivierte granulierte Aktivkohle; Deutsche Fassung EN 12915-2:2009.
- DIN EN 13432, Dez. 2000: Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau Prüfschema und Bewertungskriterien für die Einstufung von Verpackungen Deutsche Fassung EN 13432:2000.
- DIN EN 1484, Aug. 1997: Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997.
- DIN EN 26777, Apr. 1993: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984); Deutsche Fassung EN 26777:1993.
- DIN EN ISO 6878, Sept. 2004: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6878:2004.
- DIN EN ISO 10628, März 2001: Fließschemata für verfahrenstechnische Anlagen - Allgemeine Regeln (ISO 10628:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10628:2000.
- DIN EN ISO 10933-5, Okt. 2009: Biologische Beurteilung von Medizinprodukten – Teil 5: Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität (ISO 10993-5:2009); Deutsche Fassung EN ISO 10993-5:2009.

## Literaturverzeichnis

DIN EN ISO 11369, Nov. 1997: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel - Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion (ISO 11369:1997); Deutsche Fassung EN ISO 11369:1997.

DIN EN ISO 11734, Nov. 1998: Bestimmung der „vollständigen“ anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm Verfahren durch Messung der Biogasproduktion (ISO 11734 : 1995) Deutsche Fassung EN ISO 11734 : 1998.

DIN ISO 3310-1, Sept. 2001: Analysensiebe - Technische Anforderungen und Prüfung - Teil 1: Analysensiebe mit Metalldrahtgewebe (ISO 3310-1:2000).

DIN ISO 9276-1, Sept. 2004: Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen - Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998).

DIN SPEC 1206, Juni 2010: Kunststoffe - Empfehlung für die Terminologie und Charakterisierung von Biopolymeren und Biokunststoffen; Deutsche Fassung CEN/TR 15932:2010.

### **Sicherheitsdatenblätter**

Perstorp (2009a): Sicherheitsdatenblatt Capa® 6500. Hg. v. Perstorp UK limited, Web: [http://www.perstorp.com/Products%20and%20Services/Product\\_Search.aspx?prodid=354&id=25](http://www.perstorp.com/Products%20and%20Services/Product_Search.aspx?prodid=354&id=25), aufgerufen: 07.03.2010.

Perstorp (2009b): Sicherheitsdatenblatt Capa® 6800. Hg. v. Perstorp UK limited, Web: [http://www.perstorp.com/Products%20and%20Services/Product\\_Search.aspx?prodid=355&id=25](http://www.perstorp.com/Products%20and%20Services/Product_Search.aspx?prodid=355&id=25), aufgerufen: 07.03.2010.

Sigma-Aldrich (2010a): Sicherheitsdatenblatt 2,6-Dichlorobenzamide, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010b): Sicherheitsdatenblatt Atrazine-desethyl, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010c): Sicherheitsdatenblatt Metazachlor, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010d): Sicherheitsdatenblatt Terbutylazin, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010e): Sicherheitsdatenblatt Terbutylazin-desethyl, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010f): Sicherheitsdatenblatt Dichlobenil, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010g): Sicherheitsdatenblatt Endosulfansulfat, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010h): Sicherheitsdatenblatt Tebuconazol, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010i): Sicherheitsdatenblatt Terbutryn, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010j): Sicherheitsdatenblatt Endosulfan, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010k): Sicherheitsdatenblatt Atrazine, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 5.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2010l): Sicherheitsdatenblatt Pyrazon, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

## Literaturverzeichnis

Sigma-Aldrich (2011a): Sicherheitsdatenblatt Metolachlor, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.2. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2011b): Sicherheitsdatenblatt 2,6-Diisopropylanilin, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.1. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2011c): Sicherheitsdatenblatt Natriumnitrat, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 5.0. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Sigma-Aldrich (2011d): Sicherheitsdatenblatt 2,6-Diisopropylphenylisocyanat, gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 4.1. Hg. v. Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

### Patente

DE 3410412 A1: Verfahren zur biologischen Denitrifikation und Reaktor zur Denitrifikation. Angemeldet am 21.03.1984, unter Anmeldenr: 3410412 und veröffentlicht am 03.10.1985. Erfinder: Erne, M.; Müller, W. R.; Sperandio, A.

EP 0 237 039 B1: Verfahren zur Durchführung gasbildender biotechnologischer Prozesse in Festbettreaktoren und zum Be- und Entgasen geeignete Vorrichtungen. Angemeldet am 10.03.1987, unter Anmeldenr: 87103458.3 und veröffentlicht am 01.07.1992. Erfinder: Overath, H.; Soeder, C. J.; Salhani, N.

EP 0 393 651 A1: Bioreactor with fixed-bed or bulk bed arranged in a horizontal cylindrical tank. Angemeldet am 19.04.1990, unter Anmeldenr: 90107403.9 und veröffentlicht am 24.10.1990. Erfinder: Reich-Walber, M.

EP 1 068 152 B1: Aufwuchskörper zur Immobilisierung von Mikroorganismen. Angemeldet am 22.03.1999, unter Anmeldenr: 99913 und veröffentlicht am 17.01.2001. Erfinder: Schnabel, R.; Jank, M.; Anton, W.; Ochmann, C.

EP 1 121 980 B1: Process of oxidation with a catalyst comprising a composition of antimony trifluoride and silica. Angemeldet am 31.01.2000, unter Anmeldenr: 00300705.1 und veröffentlicht am 11.04.2007. Erfinder: Rocca, M. C.; Carr, G.; Lambert, A. B.M.; Macquarrie, D. J.; Clark, J. H.

US 2006 / 0 247 124 A1: Polymerisation reaction and catalyst therefor. Angemeldet am 10.12.2003, unter Anmeldenr: 10 / 538,341 und veröffentlicht am 02.11.2006. Erfinder: Partridge, M. G.; Davidson, M. G.; Eade, G. F.

US 2009 / 0 287 022 A1: Lubricating compositions containing ashless catalytic antioxidant additives. Angemeldet am 21.07.2009, unter Anmeldenr: 12 / 460,517 und veröffentlicht am 19.11.2009. Erfinder: Patil, A. O.; Habeeb, J.

US 4 756 831: Process and apparatus for removal of nitrate from surface and ground water, in particular drinking water. Angemeldet am 30.05.1986, unter Anmeldenr: 869,101 und veröffentlicht am 12.07.1988. Erfinder: Menzel, R.; Hoffmann, P.; Vorlop, K.D.

US 5 159 694: Portable reactor for carrying out gas-evolving biotechnological processes or gas consuming processes while maintaining a packed fixed-bed arrangement. Angemeldet am 18.07.1990, unter Anmeldenr: 553,357 und veröffentlicht am 27.10.1992. Erfinder: Overath, H.; Soeder, C. J.; Salhani, N.

US 5 192 441: Process and installation for biological treatment, eg by nitrification and/or denitrification, of an effluent including nitrated pollution. Angemeldet am 11.09.1991, unter Anmeldenr: 759,146 und veröffentlicht am 09.03.1993. Erfinder: Sibony, J.; Desbos, G.

US 5 192 612: Positionable-repositionable pressure-sensitive adhesive. Angemeldet am 12.02.1990, unter Anmeldenr: 478675 und veröffentlicht am 09.03.1993. Erfinder: Otter, J. W.; Watts, G. R.

US 5 387 623: Biodegradable adhesive packaging. Angemeldet am 06.06.1992, unter Anmeldenr: 909,566 und veröffentlicht am 07.02.1995. Erfinder: Ryan, L. L.; Rouyer, A.; Pariente, E.; Yeboa-Kodie, P.

## Literaturverzeichnis

### Anleitungen

Anonym (2004): Bedienungsanleitung Multi 340i. pH/Sauerstoff/Leitfähigkeits-Meßgerät. Hg. v. WTW GmbH. Weilheim, Web: [http://www.wtw.com/downloads/manuals/ba52318d02\\_Multi\\_340i.pdf](http://www.wtw.com/downloads/manuals/ba52318d02_Multi_340i.pdf), aufgerufen: 01.03.2012.

Anonym (2005): Bedienungsanleitung Multi 350i. pH-/ISE-/Sauerstoff-/Leitfähigkeits-Messgerät. Hg. v. WTW GmbH. Weilheim, Web: [http://www.wtw.com/downloads/manuals/ba75420d04\\_Multi\\_350i.pdf](http://www.wtw.com/downloads/manuals/ba75420d04_Multi_350i.pdf), aufgerufen: 01.03.2012.

Canon Deutschland GmbH (Hg.) (2004): Bedienungsanleitung PowerShot A520. Canon-Digitalkamera, Web: [http://www3.canon.de/images/pro/fot/dig/pow/file/PowerShot\\_A510\\_A520\\_UG\\_DEU\\_toc.pdf](http://www3.canon.de/images/pro/fot/dig/pow/file/PowerShot_A510_A520_UG_DEU_toc.pdf), aufgerufen: 13.08.2010.

Hach Lange (Hg.) (1997): Wasserhärte Calcium/Magnesium. Küvetten-Test LCK 327, Web: [http://www.hach-lange.de/shop/action\\_q/about\\_us/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/jsgw6OW2Zw0VV1rEinoWjZuCCoU/M/uSBgBg](http://www.hach-lange.de/shop/action_q/about_us/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/jsgw6OW2Zw0VV1rEinoWjZuCCoU/M/uSBgBg), aufgerufen: 11.08.2011.

Hach Lange (Hg.) (2001): Sulfat Methode 8051 SulfaVer 4 Methode. Pulverkissen oder AccuVac-Ampullen (2 bis 70 mg/L). 3ed, Web: [http://www.hach-lange.de/shop/action\\_q/about\\_us/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/jsgw6OW2Zw0VV1rEinoWjZuCCoU/M/uSBgBg](http://www.hach-lange.de/shop/action_q/about_us/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/jsgw6OW2Zw0VV1rEinoWjZuCCoU/M/uSBgBg), aufgerufen: 11.08.2011.

Hach Lange (Hg.) (2002): Kieselsäure Methode 8185 Silicomolybdat-Methode. Pulverkissen (1,0 bis 100,0 mg/L). 1ed, Web: [http://www.hach-lange.de/shop/action\\_q/about\\_us/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/jsgw6OW2Zw0VV1rEinoWjZuCCoU/M/uSBgBg](http://www.hach-lange.de/shop/action_q/about_us/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/jsgw6OW2Zw0VV1rEinoWjZuCCoU/M/uSBgBg), aufgerufen: 11.08.2011.

MP Biomedicals (Hg.): Instruction Manual FastDNA® SPIN Kit for Soil. Rapid Isolation of PCR - Ready Genomic DNA from Soil Samples Using the FastPrep® System. Protocol Revision # 6560-200-07DEC. Solon, US, Web: <http://www.mpbio.com/includes/protocol/FastDNA%20Spin%20Kit%20for%20soil.pdf>, aufgerufen: 08.08.2011.

Qiagen (Hg.) (2006): DNeasy® Blood & Tissue Handbook, Web: <http://www.qiagen.com/products/genomicdnastabilizationpurification/dneasytissuesystem/dneasybloodtissuekit.aspx#Tabs=t2>, aufgerufen: 14.05.2010.

### Angaben aus Römpp online

Stichwort: Atrazin. Dokumentkennung RD-01-03688. Unter Mitarbeit v. M. Lindemann und W. Blaß. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Auflauf. Dokumentkennung RD-01-03766. Unter Mitarbeit v. RÖMPP-Autor. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Chloridazon. Dokumentkennung RD-03-01456. Unter Mitarbeit v. M. Lindemann. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: DDT. Dokumentkennung RD-01-03688. Unter Mitarbeit v. M. Lindemann und W. Blaß. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 17.08.2011.

Stichwort: Dichlobenil. Dokumentkennung RD-04-01223. Unter Mitarbeit v. M. Lindemann. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Erweichungspunkt. Dokumentkennung RD-05-01649. Unter Mitarbeit v. D. Hülsenberg und R. Hanselmann. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 09.08.2011.

Stichwort: Exoenzyme. Dokumentkennung RD-05-02342. Unter Mitarbeit v. T. Kolter. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 28.07.2011.

Stichwort: Halbwertszeit. Dokumentkennung RD-08-00241. Unter Mitarbeit v. G. Mayer. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 05.07.2011.

## Literaturverzeichnis

Stichwort: Henrysches Gesetz. Dokumentkennung RD-08-00876. Unter Mitarbeit v. H.-J Foth. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 30.08.2011.

Stichwort: Hill-Reaktion. Dokumentkennung RD-08-01323. Unter Mitarbeit v. G. Mayer. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: LD. Dokumentkennung RD-12-00579. Unter Mitarbeit v. B. Wagner-Roth und C. Haber. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 09.08.2011.

Stichwort: Löslichkeit. Dokumentkennung RD-12-01480. Unter Mitarbeit v. U. Fechner, S. Renner und M. Schmuker. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 05.07.2011.

Stichwort: Metolachlor. Dokumentkennung RD-13-02104. Unter Mitarbeit v. M. Lindemann. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Tebuconazol. Dokumentkennung RD-20-00402. Unter Mitarbeit v. W. Blaß. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Terbutylazin. Dokumentkennung RD-20-00695. Unter Mitarbeit v. W. Blaß. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Terbutryn. Dokumentkennung RD-20-00696. Unter Mitarbeit v. W. Blaß. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 02.05.2009.

Stichwort: Verdampfung. Dokumentkennung RD-22-00365. Unter Mitarbeit v. J. Wingender und H.-J Foth. In: Thieme RÖMPP online, Web: <http://www.roempp.com/prod/>, aufgerufen: 05.07.2011.

### **Berichte, Bücher und Zeitschriftenartikel**

Abbt-Braun, G.; Metreveli, G.; Haak, D.; Heidt, A.; Karle, E.; Weber, M.; Junniar, B.; Neuhäuser, C.; Siauw, V.; Frimmel, F. H. (2010): Abschlussbericht Entwicklung neuer Verfahren zur simultanen Elimination von organischen Schadstoffen (Pestizide) und Nitrat aus Trinkwasser unter Verwendung biologisch abbaubarer Festsubstrate. Teilprojekt IV. Hg. v. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Inst. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Akkan, Z.; Flaig, H.; Ballschmiter, K. (2003): Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in der Umwelt. Emissionen, Immissionen und ihre human- und ökotoxikologische Bewertung. Berlin: Erich Schmidt, Web: <http://www.gbv.de/dms/hebis-darmstadt/toc/10734887X.pdf>.

Alberts, B.; Johnson, A.; Lewis, J.; Raff, M.; Roberts, K.; Walter, P. (2011): Molekularbiologie der Zelle. 5., vollst. überarb. Weinheim: Wiley-VCH.

Aloy, A. (2007): Chirurgische Intensivmedizin. New York: Springer-Verlag/Wien, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/318291444>.

Altmayer, B.; Twertek, M.; Paetzold, M.; Laronche, J. S. (2003): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer–Situation im Weinbau und Gegenmaßnahmen. *Gesunde Pflanzen* 55 (6), 161–168.

Aschi, M.; D'Archivio, A. A.; Maggi, M. A.; Mazzeo, P.; Ruggieri, F. (2007): Quantitative structure-retention relationships of pesticides in reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* 582 (2), 235–242, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF4-4KWJY0Y-1/2/506dd2db2f76b4bf43b0699b2458113b>.

Avella, M.; Vlieger, J. J. de; Errico, M. E.; Fischer, S.; Vacca, P.; Volpe, M. G. (2005): Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.* 93 (3), 467–474, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T6R-4F14YV8-8/2/50b20f32732ae57907b9480318449b99>.

Averill, B. A. (1996): Dissimilatory nitrite and nitric oxide reductases. *Chem. Rev.* 96 (7), 2951–2964, Web: [doi:10.1021/cr950056p](http://dx.doi.org/10.1021/cr950056p) / <http://dx.doi.org/10.1021/cr950056p>.

## Literaturverzeichnis

- Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. (2001): Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch - Stärke* 53 (8), 368–371, Web: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X\(200108\)53:8<368::AID-STAR368>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X(200108)53:8<368::AID-STAR368>3.0.CO;2-W).
- Avérous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. (2000): Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer* 41 (11), 4157–4167, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXW-3YMF6TC-11/2/ffd9fedd4124120e6b51c101b0efbf1b>.
- Ayranci, E.; Hoda, N. (2005): Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere* 60 (11), 1600–1607, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4FX23DG-9/2/72e0124e846fb6845cd8ed69e0a277c0>.
- Bach, M.; Huber, A.; Frede, H. G. (2001): Input pathways and river load of pesticides in Germany-a national scale modeling assessment. *Water Sci. Tech.* 43 (5), 261–268.
- Bachand, P. A. M.; Horne, A. J. (1999): Denitrification in constructed free-water surface wetlands: II. Effects of vegetation and temperature. *Ecol. Eng.* 14 (1–2), 17–32, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857499000178>.
- Baerns, M. (2008): Technische Chemie. 1. Nachdr. Weinheim: Wiley-VCH, Web: [http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?id=2774577&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?id=2774577&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm) / <http://www.gbv.de/dms/hbz/toc/ht014745251.PDF>.
- Bahadir, M.; Parlar, H.; Spitteller, M. (2000): Springer Umweltlexikon. 2. Aufl. Berlin: Springer, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/464165795>.
- Baker, C.; Ferguson, J.; Ludwig, B.; Page, M. D.; Richter, O.-M. H.; van Spanning, R. J. M (1998): Molecular genetics of the genus *Paracoccus*: Metabolically versatile bacteria with bioenergetic flexibility. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 62 (4), 1046–1078, Web: <http://mmb.asm.org/cgi/content/abstract/62/4/1046>.
- Baldauf, G. (1993): Removal of pesticides in drinking water treatment. Entfernung von Pestiziden bei der Trinkwasseraufbereitung. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 21 (4), 203–208, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/aheh.19930210403>.
- Banasiak, L. J.; Kruttschnitt, T. W.; Schäfer, A. I. (2007): Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination* 205 (1-3), 38–46, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-4MY8796-6/2/e605a83a9ab297835dc6acb019fc2ca6>.
- Barbault-Foucher, S.; Gref, R.; Russo, P.; Guehot, J.; Bochet, A. (2002): Design of poly- $\epsilon$ -caprolactone nanospheres coated with bioadhesive hyaluronic acid for ocular delivery. *J. Contr. Release* 83 (3), 365–375, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T3D-46VS4J6-1/2/7d379ce31b6aefa0865eaf1bfbc64a56>.
- Barriuso, E.; Feller, Ch; Calvet, R.; Cerri, C. (1992): Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisols. *Geoderma* 53 (1-2), 155–167, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V67-48B0NBT-D5/2/00ec1c8528777145b3f7aaf43279ce50>.
- Baugros, J.-B.; Cren-Olivé, C.; Giroud, B.; Gauvrit, J.-Y.; Lantéri, P.; Grenier-Loustalot, M.-F. (2009): Optimisation of pressurised liquid extraction by experimental design for quantification of pesticides and alkyl phenols in sludge, suspended materials and atmospheric fallout by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A* 1216 (25), 4941–4949, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG8-4W4CWNN-4/2/9cbd0d0ab6669a9a0b8e2d78476b89bf>.
- Baup, S.; Jaffre, C.; Wolbert, D.; Laplanche, A. (2000): Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption* 6 (3), 219–228, Web: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1008937210953>.
- Beccari, M.; Passino, R.; Ramadori, R.; Tandoi, V. (1983): Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture. *J. Water Pollut. Control Fed.* 55 (1), 58–64, Web: <http://www.jstor.org/stable/25041798>.
- Bemis, R. (2005): Thresholding Tool. Interactively select intensity level for image thresholding. Matlab® Central, Web: <http://www.mathworks.de/matlabcentral/fileexchange/6770-thresholding-tool>, zuletzt aktualisiert am 02.02.2010, aufgerufen: 07.05.2010.

## Literaturverzeichnis

Benndorf, J.; Kobus, H.; Roth, K.; Schmitz, G. (2003): Wasserforschung im Spannungsfeld zwischen Gegenwartsbewältigung und Zukunftssicherung. Water research a balancing act between meeting the demands of the present and safeguarding the future. Kurzfassung/Synopsis. Weinheim: Wiley-VCH.

Berks, B. C.; Richardson, D. J.; Robinson, C.; Reilly, A.; Aplin, R. T.; Ferguson, J. (1994): Purification and characterization of the periplasmic nitrate reductase from *Thiosphaera pantotropha*. Eur. J. Biochem. 220 (1), 117–124, Web: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1432-1033.1994.tb18605.x>.

Berndt, H.; Mönnich, I.; Lücke, B.; Menzel, M. (2001): Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water. Appl. Catal. B Environ. 30 (1-2), 111–122, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF6-42BSRMR-B/2/4317283101243414b99a847ffc04b933>.

Berthouex, P. M.; Brown, L. C. (2002): Statistics for environmental engineers. 2. Aufl. Boca Raton: Lewis Publishers.

Beucher, O. (2005): Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik mit MATLAB. Anwendungsorientierte Einführung für Ingenieure und Naturwissenschaftler ; mit 42 Tabellen ; [Extras im web]. Berlin [u.a.]: Springer.

BfR (2009): Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Hg. v. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Web: [http://www.bfr.bund.de/cm/218/pflanzenschutzmittel\\_wirkstoffe\\_adi\\_werte\\_und\\_gesundheitliche\\_trinkwasser\\_leitwerte.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/218/pflanzenschutzmittel_wirkstoffe_adi_werte_und_gesundheitliche_trinkwasser_leitwerte.pdf), aufgerufen: 31.12.2009.

Bitsch, N.; Körner, W.; Failing, K.; Brunn, H. (2002): In vitro Screening von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen auf östrogene Aktivität. Umweltwiss. Schadst.-Forsch. 14 (2), 76–84, Web: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2002.04.016>.

Bliedert, C.; Bliedert, F. (2002): Umweltchemie. 3., aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, Web: <http://www.gbv.de/dms/hebis-mainz/toc/10688445X.pdf>.

Bloomquist, J. R. (1993): Toxicology, mode of action and target site-mediated resistance to insecticides acting on chloride channels. Comp. Biochem. Physiol. C Pharmacol. Toxicol. Endocrinol. 106 (2), 301–314, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T2S-4T07VH2-3/2/5c670c132438508d671a6cb22bb2fdf4>.

Bloomquist, J. R. (2003): Chloride channels as tools for developing selective insecticides. Arch. Insect. Biochem. Physiol. 54 (4), 145–156, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/arch.10112>.

BMU (2008a): Grundwasser in Deutschland. Hg. v. Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Bundesministerium für Umwelt, Web: [http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/grundwasser\\_dtld.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/grundwasser_dtld.pdf), aufgerufen: 12.12.2009.

BMU (2008b): Nitratbericht 2008. Hg. v. Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und Bundesministerium für Ernährung Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) Bundesministerium für Umwelt, Web: [http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/nitratbericht\\_2008.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/nitratbericht_2008.pdf), aufgerufen: 04.11.2009.

Boehncke, A.; Siebers, J.; Nolting, H. -G (1990): Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. Chemosphere 21 (9), 1109–1124, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4888HG1-12D/2/b455e44a8a5cfc3c174077914852697f>.

Bohdziewicz, J.; Bodzek, M.; Wasik, E. (1999): The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. Desalination 121 (2), 139–147, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-3WV4HRH-5/2/404c400530babc7b1e6e2045f54f1356>.

Boley, A.; Frommert, I.; Müller, W. R. (2006a): A biological filtration process for denitrification with polycaprolactone as solid substrate in a rotating reactor. In: Rolf Gimbel, N. J. D. Graham und M. Robin Collins (Hg.): Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes. London: IWA Pub. S. 443–450.

Boley, A.; Mergaert, J.; Müller, C.; Lebreuz, H.; Cnockaert, M. C.; Müller, W.-R.; Swings, J. (2003): Denitrification and pesticide elimination in drinking water treatment with the biodegradable polymer poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL). Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31 (3), 195–203, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/ahch.200300490>.

## Literaturverzeichnis

- Boley, A.; Muller, C.; Lebrecht, H.; Müller, W.-R. (2002): Entwicklung von Einfachtechnologien zur Nitrat- und PBSM-(Pflanzenschutz- und Behandlungsmittel) Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung. Aktuelle Entwicklungen in der Wasserversorgung. 16. Trinkwasserkolloquium. Hg. v. München: Oldenbourg Industrieverlag (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 167).
- Boley, A.; Muller, C.; Wiss, K.; Müller, W.-R. (2001): Denitrifikation mit PCL (Polycaprolacton) in der Aquakultur. Der Stickstoff im Wasser, Abwasser. 1. Hydrochem. und Hydrobiol. Kolloq. Hg. v. München: Oldenbourg Industrieverlag (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 166).
- Boley, A.; Müller, W. R. (2005): Denitrification with polycaprolactone as solid substrate in a laboratory-scale recirculated aquaculture system. *Water Sci. Tech.* 52 (10-11), 495.
- Boley, A.; Müller, W.-R. (2001): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. *Bull. Inst. Océanogr. Monaco - Numero Special*, 115–122.
- Boley, A.; Müller, W.-R.; Haider, G. (2000): Biodegradable polymers as solid substrate and biofilm carrier for denitrification in recirculated aquaculture systems. *Aquacult. Eng.* 22 (1-2), 75–85, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T4C-402TNP0-6/2/0495c741f02a3a692080b0e4ef22f67b>.
- Boley, A.; Unger, B.; Mueller, W. (2006): Biological drinking water treatment for nitrate and pesticide (endosulfan) elimination. *Water Sci. Tech. Water Supply* 6 (3), 123–127.
- Borneff, J.; Borneff, M. (1991): Hygiene. Ein Leitfaden für Studenten und Ärzte ; mit 110 Tabellen. 5., neubearb. und erw. Aufl. Stuttgart, New York: Thieme, Web: <http://www.gbv.de/dms/hebis-mainz/toc/016312333.pdf>.
- Börner, H.; Aumann, J.; Schlüter, K. (2009): Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz. 8., neu bearb. und aktualisierte Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer-Lehrbuch), Web: <http://www.springerlink.com/content/v32438> / <http://d-nb.info/999065319/34> / <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:1111-2009121476> / <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-49068-5>.
- Bothe, H.; Ferguson, S.; Newton, W. E. (2007): *Biology of the nitrogen cycle*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444528575>.
- Bottoni, P.; Keizer, J.; Funari, E. (1996): Leaching indices of some major triazine metabolites. *Chemosphere* 32 (7), 1401–1411, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-3Y0S577-3W/2/63a9de7081b76f06ff442d7d559d3b2a>.
- Boussahel, R.; Bouland, S.; Moussaoui, K. M.; Montiel, A. (2000): Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Desalination* 132 (1-3), 205–209, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-42KDG2J-V/2/01d22af9d565524c421640683ba20b3e>.
- Boussahel, R.; Montiel, A.; Baudu, M. (2002): Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration. *Desalination* 145 (1-3), 109–114, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-46WM765-39/2/6d7087c549610862d5ec5d20fa6497a6>.
- Bronstejn, I. N.; Grosche, G.; Zeidler, E. (2003): *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*. 2., durchges. Aufl. Stuttgart: Teubner, Web: <http://www.zentralblatt-math.org/zmath/en/search/?an=1078.00001>.
- BVL (2008): Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel. Hg. v. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Web: [http://www.bvl.bund.de/nn\\_495478/DE/04\\_\\_Pflanzenschutzmittel/01\\_\\_ZulassungWirkstoffpruefung/psm\\_\\_zulassung\\_\\_node.html\\_\\_nnn=true](http://www.bvl.bund.de/nn_495478/DE/04__Pflanzenschutzmittel/01__ZulassungWirkstoffpruefung/psm__zulassung__node.html__nnn=true), aufgerufen: 01.02.2011.
- BVL (2009): Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in Deutschland. mit Informationen über beendete Zulassungen. Hg. v. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Web: [http://www.bvl.bund.de/nn\\_492012/DE/04\\_\\_Pflanzenschutzmittel/00\\_\\_doks\\_\\_downloads/psm\\_\\_uebersichtsliste\\_\\_templateId=raw,property=publicationFile.pdf/psm\\_\\_uebersichtsliste.pdf](http://www.bvl.bund.de/nn_492012/DE/04__Pflanzenschutzmittel/00__doks__downloads/psm__uebersichtsliste__templateId=raw,property=publicationFile.pdf/psm__uebersichtsliste.pdf), aufgerufen: 28.12.2009.
- BVL (2010): EU-Wirkstoffprüfung. Hg. v. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Web: [http://www.bvl.bund.de/cln\\_027/nn\\_492010/DE/04\\_\\_Pflanzenschutzmittel/04\\_\\_EUWirkstoffpruefung/psm\\_\\_euwirksstoffpruefung\\_\\_node.html\\_\\_nnn=true](http://www.bvl.bund.de/cln_027/nn_492010/DE/04__Pflanzenschutzmittel/04__EUWirkstoffpruefung/psm__euwirksstoffpruefung__node.html__nnn=true), aufgerufen: 01.02.2011.

## Literaturverzeichnis

- BVL (2011): Rechtliche Rahmenbedingungen. Hg. v. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Web: [http://www.bvl.bund.de/cin\\_027/nn\\_492016/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/04\\_EUWirkstoffpruefung/01\\_rechtl\\_iche\\_Regelungen/psm\\_euWirkstoffpruefung\\_rechtl\\_regel\\_node.html\\_\\_nnn=true](http://www.bvl.bund.de/cin_027/nn_492016/DE/04_Pflanzenschutzmittel/04_EUWirkstoffpruefung/01_rechtl_iche_Regelungen/psm_euWirkstoffpruefung_rechtl_regel_node.html__nnn=true), aufgerufen: 02.01.2011.
- Cao, T.; Ho, K.-H.; Teoh, S.-H. (2003): Scaffold design and in vitro study of osteochondral coculture in a three-dimensional porous polycaprolactone scaffold fabricated by fused deposition modeling. *Tissue Eng.* 9 (Suppl. 1), 103–112, Web: doi:10.1089/10763270360697012 / <http://dx.doi.org/10.1089/10763270360697012>.
- Carter, A. (2000): How pesticides get into water-and proposed reduction measures. *Pestic. Outlook* 11 (4), 149–156.
- Casida, J. E. (1993): Insecticide action at the GABA-gated chloride channel: Recognition, progress, and prospects. *Arch. Insect. Biochem. Physiol.* 22 (1-2), 13–23, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/arch.940220104>.
- Cath, T. Y.; Childress, A. E.; Elimelech, M. (2006): Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *J. Membr. Sci.* 281 (1-2), 70–87, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGK-4K48KGG-2/2/3390a6c1151aafb6cf3876fd4a099320>.
- Cerrillo, I.; Granada, A.; López-Espinosa, M.-J.; Olmos, B.; Jiménez, M.; Caño, A.; Olea, N.; Olea-Serrano, M. F. (2005): Endosulfan and its metabolites in fertile women, placenta, cord blood, and human milk. *Environ. Res.* 98 (2), 233–239, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WDS-4DKGYK0-1/2/f13c4fbf339118771da9c8c8ebef3f0b>.
- Chakraborty, S.; Purkait, M. K.; DasGupta, S.; De, S.; Basu, J. K. (2003): Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Separ. Purif. Tech.* 31 (2), 141–151, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THJ-47MSSJS-3/2/265a1e14690cc20fe09f927a42760e9c>.
- Chang, C.-F.; Chang, C.-Y.; Hsu, K.-E.; Lee, S.-C.; Höll, W. (2008): Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers. *J. Hazard. Mater.* 155 (1-2), 295–304, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-4R644SJ-H/2/275feec8bbe036e9a6b8396f055be8b9>.
- Chen, S.-S.; Taylor, J. S.; Mulford, L. A.; Norris, C. D. (2004): Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes. *Desalination* 160 (2), 103–111, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-4BVBRT-1/2/b65825cfd8895187b0791d857840d621>.
- Chien, L.; Robertson, H.; Gerrard, J. W. (1968): Infantile gastroenteritis due to water with high sulfate content. *Can. Med. Assoc. J.* 99 (3), 102.
- Chimuka, L.; Michel, M.; Cukrowska, E.; Buszewski, B. (2009): Influence of temperature on mass transfer in an incomplete trapping supported liquid membrane extraction of triazole fungicides. *J. Separ. Sci.* 32 (7), 1043–1050, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200800611>.
- Claus, G.; Kutzner, H. J. (1985): Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 22 (4), 283–288, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00252031>.
- Cohr, K.-H.; Simonsen, F. A. (2004): Evaluation of health hazards by exposure to BAM (2,6-Dichlorobenzamide) and risk characterisation of drinking water exposure. Environmental Project Nr. 943 2004. Hg. v. Danish Toxicology Centre. Danish EPA, Web: <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2004/87-7614-347-3/pdf/87-7614-348-1.pdf>, aufgerufen: 13.06.2010.
- Colborn, T.; Vom Saal, F. S.; Soto, A. M. (1994): Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Human Health and the Environment: Unanswered Questions, Unquestioned Answers. Environ. Impact Assess. Rev.* 14 (5-6), 469–489, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V9G-4915MNR-2J/2/135710a3f7bed588d7f624b7ba1d1b24>.
- Comly, H. H. (1945): Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. *J. Am. Med. Assoc.* 129 (2), 112.
- Coscollà, C.; Yusà, V.; Beser, M. I.; Pastor, A. (2009): Multi-residue analysis of 30 currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM 2.5) by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-tandem

## Literaturverzeichnis

mass spectrometry. *J. Chrom. A* 1216 (51), 8817–8827, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG8-4XJP3YX-2/2/0b77c07d75838bb066354fce0ed610e0>.

Costello, M. J.; Cheung, A.; Hauwere, N. de (2010): Surface area and the seabed area, volume, depth, slope, and topographic variation for the world's seas, oceans, and countries. *Environ. Sci. Technol.* 44 (23), 8821–8828, Web: <http://dx.doi.org/10.1021/es1012752>.

Cotham, W. E.; Bidleman, T. F. (1989): Degradation of malathion, endosulfan, and fenvalerate in seawater and seawater/sediment microcosms. *J. Agr. Food Chem.* 37 (3), 824–828, Web: doi:10.1021/jf00087a055 / <http://dx.doi.org/10.1021/jf00087a055>.

Cox, C. (1997): Dichlobenil. Herbicide Factsheet. *J. Pestic. Reform*, , Web: <http://www.pesticide.org/get-the-facts/pesticide-factsheets/factsheets/dichlobenil>, aufgerufen: 23.12.2010.

Daub, K.; Emig, G.; Chollier, M. -J; Callant, M.; Dittmeyer, R. (1999): Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water. 1st International symposium on multifunctional reactors. *Chem. Eng. Sci.* 54 (10), 1577–1582, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFK-3Y6PS5J-1G/2/9fa34c190c5b7bde44f7d95b9377f5af>.

Davidson, C.; Shaffer, H. B.; Jennings (2002): Spatial tests of the pesticide drift, habitat destruction, UV-B, and climate-change hypotheses for California amphibian declines. *Conservat. Biol.* 16 (6), 1588–1601.

Davidson, G. (1958): Studies on insecticide resistance in anopheline mosquitos. *Bull. World Health Organ.* 18 (4), 579.

Davidson, G.; Jackson, C. E. (1961): DDT-resistance in *Anopheles stephensi*. *Bull. World Health Organ.* 25, 209–217.

Dawson, R. N.; Murphy, K. L. (1972): The temperature dependency of biological denitrification. *Water Res.* 6 (1), 71–83, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135472901741>.

de Groote, M. A.; Fang, F. C. (1995): NO Inhibitions: Antimicrobial Properties of Nitric Oxide. *Clin. Infect. Dis.* 21, S162-S165, Web: <http://www.jstor.org/stable/4459007>.

Deganello, F.; Liotta, L. F.; Macaluso, A.; Venezia, A. M.; Deganello, G. (2000): Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 24 (3-4), 265–273, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF6-3Y51G0J-D/2/ceffd5a58f7738910320e5efc8ab47a8>.

Değer, A. (2005): Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly( $\epsilon$ -caprolacton). Dissertation Schriftenr. Ber. Wasserchem. Bd. 43. Universität Karlsruhe. Engler-Bunte-Inst.

del Pilar Castillo, M.; Torstensson, L. (2007): Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. *J. Agr. Food. Chem.* 55 (14), 5725–5733, Web: doi:10.1021/jf0707637 / <http://dx.doi.org/10.1021/jf0707637>.

Delgado, E. J.; Alderete, J. B. (2003): Prediction of Henry's law constants of triazine derived herbicides from quantum chemical continuum solvation models. *J. Chem. Inform. Comput. Sci.* 43 (4), 1226–1230, Web: doi:10.1021/ci0256485 / <http://dx.doi.org/10.1021/ci0256485>.

DeLorenzo, M. E.; Taylor, L. A.; Lund, A.; Pennington, P. L.; Strozier, E. D.; Fulton, M. H. (2002): Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide Endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42 (2), 173–181, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-001-0008-3>.

Dierickx, P. J. (1999): Glutathione-dependent cytotoxicity of the chloroacetanilide herbicides alachlor, metolachlor, and propachlor in rat and human hepatoma-derived cultured cells. *Cell. Biol. Toxicol.* 15 (5), 325–332, Web: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1007619919336>.

Dörfler, U.; Feicht, E. A.; Scheunert, I. (1997): S-triazine residues in groundwater. Experimental and theoretical approaches in environmental chemistry. *Chemosphere* 35 (1-2), 99–106.

Duda, A. (1996): Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by aluminum isopropoxide carried out in the presence of alcohols and diols. Kinetics and mechanism. *Macromolecules* 29 (5), 1399–1406, Web: doi:10.1021/ma951442b / <http://dx.doi.org/10.1021/ma951442b>.

## Literaturverzeichnis

- EFSA (2010): Scientific Opinion on the safety evaluation of the substance bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimide for use in food contact materials. Hg. v. European Food Safety Authority (EFSA) (EFSA Journal), Web: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/scdoc/1928.htm>, aufgerufen: 13.01.2011.
- Einsle, O.; Kroneck, P. M. H. (2004): Structural basis of denitrification. *Biol. Chem.* 385 (10), 875–883.
- Eisenbrand, G.; Hennecke, F.; Janzowski, C. (2002): Toxikologie für Naturwissenschaftler und Mediziner. Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren. 2., aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- Ellington, M. J. K.; Bhakoo, K. K.; Sawers, G.; Richardson, D. J.; Ferguson, J. (2002): Hierarchy of carbon source selection in *Paracoccus pantotrophus*: Strict correlation between reduction state of the carbon substrate and aerobic expression of the *nap* operon. *J. Bacteriol.* 184 (17), 4767–4774, Web: 10.1128/JB.184.17.4767-4774.2002 / <http://jb.asm.org/cgi/content/abstract/184/17/4767>.
- Endres, H.-J.; Siebert-Raths, A. (2009): Technische Biopolymere. Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften. München: Hanser, Web: <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/590947060.PDF>.
- Enfield, C. G.; Carsel, R. F.; Cohen, Z.; Phan, T.; Walters, D. M. (1982): Approximating pollutant transport to ground water. *Ground Water* 20 (6), 711–722.
- Epple, J.; Maguhn, J.; Spitzauer, P.; Kettrup, A. (2002): Input of pesticides by atmospheric deposition. *Geoderma* 105 (3-4), 327–349, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V67-44JYYCY-C/2/6b7168eec1b8a76d8e4d84624daf5fd0>.
- Exner, M. E. (1990): Pesticide contamination of ground water artificially recharged by farmland runoff. *Gwmr* 10 (1), 147–159, aufgerufen: 12.04.2010.
- Fabbri, P.; Singh, B.; Leterrier, Y.; Månson, J.-A. E.; Messori, M.; Pilati, F. (2006): Cohesive and adhesive properties of polycaprolactone/silica hybrid coatings on poly(methyl methacrylate) substrates. *Surf. Coating Tech.* 200 (24), 6706–6712, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVV-4HJS54C-1/2/009a5f21f32e6e5c9dc583ac9be22773>.
- Fahrmeir, L.; Künstler, R.; Pigeot, I.; Tutz, G. (2004): Statistik. Der Weg zur Datenanalyse ; mit 25 Tabellen. 5. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer.
- Fewtrell, L. (2004): Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environ. Health. Perspect.* 112 (14), 1371.
- Finizio, A.; Vighi, M.; Sandroni, D. (1997): Determination of n-octanol/water partition coefficient (Kow) of pesticide critical review and comparison of methods. *Chemosphere* 34 (1), 131–161, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653596003554>.
- Fischer, A. (1962): 1-Phenyl-4-Amino-5-Chlor-Pyridazon-6\* (PCA) als ein neues Rübenerbizid. *Weed Res.* 2 (3), 177–184, Web: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3180.1962.tb00197.x>.
- Flere, J. M.; Zhang, T. C. (1999): Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. *J. Environ. Eng.* 125 (8), 721–729, Web: <http://link.aip.org/link/?QEE/125/721/1>.
- François, D. L.; Robinson, G. G. C. (1990): Indices of triazine toxicity in *Chlamydomonas geitleri* Ettl. *Aquat. Toxicol.* 16 (3), 205–227, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166445X9090038Q>, aufgerufen: 27.05.2010.
- Freeman, M. (2008): Der fotografische Blick. Bildkomposition und Gestaltung. [Nachdr.]. München: Markt-+ Technik-Verl., Web: <http://www.gbv.de/dms/faz-rez/FTUM200801151515487.pdf>.
- Gamgee, A. (1868): Researches on the blood. On the action of nitrites on blood. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 158, 589–625.

## Literaturverzeichnis

- Gao, W.; Guan, N.; Chen, J.; Guan, X.; Jin, R.; Zeng, H.; Liu, Z; Zhang, F. (2003): Titania supported Pd-Cu bi-metallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2), 341–351, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF6-497RGYS-1/2/db6ae0e6744bb13004bc25230352d9b2>.
- Gehring, K.; Thyssen, (2009): Bedeutung von Metazachloraus Sichtder Unkrautbekämpfung und des Gewässerschutzes. Hg. v. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft. Institut für Pflanzenschutz, Web: [http://www.lfl.bayern.de/ips/unkraut/35642/linkurl\\_0\\_2.pdf](http://www.lfl.bayern.de/ips/unkraut/35642/linkurl_0_2.pdf), aufgerufen: 17.06.2010.
- Ginocchio, J. C. (1980): Biologische Denitrifikation von Trinkwasser. *Sulzer Techn. Rev.* (3), 115–117.
- Glass, C.; Silverstein, J. (1998): Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Res.* 32 (3), 831–839, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497002601>.
- Glass, C.; Silverstein, J.; Oh, J. (1997): Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. *Water Environ. Res.* 69 (6), 1086–1093, Web: <http://www.jstor.org/stable/25044966>.
- Gleick, P. H. (1993): *Water in crisis. A guide to the world's fresh water resources.* New York: Oxford University Press, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/26400228>.
- Goldsborough, L. G.; Robinson, G. G. C. (1984): A simple bioassay for photosystem-II inhibitors in water using *in vivo* chlorophyll fluorescence\*. *Weed Res.* 24 (5), 351–358, Web: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3180.1984.tb00597.x>.
- Gooch, J. W. (2007): *Encyclopedic dictionary of polymers.* New York, NY: Springer.
- Green, M.; Tarre, S.; Schnizer, M.; Bogdan, B.; Armon, R.; Shelef, G. (1994): Groundwater denitrification using an upflow sludge blanket reactor. *Water Res.* 28 (3), 631–637, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135494900132>.
- Greenleaf, J. E.; SenGupta, A. K. (2009): Flue gas carbon dioxide sequestration during water softening with ion-exchange fibers. *J. Environ. Eng.* 135 (6), 386–396, Web: <http://link.aip.org/link/?QEE/135/386/1>.
- Gremm, Th J.; Değer, A.; Frimmel, F. H. (2001): Polycaprolacton - ein neues Adsorbens zur Entfernung prioritärer Schadstoffe bei der Wasseraufbereitung. *GdCH Jahrestag. 2001, 21.-23.05.2001, Post., Kurzfref. und Teilnehmerverz.* 335-337.
- Guyton, A. C.; Hall, J. E. (2006): *Textbook of medical physiology.* 11. Aufl. Philadelphia: Elsevier Saunders, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/56661571>.
- Hagen, K.; Höll, W. (2009): Das CARIX-Verfahren – eine langjährig erprobte Technologie. *Wasser / Abwasser – GWF* (14), 44–48.
- Hainzl, D.; Cole, L. M.; Casida, J. E. (1998): Mechanisms for selective toxicity of fipronil insecticide and its sulfone metabolite and desulfinyl photoproduct. *Chem. Res. Toxicol.* 11 (12), 1529–1535, Web: [doi:10.1021/tx980157t](http://dx.doi.org/10.1021/tx980157t) / <http://dx.doi.org/10.1021/tx980157t>.
- Hakkarainen, M. (2002): Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products. In: *Degradable Aliphatic Polyesters*, Bd. 157: Springer Berlin / Heidelberg (*Advances in Polymer Science*) S. 113–138, Web: [http://dx.doi.org/10.1007/3-540-45734-8\\_4](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-45734-8_4).
- Hammer, J.; Baier, A.; Smolka, (2005): Problemstoff Endosulfan. Hg. v. PAN Germany, Web: [http://www.pan-germany.org/download/fs\\_bw\\_endosulfan.pdf](http://www.pan-germany.org/download/fs_bw_endosulfan.pdf), zuletzt aktualisiert am 25.08.2005, aufgerufen: 16.11.2012.
- Harnischmacher, C. (2005): *Low budget shooting. Fotozubehör einfach selbst gebaut.* Reutlingen: C. Harnischmacher, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/181454811>.
- Hässelbarth, W. (2004): BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Berlin (Forschungsbericht, 266), Web: [http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen\\_medien/leitfaden\\_messunsicherheit.pdf](http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen_medien/leitfaden_messunsicherheit.pdf), aufgerufen: 18.11.2011.

## Literaturverzeichnis

- Heberer, T.; Dunnbier, U. (1999): DDT metabolite bis (chlorophenyl) acetic acid: the neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.* 33 (14), 2346–2351.
- Heizer, W. D.; Sandler, R. S.; Seal, E.; Murray, C.; Busby, M. G.; Schliebe, B. G.; Pusek, N. (1997): Intestinal effects of sulfate in drinking water on normal human subjects. *Dig. Dis. Sci.* 42 (5), 1055–1061, Web: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018801522760>.
- Hell, F.; Lahnsteiner, J.; Frischherz, H.; Baumgartner, G. (1998): Experience with full-scale electro dialysis for nitrate and hardness removal. *Desalination* 117 (1-3), 173–180, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-3W2SBV1-K/2/4278286a9b16cb2366c2212ef943dc62>.
- Hellekes, R.; Rutten, P. (1986): Bau und Betrieb der Denitrifizierungsanlage mit Wasserstoffgas im Wasserwerk Rasseln. *Wiss. Kolloq. "Biologische Nitratentfernung aus Trinkwasser unter Einsatz von Wasserstoff und anderen H-Donatoren"* Bochum, 18.07.1986 ,
- Hill, M. J. (1999): Nitrate toxicity: myth or reality? *Br. J. Nutr.* 81, 343–344.
- Hille, A.; He, M.; Ochmann, C.; Neu, T. R.; Horn, H. (2009): Application of two component biodegradable carriers in a particle-fixed biofilm airlift suspension reactor: development and structure of biofilms. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 32 (1), S. 31-39, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-008-0217-5>.
- Hoek, J. P.; Hoek, W. F.; Klapwijk, A. (1988): Nitrate removal from ground water — use of a nitrate selective resin and a low concentrated regenerant. *Water Air Soil Pollut.* 37 (1), 41–53, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00226478>.
- Hofstaedter, F.; Ertl, T.; Langergraber, G.; Lettl, W.; Weingartner, A. (Hg.) (2003): On-line nitrate monitoring in sewers using UV/VIS spectroscopy. *Odpadni vody – Wastewater 2003*. Olomouc, Czech Republic, 13-15.05.2003, Web: [http://www.s-can.at/medialibrary/publications/p\\_2003\\_02.pdf](http://www.s-can.at/medialibrary/publications/p_2003_02.pdf), aufgerufen: 30.11.2012.
- Höll, W. H.; Kühn, W.; Müller, W.-R.; Frimmel, F. H.; Schnabel, R.; Sack, A.; Hoppe, F.; Xuan, Z. (2004): Vorhabenbeschreibung nach AZK (Verbundvorhaben) Entwicklung neuer Verfahren zur simultanen Elimination von organischen Schadstoffen (Pestizide) und Nitrat aus Trinkwasser unter Verwendung biologisch abbaubarer Festsubstrate. Antrag gestellt: 21.12.2004, Zuwendungsbescheid vom Projektträger genehmigt: 11.10.2006. Hg. v. Projektträger Wassertechnologie und Entsorgung Karlsruher Institut für Technologie (Förderkennzeichen 02WT0706).
- Holtze, M.; Sørensen, J.; Hansen, H.; Aamand, J. (2006): Transformation of the herbicide 2,6-dichlorobenzonitrile to the persistent metabolite 2,6-dichlorobenzamide (BAM) by soil bacteria known to harbour nitrile hydratase or nitrilase. *Biodegradation* 17 (6), 503–510, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s10532-005-9021-y>.
- Hoppe, F.: Zusätzliches Sieben von Blähton Liapor® 4/8 durch *Fa. Formtechnik Südbaden*. mündliche Mitteilung an M. Kieninger.
- Horiba, Y.; Khan, T.; Hiraishi, A. (2005): Characterization of the microbial community and culturable nitrifying bacteria in a solid-phase denitrification process using poly( $\epsilon$ -caprolactone) as the carbon and energy source. *Microb. Environ.* 20 (1), 25–33.
- Hossain, K. I. (2004): Nitrate removal in drinking water with a biodegradable polymer, PBA: opportunities and weaknesses of this technology. *Young Researchers 2004*, 175.
- Hossain, M. M.; Filipov, N. M. (2008): Alteration of dopamine uptake into rat striatal vesicles and synaptosomes caused by an in vitro exposure to atrazine and some of its metabolites. *Toxicology* 248 (1), 52–58, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TCN-4S2668G-5/2/2051f36935bf47fd405ff7a0239cd73b>.
- Hu, J. Y.; Aizawa, T.; Magara, Y. (1997): Evaluation of adsorbability of pesticides in water on powdered activated carbon using octanol-water partition coefficient. *Water Sci. Tech.* 35 (7), 219–226.
- Hussen, A.; Westbom, R.; Megersa, N.; Mathiasson, L.; Björklund, E. (2006): Development of a pressurized liquid extraction and clean-up procedure for the determination of [alpha]-endosulfan, [beta]-endosulfan and endosulfan sulfate in aged contaminated Ethiopian soils. *J. Chrom. A* 1103 (2), 202–210, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG8-4HVDJGS-1/2/1c1535efb6cb4e990c3c9f78ad74cddd>.

## Literaturverzeichnis

- Hutmacher, D. W.; Schantz, T.; Zein, I.; Ng, K. W.; Teoh, H.; Tan, K. C. (2001): Mechanical properties and cell cultural response of polycaprolactone scaffolds designed and fabricated via fused deposition modeling. *J. Biomed. Mater. Res.* 55 (2), 203–216, Web: [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636\(200105\)55:2<203::AID-JBM1007>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636(200105)55:2<203::AID-JBM1007>3.0.CO;2-7).
- Hütter, L. A. (1992): Wasser und Wasseruntersuchung. Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren. 5. Aufl. Frankfurt am Main, Aarau [etc.]: O. Salle; Verlag Sauerländer.
- laquinta, M.; Stoller, M.; Merli, C. (2009): Optimization of a nanofiltration membrane process for tomato industry wastewater effluent treatment. *Engineering with Membranes 2008 - Membrane Processes: Development, Monitoring and Modelling From the Nano to the Macro Scale, Engineering with Membranes 2008. Desalination* 245 (1-3), 314–320, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-4WTSXCN-10/2/d8f02bfcd168dbef56d17e312b7946f6>.
- Janda, V.; Rudovský, J.; Wanner, J.; Marha, K. (1988): In situ denitrification of drinking water. *Water Sci. Tech.* 20 (3), 215–219.
- Jiraratananon, R.; Sungpet, A.; Luangsowan, P. (2000): Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination* 130 (2), 177–183, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-41XVB4M-8/2/e178b70f4b0cd983530f600dedc0414e>.
- Job, G.; Ruffler, R. (2011): *Physikalische Chemie. Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten.* 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/680694246>.
- Kadlec, R. H.; Reddy, K. R. (2001): Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environ. Res.* 73 (5), 543–557, Web: <http://www.jstor.org/stable/25045537>.
- Kamrin, M. A. (2000): Pesticide profiles. Toxicity, environmental impact, and fate: Chapman & Hall/CRCnet-Base.
- Kelby, (2008): *Das digitale Fotografie-Buch.* [4. Dr.]. München: Addison-Wesley.
- Kesore, K.; Janowski, F.; Shaposhnik, V. A. (1997): Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water. *J. Membr. Sci.* 127 (1), 17–24, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGK-3S9TGK2-T/2/5acd3bb7ca75ca8ef3965374344e0de4>.
- Keszler, A.; Piknova, B.; Schechter, A. N.; Hogg, N. (2008): The reaction between nitrite and oxyhemoglobin: a mechanistic study. *J. Biol. Chem.* 283 (15), 9615.
- Kiso, Y.; Nishimura, Y.; Kitao, T.; Nishimura, K. (2000): Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 171 (2), 229–237, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGK-403W4MP-7/2/f50b0978a8905a13a0d3f12b0510c704>.
- Kjærstad, M. B.; Andersen, H. R.; Taxvig, C.; Hass, U.; Petersen, M. A.; Metzdorff, B.; Vinggaard, A. (2007): Effects of azole fungicides on the function of sex and thyroid hormones. Danish EPA, Web: <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2007/978-87-7052-538-1/pdf/978-87-7052-539-8.pdf>, aufgerufen: 31.05.2010.
- Klöppel, H.; Kördel, W. (1997): Pesticide volatilization and exposure of terrestrial ecosystems. *Chemosphere* 35 (6), 1271–1289.
- Knox, J. R.; Toia, R. F.; Casida, J. E. (1992): Insecticidal thioureas: preparation of [phenoxy-4-<sup>3</sup>H]diafenthion, the corresponding carbodiimide, and related compounds. *J. Agr. Food Chem.* 40, 909–913, Web: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf00017a043>.
- Kobayashi, S.; Uyama, H.; Takamoto, T. (2000): Lipase-catalyzed degradation of polyesters in organic solvents. A new methodology of polymer recycling using enzyme as catalyst. *Biomacromolecules* 1 (1), 3–5, Web: <http://dx.doi.org/10.1021/bm990007c>.
- Koch, M. (2008): *Wasserfakten im Überblick.* Hg. v. Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (bdew), Web:

## Literaturverzeichnis

[https://www.bdew.de/bdew.nsf/id/DE\\_id100112170\\_/\\$file/Wasserrfakten%20im%20%20%20C3%9Cberblick%20-%20freier%20Bereich%20August%202008.pdf](https://www.bdew.de/bdew.nsf/id/DE_id100112170_/$file/Wasserrfakten%20im%20%20%20C3%9Cberblick%20-%20freier%20Bereich%20August%202008.pdf), aufgerufen: 14.11.2009.

Koopman, H. (1960): 2, 6-Dichlorobenzonitrile: a new herbicide. *Nature* 186, 89–90.

Kördel, W.; Stutte, J.; Kotthoff, G. (1993): HPLC-screening method for the determination of the adsorption-coefficient on soil-comparison of different stationary phases. *Chemosphere* 27 (12), 2341–2352, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4888KD9-1T6/2/63b5f92b908cde7008fe0e9c5ab0dcf6>.

Kördel, W.; Stutte, J.; Kotthoff, G. (1995): HPLC-screening method to determine the adsorption coefficient in soil-comparison of immobilized humic acid and clay mineral phases for cyanopropyl columns. *Sci. Total Environ.* 162 (2-3), 119–125, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V78-3Y6HGJS-5/2/b2a7823d939bb8df2c789362cae07de8>.

Köšutić, K.; Furac, L.; Sipos, L.; Kunst, B. (2005): Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separ. Purif. Tech.* 42 (2), 137–144, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THJ-4D999D7-1/2/85366d258c6b734548417d913fa98a48>.

Kowalzik, A.; Pilchowski, K. (1999): Untersuchungen zur adsorptiven Abtrennung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) aus huminstoffhaltigen Wässern mit neuartigen Adsorberpolymeren. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27 (2), 79–86, Web: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-401X\(199902\)27:2<79::AID-AHEH79>3.0.CO;2-C](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-401X(199902)27:2<79::AID-AHEH79>3.0.CO;2-C).

Koyuncu, I. (2002): Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinyl-sulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination* 143 (3), 243–253, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-46FS8S9-5/2/a95700a8ce76d6f883aa209d7d6c1b70>.

Krämer, W.; Schirmer, U. (2007): *Modern crop protection compounds*. Weinheim: Wiley-VCH, Web: [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2843952&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2843952&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm).

Kricheldorf, H. R.; Hachmann-Thießen, H. (2005): Telechelic and star-shaped poly(epsilon-caprolactone) functionalized with triethoxysilyl groups - new biodegradable coatings and adhesives. *Macromol. Chem. Phys.* 206 (7), 758–766, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200400494>.

Kromidas, S.; Kuss, H.-J. (2008): *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten. Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC ; [mit CD]*. Weinheim: WILEY-VCH-Verl., Web: [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2982612&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2982612&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm).

Kruihof, J. C.; van Bennekom, C. A.; Dierx, H. A.; Hijnen, W. A. M.; van Passen, J. A. M.; Schippers, J. C. (1988): Nitrate removal from ground water by sulfur/limestone filtration. *Water Supply* 6, 207–217.

Kruskal, W. H.; Wallis, W. A. (1952): Use of ranks in one-criterion variance analysis. *J. Am. Stat. Assoc.* 47 (260), 583–621, Web: <http://www.jstor.org/stable/2280779>.

Kruskal, W. H.; Wallis, W. A. (1953): Errata: Use of ranks in one-criterion variance analysis. *J. Am. Stat. Assoc.* 48 (264), 907–911, Web: <http://www.jstor.org/stable/2281082>.

Kunz, P.; von Both, G.-D.; Dott, W. (1992): *Gezüchtete Mikroorganismen in Abwasserreinigungsanlagen. Möglichkeiten und Grenzen. Ehningen bei Böblingen: Expert-Verl.*, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/75255027&ap=citavi>.

Kurt, M.; Dunn, I. J.; Bourne, J. R. (1987): Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with HSUBFONT SIZE='-1/2/FONT/SUB in a fluidized-bed biofilm reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 29 (4), 493–501, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260290414>.

Kwon, G.-S.; Sohn, H.-Y.; Shin, K.-S.; Kim, E.; Seo, B.-I. (2005): Biodegradation of the organochlorine insecticide, endosulfan, and the toxic metabolite, endosulfan sulfate, by *Klebsiella oxytoca* KE-8. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67 (6), 845–850, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-004-1879-9>.

Labet, M.; Thielemans, W. (2009): Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chem. Soc. Rev.* 38 (12), 3484–3504, Web: <http://www.rsc.org/publishing/journals/CS/article.asp?doi=B820162P>.

## Literaturverzeichnis

Langergraber, G.; Gupta, J. K.; Pressl, A.; Hofstaedter, F.; Lettl, W.; Weingartner, A.; Fleischmann, N. (2004): On-line monitoring for control of a pilot-scale sequencing batch reactor using a submersible UV/VIS spectrometer. *Water Sci. Tech.* 50 (10), 73–80, Web: [http://www.s-can.at/medialibrary/publications/p\\_2004\\_03.pdf](http://www.s-can.at/medialibrary/publications/p_2004_03.pdf).

Lecloux, A. J. (1999): Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catal. Today* 53 (1), 23–34, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-3XKF7M7-4/2/4dcca8dced903e672cb88fdc7f95c184>.

Lee, H.-K.; Moon, J.-K.; Chang, C.-H.; Choi, H.; Park, H.-W.; Park, B.-S.; Lee, H.-S.; Hwang, E.-C.; Lee, Y.-D.; Liu, K.-H.; Kim, J.-H. (2006): Stereoselective Metabolism of Endosulfan by Human Liver Microsomes and Human Cytochrome P450 Isoforms. *Drug. Metabol. Dispos.* 34 (7), 1090–1095, Web: 10.1124/dmd.105.009134 / <http://dmd.aspetjournals.org/content/34/7/1090.abstract>.

Letterman, R. D. (1999): *Water quality and treatment. A handbook of community water supplies.* 5. ed. New York: McGraw-Hill, Web: <http://www.loc.gov/catdir/bios/mh041/99049136.html> / <http://www.loc.gov/catdir/description/mh023/99049136.html> / <http://www.loc.gov/catdir/toc/mh023/99049136.html> / <http://www.gbv.de/dms/bowker/toc/9780070016590.pdf>.

Levenspiel, O. (1999): *Chemical reaction engineering.* 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley, Web: <http://www.loc.gov/catdir/toc/onix04/97046872.html>.

LfU Bayern (2008a): Pflanzenschutzmittel in der LfU Umwelt. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU Bayern) (UmweltWissen), Web: [http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw\\_52\\_pflanzenschutzmittel\\_umwelt.pdf](http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_52_pflanzenschutzmittel_umwelt.pdf), aufgerufen: 02.01.2009.

LfU Bayern (2008b): Umweltmedium Luft. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU Bayern) (UmweltWissen), Web: [http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw\\_68\\_umweltmedium\\_luft.pdf](http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_68_umweltmedium_luft.pdf), aufgerufen: 27.12.2009.

Li, J. J. (2006): *Name reactions. A collection of detailed reaction mechanisms.* Third Expanded Edition. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Springer-11644 /Dig. Serial]), Web: <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30031-7>.

Li, K. (2007): *Ceramic membranes for reaction and separation.* Hoboken, NJ: John Wiley.

Liapor GmbH & Co. KG (Hg.): *Technische Daten für die wärme- und schalldämmende Hohlraumschüttung mit Liapor 4/8 und Liapor 8/16,* Web: [http://www.liapor.com/media/at\\_downloads/datei/14\\_tab\\_schuetting\\_lose.pdf](http://www.liapor.com/media/at_downloads/datei/14_tab_schuetting_lose.pdf), aufgerufen: 30.01.2011.

Lieshout, M. I. (2005): *Tissue engineered aortic valves based on a knitted scaffold.* Dissertation. Technische Universiteit Eindhoven, Web: <http://alexandria.tue.nl/extra2/200513307.pdf>, aufgerufen: 07.03.2010.

Looser, R.; Froescheis, O.; Cailliet, G. M.; Jarman, W. M.; Ballschmiter, K. (2000): The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part II: organochlorine pesticides in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California). *Chemosphere* 40 (6), 661–670.

Lopes, C. N.; Petrus, J. C. C.; Riella, H. G. (2005): Color and COD retention by nanofiltration membranes. *Desalination* 172 (1), 77–83, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-4FBWCSK-K/2/fd05a7aad745872155a6d71d6b137cf6>.

Lowry, O. H.; Rosenbrough, N. J.; Farr, A. (1951): Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193, 265–275.

LUBW (2005): *Grundwasser-Überwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 2005.* Hg. v. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (Grundwasserschutz, 30), Web: [http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/17855/grundwasser\\_ueberwachung\\_ergebnisse\\_2005.pdf?command=downloadContent&filename=grundwasser\\_ueberwachung\\_ergebnisse\\_2005.pdf](http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/17855/grundwasser_ueberwachung_ergebnisse_2005.pdf?command=downloadContent&filename=grundwasser_ueberwachung_ergebnisse_2005.pdf), aufgerufen: 22.06.2011.

Lüdtke, K.; Peinemann, K.-V.; Kasche, V.; Behling, R.-D. (1998): Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes. *J. Membr. Sci.* 151 (1), 3–11, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T6TK-3V8VDFN-2/2/90c67ef24f5b5dbdd5a9a85dbda52e53>.

## Literaturverzeichnis

- Mamy, L.; Barriuso, E. (2005): Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* 61 (6), 844–855, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4GCX044-7/2/131650668d6ceccea650b2717618f161>.
- Marten, E. (2000): Korrelationen zwischen der Struktur und der enzymatischen Hydrolyse von Polyestern. Dissertation. TU Braunschweig, Web: <http://www.biblio.tu-bs.de/ediss/data/20000824a/20000824a.pdf>, aufgerufen: 17.07.2011.
- Matatov-Meytal, Y.; Barelko, V.; Yuranov, I.; Sheintuch, M. (2000): Cloth catalysts in water denitrification: I. Pd on glass fibers. *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2), 127–135, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF6-408TN7B-6/2/86d03a729845dc4381a866512e7e3f0c>.
- Matějů, V.; Cizinská, S.; Krejčí, J.; Janoch, T. (1992): Biological water denitrification--A review. *Enzym. Microb. Tech.* 14 (3), 170–183, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG1-47DM5MG-YJ/2/8806d12b8a00fec3b3df6a51f45e7d09>.
- Matolcsy, G.; Nádasy, M.; Andriská, V. (1988): *Pesticide chemistry*. Amsterdam: Elsevier (Studies in environmental science, 32).
- Melin, T.; Rautenbach, R. (2007): *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag (Springer-11777 /Dig. Serial]), Web: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-34328-8>.
- Mercer, E. I. (1984): The biosynthesis of ergosterol. *Pestic. Sci.* 15 (2), 133–155, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/ps.2780150206>.
- Mergaert, J.; Boley, A.; Cnockaert, M. C.; Müller, W.-R.; Swings, J. (2001): Identity and Potential Functions of Heterotrophic Bacterial Isolates from a Continuous-Upflow Fixed-Bed Reactor for Denitrification of Drinking Water with Bacterial Polyester as Source of Carbon and Electron Donor. *Syst. Appl. Microbiol.* 24 (2), 303–310.
- Mergaert, J.; Cnockaert, M. C.; Swings, J. (2003): *Thermomonas fusca* sp. nov. and *Thermomonas brevis* sp. nov., two mesophilic species isolated from a denitrification reactor with poly( $\epsilon$ -caprolactone) plastic granules as fixed bed, and emended description of the genus *Thermomonas*. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 53 (6), 1961–1966.
- Miyai, T.; Ito, A.; Tamazawa, G.; Matsuno, T.; Sogo, Y.; Nakamura, C.; Yamazaki, A.; Satoh, T. (2008): Antibiotic-loaded poly- $\epsilon$ -caprolactone and porous  $\beta$ -tricalcium phosphate composite for treating osteomyelitis. *Biomaterials* 29 (3), 350–358, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWP-4R172TJ-1/2/239e917f481d9b2007d9451d976a2440>.
- Mochizuki, M.; Hirano, M.; Kanmuri, Y.; Kudo, K.; Tokiwa, Y. (1995): Hydrolysis of polycaprolactone fibers by lipase: Effects of draw ratio on enzymatic degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (2), 289–296, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/app.1995.070550212>.
- Mohapatra, P.; Kumar, M.; Gajbhiye, V. T.; Agnihotri, N. P. (1995): Ground water contamination by organochlorine insecticide residues in a rural area in the indo-gangetic plain. *Environ. Monit. Assess.* 35 (2), 155–164, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00633712>.
- Moretti, M.; Marcarelli, M.; Villarini, M.; Fatigoni, C.; Scassellati-Sforzolini, G.; Pasquini, R. (2002): In vitro testing for genotoxicity of the herbicide terbutryn: cytogenetic and primary DNA damage. *Toxicol. Vitro.* 16 (1), 81–88, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TCP-44YNY34-B/2/788f6b3a8a4b8bb0c2af7674dc6571af>.
- Morrison D. (2010): Ermittlung gasförmiger Emissionen von Biopolymeren durch Thermoextraktion. Diplomarbeit. Universität Stuttgart. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA).
- Mortimer, C. E.; Müller, U. (1996): *Chemie. Das Basiswissen der Chemie; mit Übungsaufgaben*. 6., völlig Neubearb. und erw. Stuttgart: Thieme, Web: <http://www.worldcat.org/oclc/52655284>.
- Mülhardt, C. (2003): *Der Experimentator: Molekularbiologie, Genomics*. 4., Aufl. Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl., Web: <http://www.worldcat.org/oclc/76527841>.

## Literaturverzeichnis

- Müller, W.-R.; Boley, A. (2001): Trinkwasseraufbereitung mit biologisch abbaubaren Polymeren, ein Einfachverfahren zur Denitrifikation und Elimination organischer Schadstoffe. Der Stickstoff im Wasser, Abwasser. 1. Hydrochem. und Hydrobiol. Kolloq. Hg. v. München: Oldenbourg Industrieverlag (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 166).
- Müller, W.-R.; Boley, A. (2004): Vorhabenbeschreibung nach AZK (Verbundvorhaben) Entwicklung neuer Verfahren zur simultanen Elimination von organischen Schadstoffen (Pestizide) und Nitrat aus Trinkwasser unter Verwendung biologisch abbaubarer Festsubstrate. Teilprojekt III. Antrag gestellt: 21.12.2004, Zuwendungsbescheid vom Projektträger genehmigt: 11.10.2006. Hg. v. Projektträger Wassertechnologie und Entsorgung Karlsruher Institut für Technologie. Bearbeitende Einrichtung: Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA), Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft, Arbeitsbereich Biologie (Förderkennzeichen 02WT0706).
- Müller, W.-R.; Heinemann, A.; Schäfer, C.; Wurmthaler J.; Reutter T. (1992): Aspects of PHA (Poly- $\beta$ -Hydroxy-Butyric-Acid) as H-Donator for denitrification in water treatment processes. *Water Supply* 10 (3), 79–90.
- Müller, W.-R.; Sperandio, A.; Erne, M. (1985): Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der weitergehenden Abwasserreinigung. *Landwirtschaftl. Forsch.* 38 (1-2), 132–138.
- Mutschmann, J.; Stimmelmayer, F. (2007): Taschenbuch der Wasserversorgung. 14., vollständig überarbeitete Auflage. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag | GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden (Springer-11777 /Dig. Serial]), Web: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9079-5>.
- Ochmann, C. (2004): Wirbelbettverfahren zur komplexen kommunalen Abwasserreinigung unter Verwendung von auf heterogenen Polymerstrukturen (Biocompounds) immobilisierten Mikroorganismen. 1. Aufl. Leipzig: Engelsdorfer Verl. (Wissenschaft & Technik, 51).
- OECD (Hg.) (17.07.92): Ready Biodegradability. Adopted by the Council on 17th July 1992 (OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS, 301), Web: <http://www.oecd.org/dataoecd/17/16/1948209.pdf>, aufgerufen: 24.08.2011.
- Ottley, C. J.; Davison, W.; Edmunds, W. M. (1997): Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (9), 1819–1828, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V66-3T7HYNR-1C/2/8117b643907d13cbd0153e120b6dec18>.
- Ottow, J. C. G.; Bidlingmaier, W. (1997): Umweltbiotechnologie. Stuttgart: Fischer, Web: <http://www.gbv.de/dms/goettingen/225742985.pdf>.
- Overath, H. (1999): Stand der Denitrifikation im Trinkwasserbereich. In: C. Fritz, H. H. Hahn und W. Lengyel (Hg.): Handbuch Wasserversorgungs- und Abwassertechnik, Bd. 2. 6. Ausg. 2 Bände. Essen: Vulkan-Verl. (2) S. 309–332.
- Ovez, B.; Höll, W. H. (2008): Adsorption of atrazine and simazine from aqueous Solutions onto poly( $\epsilon$ -caprolactone). *CLEAN – Soil, Air, Water* 36 (10-11), 900–904, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/clen.200700203>.
- Parochetti, J. V.; Hein, E. R.; Colby, R. (1971): Volatility of Dichlobenil. *Weed Sci.* 19 (1), 28–31, Web: <http://www.jstor.org/stable/4041811>.
- Pestemer, W.; Süß, A.; Bischoff, G.; Mueller, A. W.; Stähler, M. (2005): Anleitung zur Durchführung eines chemisch-biologischen Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern der Agrarlandschaft. Ribbesbüttel: Saphir-Verl.
- Pfenning, K. S.; McMahon, P. B. (1997): Effect of nitrate, organic carbon, and temperature on potential denitrification rates in nitrate-rich riverbed sediments. *J. Hydrol. (Amsterdam, Neth.)* 187 (3–4), 283–295, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169496030521>.
- Pimentel, D.; Levitan, L. (1986): Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. *BioScience* 36 (2), 86–91.

## Literaturverzeichnis

- Prüsse, U.; Hähnlein, M.; Daum, J.; Vorlop, K.-D. (2000): Improving the catalytic nitrate reduction. *Catal. Today* 55 (1-2), 79–90, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-3YTBXWF-9/2/b81392e7241e64e144945a2953bd82bb>.
- Ralston-Hooper, K.; Hardy, J.; Hahn, L.; Ochoa-Acuña, H.; Lee, L.; Mollenhauer, R.; Sepúlveda, M. (2009): Acute and chronic toxicity of atrazine and its metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine on aquatic organisms. *Ecotoxicology* 18 (7), 899–905, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-009-0351-0>.
- Rao, D. M. R.; Devi, A. P.; Murty, A. S. (1981): Toxicity and metabolism of endosulfan and its effect on oxygen consumption and total nitrogen excretion of the fish *Macrognathus aculeatus*. *Pestic. Biochem. Physiol.* 15 (3), 282–287, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WP8-4FOPT94-38/2/3e10c5e2919eaa1d0d5b0658c8eec4bd>.
- Rao, D. M. R.; Murty, A. S. (1982): Toxicity and metabolism of endosulfan in three freshwater catfishes. *Environ. Pollut. A* 27 (3), 223–231, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B75CH-48XVHN8-BN/2/35ec236894329df62742365ac09e2cef>.
- Rauschmaier, R.; Bardtke, D. (1985): Birkenholz als Wasserstoffdonator bei der mikrobiellen Elimination von Nitrat aus Wasser. *Material und Organismen* 20 20, 253–264.
- Reich-Walber, M. (1990): Verfahrenstechnische Optimierung des Roto-Bioreaktors im Hinblick auf die Denitrifikation von Trinkwässern. Dissertation. RWTH Aachen.
- Reppe, W. (1955): Äthinylierung VI. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 596 (1), 158–224, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.19555960109>.
- Richard, Y. R. (1989): Operating Experiences of Full-Scale Biological and Ion-Exchange Denitrification Plants in France. *Water Environ. J.* 3 (2), 154–167, Web: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1747-6593.1989.tb01503.x>.
- Rieger, L.; Langergraber, G.; Kaelin, D.; Siegrist, H.; Vanrolleghem, P. A. (2008): Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate. *Water Sci. Tech.* 57 (10), 1563–1570, Web: <http://modeleau.fsg.ulaval.ca/fileadmin/modeleau/documents/Publications/pvr766.pdf>, aufgerufen: 30.11.2012.
- Rogalla, F.; Ravarini, P.; de Larminat, G.; Couttelle, J. (1990): Large-Scale Biological Nitrate and Ammonia Removal. *Water Environ. J.* 4 (4), 319–328, Web: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1747-6593.1990.tb01400.x>.
- Roloff, B.; Belluck, D.; Lorraine, M. (1992): Cytogenetic effects of cyanazine and metolachlor on human lymphocytes exposed in vitro. *Mutat. Res. Lett.* 281 (4), 295–298, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B73H4-47P8439-5C/2/af7e4bd80203bdd1acbb20cf3a657ec7>.
- Rosa, D. S.; Lopes, D. R.; Calil, M. R. (2005): Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with starches. *Polymer Test.* 24 (6), 756–761, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941805000632>.
- Rosa, D. S.; Rodrigues, T. C.; das Graças Fassina Guedes, C.; Calil, M. R. (2003): Effect of thermal aging on the biodegradation of PCL, PHB-V, and their blends with starch in soil compost. *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (13), 3539–3546, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/app.12537>.
- Rudén, C.; Hansson, O. (2003): How accurate are the European Union's classifications of chemical substances. *Toxicol. Lett.* 144 (2), 159–172, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TCR-4909G77-1/2/a299347976dea5b5d49be3cb4e85148b>.
- Ruder, F. J.; Guyer, W.; Benson, J. A.; Kayser, H. (1991): The thiourea insecticide/acaricide diafenthiuron has a novel mode of action: Inhibition of mitochondrial respiration by its carbodiimide product. *Pestic. Biochem. Physiol.* 41 (2), 207–219, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WP8-4DXK9YC-9H/2/6533e7a34d83c09e68d425b39e151f95>.
- Rusiecki, J. A.; Hou, L.; Lee, W. J.; Blair, Dosemeci, M.; Lubin, J. H.; Bonner, M.; Samanic, C.; Hoppin, J. A.; Sandler, D. P.; Alavanja, M. C. R. (2006): Cancer incidence among pesticide applicators exposed to metolachlor in the Agricultural Health Study. *Int. J. Canc.* 118 (12), 3118–3123, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/ijc.21758>.

## Literaturverzeichnis

- Russom, C. L.; Bradbury, P.; Broderius, J.; Hammermeister, D. E.; Drummond, R. A. (1997): Predicting modes of toxic action from chemical structure: Acute toxicity in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 16 (5), 948–967, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620160514>.
- Saïda, A. B. (2007): SWTEST. Shapiro-Wilk parametric hypothesis test of composite normality. *Matlab® Central*, Web: <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/13964-shapiro-wilk-and-shapiro-francia-normality-tests/content/swtest.m>, zuletzt aktualisiert am 22.01.2012, aufgerufen: 22.01.2012.
- Salhani, N.; Uelker-Deffur, A. (1998): Improved quantification of aggregated bacteria by combined enzymatic and mechanical treatment of flocs and biofilm from a rotating drum bioreactor. *Water Res.* 32 (4), 1287–1295, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497002844>.
- Schmeier, J. (2008): Analytical determination and characterisation of potential metabolites generated by the biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) under denitrifying conditions. Master of Science Study. Universität Stuttgart. ISWA.
- Schoeman, J. J.; Steyn, A. (2003): Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* 155 (1), 15–26, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-49G426P-3/2/88ba024e71e28f7cc41270a0af4e484b>.
- Schwartz, T.; Karolewicz, A.; Obst, U. (2010): Entwicklung neuer Verfahren zur simultanen Elimination von organischen Schadstoffen (Pestizide) und Nitrat aus Trinkwasser unter Verwendung biologisch abbaubarer Festsubstrate. Abschlussbericht des Teilziels 1.2.2. Hg. v. Institut für Funktionelle Grenzflächen. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Schwedt, G.; Schreiber, J. (2001): Taschenatlas der Umweltchemie. Weinheim: Thieme; [Wiley-VCH].
- Schweizer, W. (2007): MATLAB kompakt. 2., überarb. Aufl. München: Oldenbourg, Web: [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2838585&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2838585&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm) / <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/516035827.PDF>.
- Scott, G. I.; Fulton, M. H.; Wirth, E. F.; Chandler, G. T.; Key, P. B.; Daugomah, J. W.; Bearden, D.; Chung, K. W.; Strozier, E. D.; DeLorenzo, M.; Sivertsen, S.; Dias, A.; Sanders, M.; Macauley, J. M.; Goodman, L. R.; La-Croix, M. W.; Thayer, G. W.; Kucklick, J. (2002): Toxicological studies in tropical ecosystems: An ecotoxicological risk assessment of pesticide runoff in south florida estuarine ecosystems. *J. Agr. Food. Chem.* 50 (15), 4400–4408, Web: doi:10.1021/jf011356c / <http://dx.doi.org/10.1021/jf011356c>.
- Seward, J. R.; Hamblen, E. L.; Schultz, T. W. (2002): Regression comparisons of tetrahymena pyriformis and poecilia reticulata toxicity. *Chemosphere* 47 (1), 93–101, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-448FP1F-1/2/7f49c8d6dd4ae3ec5fbff50a129c7bac>.
- Shapiro, S.; Francia, R. S. (1972): An approximate analysis of variance test for normality. *J. Am. Stat. Assoc.* 67 (337), 215–216, Web: <http://www.jstor.org/stable/2284728>.
- Shapiro, S.; Wilk, M. B. (1965): An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* 52 (3/4), 591–611, Web: <http://www.jstor.org/stable/2333709>.
- Shen, Z.; Wang, J. (2011): Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier. *Bioresour. Technol.* 102 (19), 8835–8838, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411009175>.
- Shenoy, D. B.; Amiji, M. M. (2005): Poly(ethylene oxide)-modified poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles for targeted delivery of tamoxifen in breast cancer. *Int. J. Pharm.* 293 (1-2), 261–270, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517305000116>.
- Shiklomanov, I. (2000): Appraisal and assessment of world water resources. *Water Int.* 25 (1), 11–32.
- Shimabukuro, R. H.; Frear, D. S.; Swanson, H. R.; Walsh, W. C. (1971): Glutathione conjugation: An enzymatic basis for atrazine resistance in corn. *Plant Physiol.* 47 (1), 10–14, Web: [10.1104/pp.47.1.10](http://www.plantphysiol.org/cgi/content/abstract/47/1/10) / <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/abstract/47/1/10>.

## Literaturverzeichnis

- Shimabukuro, R. H.; Swanson, H. R.; Walsh, W. C. (1970): Glutathione conjugation: Atrazine detoxication mechanism in corn. *Plant Physiol.* 46 (1), 103–107, Web: 10.1104/pp.46.1.103 / <http://www.plantphysiol.org/cgi/content/abstract/46/1/103>.
- Siebers, J.; Binner, R.; Wittich, K.-P. (2003): Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops. *Chemosphere* 51 (5), 397–407.
- Siebers, J.; Gottschild, D.; Nolting, H. -G (1994): Pesticides in precipitation in Northern Germany. *Chemosphere* 28 (8), 1559–1570, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4888JMC-1HF/2/88dc012b105918f458882a4c431f7f2d>.
- Sladen, W. J. L. (1966): DDT residues in Adelie penguins and a crabeater seal from Antarctica. *Nature* 210, 670–673.
- Snoo, G. R. de; Wit, P. J. de (1998): Buffer zones for reducing pesticide drift to ditches and rRisks to aquatic organisms. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 41 (1), 112–118, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WDM-45JB828-1H/2/efd45a0745d25136afa159028fcc3684>.
- Snyder, A.; Adham, S.; Redding, A. M.; Cannon, F. S.; DeCarolis, J.; Oppenheimer, J.; Wert, E. C.; Yoon, Y. (2007): Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability. Desalination* 202 (1-3), 156–181, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-4MG7BS6-V/2/b94a8e1ae6bea0f34851d268382b1399>.
- Soares, M. I. M.; Abeliovich, A. (1998): Wheat straw as substrate for water denitrification. *Water Res.* 32 (12), 3790–3794, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498001365>.
- Sodian, R.; Sperling, J. S.; Martin, D. P.; Egozy, A.; Stock, U.; Mayer Jr, J. E. (2000): Fabrication of a trileaflet heart valve scaffold from a polyhydroxyalkanoate biopolyester for use in tissue engineering. *Tissue Eng.* 6 (2), 183–188.
- Solvay (2001): CAPA® Polycaprolactones, versatile raw materials for coatings. Solvay Caprolactones, Web: [http://perstorpcaprolactones.com/docroot/capro/static\\_files/attachments/CAPA,\\_Versatile\\_Raw\\_Materials\\_for\\_Coatings.pdf](http://perstorpcaprolactones.com/docroot/capro/static_files/attachments/CAPA,_Versatile_Raw_Materials_for_Coatings.pdf), aufgerufen: 04.03.2010.
- Sommer, C.; Bürger, H.; Häusler, K.-G.; Popov, G. (1997): Charakterisierung von vernetzten Polymeren, 9a. Verfolgung der Nachvernetzung von Poly(styrol-co-divinylbenzol) zu feinporigen Adsorberpolymeren. *Angew. Makromol. Chem.* 246 (1), 137–168, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1997.052460111>.
- Sonnenburg, A.; Urban, W. (2005): Untersuchungen zur Denitrifikation in der Wasseraufbereitung mit Hilfe des biologisch abbaubaren Kunststoffes PCL. *Praktische Versuche und numerische Modellierungen. Gas-und Wasserfach. Wasser, Abwasser* 146 (1), S. 33–39.
- Sontheimer, H.; Snoeyink, V. L.; Chen, A. S. C.; Voudrias, E. A. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe [Germany]: DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.
- Soto, A.; Chung, K. L.; Sonnenschein, C. (1994): The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. *Environ. Health Perspect.* 102 (4), 380.
- Sperandio, A.; Püchner, P. (1993): Bestimmung der Gesamtproteine als Biomasse-Parameter in wässrigen Kulturen und auf Trägermaterialien aus Bio-Reaktoren. *GW Gas Wasserfach: Wasser, Abwasser* 134 (8), 482–485.
- Spiegel, M. R.; Stephens, L. J. (2003): Statistik. [1200 praxisnahe Übungen mit Lösungen ; binomische, Normal- und Poisson-Verteilung, Chi-Quadrat-Test, Korrelationstheorie und Abweichungsanalyse]. 1. Aufl. Bonn: Mitp.
- Sposito, G. (2008): *The chemistry of soils.* 2. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, Web: <http://www.gbv.de/dms/bowker/toc/9780195313697.pdf>.
- Stackelberg, P. E.; Gibs, J.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, D.; Lippincott, R. L. (2007): Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377 (2-3), 255–272, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V78-4NB2SFN-2/2/f53e1bb881937baef216d0ad1ab182a7>.

## Literaturverzeichnis

- StatBA (2009): Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland 2009. Wiesbaden: Statistisches Bundesamt Deutschland.
- Storey, M. V.; van der Gaag, B.; Burns, B. P. (2011): Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems. *Water Res.* 45 (2), 741–747, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410006251>.
- Strasburger, E.; Sitte, P. (1993): Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 50 Tabellen. 33. Aufl., 1. durchges. Nachdr. / Neubearb. von Peter Sitte, Stuttgart: Fischer, G. Verl., Web: <http://www.worldcat.org/oclc/180673606>.
- Streat, M.; Sweetland, L. A. (1998a): Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymer phases: Part 1 -- Physical and chemical characterization of adsorbents. *Process Saf. Environ. Protect.* 76 (2), 115–126, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B8JGG-4RSJN5R-5/2/1cb35499dfaeafc84f931a59528e34dd>.
- Streat, M.; Sweetland, L. A. (1998b): Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymer phases: Part 2 -- Sorption studies. *Process Saf. Environ. Protect.* 76 (2), 127–134, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B8JGG-4RSJN5R-6/2/f5ac672933bc597fda010779d9c60dea>.
- Striewisch, T. (2008): Der große Humboldt-Fotolehrgang. Von der Aufnahme zum fertigen Bild, alles über Kamera und Zubehör, digitale Bildbearbeitung. 5., vollst. aktualisierte Aufl. Hannover: Humboldt (Freizeit & Hobby), Web: <http://d-nb.info/987935976/04> / [http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3081356&prov=M&dok\\_var=1&dok\\_ext=htm](http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=3081356&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm) / <http://www.gbv.de/dms/faz-rez/FTUM200801291543897.pdf>.
- Strukul, G.; Gavagnin, R.; Pinna, F.; Modaferrri, E.; Perathoner, S.; Centi, G.; Marella, M.; Tomaselli, M. (2000): Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. *Catal. Today* 55 (1-2), 139–149, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-3YTBXWFG/2/3fd8dc62a926471d5f665e92279bf2b5>.
- Sturm, S.; Kiefer, J.; Kollotzek, D.; Rogg, J. M. (2010): Fachberichte Aktuelle Befunde der Metaboliten von Tolyfluamid und Chloridazon in den zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwasservorkommen Baden-Württembergs. *GWf Gas Wasserfach: Wasser, Abwasser* 151 (10), 950, Web: [www.tzw.de/pdf/abteilungen/grundwasser\\_und\\_boden/gwf\\_10\\_2010\\_sturm.pdf](http://www.tzw.de/pdf/abteilungen/grundwasser_und_boden/gwf_10_2010_sturm.pdf), aufgerufen: 16.11.2012.
- Sutton, P. M.; Murphy, K. L.; Dawson, R. N. (1975): Low-Temperature Biological Denitrification of Wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47 (1), 122–134, Web: <http://www.jstor.org/stable/25038602>.
- Tai, M. H.; Saha, B.; Streat, M. (1999): Characterisation and sorption performance of a Hypersol-Macronet polymer and an activated carbon. *React. Funct. Polym.* 41 (1-3), 149–161, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TY0-3WV9P9R-K/2/b59adafa220466c8d628a5463561f485>.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. (2003): Wastewater engineering. Treatment and reuse. 4. Aufl. Boston: McGraw-Hill.
- The MathWorks, Inc (Hg.) (2007): Image Processing Toolbox 5. User's Guide, Web: <http://www.mathworks.com/help/toolbox/images/>, aufgerufen: 02.03.2011.
- Thomas, M.; DiCosimo, R.; Nagarajan, V. (2002): Biocatalysis: Applications and potentials for the chemical industry. *Trends Biotechnol.* 20 (6), 238–242, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TCW-45R7651-9/2/75f548bbc2d02c43b884691a851830f6>.
- Till, B. A.; Weathers, L. J.; Alvarez, P. J. J. (1998): Fe(0)-supported autotrophic denitrification. *Environ. Sci. Technol.* 32 (5), 634–639, Web: [doi:10.1021/es9707769](https://doi.org/10.1021/es9707769) / <http://dx.doi.org/10.1021/es9707769>.
- Tokiwa, Y.; Suzuki, T. (1977): Hydrolysis of polyesters by lipases. *Nature* 270 (5632), 76–78, Web: <http://dx.doi.org/10.1038/270076a0>.
- Tokiwa, Y.; Suzuki, T.; Takeda, K. (1988): Two Types of Lipases in Hydrolysis of Polyester (Biological Chemistry). *Agr. Biol. Chem.* 52 (8), 1937–1943, Web: <http://ci.nii.ac.jp/naid/110006323930/en/>.
- Traub-Eberhard, U.; Henschel, K.-P.; Kördel, W.; Klein, W. (1995): Influence of different field sites on pesticide movement into subsurface drains. *Pestic. Sci.* 43 (2), 121–129, Web: [http://dx.doi.org/10.1002/ps.2780430205](https://doi.org/10.1002/ps.2780430205).

## Literaturverzeichnis

Traub-Eberhard, U.; Kördel, W.; Klein, W. (1994): Pesticide movement into subsurface drains on a loamy silt soil. *Chemosphere* 28 (2), 273–284, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4888G89-JD/2/3698ca59f9be48d8e6b77ae4d45d50aa3>.

Ueda, Tatsuki; Shinogi, Yoshiyuki; Yamaoka, Masaru (2006): Biological nitrate removal using sugar-industry wastes. *Paddy Water Environ.* 4 (3), 139–144, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s10333-006-0040-z>.

Umweltbundesamt (UBA) (Hg.) (2011): Endosulfan wird „dreckige Nummer 22“. Auf Vorschlag der EU wird Endosulfan als POP in das Stockholmer Übereinkommen aufgenommen. Presseinformation Nr. 26/2011. Unter Mitarbeit v. F. Mavromati, M. Stallmann, M. Rathmann und U. Weber. Dessau-Roßlau, Web: [http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2011/pdf/pd11-026\\_endosulfan\\_wird\\_dreckige\\_nummer\\_22.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2011/pdf/pd11-026_endosulfan_wird_dreckige_nummer_22.pdf), aufgerufen: 17.08.2011.

Vaaramaa, K.; Lehto, J. (2003): Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. *Desalination* 155 (2), 157–170, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-48TK7BT-7/2/9884ef9e08cd1de2b80fa0ddd4c63fcb>.

van der Bruggen, B.; Everaert, K.; Wilms, D.; Vandecasteele, C. (2001): Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *J. Membr. Sci.* 193 (2), 239–248, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGK-43V9RYB-B/2/bcda88764042a3f935acf0d35608cca1>.

van der Bruggen, B.; Vandecasteele, C. (2003): Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut. A* 122 (3), 435–445, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VB5-47HBWD0-J/2/77da2b16629d55bbcbdebb4671c056f1f>.

van der Werf, H. M. G. (1996): Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agr. Ecosyst. Environ.* 60 (2-3), 81–96, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880996010961>.

van Hecke, K.; van Cleemput, O.; Baert, L. (1990): Chemo-denitrification of nitrate-polluted water. *Environ. Pollut. A* 63 (3), 261–274, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VB5-48XKP9H-D/2/2/9e68dc1e6786307a009f895e8a6b6997>.

van Leeuwen, C. J.; Maas, H. (1985): The aquatic toxicity of 2,6-dichlorobenzamide (BAM), a degradation product of the herbicide dichlobenil. *Environ. Pollut. A* 37 (2), 105–115, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B75CH-48XD97G-1G/2/aca9c7cbc4cf47a176df0f4ce1744632>.

van Natta, F. J.; Hill, J. W.; Carothers, W. H. (1934): Studies of polymerization and ring formation. XXIII.1  $\epsilon$ -Caprolactone and its Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 56 (2), 455–457, Web: [doi:10.1021/ja01317a053](http://dx.doi.org/10.1021/ja01317a053) / <http://dx.doi.org/10.1021/ja01317a053>.

Vikman, M.; Hulleman, H. D.; Van Der Zee, M.; Myllärinen, P.; Feil, H. (1999): Morphology and enzymatic degradation of thermoplastic starch-polycaprolactone blends. *J. Appl. Polymer Sci.* 74 (11), 2594–2604, Web: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991209\)74:11<2594::AID-APP5>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2594::AID-APP5>3.0.CO;2-R).

Volokita, M.; Belkin, S.; Abeliovich, A.; Soares, M. I. M. (1996): Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Water Res.* 30 (4), 965–971, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135495002421>.

von Stackelberg, D. A. (1999): Biologische Festbettdenitrifikation von Grundwasser mit abbaubarem Trägermaterial. Darmstadt: Bibliothek d. Inst. WAR, Web: <http://books.google.de/books?id=Ygf4GgAACAAJ>.

Vries, S.; Schroder, I. (2002): Comparison between the nitric oxide reductase family and its aerobic relatives, the cytochrome oxidases. *Biochem. Soc. Trans.* 30, 662–667.

Wafford, K. A.; Sattelle, D. B.; Gant, D. B.; Eldefrawi, A. T.; Eldefrawi, M. E. (1989): Noncompetitive inhibition of GABA receptors in insect and vertebrate CNS by endrin and lindane. *Pestic. Biochem. Physiol.* 33 (3), 213–219, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WP8-4F0PTB3-1K/2/8dd3a9726878e2b86e02eaefbdf630ff>.

## Literaturverzeichnis

Walters, E.; Hille, A.; He, M.; Ochmann, C.; Horn, H. (2009): Simultaneous nitrification/denitrification in a biofilm airlift suspension (BAS) reactor with biodegradable carrier material. *Water Res.* 43 (18), S. 4461–4468, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409004643>.

Walton, G. (1951): Survey of literature relating to infant methemoglobinemia due to nitrate-contaminated water. *Am. J. Public Health* 41 (8 Pt 1), 986.

Wandiga, O. (2001): Use and distribution of organochlorine pesticides. The future in Africa. *Pure Appl. Chem.* 73 (7), 1147–1156.

Watanabe, Mafumi; Nakata, Chisto; Wu, Wei; Kawamoto, Katsuya; Noma, Yukio (2007): Characterization of semi-volatile organic compounds emitted during heating of nitrogen-containing plastics at low temperature. *Chemosphere* 68 (11), 2063–2072, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4NBRFN6-1/2/fea3b6a013f40069bdf8cf2a81026912>.

Weil, L.; Berger, H.; Quentin, K.-E. (1977): Eliminierung lipophiler Belastungsstoffe bei der Wasseraufbereitung. *Chem. Ing. Tech.* 49 (5), 429, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330490512>.

Weil, L.; Greiner, G. (1974): Grundlagen der Eliminierung organischer Wasserbelastungsstoffe mit Polyäthylen. *Vom Wasser* 43, 247 pp.

Weil, L.; Quentin, K. E. (1970): Zur Analytik der Pestizide im Wasser. II. Mitteilung, Pestizidanreicherung in Polyäthylen und ihre analytische Verwertung. *Z. f. Wasser-u. Abwasserforsch* 3, 67–70.

Welch, R. M.; Levin, W.; Conney, A. H. (1969): Estrogenic action of DDT and its analogs. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 14 (2), 358–367.

WHO (2003): Terbutylazine (TBA) in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Unter Mitarbeit v. P. Chambon, U. Lund, H. Galal-Gorchev und E. Ohanian. Hg. v. World Health Organization, Web: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/terbutylazine.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/terbutylazine.pdf), aufgerufen: 19.07.2011.

WHO (2005): Recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to the classification. Hg. v. World Health Organization (International Programme on Chemical Safety), Web: [http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard/en/](http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard/en/), aufgerufen: 16.04.2010.

Wilhelm, (2008): Wasseraufbereitung. Chemie und chemische Verfahrenstechnik. 7., aktualisierte und erg. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag (Springer-11777 /Dig. Serial), Web: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68887-7>.

Williams, J. M.; Adewunmi, A.; Schek, R. M.; Flanagan, C. L.; Krebsbach, P. H.; Feinberg, E.; Hollister, J.; Das, (2005): Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering. *Biomaterials* 26 (23), 4817–4827, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWPB-4F9SY38-1/2/62a88172cf32ec80b2b39c279160fe04>.

Winkler, R.; Binner, R.; Gottschild, D.; Koch, W.; Siebers, J. (2002): Bewertungskonzept zum Nahtransport von Pflanzenschutzmitteln infolge Exposition über den Luftpfad (Abtrieb, Verflüchtigung und Deposition)./Assessment Scheme for the Short Range Transport of Plant Protection Products-Environmental. *Exposure by Airborne Routes (Spray drift, Volatilisation and Deposition)* ,

Wisniewski, C.; Persin, F.; Cherif, T.; Sandeaux, R.; Grasmick, A.; Gavach, C. (2001): Denitrification of drinking water by the association of an electrodialysis process and a membrane bioreactor: feasibility and application. *Desalination* 139 (1-3), 199–205, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFX-44BNGW5-2P/2/ec57b0e1f4ac1edfd0e17f4fa295da21>.

Wong, S.-C.; Baji, A. (2008): Fracture strength and adhesive strength of hydroxyapatite-filled polycaprolactone. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19 (2), 929–936, Web: <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-007-3016-7>.

Wong, S.-C.; Baji, A.; Gent, A. N. (2008): Effect of specimen thickness on fracture toughness and adhesive properties of hydroxyapatite-filled polycaprolactone. Fifth Asian-Australian Conference on Composite Materials (ACCM-5). *Compos. Appl. Sci. Manuf.* 39 (4), 579–587, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWN-4PPP77FP-1/2/2a82249fa189992ebb34fcdf31646b67>.

## Literaturverzeichnis

Wool, R. P.; Sun, X. S. (2005): Bio-based polymers and composites. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Acad. Press, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780127639529>.

Wurmthaler, J. (1995): Biologische Nitratelimination mit einem Festsubstrat bei der Trinkwasseraufbereitung. Oldenbourg (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 132).

Xu, Q.; Ren, X.; Chang, Y.; Wang, J.; Yu, L.; Dean, K. (2004): Generation of microcellular biodegradable polycaprolactone foams in supercritical carbon dioxide. *J. Appl. Polymer Sci.* 94 (2), 593–597, Web: <http://dx.doi.org/10.1002/app.20726>.

Yamazaki, T.; Yilmaz, E.; Mosbach, K.; Sode, K. (2001): Towards the use of molecularly imprinted polymers containing imidazoles and bivalent metal complexes for the detection and degradation of organophosphotriester pesticides. *Anal. Chim. Acta* 435 (1), 209–214, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF4-4325WGT-1P/2/4c1192098e63f878012ab8bcd5425557>.

Ye, R. W.; Arunakumari, A.; Averill, B. A.; Tiedje, J. M. (1992): Mutants of *Pseudomonas fluorescens* deficient in dissimilatory nitrite reduction are also altered in nitric oxide reduction. *J. Bacteriol.* 174 (8), 2560–2564, Web: <http://jb.asm.org/cgi/content/abstract/174/8/2560>.

Zambonin, C. G.; Catucci, F.; Palmisano, F. (1998): Solid phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the determination of the adsorption coefficients of triazines in soil. *Analyst* 123 (12), 2825–2828, Web: <http://dx.doi.org/10.1039/A806108D>.

Zhang, Y.; van der Bruggen, B.; Chen, G. X.; Braeken, L.; Vandecasteele, C. (2004): Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separ. Purif. Tech.* 38 (2), 163–172, Web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THJ-4BK2K4R-2/2/8def990ff4511af25e92733aead1af62>.

Zumft, W. G. (1997): Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61 (4), 533–616.

Zumft, W. G.; Viebrock-Sambale, A.; Braun, C. (1990): Nitrous oxide reductase from denitrifying *Pseudomonas stutzeri*. *Eur. J. Biochem.* 192 (3), 591–599, Web: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1432-1033.1990.tb19265.x>.

## 9 Anhang

### 9.1 Matlab-Programme

#### 9.1.1 Skript zur Auswertung der Verweilzeitversuche

```

clc;
clear all;
    clc;
    disp(' '); disp(' ');
    t = input('Bitte geben Sie die aufgezeichneten Zeitwerte ein: ');
    disp(' ');
    clc;
    disp(' ');
    C_Pulse = input('Bitte geben Sie die aufgezeichneten Konzentrationen ein: ');
    disp(' ');
    clc;
    disp(' ');
    U_min_HZ = input('Bitte geben Sie die Drehzahl des Roto-Bioreaktors ein: ');
    disp(' ');
    clc;
    disp(' ');
    flow = input('Bitte geben Sie den eingestellten Fluss ein: ');
    disp(' ');

[t, C_Pulse, t_delta, Area_C_pulse, t_mean, Theta, E, E_Theta, DuL, t_calc_Isqnonlin, sigma_sqr, sigma_sqr_Theta, ...
resnorm, residual, exitflag, history, row_E, col_E, n_calc, data_calc, intermediates_t, E_interpolated, C_Pulse_interpolated, ...
t_simplified, E_simplified, C_Pulse_simplified] = opt_DuL (DuL, t, C_Pulse);

path_xls_without = 'C:\Users\';
path_xls_with = 'C:\Users\';
path_xls_empty = 'C:\Users\';

clc
disp(' ');
disp('Wurden die Versuche mit oder ohne PCL durchgeführt?');
disp(' ');
disp('Falls Sie die Versuche ohne PCL durchgeführt haben, geben sie ein "o" ein. ');
disp(' ');
disp('Habe Sie die Versuche mit PCL durchgeführt, geben Sie "m" ein. ');
disp(' ');
path_choice = input('Bitte geben Sie nun an wie der Versuch durchgeführt wurde: ', 's');
disp(' ');

if isempty(path_choice);
    path_xls = path_xls_empty;
    Erg_varia = 'Erg_V07_';
elseif path_choice == 'o';
    path_xls = path_xls_without;
    Erg_varia = 'Erg_V07_';
elseif path_choice == 'm';
    path_xls = path_xls_with;
    Erg_varia = 'Matlab_V08.';
end

clc
disp(' ');
disp('Die Ergebnisse sollen in einer Excel-Datei gespeichert werden. Dazu müssen');
disp('Sie den Dateinamen angeben. Die Endung *.xls wird automatisch angehängt. ');
disp(' ');
name_xls = input('Bitte geben Sie nun den Dateinamen ein: ', 's');
disp(' ');

file_name_xls = strcat(path_xls, name_xls, '.xls');
sheet_name_xls = strcat(Erg_varia, name_xls);

cell_names_DuL_1 = {'D/uL', 'Fluss (L/h)', 'Drehzahl (Hz)', 'Drehzahl (U/min)'};
cell_names_DuL_2 = {'sigma^2', 'sigma_Theta^2', 'resnorm', 'residual', 'exitflag'};
cell_names_Data_1 = {'t', 'C_Pulse_out (g/L)'};
cell_names_Results_1 = {'delta t', 't_mean', 'Fläche Pulses_out'};
cell_names_Results_2 = {'Theta', 'E', 'E_Theta'};
cell_names_Results_3 = {'t vereinfacht', 'E vereinfacht', 'C_Pulse vereinfacht'};

save_xls_DuL_1 = xlswrite(file_name_xls, cell_names_DuL_1, sheet_name_xls, 'A1');
save_xls_DuL_2 = xlswrite(file_name_xls, cell_names_DuL_2, sheet_name_xls, 'A4');
save_xls_Data_1 = xlswrite(file_name_xls, cell_names_Data_1, sheet_name_xls, 'A10');

```

## Anhang

```
save_xls_Results_1 = xlswrite(file_name_xls, cell_names_Results_1, sheet_name_xls, 'D10');
save_xls_Results_2 = xlswrite(file_name_xls, cell_names_Results_2, sheet_name_xls, 'H10');
save_xls_Results_3 = xlswrite(file_name_xls, cell_names_Results_3, sheet_name_xls, 'L10');
```

```
calc_data_DuL_1 = [DuL, flow, U_min_HZ];
calc_data_DuL_2 = [sigma_sqr, sigma_sqr_Theta, resnorm, residual, exitflag];
calc_data_Data = [t, C_Pulse];
calc_data_Results_1 = [t_delta, t_mean, Area_C_pulse];
calc_data_Results_2 = [Theta, E, E_Theta];
calc_data_Results_3 = [t_simplified, E_simplified, C_Pulse_simplified];
```

```
save_calc_DuL_1 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_DuL_1, sheet_name_xls, 'A2');
save_calc_DuL_2 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_DuL_2, sheet_name_xls, 'A5');
save_calc_N = xlswrite(file_name_xls, calc_data_N, sheet_name_xls, 'A8');
save_calc_Data = xlswrite(file_name_xls, calc_data_Data, sheet_name_xls, 'A11');
save_calc_Results_1 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_Results_1, sheet_name_xls, 'D11');
save_calc_Results_2 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_Results_2, sheet_name_xls, 'H11');
save_calc_Results_3 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_Results_3, sheet_name_xls, 'L11');
```

### 9.1.2 Funktionen zur Auswertung der Verweilzeitversuche

```
function [t, C_Pulse, t_delta, Area_C_pulse, t_mean, Theta, E, E_Theta, DuL, t_calc_Isqnonlin, sigma_sqr, sigma_sqr_Theta, ...
    resnorm, residual, exitflag, history, row_E, col_E, n_calc, data_calc, intermediates_t, E_interpolated, ...
    C_Pulse_interpolated, t_simplified, E_simplified, C_Pulse_simplified] = opt_DuL (DuL, t, C_Pulse)
```

```
count_ub = 1:2:length(t)-1;
count_lb = 2:2:length(t);
```

```
t_meas_ub = t(count_ub);
t_meas_lb = t(count_lb);
t_delta = mean(t_meas_lb-t_meas_ub);
Area_C_pulse = sum(C_Pulse.*t_delta);
```

```
%% Berechnen der mittleren Verweilzeit und die dazugehörige Standardabweichung
```

```
t_mean = sum(t.*C_Pulse)/sum(C_Pulse);
sigma_sqr = (sum((t.^2).*C_Pulse)/sum(C_Pulse))-t_mean^2;
sigma_sqr_Theta = sigma_sqr/t_mean^2;
Theta = t./t_mean;
E = C_Pulse./Area_C_pulse;
E_Theta = t_mean.*E;
```

```
[DuL, t_calc_Isqnonlin, sigma_sqr_Theta, resnorm, residual, exitflag, history] = opt_DuL_sigmaV2 (DuL, sigma_sqr_Theta);
```

```
%% Datensatz von E & C_Pulse vereinfachen durch Verringern der Zahl von Messungen
```

```
[row_sz_E, col_sz_E] = size(E);
[row_sz_t, col_sz_t] = size(t);
[row_sz_E_Theta, col_sz_E_Theta] = size(E_Theta);
[row_sz_Theta, col_sz_Theta] = size(Theta);
[row_sz_C_pls, col_sz_C_pls] = size(C_Pulse);
```

```
if col_sz_t > row_sz_t
    t = t';
    if col_sz_E > row_sz_E
        E = E';
    elseif col_sz_E == row_sz_E
        error('Falsche Eingabe. E darf keine Matrix sein.');
```

```
end

if col_sz_C_pls > row_sz_C_pls
    C_Pulse = C_Pulse';
elseif col_sz_C_pls == row_sz_C_pls
    error('Falsche Eingabe. E darf keine Matrix sein.');
```

```
end

if col_sz_E_Theta > row_sz_E_Theta
    E_Theta = E_Theta';
elseif col_sz_E_Theta == row_sz_E_Theta
    error('Falsche Eingabe. E darf keine Matrix sein.');
```

```
end

if col_sz_Theta > row_sz_Theta
    Theta = Theta';
elseif col_sz_Theta == row_sz_Theta
    error('Falsche Eingabe. E darf keine Matrix sein.');
```

```
end

elseif col_sz_t == row_sz_t
```

## Anhang

```
        error('Falsche Eingabe. t darf keine Matrix sein.');
```

```
elseif col_sz_E == row_sz_E
    error('Falsche Eingabe. E darf keine Matrix sein.');
```

```
elseif col_sz_Theta == row_sz_Theta
    error('Falsche Eingabe. Theta darf keine Matrix sein.');
```

```
elseif col_sz_E_Theta == row_sz_E_Theta
    error('Falsche Eingabe. E_Theta darf keine Matrix sein.');
```

```
elseif col_sz_C_pls == row_sz_C_pls
    error('Falsche Eingabe. C_pls darf keine Matrix sein.');
```

```
end

[row_E, col_E] = find(E == max(E));

if length(E) > 3000
    n_calc_pre = length(E)/100;
    n_calc = round(n_calc_pre);
elseif length(E) >= 100
    n_calc_pre = length(E)/10;
    n_calc = round(n_calc_pre);
elseif length(E) < 100
    n_calc_pre = length(E)/10;

    if n_calc_pre < 1
        n_calc = 2;
    elseif n_calc_pre >= 1
        n_calc = round(n_calc_pre);
    end
end

n_calc_E_max = n_calc/2;
cut_calc = 1:row_E(1,1)/n_calc_E_max:length(E);
cut_calc_rnd = round(cut_calc);
data_calc = [t, E, C_Pulse, Theta, E_Theta];
data_calc_simplified = data_calc(cut_calc_rnd,:);
t_simplified = data_calc_simplified(:,1);
E_simplified = data_calc_simplified(:,2);
C_Pulse_simplified = data_calc_simplified(:,3);
Theta_simplified = data_calc_simplified(:,4);
E_Theta_simplified = data_calc_simplified(:,5);

%% Anweisungen zum Erstellen der Plots
intermediates_t = 0:.5:max(t);

E_interpolated = interp1(t_simplified, E_simplified, intermediates_t);
C_Pulse_interpolated = interp1(t_simplified, C_Pulse_simplified, intermediates_t);
Theta_Pulse_interpolated = interp1(t_simplified, Theta_simplified, intermediates_t);
E_Theta_interpolated = interp1(t_simplified, E_Theta_simplified, intermediates_t);

%Plot 1 als Subplot - vereinfachten Werte blau
figure, subplot(3,2,1:2)
plot(t_simplified/60, E_simplified, 'o', intermediates_t/60, E_interpolated)
xlabel('Zeit t (min)');
ylabel('E (1/min)');
hold on
plot(t_mean/60, max(E), '+b');
hold off

%Plot 2 ebenfalls ein Subplot
subplot(3,2,3);
plot(Theta, E_Theta, 'b'); %, t/60, C_Pulse_In, 'r')
xlabel('Theta (-)');
ylabel('E_{Theta}');

%Plot 3 Subplot
subplot(3,2,3);
plot(t_simplified/60, C_Pulse_simplified, 'o', intermediates_t/60, C_Pulse_interpolated)
xlabel('Zeit t (min)');
ylabel('C_{Pulse Out} (g/L)');

%Plot 4 ebenfalls ein Subplot
subplot(3,2,4);
plot(t/60, C_Pulse); %, 'b', t/60, C_Pulse_In, 'r')
xlabel('Zeit t (min)');
ylabel('Konzentration (g/L)');
hold on
plot(t_mean/60, max(C_Pulse), '+g');
hold off
```

## Anhang

```
%Plot 2 ebenfalls ein Subplot
subplot(3,2,5);
plot(Theta_simplified, E_Theta_simplified, 'o', Theta_Pulse_interpolated, E_Theta_interpolated, 'b'); %; t/60, C_Pulse_In, 'r')
xlabel('Theta (-)');
ylabel('E_{Theta}');

%Plot 3 als Subplot
subplot(3,2,6);
plot(t_simplified/60, C_Pulse_simplified, 'o', intermediates_t/60, C_Pulse_interpolated)
xlabel('Zeit t (min)');
ylabel('C_{Pulse Out} (g/L)');
end

function [DuL, t_calc_Isqnonlin, sigma_sqr_Theta, resnorm, residual, exitflag, history] = opt_DuL_sigmaV2 (DuL, ...
sigma_sqr_Theta)
echo off

%% Vorsetzen der Variablen der Output-Funktion
history.x = [];
%history.cgiterations = [];
history.funcccount = [];
history.iteration = [];
history.stepsize = [];
history.firstorderopt = [];
history.residual = [];
history.resnorm = [];
%history.trustregionradius = [];

%% Erstellen der Optimierungsroutine
opt_iv = DuL;
options = optimset(@Isqnonlin);
options = optimset(options, 'MaxFunEvals', 1400, 'outputfcn', @opt_history_outfcn, 'display', 'iter');

f_err = @(DuL) (func_sigma_sqr_err(sigma_sqr_Theta, DuL));
[DuL, resnorm, residual, exitflag] = Isqnonlin(f_err, opt_iv, [], [], options);

%% Auslesen der Iterationswerte
function stop = opt_history_outfcn (x, optimValues, state)
stop = false;

switch state
case 'off'
error('Display wurde auf "off" gesetzt!?!');
case 'iter'
history.x = [history.x; x];
history.funcccount = [history.funcccount; optimValues.funcccount];
history.iteration = [history.iteration; optimValues.iteration];
history.stepsize = [history.stepsize; optimValues.stepsize];
history.firstorderopt = [history.firstorderopt; optimValues.firstorderopt];
history.residual = [history.residual; optimValues.residual];
history.resnorm = [history.resnorm; optimValues.resnorm];
case 'final'
case 'notify'
error('Die Funktion konvergiert nicht!');
otherwise
end
end
end

function f_sigma_sqr = func_sigma_sqr_err(sigma_sqr_Theta, DuL)
%% Funktion zum Lösen der Gleichung der Varianz und Ausgabe des berechneten Fehlers
sigma_sqr_opt = (2*DuL - (2*(DuL^2))*(1-exp(-(1/DuL))));
f_sigma_sqr = sigma_sqr_Theta - sigma_sqr_opt;
end
```

### 9.1.3 Skript der Bildanalyse

```
clear all
clc
echo off
```

```
[meas_areas_cal_D, meas_Eccentricity_cal_D, meas_Centroid_cal_D, meas_BoundingBox_cal_D, ...
meas_MajorAxisLength_cal_D, meas_MinorAxisLength_cal_D, meas_Orientation_cal_D,
meas_Extrema_cal_D, mean_cal_D, sigma_cal_D, bnd_mean_cal_D, bnd_sigma_cal_D, bounD_cal_D, ...
contiguous_reg_cal_D, info_cal_D, map_cal_D, meas_areas_cal_S, meas_Eccentricity_cal_S, ...
```

## Anhang

```
meas_Centroid_cal_S, meas_BoundingBox_cal_S, meas_MajorAxisLength_cal_S, ...
meas_MinorAxisLength_cal_S, meas_Orientation_cal_S, meas_Extrema_cal_S, mean_cal_S, sigma_cal_S, ...
bnd_mean_cal_S, bnd_sigma_cal_S, bounD_cal_S, contiguous_reg_cal_S, info_cal_S, map_cal_S, ...
meas_areas_D, meas_Eccentricity_D, meas_Centroid_D, meas_BoundingBox_D, meas_MajorAxisLength_D, ...
meas_MinorAxisLength_D, meas_Orientation_D, meas_Extrema_D, mean_D, sigma_D, bnd_mean_D, ...
bnd_sigma_D, bounD_D, contiguous_reg_D, info_D, map_D, name_D, folder_D, meas_areas_S, ...
meas_Eccentricity_S, meas_Centroid_S, meas_BoundingBox_S, meas_MajorAxisLength_S, ...
meas_MinorAxisLength_S, meas_Orientation_S, meas_Extrema_S, mean_S, sigma_S, bnd_mean_S, ...
bnd_sigma_S, bounD_S, contiguous_reg_S, info_S, map_S, name_S, folder_S, V_elp, Surf_elp_triax, ...
V_elp_cal, Surf_elp_triax_cal, k, phi, E_k_phi, F_k_phi, meas_MajorAxisLength_corr_S, ...
meas_MajorAxisLength_corr_cal_S, meas_MinorAxisLength_corr_S, meas_MinorAxisLength_corr_cal_S, ...
meas_MajorAxisLength_corr_D, meas_MajorAxisLength_corr_cal_D, meas_MinorAxisLength_corr_D, ...
meas_MinorAxisLength_corr_cal_D, deviation_D_S, path, figure_name_D, figure_name_S, ...
result_name] = fimp_PCL_analyse_V32 ();

clc
disp(' ');
disp('Sie können nun einen Vergleich zwischen den berechneten Volumen und den realen');
disp('Volumen der PCL-Körner durchführen lassen. Sie müssen dazu lediglich das Gewicht');
disp('jedes einzelnen Kornes angeben. ');
disp('Angabe in der Form: [Wert; Wert; ... ]. ');
disp(' ');
disp('Wollen Sie keinen Vergleich durchführen, bestätigen Sie den folgenden Dialog. ');
disp(' ');
disp('Bitte geben Sie das Gewicht eines jeden PCL_Kornes an oder bestätigen Sie, um ');
weight_PCL_beaD = input('keinen Vergleich durchzuführen: ');
disp(' ');

count_V_cut = 2:length(V_elp_cal);
V_elp_cal_cut = V_elp_cal(count_V_cut);
density = 1.6257; %1.6257; für Blähton %1.15; für PCL;

if isempty(weight_PCL_beaD)
    density = {'kein Vergleich durchgeführt'};
    weight_PCL_beaD = {'kein Vergleich durchgeführt'};
    vol_PCL_beaD = {'kein Vergleich durchgeführt'};
    correlation = {'kein Vergleich durchgeführt'};
    irregularity = {'kein Vergleich durchgeführt'};
    density = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu gering.'};
    weight_PCL_beaD = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu gering.'};
    vol_PCL_beaD = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu gering.'};
    correlation = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu gering.'};
    irregularity = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu gering.'};
elseif length(weight_PCL_beaD) > length(V_elp_cal_cut)
    density = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu hoch.'};
    weight_PCL_beaD = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu hoch.'};
    vol_PCL_beaD = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu hoch.'};
    correlation = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu hoch.'};
    irregularity = {'Anzahl gewogener PCL-Körner zu hoch.'};
else
    vol_PCL_beaD = (weight_PCL_beaD./density);
    correlation = (((V_elp_cal_cut./1000)./vol_PCL_beaD)).*100;
    irregularity = (correlation-100).*-1;
end
path_xls = folder_S;
termination = 0;
while 0 == termination
    clc
    disp('Die Ergebnisse sollen in einer Excel-Datei gespeichert werden. ');
    disp('Wollen sie einen Namen vergeben oder soll automatisch ein Name erstellt werden? ');
    disp('Verwenden sie ein "j" für die automatische und "n" für eine manuelle Namensvergabe. ');
    disp(' ');
    name_decision = input('Geben Sie jetzt ihre Wahl ein: ', 's');
    disp(' ');

    if 'n' == name_decision
        termination = 1;
        disp(' ');
        disp('Die Ergebnisse sollen in einer Excel-Datei gespeichert werden. Dazu müssen ');
        disp('Bitte geben sie den Dateinamen angeben. Die Endung .xls wird automatisch angehängt. ');
        disp(' ');
        name_xls = input('Bitte geben Sie nun den Dateinamen ein: ', 's');
        disp(' ');
    elseif 'j' == name_decision
        termination = 1;
        name_xls = strcat(path, ' ', name_D, '-', name_S);
        disp(' ');
    end
end
```

## Anhang

```
disp('Die Ergebnisse werden in einer Excel-Datei gespeichert. ');
disp('Der Name der Datei lautet: ');
disp(name_xls);
disp(' ');
end
end

file_name_xls = strcat(path_xls, name_xls, '.xls');
sheet_name_xls_D = strcat('Erg_', name_D);
sheet_name_xls_S = strcat('Erg_', name_S);
sheet_name_xls_Res = strcat('Erg_', name_xls);

cell_names_D = {'Fläche D (Pixel^2)', 'kalib. Fläche D (mm^2)', 'Exzentrizität D (%)', 'kalib. Exzentrizität D (%)',...
'Zentrum D (x-Koord.)', 'Zentrum D (y-Koord.)', 'calib. Zentrum D (x-Koord.)', 'kalib. Zentrum D (y-Koord.)',...
'Länge Hauptachse D (Pixel)', 'kalib. Länge Hauptachse D (mm)', 'Länge Nebenachse D (Pixel)', ...
'kalib. Länge Nebenachse D (mm)', 'Orientierung S', 'kalib. Orientierung S',...
'Länge Hauptachse D korrigiert (Pixel)', 'kalib. Länge Hauptachse D korrigiert (mm)', ...
'Länge Nebenachse D korrigiert (Pixel)', 'kalib. Länge Nebenachse D korrigiert (mm)'};
cell_names_S = {'Fläche S (Pixel^2)', 'kalib. Fläche S (mm^2)', 'Exzentrizität S (%)', 'kalib. Exzentrizität S (%)',...
'Zentrum S (x-Koord.)', 'Zentrum S (y-Koord.)', 'kalib. Zentrum S (x-Koord.)', 'kalib. Zentrum S (y-Koord.)',...
'Länge Hauptachse S (Pixel)', 'kalib. Länge Hauptachse S (mm)', 'Länge Nebenachse S (Pixel)',...
'kalib. Länge Nebenachse S (mm)', 'Orientierung S', 'kalib. Orientierung S',
'Länge Hauptachse S korrigiert (Pixel)', 'kalib. Länge Hauptachse S korrigiert (mm)', ...
'Länge Nebenachse S korrigiert (Pixel)', 'kalib. Länge Nebenachse S korrigiert (mm)'};
cell_names_Res = {'Oberfläche Ellipsoide (triaxial) (Pixel^2)', 'kalib. Oberfläche Ellipsoide (triaxial) (mm^2)',...
'Volumen Ellipsoide (triaxial) (Pixel^3)', 'kalib. Volumen Ellipsoide (triaxial) (mm^3)',...
'phi (°)', 'E_k_phi (Pixel)', 'F_k_phi (Pixel)', 'Korrekturfaktor (%)'};
cell_names_compare = {'Dichte (g/mL)', 'Gewicht der PCL-Körner (g)', 'Volumen der PCL-Körner (mL)', ...
'Übereinstimmung der Volumen (%)', 'Abweichung der Volumen (%)'};

save_xls_D = xlswrite(file_name_xls, cell_names_D, sheet_name_xls_D, 'A1');
save_xls_S = xlswrite(file_name_xls, cell_names_S, sheet_name_xls_S, 'A1');
save_xls_Res = xlswrite(file_name_xls, cell_names_Res, sheet_name_xls_Res, 'A1');
save_xls_comp = xlswrite(file_name_xls, cell_names_compare, sheet_name_xls_Res, 'J1');

center_x = 1:2:length(meas_Centroid_D);
center_y = 2:2:length(meas_Centroid_D);

calc_data_D = [meas_areas_D', meas_areas_cal_D', meas_Eccentricity_D', meas_Eccentricity_cal_D',...
meas_Centroid_D(center_x)', meas_Centroid_D(center_y)', meas_Centroid_cal_D(center_x)', ...
meas_Centroid_cal_D(center_y)', meas_MajorAxisLength_D', meas_MajorAxisLength_cal_D', ...
meas_MinorAxisLength_D', meas_MinorAxisLength_cal_D', meas_Orientation_D', meas_Orientation_cal_D'];
calc_data_D_corr = [meas_MajorAxisLength_corr_D', meas_MajorAxisLength_corr_cal_D', ...
meas_MinorAxisLength_corr_D', meas_MinorAxisLength_corr_cal_D'];
calc_data_S = [meas_areas_S', meas_areas_cal_S', meas_Eccentricity_S', meas_Eccentricity_cal_S',...
meas_Centroid_S(center_x)', meas_Centroid_S(center_y)', meas_Centroid_cal_S(center_x)', ...
meas_Centroid_cal_S(center_y)', meas_MajorAxisLength_S', meas_MajorAxisLength_cal_S', ...
meas_MinorAxisLength_S', meas_MinorAxisLength_cal_S', meas_Orientation_S', meas_Orientation_cal_S'];
calc_data_S_corr = [meas_MajorAxisLength_corr_S', meas_MajorAxisLength_corr_cal_S', ...
meas_MinorAxisLength_corr_S', meas_MinorAxisLength_corr_cal_S'];
calc_data_Res = [Surf_elp_triax', Surf_elp_triax_cal', V_elp', V_elp_cal', phi', E_k_phi', F_k_phi'];
calc_data_Corr = deviation_D_S;
calc_data_comp1 = density;
calc_data_comp2 = [weight_PCL_beaD, vol_PCL_beaD, correlation, irregularity];
save_calc_D = xlswrite(file_name_xls, calc_data_D, sheet_name_xls_D, 'A2');
save_calc_D_corr = xlswrite(file_name_xls, calc_data_D_corr, sheet_name_xls_D, 'O2');
save_calc_S = xlswrite(file_name_xls, calc_data_S, sheet_name_xls_S, 'A2');
save_calc_S_corr = xlswrite(file_name_xls, calc_data_S_corr, sheet_name_xls_S, 'O2');
save_calc_Res = xlswrite(file_name_xls, calc_data_Res, sheet_name_xls_Res, 'A2');
save_calc_Corr = xlswrite(file_name_xls, calc_data_Corr, sheet_name_xls_Res, 'H2');
save_calc_comp1 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_comp1, sheet_name_xls_Res, 'J3');
save_calc_comp2 = xlswrite(file_name_xls, calc_data_comp2, sheet_name_xls_Res, 'K3');
```

### 9.1.4 Funktionen der Bildanalyse

```
function [meas_areas_cal_D, meas_Eccentricity_cal_D, meas_Centroid_cal_D, meas_BoundingBox_cal_D, ...
meas_MajorAxisLength_cal_D, meas_MinorAxisLength_cal_D, meas_Orientation_cal_D, ...
meas_Extrema_cal_D, mean_cal_D, sigma_cal_D, bnd_mean_cal_D, ...
bnd_sigma_cal_D, bounD_cal_D, contiguous_reg_cal_D, info_cal_D, map_cal_D, meas_areas_cal_S, ...
meas_Eccentricity_cal_S, meas_Centroid_cal_S, meas_BoundingBox_cal_S, ...
meas_MajorAxisLength_cal_S, meas_MinorAxisLength_cal_S, meas_Orientation_cal_S, ...
meas_Extrema_cal_S, mean_cal_S, sigma_cal_S, bnd_mean_cal_S, bnd_sigma_cal_S, bounD_cal_S, ...
contiguous_reg_cal_S, info_cal_S, map_cal_S, meas_areas_D, meas_Eccentricity_D, meas_Centroid_D, ...
meas_BoundingBox_D, meas_MajorAxisLength_D, meas_MinorAxisLength_D, meas_Orientation_D, ...
meas_Extrema_D, mean_D, sigma_D, bnd_mean_D, bnd_sigma_D, bounD_D, contiguous_reg_D, ...
info_D, map_D, name_D, folder_D, meas_areas_S, meas_Eccentricity_S, meas_Centroid_S, ...
meas_BoundingBox_S, meas_MajorAxisLength_S, meas_MinorAxisLength_S, meas_Orientation_S, ...
```

## Anhang

```
meas_Extrema_S, mean_S, sigma_S, bnd_mean_S, bnd_sigma_S, bound_S, contiguous_reg_S, ...
info_S, map_S, name_S, folder_S, V_elp, Surf_elp_triax, V_elp_cal, Surf_elp_triax_cal, k, ...
phi, E_k_phi, F_k_phi, meas_MajorAxisLength_corr_S, meas_MajorAxisLength_corr_cal_S, ...
meas_MinorAxisLength_corr_S, meas_MinorAxisLength_corr_cal_S, meas_MajorAxisLength_corr_D, ...
meas_MajorAxisLength_corr_cal_D, meas_MinorAxisLength_corr_D, meas_MinorAxisLength_corr_cal_D, ...
deviation_D_S, path, figure_name_D, figure_name_S, result_name] = fimp_PCL_analyse_V32 ()

clc
disp('Befindet sich das zu bearbeitende Bild im Ordner \V09 - V10\');
disp('benötigen Sie keine weiteren Angaben und können den folgenden Dialog bestätigen.');
```

```
disp(' ');
disp('Bitte beachten sie, dass sich auch das Bild der Seitenansicht im selben Ordner wie ');
disp('das der Draufsicht befindet.');
```

```
disp(' ');
disp('Befindet sich das zu bearbeitende Bild in einem Unterordner von: ');
disp('\V09 - V10 Bildauswertung\V09 PCL Roto-Stuttgart\');
```

```
disp('geben Sie diesen im folgenden Dialog ein: ');
disp('Angabe in der Form: V09.1');
```

```
disp(' ');
path = input('Bitte geben Sie den Unterordner an oder bestätigen Sie den Dialog: ','s');
```

```
disp(' ');

folder_D_path = 'C:\Users\ ';

if isempty(path)
    folder_D = folder_D_path;
else
    folder_D = strcat(folder_D_path, path, '\');
end

disp('Bitte achten Sie darauf nur jpg-Bilder zu verwenden.');
```

```
disp('Geben sie nur den Namen an. Die Endung .jpg wird automatisch angehängt.');
```

```
disp(' ');
name_D = input('Bitte geben Sie den Bildnamen der Draufsicht(D) ein: ','s');
```

```
disp(' ');

file_extension_D = '.jpg';
folder_name_D = strcat(folder_D, name_D, file_extension_D);
pic_name = folder_name_D;

io_info = [];
termination = 0;

while 0 == termination
    clc
    disp('Bitte geben Sie die Geometrie der verwendeten Referenz an.');
```

```
disp('Verwenden sie ein "q" für ein Quadrat und "k" für einen Kreis ein.');
```

```
disp(' ');
name_reference = input('Geben Sie jetzt den Buchstaben der Referenz ein: ','s');
```

```
disp(' ');

    if 'k' == name_reference
        termination = 1;
    elseif 'q' == name_reference
        termination = 1;
    end
end

end

if 'k' == name_reference
    circle_dia_input = input('Bitte geben Sie den Durchmesser (mm) des Referenzkreises ein: ','s');
```

```
disp(' ');
circle_diameter = str2double(circle_dia_input);
circle_area = pi*(circle_diameter/2)^2;
circle_circumference = 2*pi*circle_diameter;
sphere_surface = 4*pi*(circle_diameter/2)^2;
sphere_volume = (4/3)*pi*(circle_diameter/2)^3;
calib_data = [circle_diameter, circle_area, circle_circumference, sphere_surface, sphere_volume];
elseif 'q' == name_reference
    square_edge_len_in = input('Bitte geben Sie die Kantenlänge (mm) des Referenzquadrats ein: ','s');
```

```
disp(' ');
square_edge_length = str2double(square_edge_len_in);
square_area = square_edge_length^2;
square_circumference = 4*circle_diameter;
cube_surface = 6*circle_diameter;
cube_volume = square_area*circle_diameter;
calib_data = [square_edge_length, square_area, square_circumference, cube_surface, cube_volume];
end

end
```

## Anhang

```
for pic_count = 1:2
    if isempty(io_info)
        figure_name = strcat('Bearbeitet_',name_D);

        [meas_areas_D, meas_Eccentricity_D, meas_Centroid_D, meas_BoundingBox_D, meas_MajorAxisLength_D, ...
        meas_MinorAxisLength_D, meas_Orientation_D, meas_Extrema_D, mean_D, sigma_D, bnd_mean_D, ...
        bnd_sigma_D, bounD_D, contiguous_reg_D, info_D, map_D, figure_name_D] = fimp_analyse_pic(pic_name,...
        calib_data, figure_name, folder_D);

        meas_areas_cal_D = meas_areas_D.*(calib_data(1,2)/meas_areas_D(1,1));
        meas_Eccentricity_cal_D = meas_Eccentricity_D;
        meas_Centroid_cal_D = meas_Centroid_D.* (calib_data(1,1)/meas_Centroid_D(1,1));
        meas_BoundingBox_cal_D = meas_BoundingBox_D.* (calib_data(1,3)/meas_BoundingBox_D(1,1));
        meas_MajorAxisLength_cal_D = meas_MajorAxisLength_D.* (calib_data(1,1)/meas_MajorAxisLength_D(1,1));
        meas_MinorAxisLength_cal_D = meas_MinorAxisLength_D.* (calib_data(1,1)/meas_MinorAxisLength_D(1,1));
        meas_Orientation_cal_D = meas_Orientation_D;
        meas_Extrema_cal_D = meas_Extrema_D;
        mean_cal_D = mean_D.*(calib_data(1,1)/mean_D(1,1));
        sigma_cal_D = sigma_D.*(calib_data(1,1)/sigma_D(1,1));
        bnd_mean_cal_D = bnd_mean_D.*(calib_data(1,1)/bnd_mean_D(1,1));
        bnd_sigma_cal_D = bnd_sigma_D.*(calib_data(1,1)/bnd_sigma_D(1,1));
        bounD_cal_D = bounD_D;
        contiguous_reg_cal_D = contiguous_reg_D.*(calib_data(1,1)/mean_D(1,1));
        info_cal_D = info_D;
        map_cal_D = map_D;
        io_info = mean_D;
    else
        clc
        disp('Bitte achten Sie darauf nur jpg-Bilder zu verwenden. ');
        disp('Geben sie nur den Namen an. Die Endung .jpg wird automatisch angehängt. ');
        disp(' ');
        disp('Bitte beachten sie außerdem, dass sich auch das Bild der Seitenansicht im selben Ordner wie ');
        disp('das der Draufsicht befinden muss. ');
        disp(' ');
        name_S_io = input('Bitte geben Sie den Bildnamen der Seitenansicht(S) ein: ','s');
        disp(' ');

        terminate_name_S = strcmp(name_S_io, name_D);
        if 1 == terminate_name_S

            while 1 == terminate_name_S
                clc
                disp('Der Name der Seitenansicht ist identisch mit dem der Draufsicht. ');
                name_S_io = input('Bitte geben Sie einen anderen den Bildnamen der Seitenansicht(S) ein: ','s');
                terminate_name_S = strcmp(name_S_io, name_D);

                if 1 == terminate_name_S
                    terminate_name_S = 1;
                else
                    terminate_name_S = 0;
                    name_S = name_S_io;
                end
            end
        else
            name_S = name_S_io;
        end

        folder_S = folder_D;
        file_extension_S = '.jpg';
        folder_name_S = strcat(folder_S, name_S, file_extension_S);
        pic_name = folder_name_S;
        figure_name = strcat('Bearbeitet_',name_S);

        [meas_areas_S, meas_Eccentricity_S, meas_Centroid_S, meas_BoundingBox_S, meas_MajorAxisLength_S, ...
        meas_MinorAxisLength_S, meas_Orientation_S, meas_Extrema_S, mean_S, sigma_S, bnd_mean_S, ...
        bnd_sigma_S, bounD_S, contiguous_reg_S, info_S, map_S, figure_name_S] = fimp_analyse_pic(pic_name, ...
        calib_data, figure_name, folder_D);

        %Umrechnen von Pixel in mm anhand der Kalibrierkörper (Kugel bzw. Quader)
        meas_areas_cal_S = meas_areas_S.*(calib_data(1,2)/meas_areas_S(1,1));
        meas_Eccentricity_cal_S = meas_Eccentricity_S;
        meas_Centroid_cal_S = meas_Centroid_S.* (calib_data(1,1)/meas_Centroid_S(1,1));
        meas_BoundingBox_cal_S = meas_BoundingBox_S.* (calib_data(1,3)/meas_BoundingBox_S(1,1));
        meas_MajorAxisLength_cal_S = meas_MajorAxisLength_S.* (calib_data(1,1)/meas_MajorAxisLength_S(1,1));
        meas_MinorAxisLength_cal_S = meas_MinorAxisLength_S.* (calib_data(1,1)/meas_MinorAxisLength_S(1,1));
        meas_Orientation_cal_S = meas_Orientation_S;
```

## Anhang

```
meas_Extrema_cal_S = meas_Extrema_S;
mean_cal_S = mean_S.*(calib_data(1,1)/mean_S(1,1));
sigma_cal_S = sigma_S.*(calib_data(1,1)/sigma_S(1,1));
bnd_mean_cal_S = bnd_mean_S.*(calib_data(1,1)/bnd_mean_S(1,1));
bnd_sigma_cal_S = bnd_sigma_S.*(calib_data(1,1)/bnd_sigma_S(1,1));
bound_cal_S = bound_S;
contiguous_reg_cal_S = contiguous_reg_S.*(calib_data(1,1)/mean_S(1,1));
info_cal_S = info_S;
map_cal_S = map_S;

if meas_MajorAxisLength_S(1,1) < meas_MajorAxisLength_D(1,1)
    deviation_D_S = meas_MinorAxisLength_S(1,1)/meas_MinorAxisLength_D(1,1);
    meas_MajorAxisLength_corr_S = meas_MajorAxisLength_S./deviation_D_S;
    meas_MinorAxisLength_corr_S = meas_MinorAxisLength_S./deviation_D_S;
    meas_MajorAxisLength_corr_D = {'not corrected'};
    meas_MinorAxisLength_corr_D = {'not corrected'};
    meas_MajorAxisLength_corr_cal_S = meas_MajorAxisLength_corr_S.*
        (calib_data(1,1)/meas_MajorAxisLength_corr_S(1,1));
    meas_MinorAxisLength_corr_cal_S = meas_MinorAxisLength_corr_S.*...
        (calib_data(1,1)/meas_MinorAxisLength_corr_S(1,1));
    meas_MajorAxisLength_corr_cal_D = {'not corrected'};
    meas_MinorAxisLength_corr_cal_D = {'not corrected'};

Axis_data = [meas_MajorAxisLength_D', meas_MinorAxisLength_D', meas_MinorAxisLength_corr_S'];
Axis_data_sorted = sort(Axis_data,2,'descend');
Axis_radius_data = Axis_data_sorted./2;

    x_take = 1:2:length(meas_Centroid_cal_D);
    y_take = 2:2:length(meas_Centroid_cal_D);
    z_take = 2:2:length(meas_Centroid_cal_S);
    x_Centroid_D = meas_Centroid_cal_D(x_take).*2;
    y_Centroid_D = meas_Centroid_cal_D(y_take);
    z_Centroid_S = (meas_Centroid_cal_S(z_take));

center_matrix = [x_Centroid_D; y_Centroid_D; z_Centroid_S];
[V_elp, Surf_elp triax, V_elp_cal, Surf_elp triax_cal,k, phi, E_k_phi, F_k_phi, ...
result_name] = fimp_PCL_ellipsoid triax (Axis_radius_data, center_matrix, calib_data, name_D, name_S, folder_D);

elseif meas_MajorAxisLength_S(1,1) > meas_MajorAxisLength_D(1,1)
    deviation_D_S = meas_MinorAxisLength_D(1,1)/meas_MinorAxisLength_S(1,1);
    meas_MajorAxisLength_corr_D = meas_MajorAxisLength_D./deviation_D_S;
    meas_MinorAxisLength_corr_D = meas_MinorAxisLength_D./deviation_D_S;
    meas_MajorAxisLength_corr_S = {'not corrected'};
    meas_MinorAxisLength_corr_S = {'not corrected'};
    meas_MajorAxisLength_corr_cal_D = meas_MajorAxisLength_corr_D.*...
        (calib_data(1,1)/meas_MajorAxisLength_corr_D(1,1));
    meas_MinorAxisLength_corr_cal_D = meas_MinorAxisLength_corr_D.*...
        (calib_data(1,1)/meas_MinorAxisLength_corr_D(1,1));
    meas_MajorAxisLength_corr_cal_S = {'not corrected'};
    meas_MinorAxisLength_corr_cal_S = {'not corrected'};

Axis_data = [meas_MajorAxisLength_corr_D', meas_MinorAxisLength_corr_D', meas_MinorAxisLength_S'];
Axis_data_sorted = sort(Axis_data,2,'descend');
Axis_radius_data = Axis_data_sorted./2;

    x_take = 1:2:length(meas_Centroid_cal_D);
    y_take = 2:2:length(meas_Centroid_cal_D);
    z_take = 2:2:length(meas_Centroid_cal_S);
    x_Centroid_D = (meas_Centroid_cal_D(x_take))./deviation_D_S).*2;
    y_Centroid_D = (meas_Centroid_cal_D(y_take))./deviation_D_S).*2;
    z_Centroid_S = meas_Centroid_cal_S(z_take);

center_matrix = [x_Centroid_D; y_Centroid_D; z_Centroid_S];

[V_elp, Surf_elp triax, V_elp_cal, Surf_elp triax_cal,k, phi, E_k_phi, F_k_phi, ...
result_name] = fimp_PCL_ellipsoid triax (Axis_radius_data, center_matrix, calib_data, name_D, name_S, folder_D);

else
    meas_MajorAxisLength_corr_cal_S = {'not corrected'};
    meas_MinorAxisLength_corr_cal_S = {'not corrected'};
    meas_MajorAxisLength_corr_cal_D = {'not corrected'};
    meas_MinorAxisLength_corr_cal_D = {'not corrected'};

Axis_data = [meas_MajorAxisLength_D', meas_MinorAxisLength_D', meas_MinorAxisLength_S'];
Axis_data_sorted = sort(Axis_data,2,'descend');
Axis_radius_data = Axis_data_sorted./2;
```

## Anhang

```
x_take = 1:2:length(meas_Centroid_cal_D);
y_take = 2:2:length(meas_Centroid_cal_D);
z_take = 2:2:length(meas_Centroid_cal_S);
x_Centroid_D = meas_Centroid_cal_D(x_take);
y_Centroid_D = meas_Centroid_cal_D(y_take);
z_Centroid_S = meas_Centroid_cal_S(z_take);

center_matrix = [x_Centroid_D; y_Centroid_D; z_Centroid_S];

[V_elp, Surf_elp_triax, V_elp_cal, Surf_elp_triax_cal,k, phi, E_k_phi, F_k_phi, ...
result_name] = fimp_PCL_ellipsoid_triax (Axis_radius_data, center_matrix, calib_data, name_D, name_S, folder_D);

end
end
end

function [meas_areas, meas_Eccentricity, meas_Centroid, meas_BoundingBox, meas_MajorAxisLength, ...
meas_MinorAxisLength, meas_Orientation, meas_Extrema, mean, sigma, bnd_mean, bnd_sigma, bound, ...
contiguous_reg, info, map, figure_name] = fimp_analyse_pic (pic_name, calib_data, figure_name, folder_D)
echo off

info = imfinfo(pic_name);
[pic, map] = imread(pic_name);
gray_pic = rgb2gray(pic);
filt_Area = [8,8];
gray_filt_pic = medfilt2(gray_pic,filt_Area);

    nhood = 39;
    morph_prop = strel('octagon',nhood);% 'disk', 45);
    background = imopen(gray_filt_pic, morph_prop);
bkgnd_subtrct_pic = imsubtract(gray_filt_pic,background);
termination_pxlrmove = 0;
less_info = false;

while 0 == termination_pxlrmove
    if less_info == false
        clc
        disp('Passen sie ihr Bild so an, daß im rechten Bildvorschlag alle aus- ');
        disp('zuwertenden PCL-Körner sichtbar sind. Verfahren sie die Einstellungen');
        disp('solange bis nur noch wenige Kratzer zu sehen sind. ');
        disp(' ');
        disp('Um fortzufahren oder zu wiederholen folgen sie den Anweisungen. ');
        disp(' ');
        disp('Taste drücken um fortzufahren')
        pause

        level_pic = thresh_tool(bkgnd_subtrct_pic);
        bw_pic = im2bw(bkgnd_subtrct_pic, level_pic/255);

        disp('Bitte geben Sie die Fläche (Pixel) mit der Staub/Kratzer entfernt. ');
        disp('werden sollen. ');
        disp(' ');
        disp('Beachten sie: Geben sie die Fläche an und bestätigen sie ihre Eingabe. ');
        disp('Im Anschluss öffnet sich ein Fenster indem sie das bearbeitete Bild ');
        disp('betrachten können. Schließen sie das Fenster und folgen sie den An-');
        disp('weisungen um fortzufahren oder zu wiederholen. ');
        disp(' ');
        disp('Taste drücken um fortzufahren')

        clc
        pixel_remove = str2double(input('Geben Sie jetzt Fläche (Pixel) mit der Staub/Kratzer entfernt werden sollen ein: ','s'));
        disp(' ');
        bw_areaopen_pic = bwareaopen(bw_pic,pixel_remove);
        bw_clearborder_pic = imclearborder(bw_areaopen_pic);
        bw_fill_pic = imfill(bw_clearborder_pic, 'holes');
        label_pic = bwlabel(bw_fill_pic,4);
        meas_props = regionprops(label_pic, 'Area', 'Centroid');
        meas_areas =[meas_props.Area];
        meas_Centroid =[meas_props.Centroid];
        bound = bwboundaries(bw_areaopen_pic,'noholes');
        figure('name', figure_name), imshow(pic);
        hold on
        for object_count = 1:length(bound)
            x_Centroid = meas_Centroid(1:2:length(meas_Centroid));
            y_Centroid = meas_Centroid(2:2:length(meas_Centroid));
            plot(x_Centroid, y_Centroid, 'o','Linewidth',1);
```

## Anhang

```
if meas_areas(object_count) == min(meas_areas)
    object2label = bound(object_count);
    plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'b','Linewidth',1)
elseif meas_areas(object_count) == max(meas_areas)
    object2label = bound(object_count);
    plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'g','Linewidth',1)
else
    object2label = bound(object_count);
    plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'r','Linewidth',1)
end
end;
hold off;

clc
disp('Wurden die entsprechenden PCL-Körner abgebildet oder fehlen diese?');
disp('Geben sie ein "j" für "Ja" ein wenn das Bild ihren Vorstellungen entspricht ');
disp('und sie fortfahren wollen. ');
disp('Verwenden sie "n" für "Nein" um die Prozedur zu Wiederholen und um die Anpassung ');
disp('zu verfeinern');
name_ref_pxlrmove = input('Wählen Sie jetzt "j" oder "n" : ','s');
disp(' ');

if 'j' == name_ref_pxlrmove
    termination_pxlrmove = 1;
    less_info = true;
elseif 'n' == name_ref_pxlrmove
    termination_pxlrmove = 0;
    less_info = true;
end
else
    clc
    level_pic = thresh_tool(bkgnd_subtrct_pic);
    bw_pic = im2bw(bkgnd_subtrct_pic, level_pic/255);

    disp('Bitte geben Sie die Fläche (Pixel) mit der Staub/Kratzer entfernt. ');
    disp('werden sollen. ');
    disp(' ');
    disp('Beachten sie: Geben sie die Fläche an und bestätigen sie ihre Eingabe. ');
    disp('Im Anschluss öffnet sich ein Fenster indem sie das bearbeitete Bild ');
    disp('betrachten können. Schließen sie das Fenster und folgen sie den An- ');
    disp('weisungen um fortzufahren oder zu wiederholen. ');
    disp(' ');
    disp('Taste drücken um fortzufahren')
    clc

    pixel_remove = str2double(input('Geben Sie jetzt Fläche (Pixel) mit der Staub/Kratzer entfernt werden sollen ein: ','s'));
    disp(' ');

    bw_areaopen_pic = bwareaopen(bw_pic,pixel_remove);
    bw_clearborder_pic = imclearborder(bw_areaopen_pic);
    bw_fill_pic = imfill(bw_clearborder_pic, 'holes');
    label_pic = bwlabel(bw_fill_pic,4);
    meas_props = regionprops(label_pic, 'Area', 'Centroid');
    meas_areas =[meas_props.Area];
    meas_Centroid =[meas_props.Centroid];
    bound = bwboundaries(bw_areaopen_pic,'noholes');

figure('name',figure_name), imshow(pic);
hold on
for object_count = 1:length(bound)
    x_Centroid = meas_Centroid(1:2:length(meas_Centroid));
    y_Centroid = meas_Centroid(2:2:length(meas_Centroid));
    plot(x_Centroid, y_Centroid, 'o','Linewidth',1);
    if meas_areas(object_count) == min(meas_areas)
        object2label = bound(object_count);
        plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'b','Linewidth',1)
    elseif meas_areas(object_count) == max(meas_areas)
        object2label = bound(object_count);
        plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'g','Linewidth',1)
    else
        object2label = bound(object_count);
        plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'r','Linewidth',1)
    end
end;
hold off;

clc
```

## Anhang

```
disp('Wurden die entsprechenden PCL-Körner abgebildet oder fehlen diese?');
disp('Geben sie ein "j" für "Ja" ein wenn das Bild ihren Vorstellungen entspricht ');
disp('und sie fortfahren wollen. ');
disp('Verwenden sie "n" für "Nein" um die Prozedur zu Wiederholen und um die Anpassung ');
disp('zu verfeinern');
name_ref_pxlrmove = input('Wählen Sie jetzt "j" oder "n" : ','s');
disp(' ');

if 'j' == name_ref_pxlrmove
    termination_pxlrmove = 1;
    less_info = true;
elseif 'n' == name_ref_pxlrmove
    termination_pxlrmove = 0;
    less_info = true;
end
end
end

bw_clearborder_pic = imclearborder(bw_areaopen_pic);
bw_fill_pic = imfill(bw_clearborder_pic, 'holes');
[label_pic,num_objects] = bwlabel(bw_fill_pic,4);

meas_props = regionprops(label_pic, 'Area', 'Eccentricity', 'Centroid', ...
    'BoundingBox', 'MajorAxisLength', 'MinorAxisLength', ...
    'Orientation', 'Extrema');
meas_areas =[meas_props.Area];
meas_Eccentricity =[meas_props.Eccentricity];
meas_Centroid =[meas_props.Centroid];
meas_BoundingBox =[meas_props.BoundingBox];
meas_MajorAxisLength =[meas_props.MajorAxisLength];
meas_MinorAxisLength =[meas_props.MinorAxisLength];
meas_Orientation =[meas_props.Orientation];
meas_Extrema =[meas_props.Extrema];

[mean, sigma, bnd_mean, bnd_sigma] = normfit(meas_areas);
hist_figure_name = 'Histogramm der Flächen';
figure('name',hist_figure_name), histfit(meas_areas(2:length(meas_areas))*..
    (calib_data(1,2)/meas_areas(1,1)),num_objects);
picture_path = folder_D;
hist_figure_name_complete = strcat(figure_name, '_',hist_figure_name);
print( '-djpeg', '-r300', [picture_path hist_figure_name_complete]);

[bound,contiguous_reg] = bwboundaries(bw_fill_pic,'noholes');
figure('name',figure_name), imshow(pic);
hold on

for object_count = 1:length(bound)
    x_Centroid = meas_Centroid(1:2:length(meas_Centroid));
    y_Centroid = meas_Centroid(2:2:length(meas_Centroid));
    plot(x_Centroid, y_Centroid, 'o','Linewidth',1);
    if meas_areas(object_count) == min(meas_areas)
        object2label = bound(object_count);
        plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'b','Linewidth',1)
    elseif meas_areas(object_count) == max(meas_areas)
        object2label = bound(object_count);
        plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'g','Linewidth',1)
    else
        object2label = bound(object_count);
        plot(object2label(:,2),object2label(:,1),'r','Linewidth',1)
    end
end;
hold off;
picture_path = folder_D;
print( '-djpeg', '-r300', [picture_path figure_name]);
end

function [V_elp, Surf_elp_triax, V_elp_cal, Surf_elp_triax_cal,k, phi, E_k_phi, F_k_phi, ...
result_name] = fimp_PCL_ellipsoid_triax (Axis_radius_data, center_matrix, calib_data, name_D, name_S, folder_D)
echo off

a = Axis_radius_data(:,1); b = Axis_radius_data(:,2);
c = Axis_radius_data(:,3);
x_center = center_matrix(1,:); y_center = center_matrix(2,:);
z_center = center_matrix(3,:);

surface_calib_body = calib_data(1,4); volume_calib_body = calib_data(1,5);
V_elp = ((4/3)*pi)*a.*b.*c;
```

## Anhang

```
k = (a.*sqrt(b.^2-c.^2))./(b.*sqrt(a.^2-c.^2));
phi = asin(sqrt(a.^2-c.^2)/a);
E_k_phi = quad(@int_E_k_phi,0,sin(phi(1)),[],[], k(1));

for int_E_count = 2:length(phi)
    E_k_phi_int = quad(@int_E_k_phi,0,sin(phi(int_E_count)),[],[], k(int_E_count));
    E_k_phi = horzcat(E_k_phi, E_k_phi_int);
end

F_k_phi = quad(@int_F_k_phi,0,sin(phi(1)),[],[], k(1));

for int_F_count = 2:length(phi)
    F_k_phi_int = quad(@int_F_k_phi,0,sin(phi(int_F_count)),[],[], k(int_E_count));
    F_k_phi = horzcat(F_k_phi, F_k_phi_int);
end

Surf_elp_triax = 2*pi*c.^2 + (2*pi*b./sqrt(a.^2-c.^2)).*((c.^2).*F_k_phi + (a.^2-c.^2).*E_k_phi);
V_elp_cal = V_elp*(volume_calib_body/V_elp(1,1));
Surf_elp_triax_cal = Surf_elp_triax*(surface_calib_body/Surf_elp_triax(1,1));
[x_coord, y_coord, z_coord] = elp_draw(x_center, y_center, z_center, a, b, c, calib_data);
[draw_coord_row, draw_coord_col] = size(x_coord);
count_col_end = draw_coord_row:draw_coord_row:draw_coord_col;
count_col_start = horzcat(1,(draw_coord_row:draw_coord_row:draw_coord_col-draw_coord_row)+1);

result_name = strcat('Erg_',name_D,'-',name_S);
figure('name', result_name),
for count_col_leng = 1:length(count_col_end)
    surf(x_coord(:,count_col_start(count_col_leng):count_col_end(count_col_leng)), ...
         y_coord(:,count_col_start(count_col_leng):count_col_end(count_col_leng)), ...
         z_coord(:,count_col_start(count_col_leng):count_col_end(count_col_leng)));
    colormap copper;
    axis equal;
    hold on
end
picture_path = folder_D;
print('-djpeg', '-r300', [picture_path result_name]);
end

function int_y = int_E_k_phi(x,k)
    int_y = sqrt(1-(k.^2).*x.^2)./(1-x.^2);
end

function int_y = int_F_k_phi(x,k)
    int_y = 1./(sqrt(1-x.^2).*sqrt(1-k.^2).*x.^2);
end

function [x_coord, y_coord, z_coord] = elp_draw(x_center, y_center, z_center, a, b, c, calib_data)
    xc = x_center; yc = y_center; zc = z_center;
    xr = a*(calib_data(1,1)/a(1,1)); yr = b*(calib_data(1,1)/b(1,1));
    zr = c*(calib_data(1,1)/c(1,1));
    n = 25;
    [x_coord, y_coord, z_coord] = ellipsoid(xc(1),yc(1),zc(1),xr(1),yr(1), zr(1),n);
    for draw_elp_count = 2:length(x_center)
        [x_coord_loop, y_coord_loop, z_coord_loop] = ellipsoid(xc(draw_elp_count), yc(draw_elp_count), zc(draw_elp_count), ...
            xr(draw_elp_count), yr(draw_elp_count), zr(draw_elp_count), n);
        x_coord = horzcat(x_coord, x_coord_loop);
        y_coord = horzcat(y_coord, y_coord_loop);
        z_coord = horzcat(z_coord, z_coord_loop);
    end
end
```

## Anhang

### 9.2 Lebenslauf

#### Persönliche Daten

Name:	Martin Kieninger
Adresse:	Stuttgarter Straße 7, 72072 Tübingen
Geburtsdatum:	06.10.1977
Geburtsort:	Nördlingen

#### Wissenschaftliche Tätigkeit und Promotion

12.2009 - 12.2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserbau, Wasserwirtschaftsgüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) im Arbeitsbereich Emissionen
10.2006 – 09.2009	Förderung der Promotion mit einem Stipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz (LGFG) am ISWA im Arbeitsbereich Hydrobiologie und Organische Spurenanalytik
10.2006 – 11.2009	Wissenschaftliche Hilfskraft am ISWA im Arbeitsbereich Emissionen
07.2006 - 09.2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter ISWA im Arbeitsbereich Emissionen
10.2005 - 06.2006	Studentische und wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für physikalische Elektronik (IPE)

#### Studium

09.2000 - 12.2005	Studium Umweltschutztechnik an der Universität Stuttgart, Abschluss: Diplom-Ingenieur
10.1998 - 09.2000	Studium Maschinenwesen an der Universität Stuttgart

#### Schulbildung:

09.1994 - 07.1997	Technisches Gymnasium Waiblingen
09.1990 - 07.1994	Realschule Lorch
09.1988 - 07.1990	Realschule Neresheim
09.1984 - 07.1988	Grundschule Neresheim

## Anhang

### **Sonstiges:**

Patentantrag (DE102011016043 A1) zusammen mit Frau Dr. rer. nat. Angela Boley, Herrn Dipl.-Ing. Willi Fink und Herrn Dr. - Ing. Wolf-Rüdiger Müller mit dem Titel „Vorrichtung zur schonenden Durchmischung von Stoffgemengen beispielsweise zur Durchführung von Abbauuntersuchungen unter aeroben, anoxischen und anaeroben Bedingungen“ gestellt.

Preisträger des „Umweltpreises der Sparkasse Pforzheim Calw 2009“ zusammen mit Frau Dr. rer. nat. Angela Boley und Herrn Dr. - Ing. Wolf-Rüdiger Müller für die „Entwicklung eines neuen Verfahrens zur simultanen Entfernung von Nitrat und Pestiziden für die Trinkwasseraufbereitung“.

Teilnahme als Aussteller an der „Woche der Umwelt 2007“ in Berlin, ausgerichtet von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), unter der Schirmherrschaft des Bundespräsidenten Horst Köhler.

Tübingen, den 11.09.2013