

Fachhochschule Köln
University of Applied Sciences Cologne



**Stadtentwässerungs-
betriebe Köln, AöR**

**U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T**



Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft
Fachbereich Bauingenieurwesen

Forschungs- und Entwicklungsprojekt

**„Beeinflussung von Gewässern und Abwasserreinigung
durch die Zugabe von Stoffen in Freispiegelkanälen
zur Geruchsminimierung“**

Abschlussbericht

September 2005

Forschungs- und Entwicklungsvorhaben: „Beeinflussung von Gewässern und Abwasserreinigung durch die Zugabe von Stoffen in Freispiegelkanälen zur Geruchsminimierung“

Auftraggeber: Ministerium für Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV)
Schwannstraße 3

40476 Düsseldorf

Auftragnehmer: Fachhochschule Köln
Claudiusstraße 1

50678 Köln

Projektleitung und
Projektbearbeitung: Prof. Dr.-Ing. Rainer Feldhaus

mit den Kooperationspartnern: Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR
Ostmerheimer Str. 555

51109 Köln

Projektleitung: Dr. Andrea Poppe
Projektbearbeitung: Abteilung Abwasserinstitut
Abteilung Betrieb Klärwerke und Netze

und der

Universität Kassel
Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft
Kurt-Wolters-Straße 3

34125 Kassel

Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. Franz-Bernd Frechen
Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Michaela Frey

Projektbegleitung: Abwasserbetrieb Troisdorf, AöR, Poststraße 105, 53840 Troisdorf
Dipl.-Ing. Volker Jansen

Landesumweltamt NRW, Wallneyer Straße 6, 45133 Essen
Dipl.-Ing. Hans-Josef Ruß

Landesumweltamt NRW, Wallneyer Straße 6, 45133 Essen
Dr. Hans-Dieter Stock

Inhalt

Abkürzungen und Symbole	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Problemstellung.....	1
1.2 Zielsetzung	1
1.3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise	2
2 Kenntnisstand zur Entstehung von Gerüchen in Abwasserkanälen.....	5
2.1 Entstehung von Geruchsstoffen in Abwasserkanälen.....	5
2.1.1 Allgemeines	5
2.1.2 Bildung von Schwefelwasserstoff und Sulfid.....	6
2.2 Randbedingungen und begünstigende Faktoren für die Entstehung von Geruchsstoffen	7
2.2.1 Abwasserparameter.....	7
2.2.2 Hydraulische Parameter	10
2.3 Offene Fragen.....	11
3 Labormaßstäbliche Grundlagenuntersuchung zur Entstehung von Sulfid in Kanalisationen.....	13
3.1 Allgemeines	13
3.2 Übersicht über das labormaßstäbliche Untersuchungsprogramm	15
3.3 Untersuchungen der Entstehung von Sulfid in der Wasserphase.....	16
3.3.1 Herkunft des Probenmaterials	16
3.3.2 Verwendete Organismen	17
3.3.3 Versuchsaufbau.....	17
3.3.4 Messprogramm.....	18
3.3.5 Versuchsergebnisse	19
3.4 Untersuchungen der Entstehung von Sulfid in der Sielhaut.....	22
3.4.1 Herkunft des Probenmaterials	22
3.4.2 Versuchsaufbau.....	22
3.4.3 Messprogramm.....	24
3.4.4 Versuchsergebnisse	27
3.5 Untersuchungen der Entstehung von Sulfid im Sediment.....	38
3.5.1 Herkunft des Probenmaterials	38
3.5.2 Versuchsaufbau.....	39
3.5.3 Messprogramm.....	39
3.5.4 Versuchsergebnisse	40
3.6 Wachstum SRB	51
3.7 Hemmfaktoren auf die Wachstumsrate der sulfatreduzierenden Bakterien.....	52
3.7.1 Allgemeine Hinweise.....	52
3.7.2 Sauerstoffstress	52
3.7.3 Nitratstress.....	55
3.8 Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung.....	57
4 Geruchsmessung und Geruchsstoffidentifizierung.....	61
4.1 Allgemeines	61
4.2 Geruchsmessung – Sensorische Methoden.....	62
4.2.1 Olfaktometrische Messung	62
4.2.2 Bestimmung der Geruchsart.....	63
4.2.3 Messung des GeruchsstoffEmissionsPotentials.....	63
4.2.4 Online-Geruchsmessungen über chemosensorische Messsysteme	63
4.3 Geruchsmessung – Analytische Methoden.....	64
4.3.1 Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Mercaptan und Dimethylsulfid	64
4.3.2 Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS)	64

4.4	Ermittlung von Bewertungsmaßstäben für eine systematische Maßnahmenwahl.....	65
4.4.1	Vorgehensweise	65
4.4.2	Ergebnisse der GC-MS-Analysen von Abluftproben der Kanalisation	66
4.4.3	Ergebnisse der GC-MS-Analysen ausgewählter Indirekteinleiter.....	67
4.4.4	Ergebnisse zur Untersuchung der Einsetzbarkeit des ODOURVECTOR™ zum langfristigen Monitoring von Geruchsemissionen	70
5	Punkteinleitung von Geruch durch Indirekteinleiter	75
5.1	Allgemeines – rechtliche und fachliche Randbedingungen	75
5.2	Einleitung von Geruchsstoffen durch Indirekteinleiter	75
5.3	Geruchsstoffquantifizierung mittels GeruchsstoffEmissionsPotential-Messungen	77
5.3.1	Vorgehensweise	77
5.3.2	Fleischverarbeitung.....	77
5.3.3	Brauerei.....	80
5.3.4	Chemieindustrie	82
5.3.5	Milchverarbeitung.....	83
5.3.6	Spedition	84
5.4	Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung	84
6	Bewertung weiterer Einflussfaktoren auf die Geruchsstoffentwicklung	87
6.1	Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien	87
6.1.1	Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen	87
6.1.2	Verbrauch von Wasch- und Reinigungsmitteln.....	87
6.1.3	Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittel.....	88
6.1.4	Bewertung von Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz	89
6.1.5	Mengenänderung geruchsrelevanter Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln	93
6.1.6	Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung	98
6.2	Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen aus Indirekteinleitern.....	100
6.2.1	Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen	100
6.2.2	Geruchsbelastung durch industrielle Abwasserinhaltsstoffe	101
6.2.3	Veränderung industrieller Abwasserinhaltsstoffe am Beispiel ausgewählter Indirekteinleiter in Köln.....	103
6.2.4	Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung	105
6.3	Wassersparmaßnahmen	106
6.3.1	Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen	106
6.3.2	Wasserverbrauch.....	107
6.3.3	Wassersparende Maßnahmen.....	109
6.3.4	Entwicklung des Trinkwasserverbrauchs infolge wassersparender Maßnahmen in Deutschland	112
6.3.5	Einfluss moderner Haushaltsgeräte auf den Wasserverbrauch der Haushalte am Beispiel der Städte Köln und Kassel.....	116
6.3.6	Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung	121
6.4	Abwassertemperatur.....	121
6.4.1	Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen	121
6.4.2	Einfluss auf bakterielle Tätigkeiten (enzymatische Reaktionen)	122
6.4.3	Einfluss auf die Sauerstoffsättigung im Abwasser.....	124
6.4.4	Veränderung der Abwassertemperatur am Beispiel der Städte Köln und Kassel.....	125
6.4.5	Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung	129
6.5	Ablagerungsverhalten und Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen	130
6.5.1	Allgemeines – Rechtliche und fachliche Anforderungen	130
6.5.2	Herkunft und Menge von Ablagerungen in Kanalisationen	131
6.5.3	Ablagerungsverhalten	133
6.5.4	Einflussfaktoren auf die Entstehung von Ablagerungen.....	135
6.5.5	Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen.....	137
6.5.6	Veränderung von Ablagerungsmengen anhand der Beispiele Köln und Kassel.....	140
6.5.7	Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung	143

7	Abwasserbehandlungsmaßnahmen zur Geruchsminderung	145
7.1	Allgemeine Hinweise	145
7.2	Übersicht.....	146
7.3	Art der Mittelzugabe.....	147
7.4	Zugabe von Alkalisierungsmitteln.....	147
7.5	Zugabe von Sauerstoffspendern	148
7.5.1	Belüftung.....	148
7.5.2	Sauerstoff-Dosierung.....	149
7.5.3	Wasserstoffperoxid-Dosierung	150
7.5.4	Nitrat-Dosierung.....	151
7.6	Zugabe von Oxidationsmitteln	152
7.6.1	Wasserstoffperoxid-Dosierung	152
7.6.2	Ozon-Dosierung.....	152
7.6.3	Chlor-Dosierung.....	153
7.6.4	Hypochlorit-Dosierung	154
7.6.5	Kaliumpermanganat-Dosierung	155
7.6.6	OXIDAT-Dosierung.....	156
7.7	Zugabe von Eisenverbindungen zur Adsorption und Fällung	156
7.7.1	Eisensalz-Dosierung.....	157
7.7.2	Eisenhydroxid-Dosierung.....	158
7.8	Zugabe von Stoffen zur Adsorption geruchsbildender Substanzen	159
7.8.1	Lignin	159
7.9	Zugabe biologischer Substanzen	160
7.9.1	Bakterizide Enzyme	160
7.9.2	Tenside	161
7.10	Konsequenzen für die großtechnisch durchzuführenden Untersuchungen	161
8	Beurteilung der Effizienz einer Wasserstoffperoxiddosierung hinsichtlich der geruchsreduzierenden Wirkung.....	163
8.1	Allgemeine Hinweise	163
8.2	Beschreibung der Kanal-Teststrecke – Mönchengladbach.....	163
8.2.1	Örtliche Situation.....	163
8.2.2	Hydraulische Ausgangssituation.....	165
8.2.3	Stoffliche Ausgangssituation.....	165
8.2.4	Dosierstrategie und Dosiermengen	167
8.3	Messkonzept für die Geruchsuntersuchungen.....	169
8.4	Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder	169
8.4.1	Vorbemerkungen – Zeitraum und Wetterbedingungen	169
8.4.2	Geruchsreduzierende Wirkung	169
8.4.3	Vergleich der Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen.....	173
9	Zusammensetzung von NUTRIOX und KRONOFLOC und stoffliche Umsetzung in der Kanalisation.....	175
9.1	NUTRIOX.....	175
9.1.1	Stoffliche Zusammensetzung	175
9.1.2	Stoffliche Umsetzungsprozesse in der Kanalisation.....	176
9.2	KRONOFLOC	181
9.2.1	Stoffliche Zusammensetzung	181
9.2.2	Stoffliche Umsetzungsprozesse in der Kanalisation.....	182

10	Bedeutung von NUTRIOX und KRONOFLOC für Kläranlagen und Gewässer	185
10.1	Eintragspfade in die Gewässer.....	185
10.1.1	Austritt aus undichten Kanalisationen.....	186
10.1.2	Austritt aus Entlastungsbauwerken der Mischwasserkanalisation	188
10.2	Bedeutung der Inhaltsstoffe.....	191
10.2.1	Stickstoff.....	191
10.2.2	Phosphor.....	200
10.2.3	Chlorid.....	202
10.2.4	pH-Wert und Säurekapazität.....	205
10.2.5	Adsorbierbare organische Halogene	207
10.2.6	Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium.....	209
10.2.7	Schwermetalle.....	211
11	Auswirkungen der NUTRIOX-Dosierung im linksrheinischen Einzugsgebiet des GKW Köln-Stammheim.....	228
11.1	Ausgangssituation und Aufgabenstellung	228
11.2	Dosierung von NUTRIOX	229
11.3	Probenahme	234
11.4	Verfügbare Daten.....	238
11.4.1	Abwasserbeschaffenheit.....	238
11.4.2	Trockenwetterabflüsse.....	239
11.4.3	Fließwege und Fließzeiten bei Trockenwetter	239
11.5	Datenauswertung.....	241
11.5.1	Zu klärende Fragestellungen und Hinweise zur Datenauswertung.....	241
11.5.2	Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs.....	243
11.5.3	Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen infolge Dosierung	254
11.5.4	Wirkung der Dosierung auf den Sulfid-Gehalt des Abwassers.....	258
11.6	Fazit im Hinblick auf die Untersuchung von Daten des GKW Stammheim.....	260
12	Verwendung von NUTRIOX und KRONOFLOC in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen.....	262
12.1	Beschreibung der Kanal-Teststrecke.....	262
12.2	Messprogramm Abwasser	269
12.2.1	Dosier-, Mess- und Probenahmestellen	269
12.2.2	Intervalle und Zeitpunkte der Probenahme.....	270
12.2.3	Parameter des Abwasser-Analysenprogramms	271
12.2.4	Parameter des Sediment-Analysenprogramms.....	273
12.2.5	Messung von Durchfluss und Fließtiefen.....	274
12.2.6	Frachtberechnung.....	275
12.3	Messprogramm Geruch	276
12.3.1	Dosier-, Mess- und Probenahmestellen	276
12.3.2	Intervalle und Zeitpunkte der Probenahme.....	278
12.3.3	Parameter des Geruchs-Analysenprogramms	278
12.3.4	Mischungsrechnung zur Bestimmung des GEP	279
12.4	Versuchsprogramm	279
12.4.1	Übersicht über das durchgeführte Versuchsprogramm.....	279
12.4.2	Variation der Dosierstärke der Substanzen NUTRIOX und KRONOFLOC.....	281
12.4.3	Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse sowie hydraulische Belastung der Teststrecke während des Versuchszeitraums.....	285
12.4.4	Probleme bei der Durchführung des Versuchsprogramms	287
12.5	Ergebnisse Abwasser	290
12.5.1	Zusammensetzung und Menge des Abwassers in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke ..	290
12.5.2	NUTRIOX-Phase	302
12.5.3	KRONOFLOC-Phase.....	311

12.6	Ergebnisse Geruch	322
12.6.1	Vorbemerkungen	322
12.6.2	Plausibilität der Messergebnisse	324
12.6.3	Erfassung des Ist-Zustandes	324
12.6.4	Dosierung von NUTRIOX unterhalb des Kaskadenbauwerks	327
12.6.5	Dosierung von NUTRIOX oberhalb des Kaskadenbauwerks	331
12.6.6	Dosierung von KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks	333
12.6.7	Dosierung von KRONOFLOC oberhalb des Kaskadenbauwerks	339
12.6.8	Vergleich der Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen	343
12.6.9	Beurteilung der geruchsreduzierenden Wirkung	346
12.7	Bestimmung der optimalen Dosiermenge pro m ³ Abwasser	351
12.7.1	Allgemeine Hinweise	351
12.7.2	Dosierung von NUTRIOX	352
12.7.3	Dosierung von KRONOFLOC	353
12.8	Mittelwahl	355
12.8.1	Allgemeine Hinweise	355
12.8.2	Bewertung nichtmonetärer Aspekte	355
12.8.3	Kostenbetrachtung	356
12.8.4	Übertragbarkeit der optimalen Dosiermenge NUTRIOX auf das linksrheinische Kanalnetz des GWK Stammheim	358
12.9	Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Geruchsminderung	360
13	Beurteilung der Auswirkungen von KRONOFLOC und NUTRIOX auf Kläranlagen und Gewässer	364
13.1	Auswirkungen von KRONOFLOC auf Kläranlagen und Gewässer	365
13.1.1	Auswirkungen auf eine Kläranlage	366
13.1.2	Auswirkungen auf Gewässer	372
13.2	Auswirkungen von NUTRIOX auf Kläranlagen und Gewässer	380
13.2.1	Auswirkungen auf eine Kläranlage	382
13.2.2	Auswirkungen auf Gewässer	383
14	Zusammenfassung	388
14.1	Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“	388
14.2	Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“	399
15	Literatur	412
16	Anhang	431

Abkürzungen und Formelzeichen

a. a. R. d. T.	allgemein anerkannte Regeln der Technik
AbfklärV	Klärschlammverordnung
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AbwV	Abwasserverordnung („Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“)
ABS	Absetzbare Stoffe
AbwasserVwV	Abwasserverwaltungsvorschrift
ADBI	4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.butylindan
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AGA	Allgemeine Güteanforderungen
AHTN	7-Acetyl-1,1,3,4,4,5-hexamethyltetralin
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
APG	Alkylpolyglycosid
APEO	Alkylphenoethoxylate
arith.	arithmetisch
ATV	Abwassertechnische Vereinigung (heute: DWA)
ATV-DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
B	Fracht
BG	Bestimmungsgrenze
BGBI	Bundesgesetzblatt
BGIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz
BlmschV	Bundesimmissionsschutzverordnung
BWG	Bundesverband der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft
BLFW	Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMVL	Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
BSB _{filtr}	Biochemischer Sauerstoffbedarf des filtrierten Abwassers (= BSB _{5gel})
BSB _{ges}	gesamter Biochemischer Sauerstoffbedarf
BSB _{part}	Biochemischer Sauerstoffbedarf der ungelösten Abwasserinhaltsstoffe
C	Konzentration
C _{od}	Geruchsstoffkonzentration an der Geruchsschwelle
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Ca	Calcium
CaCl ₂	Chlorkalk

CaCO ₃	Calciumcarbonat
Ca(NO ₃) ₂	Calciumnitrat
Ca(OH) ₂	Kalkmilch
CaSO ₄	Calciumsulfat
Cd	Cadmium
CdS	Cadmiumsulfid
ChemVerbotsV	Chemikalien-Verbotsverordnung
CKW	chlorierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe
Cl ⁻	Chlorid
Cl ₂	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CuS	Kupfersulfid
d	Tag bzw. Kreisrohrdurchmesser (Lichte Weite LW)
d _{TW}	Trockenwettertage
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V. und Deutsche Industrie-Norm
DK	Druckleitung
DN	Nennweite Kreisrohrdurchmesser
DNS	Desoxiribonukleinsäure
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DVWK	Deutscher Verband der Wasser und Kulturbauer (heute: DWA)
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
E	Einwohner bzw. Ensen
e	Elektron
e ₀	Entlastungsrate
ECA	Elektro-Chemische-Aktivierung
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EEC	European Economic Community
EG	Europäische Gemeinschaften
Eh	Redoxpotential
EN	Europannorm
EP	Emissionspotential
EPER	Europäisches Schadstoff-Emissionsregister

EU	Europäische Union
EU-WRRL	Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union
EW	Einwohnerwert
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
F	Frankfurter Straße
Fa.	Firma
FAS	Fettalkoholsulfate
Fe	Eisen
Fe ²⁺ bzw. Fe(II)	zweiwertiges Eisen
Fe ³⁺ bzw. Fe(III)	dreiwertiges Eisen
FeCl ₂	Eisen(II)chlorid
Fe(II)Cl ₂	Eisen(II)chlorid
FeClSO ₄	Eisen-III-Chlorid-Sulfat
FeCO ₃	Eisencarbonat
Fe(HCO ₃) ₂	Eisenhydrogencarbonat
Fe(OH) ₂	Eisenhydroxid
Fe(OH) ₃	Eisenhydroxid („Eisenerocker“)
Fe ₃ (PO ₄) ₂	Eisen(II)phosphat
FeS	Eisensulfid
FeSO ₄	Eisen(II)-Sulfat
FH	Fachhochschule
FischGewV	Fischgewässerverordnung
FL	Freispiegelleitung
FI	Flüssigkeit
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GE	Geruchseinheit
GE _E	Europäische Geruchseinheit
GEP	Geruchsstoff-Emissions-Potential
GEW	Gewerkschaft Erziehung und Wissenschaft
GewQV	Gewässerqualitätsverordnung
GKW	Großklärwerk
ggf.	gegebenenfalls
GIRL	Geruchsimmissions-Richtlinie
GK	Größenklasse
GKW	Großklärwerk
GR	Glührückstand
GrundwV	Grundwasserverordnung
GV	Glühverlust

H	Wasserstoff bzw. Am Hochkreuz
h	Fließtiefe
h_T	Fließtiefe bei Teilfüllung
h_n	Niederschlag
HCO_3^-	Hydrogencarbonat
HCl	Salzsäure
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HOCl	Hypochlorige Säure
H_2S	Schwefelwasserstoff
H_2SO_4	Schwefelsäure
HEA	Fachverband für Energie-Marketing und -Anwendung e.V. beim IKW
Hg	Quecksilber
HgS	Quecksilbersulfid
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl- cyclopenta-[g]-2-benzopyran
HMUEJFG	Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit
HMULV	Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz
HNO_2	salpetrige Säure
HNO_3	Salpetersäure
Hz	Herz
HWG	Hessisches Wassergesetz
i. a.	im allgemeinen
i. d. R.	in der Regel
IKW	Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel eV
IKT	Interessengemeinschaft Kommunale Trinkwasserversorgung
i. M.	im Mittel
i. w.	im wesentlichen
I_{So}	Sohlgefälle
K	Reaktionskonstante
k_{20}	Aufnahmerate bei 20°C
k. A.	keine Angaben
KA	Kläranlage
k_b	betriebliche Rauheit
K_B	Basekapazität
KFZ	Kraftfahrzeug
KH_2PO_4	Kaliumdihydrogenphosphat
Kö	Köln
kont.	kontinuierlich
KMnO_4	Kaliumpermanganat

K_S	Säurekapazität
KS	Kassel
K_T	Aufnahmerate bei der Temperatur T
KVR	Kostenvergleichsrechnung
KW	Kohlenwasserstoffe
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LAS	Laurylalkylsulfonat
LC_{50}	Letale Konzentration 50% (50% der Versuchstiere werden innerhalb der Versuchszeit durch den betreffenden Stoff getötet); analog Indizes 0 und 100
LDA	Laser-Doppler Anemometer
LDS NRW	Landesamt für Datenverarbeitung und Statistik Nordrhein-Westfalen
LF	Leitfähigkeit
LHKW	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe
LWG	Landeswassergesetz
lrh.	linksrheinisch
Me	Metall
MeS	Metallsulfid
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat
MID	Magnetisch Induktiver Durchflussmesser (entspricht IDM)
Min.	Minute
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
MnO_2	Mangandioxid
mS	Millisiemens
MS	Mischsystem bzw. Massenspektrometer
MSM	Multisensormodul
MSD	Massenselektiver Detektor
m_T	Trockenmasse
MUNLV NRW	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
mV	Millivolt
MW	Mischwasser
n	Anzahl; Stichprobenumfang
N	Stickstoff
n.b.	nicht bekannt
N_2	elementarer Stickstoff
N_{ges}	Gesamt-Stickstoff
N_{anorg}	anorganisch gebundener Stickstoff
N_{org}	Organischer Stickstoff
$NaAl(OH)_4$	Natriumaluminat

NaCl	Natriumchlorid
NaClO ₂	Natriumchlorit
NaOH	Natronlauge
n. g.	nicht gemessen
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
Ni	Nickel
NiS	Nickelsulfid
nk	nach Kaskade oder unterhalb des Kaskadenbauwerks
NN	über Normal Null
N ₂ O	Lachgas (Distickstoffmonoxid)
NO ₂ ⁻	Nitrit
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff
NO ₃ ⁻	Nitrat
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
N _{org}	organischer Stickstoff
NRW	Nordrhein-Westfalen
NS	Nasssubstanz
NTA	Nitrilotriacetat
NWG	Nachweisgrenze
O	Sauerstoff
O ₂	freier Sauerstoff
O ₃	Ozon
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development oder Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
Oda	Odialog
OH ⁻	Hydroxid-Ion
oTS	organischer Feststoffgehalt
P	Phosphor
P _{ges}	gesamter Phosphor
P _{gel}	Phosphor gelöst
Pb	Blei
PbS	Bleisulfid
PCR	Polymerase Chain Reaction-Methodik
PN	Probenahme
PW	Pumpwerk
PO ₄ ³⁻	Phosphat
ppm	parts per million

PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PW	Pumpwerk
Q	Abfluss
q_r	Regenabflussspende
$Q_{d,m,werktgl.}$	mittlerer Trockenwetterabfluss an Werktagen
$Q_{d,m,wochenends}$	mittlerer Trockenwetterabfluss am Wochenende
Q_g	gewerbliche (betriebliche) Schmutzwasserabfluss
q_h	einwohnerspezifischer Wasserverbrauch
Q_h	häuslicher Schmutzwasserabfluss
OPTI	Optimierungsphase
Q_r	Regenwasserabfluss
Q_s	Schmutzwasserabfluss
Q_t	Trockenwetterabfluss
Q_{t24}	mittlerer täglicher Trockenwetterabfluss
rrh.	rechtsrheinisch
R	allgemeine Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß
rel.	relativ
RdErl.	Runderlass
RM	Reinigungsmittel
PW RRB	Regenrückhaltebecken
RT	Aufenthaltszeit
RÜ	Regenüberlauf
RÜB	Regenüberlaufbecken
RW	Regenwasser
r_{hy}	Hydraulischer Radius
s	Standardabweichung
S	Schwefel
S^{2-}	Sulfid
SAS	Alkansulfonate
s. o.	siehe oben
SO_4^{2-}	Sulfat
SK	Stauraumkanal
SRB	Sulfat-Reduzierende-Bakterien
StEB Köln AÖR	Stadtentwässerungsbetriebe Köln Anstalt öffentlichen Rechts
STM	Schlamm-trockenmasse
StUA	Staatliches Umweltamt
s. u.	siehe unten

SüwVKan	Selbstüberwachungsverordnung Kanal
T	Temperatur bzw. Zeitpunkt, Zeitspanne
T_{aq}	Abwassertemperatur
t_f	Fließzeit
TAED	Tetraacetylenhendiämin
TEGEWA	Textilhilsmittel, Gerbstoffe, und Waschrohstoffe (Verband)
Temp.	Temperatur
tgl.	täglich
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen (totaler Kjeldahl Stickstoff)
TOC	Total Organic Carbon (organisch gebundener Kohlenstoff)
TS	Trennsystem bzw. Trockensubstanz
TR	Trockenrückstand
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TW	Trockenwetter; Trinkwasser
UBA	Umweltbundesamt
Überlaufw.	Überlaufwasser
UniKS	Universität Kassel
USEPA	United States Environmental Protection Agency
v	Fließgeschwindigkeit
V	Volumen
vgl.	vergleiche
V_s	spezifisches Volumen von Regenüberlaufbecken
VCI	Verband der Chemischen Industrie
Ver.-Nr.	Versuchsnummer
vK	vor Kaskade oder oberhalb des Kaskadenbauwerkes
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
wö.	wöchentlich
WGK	Wassergefährdungsklasse
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie der EU
WRM	Wasch- und Reinigungsmitteln
WRMG	Wasch- und Reinigungsmittelgesetze
Z	Zusammenfluss
Zn	Zink
ZnS	Zinksulfid
γ	Wichte
ρ	Dichte
τ	Schleppspannung, Sohlschubspannung

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Insbesondere in den Sommermonaten kann es zu Geruchsemissionen aus der Kanalisation kommen. Abhilfe sollen geruchsvermeidende bzw. –vermindernde Substanzen schaffen, die im Kanal dem Abwasserstrom zudosiert werden. Gebräuchlich sind u. a. Sauerstoffspender (z. B. Wasserstoffperoxid, Nitratverbindungen), saure Eisensalze oder alkalische Verbindungen (z. B. Kalk-Produkte, Natriumaluminat). Die Nutzung solcher Substanzen nimmt zu, da das Problem von Geruchsemissionen aus der Kanalisation in den letzten Jahren aus bisher noch nicht geklärten Gründen vermehrt auftritt. Das stoffliche Verhalten der verwendeten Mittel in Freispiegelkanälen und die Auswirkungen der Substanzen auf Kläranlage und Gewässer sind bisher allerdings noch nicht untersucht worden. Unzureichend bekannt ist auch der Zusammenhang zwischen Dosiermenge und Dosiererfolg der eingesetzten Mittel, d. h. die „Dosis-Wirkungs-Beziehung“. Eine Überdosierung ist aus wirtschaftlichen Gründen sowie einer möglichen Belastung der Kläranlage und ggf. auch des Gewässers zu vermeiden.

1.2 Zielsetzung

Die Projektziele lassen sich einem grundlagen- und einem verfahrensorientierten Bereich zuordnen.

Im Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“ geht es um die Beantwortung folgender Fragestellungen:

- Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?
- Mit Hilfe welcher Methode lässt sich „Geruch“ zur Beurteilung der Effizienz geruchsminimierender Substanzen objektiv erfassen und quantifizieren?
- Kann Abwasser aus Indirekteinleitungen als ein maßgebender Verursacher für Geruchsbelastungen in Kanalisationen identifiziert werden?
- Inwieweit beeinflussen verschiedene Faktoren (Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien, Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen von Indirekteinleitern, Wassersparmaßnahmen, Abwassertemperatur, Ablagerungen etc.) die Geruchsstoffentstehung?

Der Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“ befasst sich mit der Dosierung geruchsreduzierender bzw. –vermeidender Substanzen in den Abwasserstrom. In diesem Zusammenhang werden *drei in ihrer Wirkungsweise unterschiedliche Substanzen näher untersucht.*

Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt auf der Verwendung der Eisen(II)chlorid-Lösung KRONOFLOC und der Calciumnitrat-Lösung NUTRIOX. Folgende Fragen sind zu klären:

- Wie verhalten sich KRONOFLOC und NUTRIOX beim Transport in der Kanalisation?
- Welche Dosierung von KRONOFLOC und NUTRIOX ist sachgerecht, d. h. effizient in Bezug auf ihr Ziel der Geruchsminimierung und sparsam in der Dosierung?
- Welche Auswirkungen haben KRONOFLOC und NUTRIOX bei sachgerechter Dosierung auf Kläranlage und Gewässer?

KRONOFLOC und NUTRIOX sollen in einem Versuchsprogramm in einer *Kanal-Teststrecke der Stadt Köln* angewendet werden. Parallel dazu wird in einem gesondert abgewickelten Versuchsprogramm in einer *Kanal-Teststrecke der Stadt Mönchengladbach* die Dosierung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) betrachtet. Hier ist folgende Frage zu klären:

- Wie effizient ist eine Wasserstoffperoxiddosierung zur Geruchsminimierung?

Eine Untersuchung der Auswirkungen von Wasserstoffperoxid auf Kläranlagen und Gewässer ist nicht vorgesehen und erübrigt sich, da die Substanz nach Dosierung in den Abwasserstrom in H_2O und O_2 umgesetzt wird und daher keine negativen Auswirkungen auf Kläranlage und Gewässer erwarten lässt.

Übergeordnetes Ziel ist es, den Kommunen eine Entscheidungshilfe zur systematischen Maßnahmenwahl bei der Beseitigung von Geruchsemissionen aus Kanalisationen an die Hand zu geben unter Berücksichtigung der dabei möglichen Belastungen von Kläranlage und Gewässer.

1.3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Methodisch gliedert sich der Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“ in folgende Blöcke:

- Klärung des Kenntnisstandes zur Entstehung von Gerüchen durch Literatursichtung (**Kapitel 2**).
- Erweiterung des Kenntnisstandes zur Geruchsstoffentstehung durch Laborversuche und Literatursichtung (**Kapitel 3**).
- Aufzeigen verschiedener Messverfahren zur Erfassung von Geruch durch Literatursichtung, Sammlung und Auswertung von Analysedaten (**Kapitel 4**).
- Zusammenstellung und Bewertung von Einflussfaktoren auf die Geruchsstoffentwicklung durch Literatursichtung, Analysen, Sammlung und Auswertung verfügbarer Daten sowie Umfragen (**Kapitel 5, Kapitel 6**).

Im Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“, in dem der Einsatz der Substanzen KRONOFLOC, NUTRIOX und Wasserstoffperoxid näher betrachtet wird, wird folgende Vorgehensweise eingeschlagen:

- Zusammenstellung von Verfahren, in denen eine Geruchsminderung durch Dosierung von Substanzen in den Abwasserstrom erzielt werden soll und Darstellung der Wirkungsweise, Erfordernisse, Handhabung und Probleme auf Grundlage vorhandener Literatur (**Kapitel 7**).
- Beurteilung der Effizienz einer Wasserstoffperoxiddosierung an einer Kanal-Teststrecke in Mönchengladbach (**Kapitel 8**).
- Charakterisierung der stofflichen Zusammensetzung der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX und Beschreibung der nach bisherigem Kenntnisstand zu erwartenden Umsetzungsprozesse in der Kanalisation (**Kapitel 9**).
- Analyse der Bedeutung der Einzelstoffe der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX und ihrer relevanten Umsetzungsprodukte für die Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen sowie für die Gewässerqualität auf Grundlage maßgebender Beurteilungsgrößen und Umweltstandards (**Kapitel 10**).
- Für die seit längerem im Kanalnetz der Stadt Köln eingesetzte Substanz NUTRIOX wird auf Grundlage verfügbaren Datenmaterials geprüft, ob und ggf. in welchem Maße durch die Zugabe des Mittels eine signifikante Veränderung gewässerrelevanter Abwasserparameter und eine Beeinflussung der Reinigungsleistung der Kläranlage stattgefunden hat (**Kapitel 11**).
- Die Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX werden in einer Kanal-Teststrecke im Stadtteil Köln-Ensen auf ihre Wirkung in der Kanalisation hin untersucht. Die Wirkungen dieser Substanzen auf die stoffliche Zusammensetzung des Abwassers und auf die Entstehung von Gerüchen werden in den zwei parallel laufenden Versuchsprogrammen „Abwasser“ und „Geruch“ näher untersucht, wobei Dosierstärke und Mischungsintensität variiert werden. Aus den Untersuchungen werden die im Hinblick auf die Geruchsreduzierung für die Kanal-Teststrecke optimalen Dosierströme der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX abgeleitet. Die Verfahren werden nach monetären und nicht-monetären Gesichtspunkten bewertet. Auf Grundlage der beim Einsatz der Substanzen gewonnenen Erfahrungen und Ergebnisse wird ein Leitaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Minderung der Geruchsstoffentwicklung in Freispiegelkanälen durch Abwasserbehandlung an die Hand gegeben (**Kapitel 12**).
- Auf Grundlage der bekannten und in dem Vorhaben neu hinzu gewonnenen Informationen findet anhand von Modellrechnungen eine Beurteilung der von den Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX ausgehenden Wirkungen auf kommunale Kläranlagen und Gewässer statt (**Kapitel 13**).

Die wesentlichen Erkenntnisse aus den Arbeitsbereichen „*Grundlagen der Geruchsstoffentstehung*“ und „*Verfahren der Geruchsminderung*“ sind in **Kapitel 14** zusammengefasst.

2 Kenntnisstand zur Entstehung von Gerüchen in Abwasserkanälen

2.1 Entstehung von Geruchsstoffen in Abwasserkanälen

2.1.1 Allgemeines

Durch Abwasser bedingte Geruchsemissionen können von diversen Bauwerken eines Kanalnetzes ausgehen. Hinsichtlich der Herkunft der dafür verantwortlichen Geruchsstoffe (Osmogene) unterscheidet man *primäre und sekundäre Osmogene* (ATV, 1996 A) (s. Abb. 2.1).



Abb. 2.1: Herkunft von Geruchsstoffen (FREY, 2002)

Primäre Osmogene werden direkt über das Abwasser in die Kanalisation eingeleitet. Der primäre Geruch von Abwasser wird von seinen Inhaltsstoffen bestimmt. Bei häuslichem Abwasser sind das vorwiegend menschliche Ausscheidungen (Fäzes, Urin), Speisereste und auch Haushaltschemikalien. Der typische Eigengeruch von häuslichem Abwasser wird im frischen Zustand als „schwach dumpfer Geruch“ empfunden. Der Eigengeruch betrieblicher Abwassereinleitungen hingegen ist abhängig vom jeweiligen Herkunftsbereich des Abwassers (z. B. Schlachthof, Brauerei, Wäscherei etc.).

Sekundäre Osmogene werden innerhalb des Mediums Abwasser als chemische bzw. biochemische Reaktionsprodukte gebildet. Unterschieden werden die *aerobe und anaerobe Osmogenbildung*:

- Aerobe Osmogenbildung: Durch aeroben Abbau von Abwasserinhaltsstoffen (z. B. Eiweiß) kann es zur Emission flüchtiger Fettsäuren, Alkohole und Aldehyde kommen.
- Anaerobe Osmogenbildung: Unter anaeroben Bedingungen können z. B. die sehr geruchsintensiven Stoffe Ammoniak (NH_3 ; stechender Geruch), Buttersäure ($C_4H_8O_2$; ranziger Geruch), Skatol (C_9H_9N ; intensiver fäkalischer Geruch) und Schwefelwasserstoff (H_2S ; Geruch nach faulen Eiern), freigesetzt werden.

Im Allgemeinen sind es die anaerob gebildeten sekundären Osmogene, die zu Geruchsproblemen führen. Unter diesen Osmogenen gehört der Schwefelwasserstoff zu den häufigsten und geruchsin-

tensivsten. Zudem ist Schwefelwasserstoff toxisch und kann gravierende Folgeprobleme hinsichtlich Arbeitssicherheit und auch Korrosion hervorrufen. Daher und auch wegen der vergleichsweise online einfachen Messbarkeit wird bislang in der abwassertechnischen Praxis der Schwefelwasserstoff-Gehalt in der Kanalatmosphäre gern als Leitparameter für die Geruchsrelevanz verwendet. Alternativ oder ergänzend wird auch der Sulfid-Gehalt des Abwassers als Leitparameter genutzt. Die Messwerte beider Parameter dienen zur Beurteilung der Geruchsbelästigung, unabhängig davon, ob daran auch andere Geruchsstoffe beteiligt sind oder nicht.

2.1.2 Bildung von Schwefelwasserstoff und Sulfid

Schwefelwasserstoff (H_2S) kann sowohl gasförmig als auch in gelöster (hydratisierter) Form vorliegen. Er entsteht unter anaeroben Bedingungen durch biogene Vorgänge, die hauptsächlich in der Sielhaut ablaufen (s. Abb. 2.2), wobei nach heutigem Kenntnisstand zwei Entstehungswege zu unterscheiden sind:

- *Desulfurikation*
- *Desulfuration*

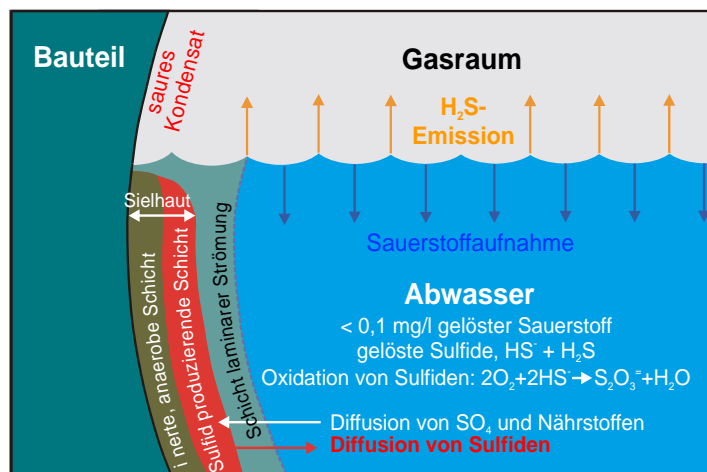
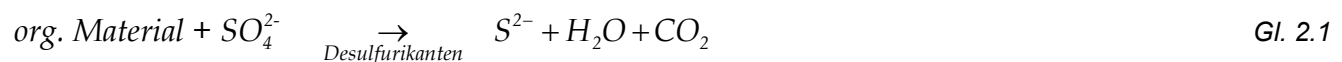


Abb. 2.2: Schichtverteilung der Sielhaut und Vorgänge in einer Freispiegelleitung bei anaerobem Abwasser (ATV-DVWK, 2003 nach LOHSE, 1986)

Bei der *Desulfurikation* (s. Gl. 2.1) reduzieren Bakterien der Art *Desulfovibrio*, so genannte *Desulfurikanten*, unter überwiegend anaeroben Bedingungen ($< 0,1 \text{ mg/l O}_2$) Sulfat (SO_4^{2-}) oder Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) zu Sulfidionen (S^{2-}) (Sulfatatmung; dissimilatorische Sulfatreduktion).



Desulfurikanten sind salztolerante heterotrophe Bakterien und im Abwasser allgegenwärtig. Als obligate Anaerobier können sie unter extremen Bedingungen überleben ($5 \text{ °C} - 75 \text{ °C}$; pH-Wert ca. 5 - 9,5) und finden gute Lebensbedingungen in den Kanalablagerungen und in den tieferen Schichten der Unterwassersielhaut (submerse Sielhaut), in die Sulfat und Nährstoffe durch Diffusion vordringen können. Das von den Desulfurikanten produzierte Sulfid diffundiert aus den Kanalablagerungen bzw. der Sielhaut in das Abwasser.

Bei der Desulfuration (s. Gl. 2.2) wird Sulfid durch anaeroben Abbau von schwefelhaltigen Aminosäuren (Cystein, Methionin, Taurin, Cystin) der Eiweiße sowie durch Abbau von Detergentien (waschaktive Substanzen, Tenside) gebildet. Dieser Prozess wird durch hydrolysierende und fermentative Fäulnisbakterien (z. B. Escherichia Coli, Bacillus subtilis) vollzogen.



Zwischen dem aus dem Abwasser strippbaren Schwefelwasserstoff sowie dem nicht strippbaren Hydrogensulfid und Sulfid besteht ein Dissoziationsgleichgewicht. In welcher Form das gelöste Sulfid im Abwasser vorliegt, richtet sich in erster Linie nach dem pH-Wert, wie die Abb. 2.3 zeigt. Bei einem pH-Wert < 9 steigt der relative Anteil des leicht strippbaren Schwefelwasserstoff im Abwasser.

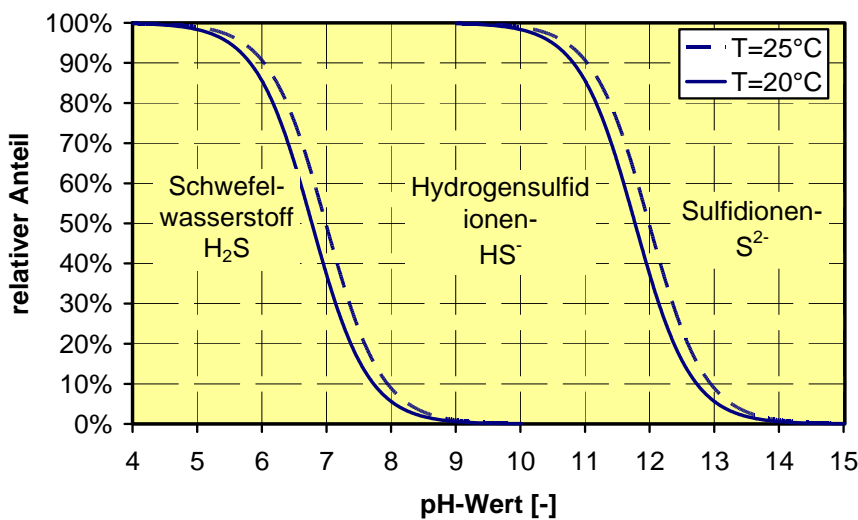


Abb. 2.3: Einfluss des pH-Wertes auf das Dissoziationsgleichgewicht von Schwefelwasserstoff

2.2 Randbedingungen und begünstigende Faktoren für die Entstehung von Geruchsstoffen

2.2.1 Abwasserparameter

Sind primäre und/oder sekundäre Osmogene im Abwasser enthalten, können diese in die Gasphase emittiert werden. Die Kausalkette des Ausbreitungspfades von der Einleitung bzw. Entstehung von Geruchsemissionen bis zur Geruchsbelästigung ist in der Abb. 2.4 dargestellt.

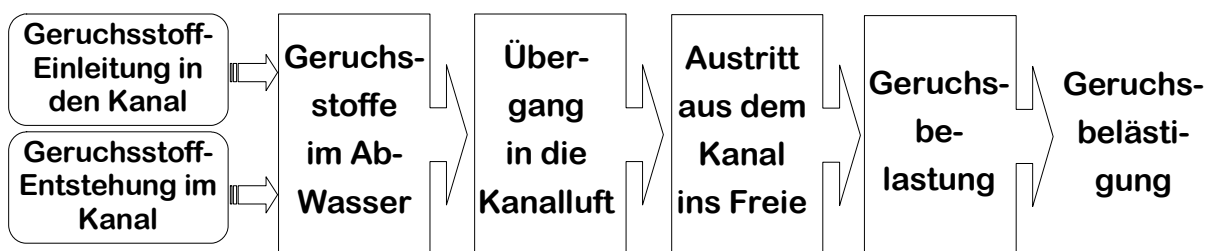


Abb. 2.4: Geruchsemissionen aus der Kanalisation: von der Einleitung bzw. Entstehung bis zur Geruchsbelästigung (FRECHEN, 2004)

Je weiter rechts im Bild man sich befindet, desto mehr werden lediglich nur noch Symptome betrachtet, und desto weniger Ursachenbekämpfung ist möglich. Hinzu kommt, dass dann grundsätzlich die Möglichkeiten zur Einflussnahme geringer werden. So ist es beispielsweise bei objektiv vorhandener Belastung kaum mehr möglich, Einfluss auf den Umfang der Belästigung zu nehmen. Möglich sind in diesem Zusammenhang dann „nur“ noch Maßnahmen zum Beschwerden-Managements – was den großen Wert und die Wichtigkeit eines Beschwerden-Management, das seriös arbeitet und dem Bürger als allzeit bemühtes, ernsthaftes Streben nach Verbesserung deutlich wird, keinesfalls schmälern soll (FRECHEN, 2004).

Deutlich wird aus dieser Kausalkette, dass die wesentliche Kenngröße zur Vermeidung oder zumindest zur Verminderung der Geruchsstoffentstehung im Abwasser eines Kanals selbst liegt. Hierbei ist der Sauerstoffhaushalt ein entscheidender Faktor.

Entlang der Fließstrecke einer Freispiegelleitung wird das Abwasser ständig mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft angereichert, gleichzeitig wird durch biologische Umsetzungsprozesse im Abwasser Sauerstoff gezehrt. Entscheidend für den Sauerstoffhaushalt und damit für die Geruchsstoffentstehung ist, welcher dieser beiden Prozesse schneller abläuft. Denn wenn kein gelöster Sauerstoff mehr vorhanden ist, entstehen anaerobe Zustände, die eine Geruchsstoffentstehung begünstigen.

Als dominante Einflussfaktoren auf den Sauerstoffhaushalt – und damit auf die Geruchsstoffentstehung – sind folgende zu nennen:

Abwassertemperatur

- Die Höhe ist bestimmend für die Geschwindigkeit mikrobieller Vorgänge im Abwasser. Je höher die Temperatur, desto höher die biologische Aktivität. Als grobe Schätzung gilt: Eine Temperaturerhöhung von 10 °C bewirkt eine Verdopplung der biologischen Aktivität (s. Kap. 6.4).
- Solange im Abwasser gelöster Sauerstoff vorhanden ist, herrschen aerobe Zustände. Ist dieser aufgebraucht, folgt dem aeroben Abbau bei Vorhandensein von Nitrat der anoxische Abbau (Denitrifikation). Solange Nitrat vorhanden ist, finden keine anaeroben Abbauprozesse statt. Der anaerobe Abbau von Abwasserinhaltsstoffen findet erst dann statt, wenn kein Sauerstoff und kein Nitrat vorliegen.
- Das Vorhandensein von Sauerstoff und damit die Sauerstoffsättigung, also die Geschwindigkeit der Wiederbelüftung, ist temperaturabhängig, da die Löslichkeit des Sauerstoffs in der wässrigen Phase mit steigender Temperatur abnimmt. Je geringer die Löslichkeit des Sauerstoffs ist, desto geringer ist die Wiederbelüftungsrate, so dass es z. B. bei warmen Witterungsperioden schnell zu anaeroben Bedingungen und den zuvor beschriebenen Prozessen im Abwasser kommt.
- Organische Verbindungen (BSB₅).
- Hohe organische Belastungen verursachen durch die Zunahme der mikrobiellen Abbauprozesse einen vermehrten Sauerstoffabbau bis hin zu anaeroben Verhältnissen im Abwasser. Vor allem

wenn Substrat in großen Mengen in leicht abbaubarer Form vorliegt, steigt die Sulfidproduktionsrate (Desulfurikation). Die Abhängigkeit der Sulfidentwicklungsrate von der vorhanden organischen Belastung zeigt Abb. 2.5.

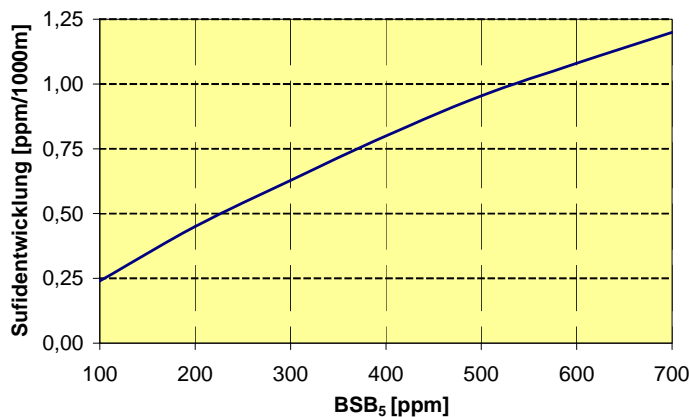


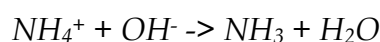
Abb. 2.5: Sulfidentwicklung in Abhängigkeit vom BSB₅ des Abwassers und der Abflusstrecke (ATV-DVWK, 2003 nach THISTLETHWAYTE, 1972)

Organische Schwefelverbindungen

- Neben den anorganischen Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, sind auch organische Schwefelverbindungen als starke Geruchsstoffe im Abwasser zu finden. Organische Schwefelverbindungen werden über menschliche Ausscheidungen (Harn, Fäzes) in das Abwasser eingeleitet. Unter anaeroben Bedingungen entstehen daraus vorwiegend Organosulfide sowie Thioverbindungen (ATV-DVWK, 2003).

Organische Stickstoffverbindungen

- Geruchsbelästigungen können auch durch im Abwasser vorkommenden organischen Stickstoff verursacht werden. Über mit dem Abwasser eingetragene Nahrungsmittelreste bzw. Ausscheidungsprodukte (Harn, Fäzes) gelangen stickstoffhaltige Verbindungen wie Eiweiße und Aminosäuren in die Kanalisation. Beim Abbau dieser Stickstoffverbindungen entsteht Ammonium. Bei einem im Abwasser vorherrschenden pH-Wert > 7 dissoziiert das Ammoniumion (NH₄⁺) zu Ammoniak (NH₃):



Gl. 2.3

- Der für gasförmige Ammoniakverbindungen typische Geruch wird als scharf und urinähnlich definiert. Abb. 2.6 zeigt in Abhängigkeit von dem im Abwasser vorherrschenden pH-Wert den vorliegenden Gehalt an freisetzbarem Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Je nach pH-Wert ist bei Vorhandensein beider Stoffe im Abwasser einer der beiden Stoffe in gelöster Form vorliegend und damit aus dem Abwasser stripbar.

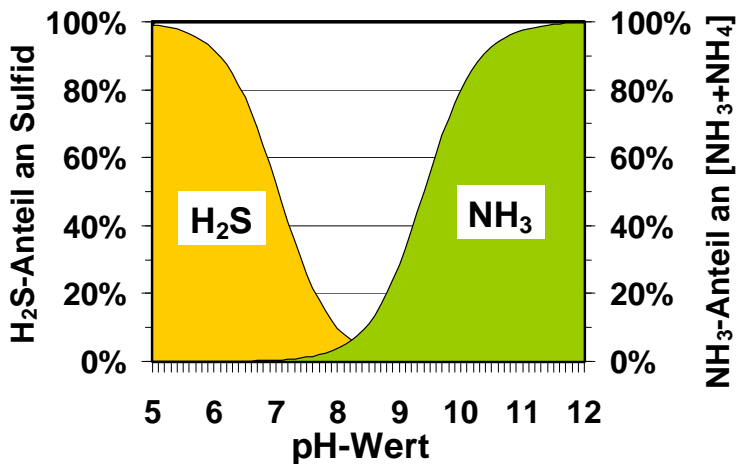


Abb. 2.6: Abhängigkeit der Ammoniak-Konzentration vom pH-Wert (FRECHEN, 2002)

Organische Säuren

- Über anaeroben Abbau organischer Substanzen aus Nahrungsmitteln oder menschlichen Ausscheidungen werden vor allem aus Kohlenhydraten organische Säuren gebildet. Bei langen Verweilzeiten des Abwassers in der Kanalisation können organische Säuren hohe Sauerstoffzehrungsraten bewirken (THISTLETHWAYTE, 1972). Buttersäure z. B. kann zu erheblichen Geruchsbelästigungen führen (ATV-DVWK, 2003). Organische Säuren bieten den Desulfurikanten darüber hinaus günstige Substratbedingungen.

Sielhaut

- An den im Kanal vorzufindenden Oberflächen befindet sich ein Biofilm (Sielhaut) als belebte Zone in der sich Mikroorganismen ansiedeln, welche die Abbauvorgänge im Abwasser beschleunigen können. Unter anaeroben Zuständen im Abwasser und bestimmten Randbedingungen können z. B. in der Sielhaut angesiedelte sulfatreduzierende Bakterien durch die Reduktion von Sulfat zu Sulfid die Entstehung von Schwefelwasserstoff und damit die Geruchsstoffentstehung begünstigen (s. Kap. 2.1.2).

2.2.2 Hydraulische Parameter

Geringe Schleppkraft > geringere Fließgeschwindigkeit > höhere Aufenthaltszeit > Zunahme des Abwasseralters

- Als bautechnisch bedingte Einflussparameter sind für eine Begünstigung der Geruchsentwicklung in erster Linie ungünstige Kanalnetzgeometrien wie lange Fließwege und -zeiten sowie geringes Kanalgefälle zu nennen. Geringe Abwassermengen infolge von Wassersparmaßnahmen oder falscher Bemessung der Kanalsysteme sind weitere Parameter, die eine Verringerung der Schleppkraft und damit einhergehende erhöhte Verweilzeiten des Abwassers in der Kanalisation hervorrufen können. Um der Bildung von Sielhäuten an den Kanalwänden entgegenzuwirken und vorhandene Sielhäute abzuspielen, ist mindestens eine Fließgeschwindigkeit von 0,7 m/s (für Leitungen < DN 300) erforderlich (DIN EN, 1997). Bei steigender organischer Belastung des Abwassers kön-

nen höhere Fließgeschwindigkeiten erforderlich werden (ATV, 1994 A). Geringe Fließgeschwindigkeiten von $< 0,5$ m/s (ATV-DVWK, 2003; LOHSE, 1986) sowie die zuvor erläuterten Bedingungen, begünstigen das Entstehen anaerober Zustände und eine damit verbundene Geruchsstoffbildung.

- Frisches Abwasser hat ein Sauerstoffzehrungspotential von ca. $2 \text{ mg O}_2/(\text{l}^*\text{h}) - 4 \text{ mg O}_2/(\text{l}^*\text{h})$. Bei länger fließendem oder stehendem Abwasser ist dies nicht mehr gegeben. Mit zunehmendem Abwasseralter nehmen die biologischen Umsetzungsprozesse zu. Für diese Umsetzungsprozesse wird Sauerstoff als Oxidationsmittel benötigt. Bei Abwasser mit einem „Alter“ von 3 Stunden kann das Sauerstoffzehrungspotential bei $15 \text{ mg O}_2/(\text{l}^*\text{h})$ liegen (US EPA, 1974). So kann trotz der permanenten Wiederbelüftung des Abwassers in Freispiegelleitungen die Anreicherung mit Luft-sauerstoff nicht ausreichen, um dem Sauerstoffdefizit entgegenzuwirken. Es kommt zu Sauerstoffmangel bis hin zu sauerstofffreien, also anaeroben Zuständen im Abwasser.

Bauwerksbedingte Turbulenzen

- Während bei „frischem“ aerobem Abwasser zum „Frischhalten“ des Abwassers die Erzeugung von Turbulenzen, z. B. durch Absturzbauwerke oder ausreichender Fließgeschwindigkeit erwünscht ist, sind bei anaerobem Abwasser Turbulenzen zu vermeiden. Bei Vorhandensein von Geruchsstoffen, wie Schwefelwasserstoff, kann infolge von Turbulenzen, z. B. verursacht durch bauwerksbedingte Vorsprünge oder scharfe Richtungsänderungen, in die Kanalatmosphäre ausgestrippt werden und schließlich zu Geruchsbelästigungen führen.

2.3 Offene Fragen

Geruchsprobleme im Abwasserbereich gehen oft mit Fäulnisprozessen und somit mit hohen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre einher. Sulfide im Abwasser und vor allem Schwefelwasserstoff (H_2S) in der Kanalatmosphäre mit seinem als sehr unangenehm empfundenen Geruch bei Konzentrationen von wenigen Mikrogramm pro Kubikmeter sind daher von großer Bedeutung für Geruchsbelästigungen aus Abwasseranlagen.

Die Entstehung von Sulfiden über Desulfuration in der fließenden Abwasserwelle kann nach LOHSE (1986) verstärkt auftreten, wenn das Abwasser einer Kanalisation mit Eiweißstoffen, z. B. aus Tierverwertungsbetrieben, hoch belasteten wird.

In Sydney, Australien konnte durch Einleitungen von Abwässern aus einer Färberei und unter für das Wachstum von sulfatreduzierenden Bakterien günstigen Randbedingungen (z. B. eine geringe Wiederbelüftung) eine starke Sulfidentwicklung über Desulfurikation innerhalb des Abwassers festgestellt werden (THISTLETHWAYTE, 1972).

Inwieweit die Erfahrungen aus Sydney aufgrund anderer Witterungs- und Abwasserverhältnisse auf die Sulfidentwicklung deutscher nordrhein-westfälischer Kanalsysteme übertragbar sind, muss noch überprüft werden. Auch ist nicht geklärt, welche Randbedingungen im Einzelnen eine Sulfidentwick-

lung in der fließenden Welle, z. B. industrielle Einleitungen mit hohen Konzentrationen an Kohlenstoffverbindungen, derart begünstigen, dass diese zu Geruchsproblemen führen können.

Nach THISTLETHWAYTE (1972) korreliert die Sulfidentwicklung in der Sielhaut mit der Sielhautdicke. Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Sulfidentwicklung bei häuslichem Abwasser hauptsächlich in der Sielhaut stattfindet, so dass in der Literatur die Sulfidentwicklung in den Ablagerungen als nicht wesentliche Quelle angesehen wird. Mittels mikrobiologischer Untersuchungen unter Standardbedingungen konnten sulfatreduzierende Bakterien jedoch auch in Ablagerungen von Kanälen nachgewiesen werden. Da in verschiedenen Gemeinden Nordrhein-Westfalens Geruchsprobleme an Stellen aufgetreten sind, an denen kaum Sielhaut, jedoch verstärkt Ablagerungen zu beobachten waren, ist dieser Sachverhalt durch Laborversuche einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Ob die Sulfidentwicklung auch unter, für das Wachstum sulfatreduzierender Bakterien, günstigen Randbedingungen, wie dies z. B. in langsam fließendem Abwasser zu beobachten ist, weiterhin hauptsächlich in der Sielhaut stattfindet oder nicht das Einleiten bestimmter Abwasserinhaltsstoffe die Sulfidentwicklung in den Ablagerungen oder in der flüssigen Phase initialisieren und/oder erhöhen können, ist nicht ausreichend geklärt.

3 Labormaßstäbliche Grundlagenuntersuchung zur Entstehung von Sulfid in Kanalisationen

3.1 Allgemeines

Schwefel als Ausgangsprodukt der Schwefelwasserstoffbildung kann im Abwasser in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Während frisches häusliches Abwasser positive Oxidationsstufen aufweist, sind im anoxisch oder anaerob geprägtem Abwasser überwiegend reduzierte Schwefelverbindungen enthalten. Je nach Quelle der Einleitungen und vorherrschenden Betriebszuständen verteilen sich die Anteile der Schwefelverbindungen an anorganischem und organischem Schwefel (LOHSE, 1986). Sehr viele der Schwefelverbindungen sind flüchtig, geruchsbelästigend und in ihrer Wirkung toxisch. Eine Übersicht bedeutender Schwefelverbindungen zeigt Abb. 16.1.

Der überwiegende Schwefelanteil im Abwasser besteht aus Sulfaten. Trinkwasser enthält im Mittel bereits Sulfat in Höhe von etwa 4 g S/(E*d). Hinzu kommt Schwefel aus Lebensmitteln, der dann durch Fäzes und vor allem Harn in das Abwasser gelangt, sowie Schwefel aus Waschmitteln (z. B. Natriumsulfat SO_4^{2-}), eiweißhaltigen Küchenabfällen, Kosmetika, Farben etc., so dass man von etwa 9 g S/(E*d) ausgehen kann (KOPPE UND STOZEK, 1999). Zu den im Abwasser vorzufindenden organischen Schwefelverbindungen (Naturstoffe) zählen schwefelhaltige Eiweiße (Thioproteine) und Thioaminsäuren wie Cystein, Cystin, Methionin und Taurin. Thiole, z. B. Methanthiol (Methylmercaptan), entstehen aus der Reduktion organischer Sulfide, auch Thioether genannt. Organische Polysulfide, wie Disulfide (z. B. Dimethyldisulfid) und Trisulfide, sind u. a. in Zwiebeln enthalten (LOHSE, 1986). Die im häuslichen Abwasser vorkommenden Schwefelverbindungen stammen aus dem Abbau von Proteinen (Eiweißen) (s. Abb. 3.1).

Infolge des Sulfatgehaltes von Abwasser steht Schwefel in ausreichender Menge zur Verfügung, so dass bei anaeroben Bedingungen eine Sulfidbildung wahrscheinlich ist. Die bisherigen Modelle zur Abschätzung der Sulfidbildung werden im Merkblatt ATV-DVWK-M 154 „Geruchsemissionen aus Entwässerungssystemen – Vermeidung oder Verminderung“ aufgezeigt (ATV-DVWK, 2003).

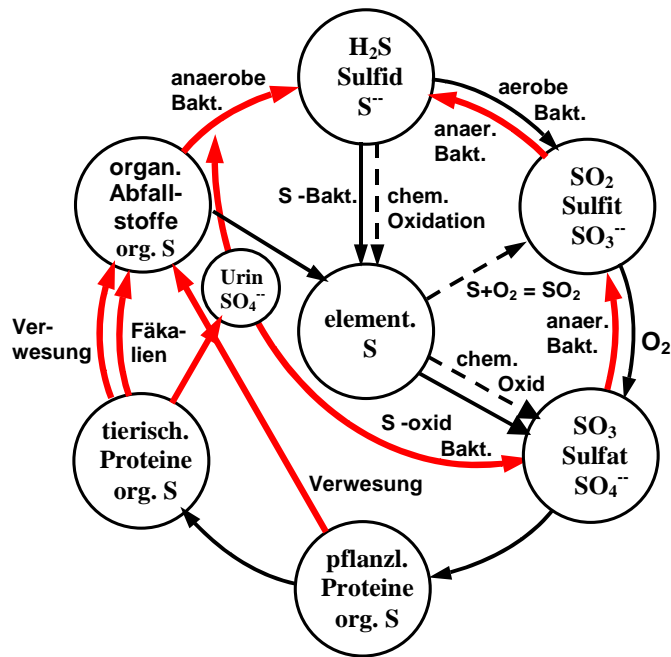


Abb. 3.1: Schwefelkreislauf (MALZ, 1979)

Bei einer Wassertemperatur von 20 °C und einem Druck von 1 bar werden 2,6 Liter H₂S pro Liter Wasser gelöst (KOPPE UND STOZEK, 1999), was einer Konzentration von 3,4 g H₂S/l entspricht (ATV-DVWK, 2004).

Die Geruchsart von Schwefelwasserstoff wird wie der Geruch nach „verfaulenden Eiern“ beschrieben. Der Geruchsschwellenwert von Schwefelwasserstoff liegt bei 1 ppb. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses und zudem ein sehr giftiges Gas (CHRISTEN, 1984). Der MAK-Wert von H₂S liegt bei 10 ppm (HVBG, 2002). Hohe Konzentrationen an Schwefelwasserstoff sind toxisch. Eine H₂S-Konzentration von 200 ppm in der Atemluft ruft Reizungen an den Schleimhäuten hervor. Bei Zunahme der H₂S-Konzentration werden bei weiterer Einwirkung die Geruchsnerve gelähmt, und die Gefahr der H₂S-Aufnahme wird dann oft nicht erkannt; Tod durch Atemlähmung ist dann die Folge (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Die Bildung von Schwefelwasserstoff über Desulfurikation ist von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängig (s. Kap. 2.2). Bedeutende biochemische und physikalische Einflussparameter wie die organische Fracht, Temperatur und pH-Wert, wurden im Folgenden in labormaßstäblichen Versuchen unterschieden nach den Kompartimenten Wasserphase, Sediment und Sichelhaut untersucht.

Die Ergebnisse sollen eine Abschätzung der Sulfidentwicklung der untersuchten Medien im Vergleich untereinander ermöglichen.

3.2 Übersicht über das labormaßstäbliche Untersuchungsprogramm

Zur Untersuchung der Sulfidentwicklung über Desulfurikation in Ablagerungen, Sielhaut sowie in der Wasserphase sind an der Universität Kassel intensive labormaßstäbliche Untersuchungen durchgeführt worden.

In der Wasserphase wurde zusätzlich die Sulfidentwicklung über Desulfuration untersucht. Hierzu wurde dem Abwasser die schwefelhaltige Aminosäure Cystin in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben, die unter anaeroben Bedingungen mikrobiell von fermentativen Bakterien zu CO₂, NH₃ und H₂S abgebaut wird. Um eine Bildung von Sulfiden über Desulfurikation (Sulfatatmung) ausschließen zu können, wurde dem Abwasser kein zusätzliches Sulfat zugegeben.

Für Laborversuche zur Sulfidentwicklung über Desulfurikation wurden zur Untersuchung unterschiedlicher Abwasserarten die Randbedingungen definiert und dem Abwasser entsprechend die in der Tab. 3.1 genannten Stoffe zugegeben.

Für die Untersuchung der Auswirkungen ausgewählter Abwasserinhaltsstoffe bzw. physikalischer Randbedingungen wurde das untersuchte Abwasser mit den in der Tab. 3.2 aufgeführten Stoffzugaben aufgestockt.

Tab. 3.1: Stoffzugaben in Abhängigkeit von den gewählten Milieubedingungen für die Untersuchungen der Desulfurikation unter Laborbedingungen

Milieubedingung	Randbedingung	Zugabestoff
Aerob	O ₂ -Gehalt > 4 mg O ₂ /l	Luftsauerstoff
Anoxisch	NO ₃ -N > 0,5 mg/l	Nitrat
Anaerob	O ₂ – Gehalt < = 0,5 mg O ₂ /l NO ₃ -N = 0 mg/l	Stickstoffgas (vor Versuchsbeginn)

Tab. 3.2: Stoffzugaben in Abhängigkeit zu untersuchender Einflussparameter für die Untersuchungen der Desulfurikation unter Laborbedingungen

Einflussparameter	Zugabestoff
CSB bzw. BSB5	Na-Lactat
Sulfat	Na-Sulfat
pH-Wert	HCl bzw. Natronlauge

Zur Simulation aerober Verhältnisse wurde die Probe über im Abwasser des Reaktors befindliche Belüftungssteine solange kontinuierlich mit Luftsauerstoff begast, bis die gewünschte Sauerstoffkonzentration im Abwasser erreicht wurde. Die Anreicherung der Probe mit Luftsauerstoff wurde über eine Online-Sauerstoffsonde erfasst und über einen Datenlogger geregelt.

Zur Simulation anaerober Verhältnisse wurde der Probe solange Stickstoffgas zugeführt, bis der Sauerstoffgehalt bis auf nahe Null mg O₂/l gesunken war. Zur Vermeidung der Ausstripungen potentiell gebildeter Sulfide wurde während des Versuchbetriebes auf eine weitere Zufuhr von Stickstoffgas

verzichtet. Der Betrieb zeigte aber, dass eine Begasung während des Betriebes nicht erforderlich wurde, da der Sauerstoffgehalt nicht über 0,5 mg O₂/l stieg.

Zur Untersuchung anoxischer Verhältnisse wurde dem Abwasser im Batchreaktor bzw. Rohrreaktor über einen Perfusor kontinuierlich Nitrat zugegeben. Eine kontinuierliche Messung des Nitratgehaltes war nicht möglich, so dass in Vorversuchen der Abbau des Nitrates bestimmt und darauf basierend die erforderliche kontinuierlich zuzugebende Nitratmenge abgeschätzt wurde. Bei der Untersuchung anoxischer Milieubedingungen auf die Sulfidentwicklung in der Sichelhaut wurde dem Abwasser im Behälter A (vor dem Rohrreaktor in Fließrichtung gelegene Behälter) über eine Schlauchpumpe Nitrat zugegeben. Die Schlauchpumpe wurde mit Hilfe einer Zeitschaltuhr bedient.

Als Kohlenstoffquelle nutzen sulfatreduzierende Bakterien bevorzugt leicht abbaubare organische Substrate, wie Alkohole, Pyruvate, Lactate und andere aromatische Substrate (HVITVED-JACOBSEN UND VOLLERTSEN, 2001; VINCKE ET AL. 2000; HANSEN, 1993). In den Laborversuchen wurde als Substrat Lactat verwendet. Lactat wird u.a. von sulfatreduzierenden Bakterien der Art *Desulfovibrio* genutzt.

Im Rahmen der Laborversuche zur Desulfurikation wurden, zur Verminderung des erforderlichen zeitlichen Rahmens für das Untersuchungsprogramm, Extrembedingungen untersucht. D. h. das Abwasser wies entweder sehr hohe bzw. sehr niedrige Konzentrationen an Sulfat und/oder Kohlenstoffverbindungen auf. Hintergrund ist zum einen die Simulation der infolge von Niederschlag verursachten Verdünnungseffekt in Kanalisationen sowie zum anderen die Simulation von industriellen Einleitungen und der damit einhergehenden stoßweisen stofflichen Belastung bezogen auf die zuvor genannten Parameter. Die Zugabestoffe sind der Tab. 3.2 zu entnehmen.

Parallel zu allen Laborversuchen wurde ein mit Abwasser vollgefüllter Referenzreaktor betrieben. Im Referenzreaktor wurde keine Sulfidentwicklung festgestellt.

Eine genauere Erläuterung zum Versuchsaufbau, der Messparameter und den Zielen sind den folgenden Kapiteln zu entnehmen.

3.3 Untersuchungen der Entstehung von Sulfid in der Wasserphase

3.3.1 Herkunft des Probenmaterials

Für die Durchführung der labortechnischen Untersuchungen der Sulfidentwicklung in der Wasserphase entstammte das verwendete Material folgenden Herkunftsquellen:

- Unbehandeltes Abwasser aus der fließenden Welle der Kanal-Teststrecke in Köln-Ensen:
 - Messstandort Ensen
- Abwasser aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage in Kassel

- Schlamm, bestehend aus einem Sediment-Sielhaut-Gemisch, aus dem Kanal am Messstandort Köln-Ensen

Die Zusammensetzung des Abwassers aus der fließenden Welle in der Kanalisation der Teststrecke in Ensen sowie die genauere Definition der Abwasserherkunft ist dem Kapitel 12.1 zu entnehmen. Das Abwasser wurde bis zur seiner Verwendung im Dunkeln bei ca. 20°C in einem verschlossenen 30 Liter-Kunststoffbehälter aufbewahrt.

Neben der Untersuchung des Abwassers aus der Teststrecke in Köln-Ensen sollte eine Untersuchung des Abwassers aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage in Kassel (350.000 EW) Aufschluss über eine Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse geben. Das hierfür verwendete Abwasser durchläuft nach Zulauf der Kläranlage eine Rechenanlage (2/3 Q_m : 25 mm Stababstand, 1/3 Q_m : 10 mm Stababstand), danach einen belüfteten Sand- und Fettfang und anschließend eine Vorklärstufe. Diese besteht aus sechs Längsbecken mit einem Volumen von je 1.300 m³ ($t = 2,33$ m (i. M.); $A = 570$ m²) und einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 2,1 Stunden im Trockenwetterfall und 0,9 Stunden im Regenwetterfall. Das Abwasser wurde frisch aus dem Vorlagebehälter in die Batchreaktoren eingefüllt.

3.3.2 Verwendete Organismen

Im Rahmen des Versuchsprogramms wurde im Labormaßstab untersucht, inwieweit mit dem Abwasserstrom in der Kanalisation mitgeschwemmte Sediment- oder Sielhautbestandteile, die sulfatreduzierende Bakterien (SRB) beinhalten, die Sulfidproduktion in der fließenden Welle beeinflussen können. Hierzu wurden in einem Glasbehälter SRB gezüchtet.

Zur Bebrütung der sulfatreduzierenden Bakterien wurden mehrere 1 Liter fassende Glasbehälter zu einem Drittel mit Schlamm und zu zwei Drittel mit einem Nährmedium gefüllt. Die genaue Zusammensetzung des Nährmediums kann der Tab. 16.1 entnommen werden.

Nach randvoller Befüllung wurden die Glasbehälter sofort luftdicht verschlossen. Die Anreicherungskulturen wurden in einem Wasserbad bei 27°C im Dunkeln inkubiert. Über Messungen der Sulfidbildung in der flüssigen Phase wurde das Wachstum der sulfatreduzierenden Bakterien verfolgt. Bereits am dritten Wachstumstag konnten erste Ablagerungen an der Behälterwandung mit braun-schwarzer Färbung beobachtet werden. Am siebten Wachstumstag war die gesamte Anreicherungsflüssigkeit braun-schwarz gefärbt.

3.3.3 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden im labortechnischen Maßstab im Labor Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kassel durchgeführt. Die Versuchsanlage besteht aus einem Batchreaktor, Rührwerk, diverser Online-Messtechnik, Vorrichtungen zur Begasung des Abwassers je nach Zielsetzung sowie einen Kryostaten zur Regulierung der Abwassertemperatur im Batchreaktor. Der 7,5 Liter fassende Batch-

reaktor wurde doppelwandig aus Glas gefertigt, so dass die Temperierung des Abwassers auf 20°C möglich wurde (s. Abb.3.2 u. Abb. 3.3). Über einen im Deckel des Reaktors vorhandenen Verschluss konnte der in die Gasphase gestrippte Gehalt an Schwefelwasserstoff gemessen sowie gezielt Stoffe zugegeben werden.

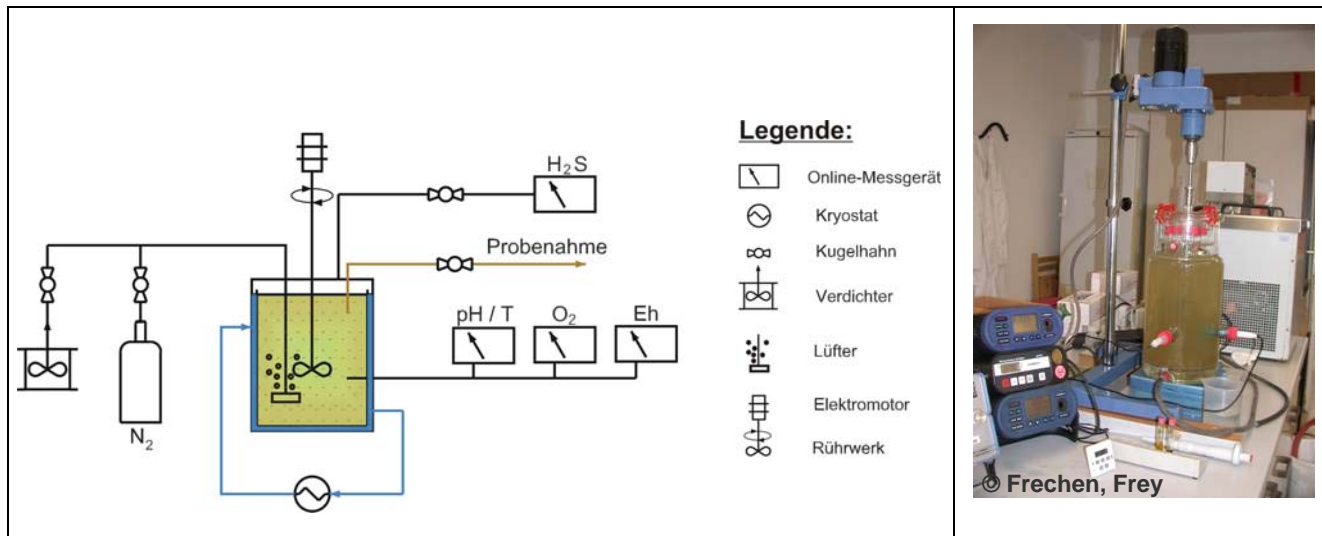


Abb.3.2: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Sulfidentwicklung in der Wasserphase

Abb. 3.3: Versuchsaufbau „Wasserphase“

Aus einem 0,6 m³ fassenden, kontinuierlich aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage Kassel beschickten Vorlagebehälter wurde das Abwasser in den Batchreaktor gefüllt. Je nach Zielsetzung wurden die Versuche unter verschiedenen Milieubedingungen unter Lichtabschluss durch Umhüllen des Batchreaktors mit Alufolie durchgeführt.

Um Ablagerungen zu verhindern und eine volle Durchmischung des Mediums gewährleisten zu können, wurden die Abwasserproben im Batchreaktor mittels starken Rührwerks bei 30 U/min durchgemischt.

Zur Verhinderung einer Sielhautbildung an den Wandungen wurde der Batchreaktor bei Langzeitversuchen alle zwei Tage gereinigt und frisches Abwasser zzgl. den gemäß der Tab. 3.1 und Tab. 3.2 definierten Stoffzugaben eingefüllt.

Eine auf die Versuchsanforderungen abgestimmte Gestaltung des Batchreaktors erlaubte über Messsonden eine direkte Online-Erfassung der Parameter pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential in der flüssigen Phase im Batchreaktor.

3.3.4 Messprogramm

Tab. 3.3 gibt Auskunft über die während der Batchversuche erfassten Parameter und deren Bestimmungsmethoden bei der Analyse des Abwassers.

Bei jeder Probenahme wurde die H₂S-Konzentration in der Gasphase im Abluftstrom erfasst. Die H₂S-Konzentration wurde dabei sowohl vor als auch nach jeder Probenahme des Abwassers aus dem

Batchreaktor gemessen. Zur Erfassung der Schwefelwasserstoffkonzentration in der durch die Probenahme gebildeten Gasphase im Batchreaktor wurde ein Handmessgerät des Typs „ODALOG“ der FA. APP-TEK verwendet.

Tab. 3.3: Parameter des Messprogramms für die Laborversuche „Wasserphase“ (Abwasserproben)

WASSERPHASE			
Parameter			Bestimmungsmethoden
Abwassertemperatur	T_{aq}	[°C]	• DIN 38404 C4
PH-Wert	pH	[-]	• DIN 38404 C5
Redoxpotential	Eh	[mV]	• DIN 38404 C6
Sauerstoff	O_2	[mg/l]	• EN 25814 G22
Leicht freisetzbare Sulfid	S^{2-}	[mg/l]	• DIN 38405 D27
Sulfat	SO_4^{2-}	[mg/l]	• Küvettentest (<i>Bestimmung als Bariumsulfat</i>)
Nitrat-Stickstoff	NO_3-N	[mg/l]	• EN 13395 D28
Ammonium-Stickstoff	NH_4-N	[mg/l]	• DIN 38406 E5-1
Nitrit-Stickstoff	NO_2-N	[mg/l]	• EN 13395 D28
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	[mg/l]	• DIN 38409 H45
Biochemischer Sauerstoffbedarf	$BSB_{5, unf.}$	[mg/l]	• EN 1899-1 H51
Trockensubstanz*	TS	[mg/l]	• DIN 38409 H2
Organische Trockensubstanz* ¹	oTS	[mg/l]	• DIN 38409 H2

* = TS kann dem AFS gleichgesetzt werden

*¹ = oTS kann dem AFS GV (DIN 38409 H2) gleichgesetzt werden

3.3.5 Versuchsergebnisse

Die Tab. 16.2 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Laborversuche zur Untersuchung der Sulfidentwicklung in der Wasserphase.

Abb. 3.4 zeigt die Ergebnisse ausgewählter Laborversuche zur Sulfidentwicklung über die Zeit. Unter anaeroben Bedingungen wurde sowohl Abwasser von Köln als auch von Kassel untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass trotz Zugabe von Lactat – also ein speziell für Desulfurikanten leicht abbaubarer Nährstoff – und Natriumsulfat kein Sulfid produziert wurde. Auch in der Gasphase war kein Schwefelwasserstoff nachweisbar.

Fazit: Im Rahmen der Laborversuche zur Wasserphase konnte keine Sulfidentwicklung über Desulfurikation in der fließenden Abwasserwelle festgestellt werden.

Bei einem Kanal ohne Sielhaut und Ablagerungen ist in der fließenden Abwasserwelle durch Desulfurikation (Sulfatatmung) keine Sulfidbildungen zu erwarten!

3.3.5.1 Einfluss einer zusätzlichen Zugabe an SRB

Desulfurikanten sind langsam wachsende Bakterien, die, wenn sie in der Wasserphase vorhanden sind, mit der fließenden Welle mitgespült werden. Die Sielhaut sowie Feststoffe bieten den Bakterien den Vorteil sich räumlich stabilisierend anzuordnen (HVITVED-JACOBSEN UND VOLLERTSEN, 2001; SASS, 2001). Darüber hinaus bieten Oberflächen günstigere Lebensbedingungen als der Wasserkörper, da an Oberflächen Nährstoffe akkumuliert vorliegen können (FLETSCHER UND MARSHALL, 1982). Desulfurikanten im fließenden Abwasser stammen im Wesentlichen aus Animpfungen durch die Sielhaut und Sohlablagerungen (LOHSE, 1986). Dieser Effekt wurde durch eine Zugabe sulfatreduzierender Bakterien (SRB) in das Abwasser des Batchreaktors (Versuchsnr.: 3 und Versuchsnr.: 6) simuliert (s. Abb. 3.4). Selbst nach einer Aufenthaltszeit von drei Tagen, erhöhten Abwassertemperaturen um die 22°C – 23°C sowie zusätzlicher Zugabe an Lactat und Sulfat konnte keine Sulfidproduktion festgestellt werden.

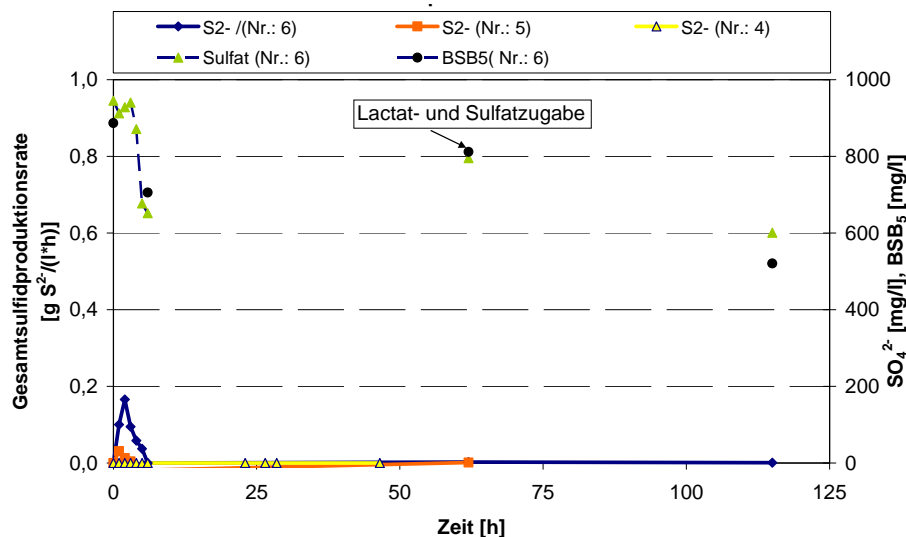


Abb. 3.4: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung durch Desulfurikation in der Wasserphase unter anaeroben Bedingungen

Fazit: Die Laborversuche zeigten keine Sulfidentwicklung über Desulfurikation in der eigens mit SRB angeimpften Wasserphase. Die Sulfidentwicklung in der fließenden Abwasserwelle über Desulfurikation kann daher vernachlässigt werden.

Bei einem Kanal ohne Sielhaut und ohne Ablagerungen ist auch bei mitgeschwemmten SRB in der fließenden Abwasserwelle durch Desulfurikation (Sulfatatmung) keine Sulfidbildungen zu erwarten!

3.3.5.2 Einfluss von schwefelhaltigen Proteinen

Inwieweit durch Abbau von Proteinen über Desulfuration verstärkt Sulfid in der Wasserphase gebildet werden kann, sollten weitere Laborversuche aufzeigen.

Die Abb. 3.5 und Abb. 3.6 enthalten Ergebnisse aus den exemplarisch durchgeführten Laborversuchen, in denen Abwässer aus dem Zu- und Ablauf der Vorklärung der Kläranlage Kassel verwendet wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei BSB₅-Konzentrationen von im Mittel 1.200 mg/l Sulfide infolge einer Desulfuration in der Wasserphase entstehen können. Nach einer Stunde konnte eine Gesamtsulfidproduktionsrate in Höhe von etwa 0,7 mg S²⁻/(l*h) beobachtet werden, die im Mittel bezogen auf die gesamte Versuchsdauer in gleicher Höhe bestehen blieb. Maximal konnte im Versuch Nr. 13 eine Sulfidproduktion von bis zu 1,53 mg S²⁻/(l*h) bzw. 5,1 mg S²⁻/(g oTS*l*h) und im Versuch Nr. 15 bis zu 1,64 mg S²⁻/(l*h) bzw. 4,49 mg S²⁻/(g oTS*l*h) festgestellt werden.

Das Redoxpotential nahm im Batchversuch Nr. 13 von anfänglich – 258 mV auf – 378 mV ab, während sich der pH-Wert kaum von anfänglich pH = 6,78 auf pH = 6,64 verringerte. Die Abwassertemperatur betrug durchgehend etwa 20°C. Es wurden 0 mg O₂/l sowie Nitratkonzentrationen unterhalb von 0,3 mg NO₃-N/l gemessen. Der Sauerstoffgehalt des Abwassers beeinflusst jedoch nur gering den Proteinabbau (LOHSE, 1986; JANKE, 2002), was im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht gezielt untersucht wurde.

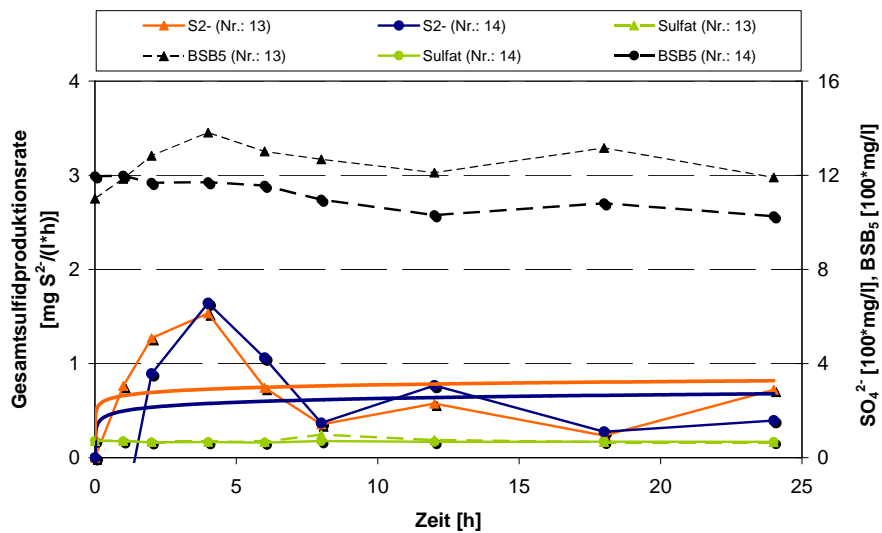


Abb. 3.5: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung über Desulfuration in der Wasserphase

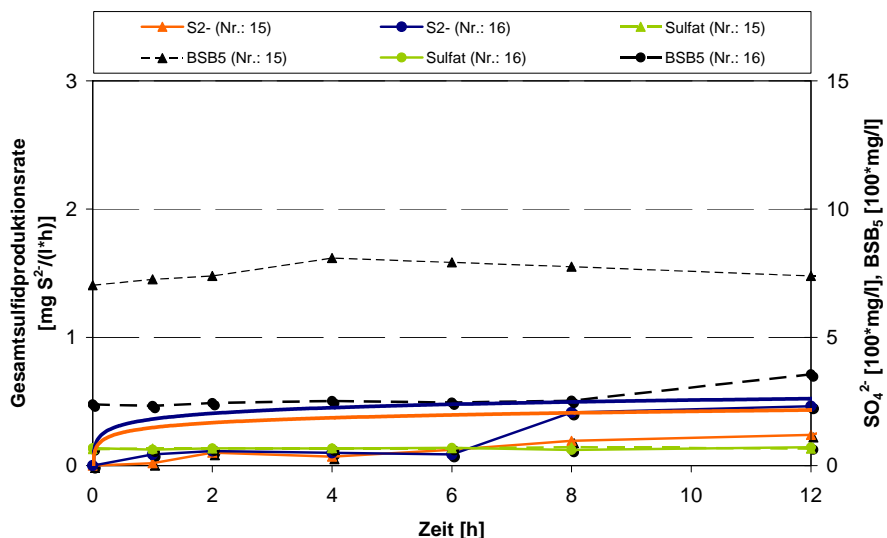


Abb. 3.6: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung über Desulfuration in der Wasserphase

Der Beitrag des Proteinabbaus zur Sulfidfracht spielt bezogen auf häusliches Abwasser eine untergeordnete Rolle. Nach LOHSE (1986) müssten zur Bildung von 10 mg/l Sulfidschwefel, bei vollständiger Freisetzung des organisch gebundenen Schwefels, ca. 1.000 mg/l Proteine im Abwasser enthalten sein. Bei einem Schwefelgehalt von 1% in den Proteinen entspricht dies etwa einem BSB₅-Gehalt von 700 mg/l bis 800 mg/l. Im kommunalen Abwasser liegt in der Regel der Gehalt an BSB₅ bei etwa 300 mg/l, so dass sich infolge der Eiweißzersetzung maximal 3 mg/l – 4 mg/l Sulfidschwefel bilden können. Infolge industrieller Einleitungen hingegen, z. B. aus Tierkörperbeseitigungsanstalten, kann es punktuell – wie die Ergebnisse der Laborversuche zeigten – zur Sulfidbildung in der fließenden Welle kommen.

Fazit: Im Rahmen der Laborversuche konnte gezeigt werden, dass über Desulfuration (Proteinabbau) in der fließenden Abwasserwelle bei einer BSB₅-Konzentration von im Mittel 1.000 mg/l eine geringe Sulfidentwicklung von bis zu 1,64 mg S²⁻/(l*h) bzw. 4,49 mg S²⁻/(g oTS*l*h) stattfinden kann.

Bei häuslichem Abwasser mit einer üblichen BSB₅-Konzentration von 300 mg/l, spielt die Desulfuration, infolge der in geringen Konzentrationen vorhandenen organischen Schwefelverbindungen, eine untergeordnete Rolle.

Punktuelle Industrieinleitungen mit organischen Schwefelverbindungen können in der fließenden Abwasserwelle durch Desulfuration (Proteinabbau) Sulfidbildungen verursachen!

3.4 Untersuchungen der Entstehung von Sulfid in der Sielhaut

3.4.1 Herkunft des Probenmaterials

Für die Durchführung der labortechnischen Untersuchungen der Sulfidentwicklung in der Sielhaut wurde Abwasser aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage in Kassel herangezogen. Aus logistischen Gründen musste auf eine Nutzung von Abwasser aus Köln in der Versuchsphase „Sielhaut“ verzichtet werden, da für die Durchführung der Versuche jeden zweiten Tag 35 Liter Abwasser benötigt wurden.

3.4.2 Versuchsaufbau

Aus einem 0,6 m³ fassenden Vorlagebehälter wird dem Versuchsreaktor Abwasser zugeführt, das durch Rechen und Sandfang der Kläranlage Kassel vorgereinigt wurde (s. Hinweise im Kap. 3.3.1). Die Vorbehandlung des Abwassers diente speziell bei diesen Laborversuchen dem Schutz der Versuchsausrüstung, insbesondere der Pumpen. Abb. 3.7 zeigt den schematischen Versuchsaufbau zur Untersuchung der Sulfidentwicklung in der Sielhaut.

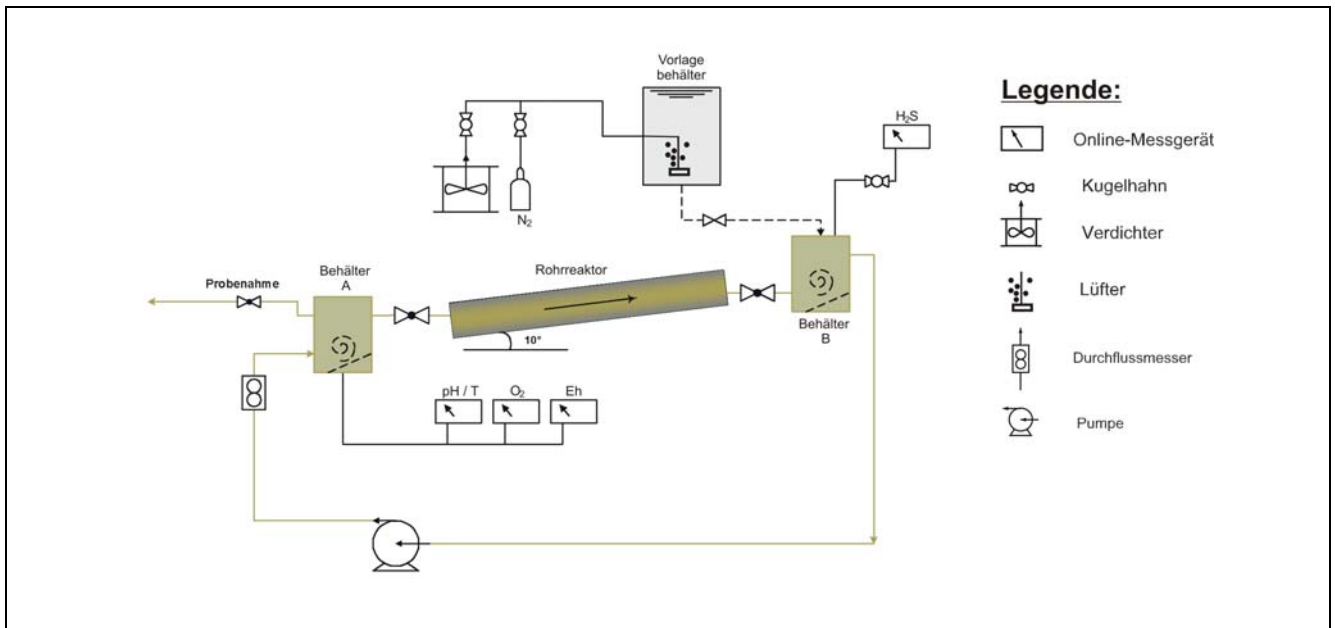


Abb. 3.7: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Sulfidentwicklung in der Sielhaut

Das System wurde mit 35 Liter Abwasser befüllt. Nach Befüllung erfolgte eine Kreislauflührung des Abwassers. Über eine drehzahlregulierbare Exzentrerschneckenpumpe konnte manuell der Abwasservolumenstrom eingestellt werden.

Um anaerobe Verhältnisse und damit Schwefelwasserstoffentwicklungen im Rohrreaktor zu begünstigen (s. Kap. 2.2.2), wurde der Abwasserstrom mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 0,5 m/s im Kreislauf durch den mit einer Sielhaut benetzten Rohrreaktor geführt.

Der Rohrreaktor wurde als vollgefüllte Druckleitung betrieben. Das Abwasser wurde jeden zweiten Tag ausgetauscht und die gewünschten Betriebsparameter wiederhergestellt. Die ständigen Arbeiten am Rohrreaktor sind in Tab. 16.3 aufgeführt. Auf einen Durchlaufbetrieb mit permanent frischem Abwasser musste aus kostentechnischen sowie organisatorischen Gründen verzichtet werden.

Zur Wahrung der Gesundheitsvorschriften wurde die ggf. aus dem Rohrreaktor entweichende Abluft kontinuierlich über einen Luftstromabzug direkt aus dem Laborcontainer in die freie Atmosphäre geleitet. An dem Probenahmeort A wurden kontinuierlich diverse Parameter in der flüssigen Phase wie pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential gemessen.

Durch geeignete Abwasserstromführung in den Behältern A und B wurden Ablagerungen gezielt verhindert.

Der aus Glas bestehende Sielhautreaktor mit einer Nennweite von DN 50 setzt sich aus sieben jeweils 15 cm langen sowie zwei jeweils 20 cm langen Segmenten zusammen, die eine gesamte Rohrlänge von etwa 155 cm ergeben.

Der Rohrreaktor wurde in einem Winkel von 45° an variabel verstellbaren Halterungen eingebaut und aufwärts mit Abwasser durchströmt. Durch den Betrieb des Rohrreaktors als Druckleitung ergibt sich der Vorteil, dass sich Stoffe im Rohr nicht absetzen können und damit die Zunahme der Sielhautbe-

netzung ausschließlich auf die Sielhautproduktion zurückgeführt werden kann. Auch lässt sich die Sielhautfläche durch die gleichmäßige Benetzung der Rohrwandung auf die spezifische Rohrfläche beziehen. Dabei haben Untersuchungen von THISTLETHWAYTE (1972) gezeigt, dass die Entwicklung der Sielhaut bezogen auf die Fläche in der Druckleitung mit der aus der Freispiegelleitung unterhalb der Wasserlinie gleichzusetzen ist. Weiterhin sind bei gleicher Abwasserbeschaffenheit keine stofflichen Unterschiede zwischen submersen Sielhautschichten in Freispiegelleitungen und denen in Druckleitungen festgestellt worden (REIFF, 1992).

3.4.3 Messprogramm

Die Untersuchung des Einflusses der Sielhaut auf die Sulfidentwicklung in Kanalisationen stellte das zentrale Untersuchungsziel dar.

Bei unterschiedlichen Randbedingungen sind biologische und biochemische Grundlagen der Sulfidentwicklung in Abhängigkeit folgender Parameter untersucht worden:

- Zeit, Sulfatgehalt, BSB₅, pH-Wert
- Milieubedingungen (aerob, anoxisch, anaerob)
- Dicke der Sielhaut

Die in der Tab. 3.3 aufgeführten Messparameter im Abwasser wurden stichprobenartig über die gesamte Versuchsphase hindurch gemessen. Zusätzlich wurde nach jedem Batchversuch ein Segment des Rohrreaktors aus dem System entfernt und die somit entnommene Sielhaut weiteren Untersuchungen unterzogen. Tab. 3.4 gibt eine Übersicht über das Messprogramm bei der Analyse der Sielhaut im Rohrreaktor nach den Batchversuchen.

Tab. 3.4: Parameter des Messprogramms für die Laborversuche „Sielhaut“ (Sielhautproben)

Sielhaut			
Parameter			Bestimmungsmethoden
Bakterienwachstum		[d ⁻¹]	• Interne Vorschrift (vgl. Kap. 3.3.5.1)
Trockensubstanz*	TS	[mg/l]	• EN 12880 S2a
Organische Trockensubstanz* ¹	oTS	[mg/l]	• EN 12879 S3a

* = TS entspricht im Medium Abwasser dem Trockenrückstand (DIN 38409 H2) in g/l und kann dem AFS gleichgesetzt werden

*¹ = oTS kann dem AFS GV (DIN 38409 H2) gleichgesetzt werden

Die Datenaufzeichnung der Messwerte der eingesetzten Sonden erfolgte über einen Datenlogger. Alle fünf Minuten wurde je Messsonde der aktuelle Messwert aufgezeichnet. Das Auslesen des Datenloggers erfolgte über eine serielle Schnittstelle mit Hilfe eines Notebooks (s. Abb. 3.8).



Abb. 3.8:
Kontinuierliche Aufzeichnung diverser
Messparameter bei den Laborversu-
chen „Sielhaut“

Da der Reaktor durch Vollfüllung prinzipiell wie eine Druckleitung betrieben wurde, entstand keine Gasphase in der es zu Ausstrippverlusten von Schwefelwasserstoff gekommen wäre, so dass eine zusätzliche Messung der Gasatmosphäre entfiel.

3.4.3.1 Bestimmung der Fließgeschwindigkeit im Sielhautreaktor

Die Fließgeschwindigkeit im Sielhautreaktor wurde mit Hilfe eines Laser-Doppler Anemometers (LDA) erfasst. Bei den Messungen wurde ein Gerät der FA. DANTEC DYNAMICS A/S vom Typ LDA eingesetzt (s. Abb.3.9 (A)).

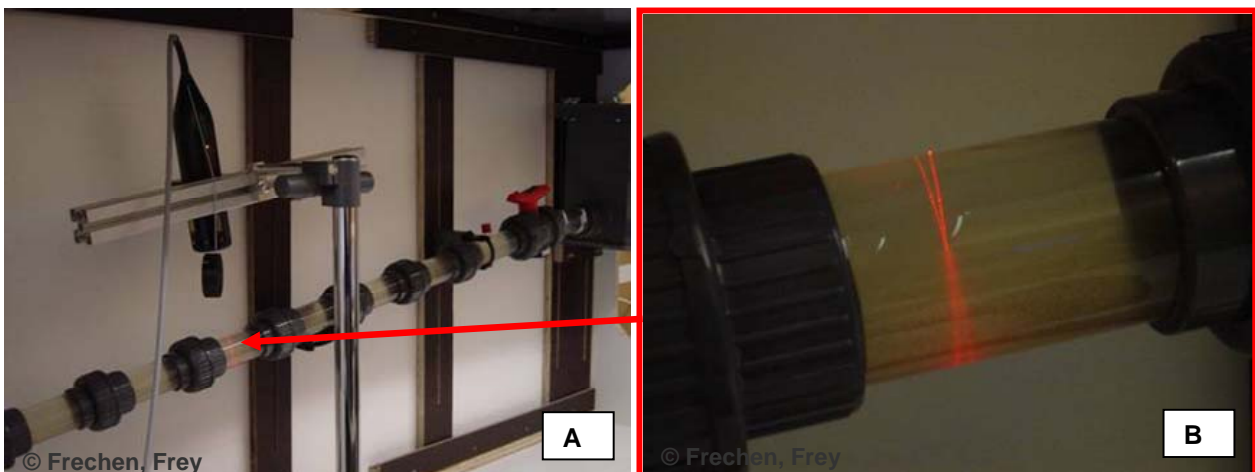


Abb.3.9: Messungen der Fließgeschwindigkeit im Rohrreaktor mit dem LDA

Mit dem Laser-Doppler Anemometer (LDA) können Strömungsgeschwindigkeiten von Gasen oder Flüssigkeiten berührungslos und störungsfrei gemessen werden.

3.4.3.2 Bestimmung der Sichelhautdicke

Das Wachstum der Sichelhaut wurde sowohl in jeder Wachstumsphase als auch begleitend zu den durchgeführten Laborversuchen mittels zwei unterschiedlicher Verfahren erfasst. Beim ersten Verfahren wurde die Dicke der Sichelhaut unter Verwendung einer Mikrometer-Schraube bestimmt. Um das Gewicht und die über die Mikrometerschraube gemessene Sichelhautdicke miteinander vergleichen und auswerten zu können, musste die Abtropfzeit sowie der Abtropfwinkel des Rohrreaktors vor den Messungen stets gleich eingestellt und die Sichelhaut zunächst konditioniert werden.

Der Sichelhautreaktor wurde unter einem Winkel von 45° aufgehängt und die an der Sichelhaut anhaftende Wassermenge abgetrennt. Während des Abtropfvorganges wurde das Gewicht des Rohrreaktors online erfasst. Das Ergebnis des Abtropfversuches zeigt die Abb.3.10. HORN (1995) erzielte ähnliche Ergebnisse bei seinen durchgeführten Abtropfversuchen mit Biofilmen unterschiedlichen Alters. Die Ergebnisse decken sich darüber hinaus mit den Ergebnissen von REIFF (1992). Die Abtropfzeit wurde unter einem Abtropfwinkel von 45° auf 30 Minuten festgelegt.

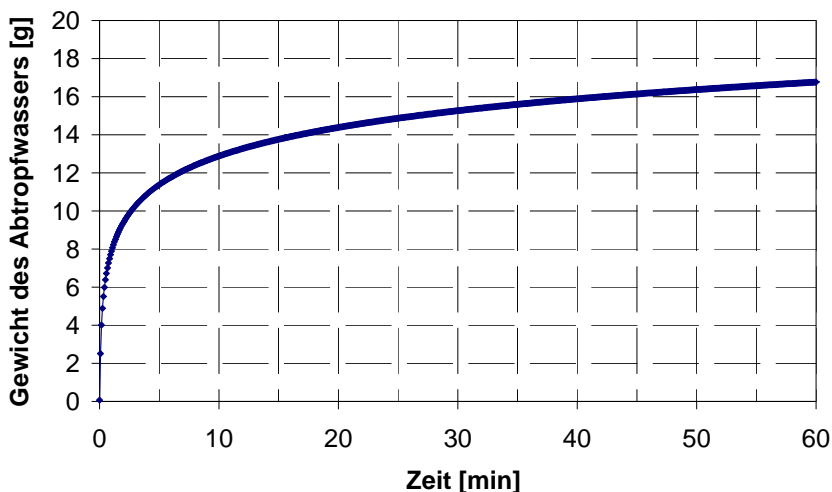


Abb.3.10
Abtropfkurve der Sichelhaut im Rohrreaktor

Die Sichelhautdicke wurde in Anlehnung an das nach CHARACKLIS (1989) entwickelte Verfahren gemessen. Das Verfahren ist in Abb.3.11 dargestellt. Bei jedem Messvorgang wurde die Dicke der Sichelhaut an acht im gleichen Abstand zu einander markierten Stellen entlang des Rohrquerschnittes gemessen und über Mittelwertbildung zu einem Messwert zusammengefasst (s. Abb.3.11). Während der Sichelhautwachstumsphase wurde der Rohrreaktor jeden zweiten Tag um 90° nach der üblichen Reinigung und Erfassung der Sichelhautdicke mit dem zuvor beschriebenen Verfahren gedreht. Hierdurch konnte ein gleichmäßiger Sichelhautbewuchs des Rohrreaktors gewährleistet werden.



Abb.3.11: Messung der Sielhautdicke mit Hilfe einer Mikrometerschraube

In einem zweiten Verfahren wurde zur Bestimmung des Gewichts der wachsenden Sielhaut im Rohrreaktor in regelmäßigen Zeitabständen erfasst. Die Gewichtsänderung zwischen unbenetztem Rohrreaktor vor Versuchsbeginn sowie dem mit Sielhaut benetztem Rohrreaktor während der Versuchsphase, ausgedrückt in Gewicht pro Aufwuchsfläche im Reaktorrohr, lässt schließlich auf die Zunahme der Sielhautdicke schließen.

3.4.4 Versuchsergebnisse

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen und deren eingestellte Anfangsbedingungen gibt Tab. 16.4.

In der Regel betrug der Messzeitraum eines Versuches 24 Stunden. Bei den Untersuchungen zu den Einflüssen der Milieubedingungen auf die Sulfidentwicklung betrug der Messzeitraum zur Erreichung stabiler Zustände mehrere Tage.

3.4.4.1 Einfluss der Milieubedingungen

3.4.4.1.1 *Anoxische Milieubedingungen*

Abb. 3.12 zeigt die über die Versuchsdauer gemessene Sulfidentwicklungsrate unter anoxischen Milieubedingungen in Abhängigkeit von der Fließzeit. Die durchgeführten Versuchsreihen unterscheiden sich in erster Linie in der Höhe des Nitratgehaltes, des BSB₅-Gehaltes sowie des Sulfatgehaltes.

Abb. 3.12 zeigt die Ergebnisse eines Mehrtageversuchs, während dessen dem Rohrreaktorsystem zunächst zu Beginn des Versuches Nitrat in Höhe von 8,7 mg NO₃-N/l zugegeben wurde.

Versuchsabschnitt Nitratabbau

Zu Beginn der Nitratzugabe konnte eine spontane Denitrifikation beobachtet werden. Dieser Effekt wurde im Rahmen der Laborversuche nicht weiter untersucht. Weitere Hinweise können dem Kapitel 9.1.2 entnommen werden.

Nach 12 Stunden Versuchsdauer wurden 6,4 mg NO₃-N/l abgebaut, was einer durchschnittlichen Abbaurate von 0,5 mg NO₃-N/(l*h) entspricht. Der Nitratgehalt lag nun bei 2,25 mg NO₃-N/l. Die Sulfidproduktionsrate betrug 0,96 g S²⁻/(m²*h) bzw. 10,1 mg S²⁻/(g oTS*m²*h) und blieb in den ersten 50 Stunden konstant. Trotz vorhandenen Nitrats schienen die SRB weiterhin Sulfid zu produzieren. Untersuchungen mit SRB unter Laborbedingungen haben gezeigt, dass bestimmte Arten an SRB unter Extrembedingungen anstatt des Sulfats auch Nitrat als Elektronenakzeptor nutzen und somit weiterhin auch unter anoxischen Bedingungen Sulfid produzieren können (DANNENBERG ET AL., 1992; KREKELER UND CYPIONKA., 1995). Über ähnliche Ergebnisse berichten MYHR ET AL. (2002), die jedoch die Wirkung einer Nitratzugabe auf die Desulfurikation in einem ölhaltigem Medium untersuchten.

Versuchsabschnitt Nitratzugabe

Im weiteren Verlauf des Versuches wurde dem Abwasser über eine Dauer von zehn Tagen im Durchschnitt 0,91 mg NO₃-N/(l*h) zugegeben. Nach etwa 75 Stunden kontinuierlicher Zugabe an Nitrat in geringen Mengen zeigte sich, dass oberhalb einer im Abwasser gemessenen Nitratkonzentration von 0,5 mg NO₃-N/l die Sulfidproduktion abnahm und dass bei Zugabe frischen Abwassers sowie zusätzlicher Zugabe an Lactat und/oder Sulfat es lediglich zu einer kurzzeitigen Sulfidproduktion kam (s. rot markierte Punkte), diese jedoch durch Zugabe an Nitrat sofort wieder abnahm.

Erfahrungen der STEB KÖLN AÖR bestätigen, dass nach Beginn der Nitratzugabe in die Kanalisationen der Großstadt Köln weiterhin zwei bis drei Tage Sulfidentwicklungen zu beobachten sind (POPPE, 2005 A). MYHR ET AL. (2002) beobachteten in ihren Versuchen, dass nach vier bis fünf Tagen, die Sulfidproduktion deutlich abnahm.

Bei einer Nitratkonzentration unterhalb von 0,5 mg NO₃-N/l stieg der Sulfidgehalt wieder an. Die durch Nitratkonzentrationen oberhalb von 0,5 mg NO₃-N/l hervorgerufene reduzierende Wirkung auf die Sulfidproduktionsrate kann mit einer Zunahme der nitratreduzierenden Mikroorganismen (ACHTNICH ET AL., 1995) sowie einer Verdrängung der SRB zusammenhängen. Der damit einhergehende Substratentzug der SRB bedingt wiederum eine Reduktion der Sulfidproduktionsraten.

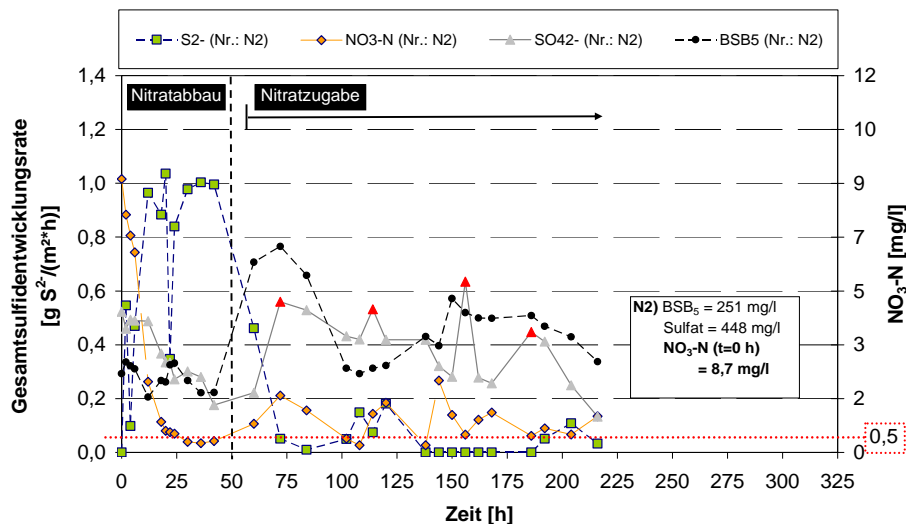


Abb. 3.12: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung in den Laborversuchen „Sielhaut“ unter anoxischen Bedingungen

Unter anoxischen Bedingungen nimmt das Redoxpotential in der Regel von +50 mV bis auf -100 mV (Eh) ab (VINCENT, 2001). Die Desulfurikation ist in der Regel mit einer Abnahme des pH-Wertes sowie des Redoxpotentials auf Werte bis zu -300 mV und -400 mV verbunden. Während der Versuche konnte unter anoxischen Milieuverhältnissen eine Abnahme von pH-Wert = 7,74 auf pH-Wert = 7,16 sowie des Redoxpotentials von anfänglich -150 mV auf -272 mV beobachtet werden, was für eine Desulfurikation typisch ist. Dies zeigte, dass trotz Nitratzugabe die Desulfurikanten weiterhin aktiv waren, was sich bei einem Absinken des Nitratgehaltes unter 0,5 mg NO₃-N/l durch eine erneute Sulfidentwicklung bestätigte.

Die Laboruntersuchungen im anoxischen Milieu zeigten in den ersten 75 Stunden, bei denen die Sulfatgehalte zwischen 114 mg SO₄²⁻/l und 480 mg SO₄²⁻/l lagen, eine direkte Beeinflussung der Sulfidentwicklung (s. Abb. 3.12). Mit einer Zunahme der genannten Parameter und insbesondere des Sulfatgehaltes nahm die Sulfidentwicklung wiederum zu. Nach einer Versuchsdauer von 75 Stunden konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der Sulfidproduktion und dem Sulfatgehalt festgestellt werden. Gleiches gilt für den Einfluss des BSB₅-Gehaltes auf die Sulfidentwicklung.

Fazit: Die Laborversuche zur „Sielhaut“ zeigten, dass bis zu zwei bis drei Tagen nach Beginn der Zuführung von Nitrat (> 10 mg NO₃-N/l) weiterhin Sulfid produziert wurde. Eine Zugabe an Lactat und insbesondere Sulfat erhöhte in diesem Zeitraum die Sulfidproduktionsrate, so dass von einer weiteren Sulfatzugabe abgesehen werden musste.

Nach 75 Stunden fand bei einer Nitratkonzentration > 0,5 mg NO₃-N/l keine Sulfidproduktion statt. Bei niedrigen Nitratgehalten (< 0,5 mg NO₃-N/l) reagiert das System empfindlich gegenüber Substrat- und Sulfatkonzentrationszunahmen durch Sulfidentwicklungen.

Die Dosierung von Nitratverbindungen ist als Maßnahme zur Geruchsbekämpfung in Kanalisationen geeignet. Die Trägheit der Milieuumstellung und damit der Wirksamkeit der Maßnahme ist bei der Dosierstrategie zu berücksichtigen!

3.4.4.1.2 Aerobe Milieubedingungen

Zur Darstellung der Sulfidproduktion bei aeroben Bedingungen wurde das Abwasser mit Luftsauerstoff auf einen Sauerstoffgehalt von 2 mg O₂/l bis 4 mg O₂/l begast. Gegenstand der Untersuchungen war es, den Einfluss von hohen Sauerstoffkonzentrationen auf die Desulfurikation zu untersuchen, die z. B. im Regenwetterfall in die Kanalisation eingetragen werden können.

Die Abb. 3.13 und Abb. 3.14 zeigen die Ergebnisse aus zwei mehrtägigen Laborversuchen. Bereits nach kurzer Zuführung von Luftsauerstoff, die im Abwasser zu einem Sauerstoffgehalt in Höhe von ca. 5 mg O₂/l führte, wurde keine Sulfidentwicklung festgestellt. Trotz der für die Bakterien zur Verfügung stehenden organischen Substanz, in Form des leicht abbaubaren Substrates Lactat, fand keine wesentlich erkennbare Sulfatmung (Desulfurikation) statt (s. Abb. 3.13). Dennoch ist eine hohe Abbaurate des BSB₅ zu beobachten. SASS (1997) hat in Laborversuchen festgestellt, dass unter Anwesenheit von Sauerstoff verschiedene Stämme (Lactatreduzierer, Acetatreduzierer) kein Sulfid bildeten und Lactat aerob zu Acetat, CO₂ und Wasser umsetzten.

Unter aeroben Bedingungen fand bei beiden Versuchen keine wesentlich erkennbare Sulfidentwicklung statt.

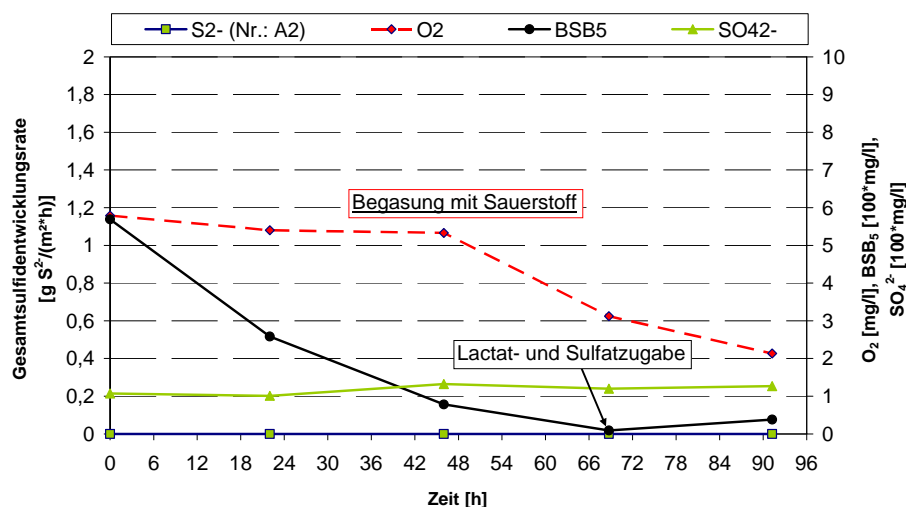


Abb. 3.13: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung in den Laborversuchen „Sielhaut“ unter aeroben Bedingungen (Versuchsnr.: A2)

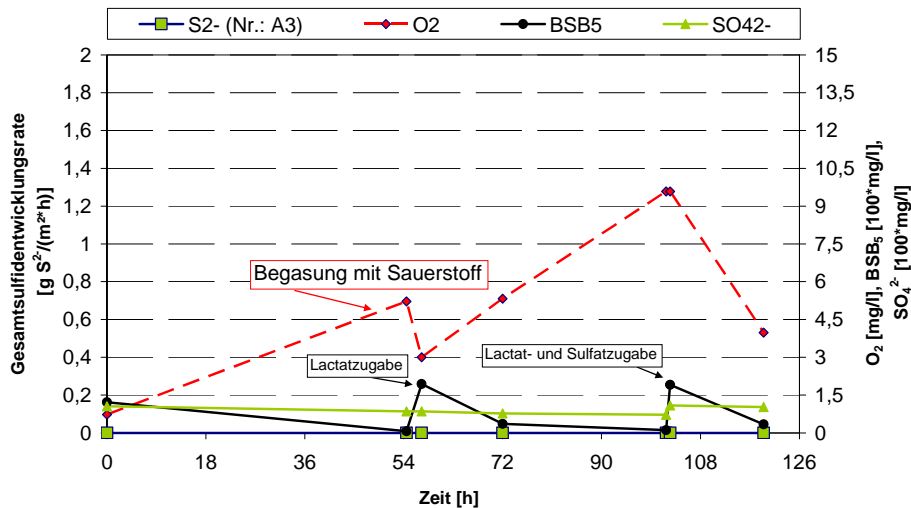


Abb. 3.14: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung in den Laborversuchen „Sielhaut“ unter aeroben Bedingungen (Versuchsnr.: A3)

Während der Versuche konnte eine für aerobe Milieuverhältnisse typische Zunahme von pH-Wert ca. 7 auf pH-Wert ca. 8 sowie des Redoxpotentials auf bis zu 151 mV beobachtet werden.

Fazit: Die Laborversuche zur „Sielhaut“ zeigten, dass die Zufuhr von gelöstem Sauerstoff (> 0,5 mg O₂/l) sofort nach Beginn der Zufuhr die Sulfidproduktion stoppte.

Eine Zugabe an BSB₅ und/oder Sulfat bewirkte kein erneutes Einsetzen der Sulfidproduktion.

Nach Beginn der Sauerstoffzufuhr konnten hohe Kohlenstoffabbauraten beobachtet werden.

Die gezielte Anreicherung des Abwassers mit O₂ ist – insofern diese aus technischen Gründen umsetzbar ist – eine geeignete Maßnahme zur Verringerung der Schwefelwasserstoff-Problematik in Kanalisationen!

Um eindeutige Aussagen ausgewählter biochemischer Grundlagen und Zusammenhänge zur Desulfurikation zu gewinnen, wurden die weiteren Laborversuche unter anaeroben Bedingungen durchgeführt.

3.4.4.2 Einfluss des pH-Wertes

Nach POSTGATE (1984) sind Desulfurikanten in weiten Grenzen anpassungsfähig und können zwischen einem pH-Wert ca. 5 und pH-Wert ca. 9,5 überleben. Optimale Wachstumsbedingungen herrschen bei einem pH-Wert ca. 7 und einem pH-Wert ca. 8. Eine signifikante Beeinflussung der Bakterientätigkeiten wird nach HVIKVED-JACOBSEN UND VOLLERTSEN (2001) nicht oberhalb von einem pH-Wert ca. 10 erfolgen.

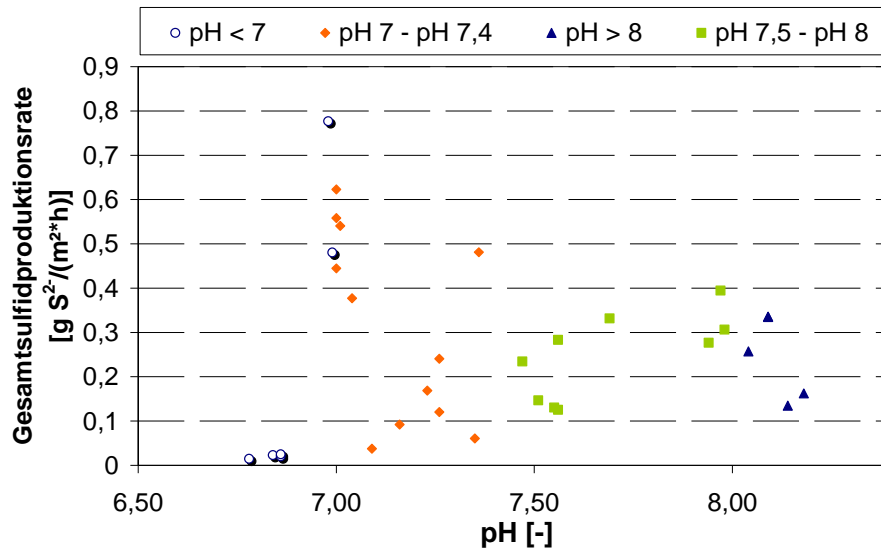


Abb. 3.15: Ergebnisse zur Sulfidproduktion in den Laborversuchen „Sielhaut“ in Abhängigkeit vom pH-Wert

Bei den Laborversuchen konnte festgestellt werden, dass bei einem pH-Wert < 7 die Sulfidproduktion deutlich abgenommen hat. Lag der pH-Wert zwischen pH ca. 7 und pH ca. 8 konnte hingegen eine deutlich höhere Sulfidproduktion beobachtet werden (s. Abb. 3.15).

Der optimale pH-Wertbereich für die Desulfurikation liegt damit zwischen einem pH-Wert ca. 7 und einem pH-Wert ca. 8. Für die folgenden Laborversuche wurde der pH-Wert relativ stabil in diesem Bereich gehalten.

Fazit: Die Laborversuche zur „Sielhaut“ zeigten, dass der optimale pH-Wertbereich für die Desulfurikation zwischen einem pH-Wert ca. 7 und einem pH-Wert ca. 8 und demnach in einem für häusliches Abwasser relevanten Bereich liegt.

Die pH-Wert-Regulierung ist keine geeignete Maßnahme zur Verminderung von Geruchsemissionen aus Kanalisationen, da SRB in einem pH-Wertbereich von ca. 5 bis ca. 9,5 überleben können und die Einstellung des pH-Wertes jenseits des optimalen pH-Wertbereiches zu H₂S- oder Ammoniakbildungen führen können!

3.4.4.3 Einfluss der Sielhautdicke

In den nachfolgenden Abb. 3.16, Abb. 3.17 und Abb. 3.18 ist der zeitliche Verlauf des Sielhautbewuchses ausgedrückt über die gemessene Sielhautdicke bzw. des Gewichts der Nasssubstanz (NS) dargestellt. Bei der dargestellten Sielhautzuwachsrate handelt es sich jeweils um das arithmetische Mittel der ausgebauten Segmente 1 bis 8.

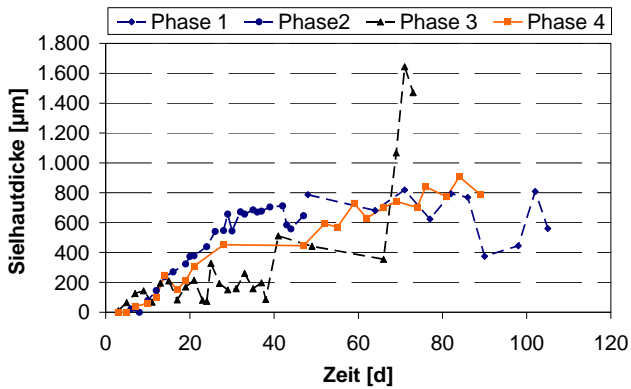


Abb. 3.16: Zeitlicher Verlauf des Sielhautbewuchses

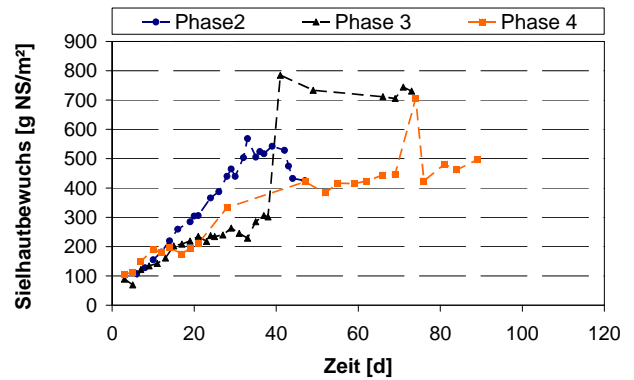


Abb. 3.17: Zeitlicher Verlauf der Sielhautmasse

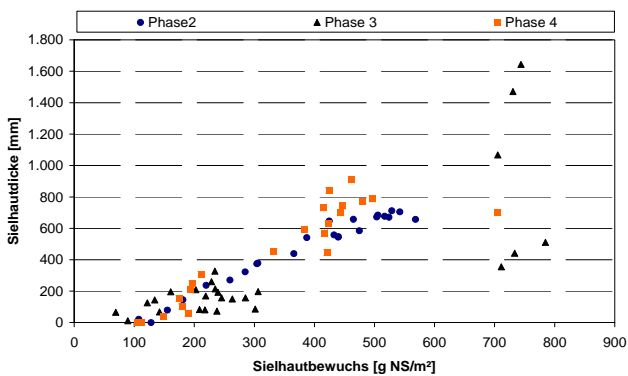


Abb. 3.18: Gegenüberstellung der Sielhautdicke und des Sielhautbewuchs in den Sielhautwachstumsphasen

In den ersten drei bis vier Wochen erfolgt i. a. die Wachstumsphase, die so genannte Induktionsphase (Lag-Phase), die in erster Linie durch den Transport der Mikroorganismen und organischem Material an die Rohrwandung geprägt ist (REIFF, 1992). An der Rohrwandung wurden erste fleckenartige, zufällig verteilte Sielhautflächen sichtbar. Diese „Sielhautflecken“ wuchsen nach und nach zusammen, bis sich nach weiteren zwei Wochen ein sichtbarer dichter schwarzer Biofilm an der Rohrwandung entwickelt hatte. An der Rohrwandung hatte sich eine bis zu 1,4 mm dicke Sielhaut mit 69,3 g NS pro m² Oberfläche bis 784,6 g NS pro m² Oberfläche sowie einem organischen Feststoffanteil von 61,5 % bis 71,03 % entwickelt.

Die Sulfidproduktion begann nach einer etwa drei - bis viertägigen Sielhautwachstumsphase (Lag-Phase), in der sich das Redoxpotential von -30 mV auf -300 mV verringerte. Anschließend wurde ein enormer Anstieg der Sulfidproduktion auf 0,4 g S²⁻/(m²*h) beobachtet.

Nach dem Erreichen des maximalen Sielhautbewuchses an der Rohrwandung trat eine sichtbare Abnahme und wieder anschließende Zunahme des Sielhautbewuchses ein. Kontinuierlich wurde hierbei kleinflächig Sielhaut abgetragen. Man spricht hierbei von so genannten „Sloughing-off-Effekten“, die durch Instabilitäten innerhalb der Sielhaut in Verbindung mit den durch den kontinuierlichen Abwasserstrom hervorgerufenen Scherkräften bewirkt werden können.

In der zweiten Bewuchsphase traten diese „Sloughing-off-Effekte“ deutlicher auf.

Abb. 3.16 zeigt die Entwicklung der Sielhaut über die Zeit. Die Sielhautdicke betrug während der Laborversuche 0,02 mm bis maximal 1,47 mm.

Eine Gegenüberstellung der aufsteigend sortierten Sielhautdicken sowie der gemessenen Sulfidgehalte offenbarte im Gegensatz zur Abb. 3.19 unter vergleichbaren Randbedingungen eine leichte Abnahme der Sulfidentwicklungsrate mit einer Zunahme der Sielhautdicke. Somit kann gezeigt werden, dass die Sulfidentwicklung nicht grundsätzlich mit der Sielhautdicke zunehmen muss. Nach Untersuchungen von THISTLETHWAYTE (1972) beeinflusst die Sielhautdicke unwesentlich die Sulfidentwicklung. Seine Aussagen stützen sich auf Versuche mit Sielhautdicken zwischen 0,85 mm und 1,1 mm lagen.

Vielmehr konnte während den Messphasen festgestellt werden, dass eine dickere Sielhaut mit einem geringeren Trockensubstanzgehalt der Sielhaut bzw. dünnere Sielhautstärken mit einem größeren Trockensubstanzgehalt einhergingen (s. Abb. 3.20). Diese Beobachtung konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht geklärt werden.

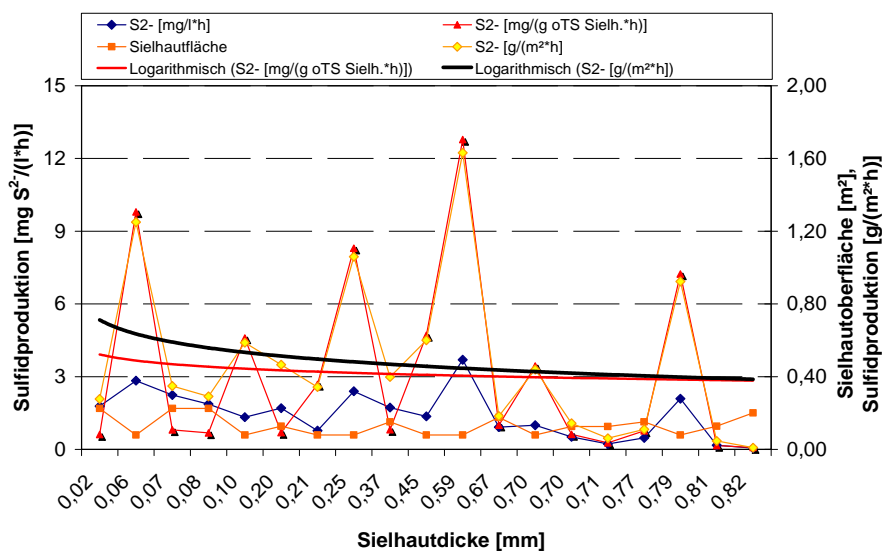


Abb. 3.19: Sulfidproduktionsrate in Abhängigkeit von der Sielhautdicke

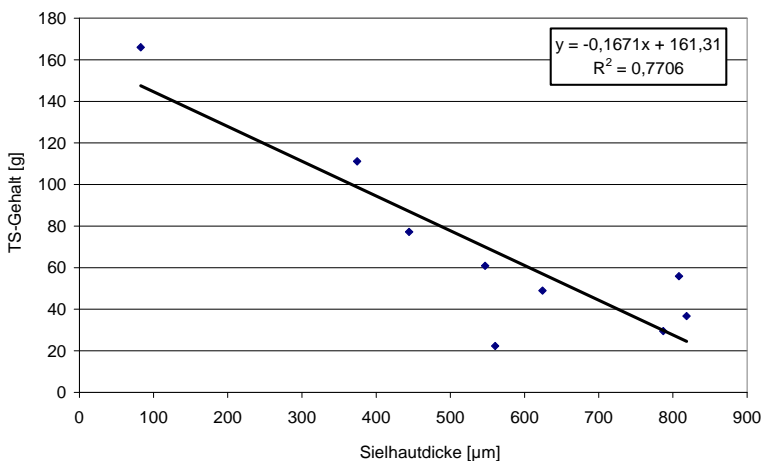


Abb. 3.20: Gegenüberstellung der im Rahmen der Laborversuche „Sielhaut“ festgestellten TS-Gehalte und Sielhautdicke

LOHSE (1986) gibt an, dass erst bei stärkeren Sielhautdicken von mehr als 1 mm mit einer bedeutenden Sulfidentwicklung gerechnet werden kann. In gefüllten Leitungen könnte so mit einer Sulfidentwicklung von $0,25 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bis mehr als $1,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gerechnet werden (LOHSE, 1986).

In Anlehnung an die Ergebnisse der Laborversuche in einem vollgefüllten Rohrreaktor kann festgestellt werden, dass bereits bei sehr geringen Sielhautdicken von 0,20 mm eine Sulfidproduktion in Höhe bis zu $0,47 \text{ g S}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gemessen werden kann.

Fazit: Mit einem Beginn der Sulfidentwicklung kann nach drei bis vier Tagen Sielhautwachstum gerechnet werden. Die Dicke der Sielhaut beeinflusste unwesentlich die Sulfidproduktionsrate.

Im Kanalbetrieb kann durch häufige kostenintensive Kanalspülungen (in langen Trockenwetterperioden z. B. wöchentlich), die durch die Sielhaut verursachte Sulfidproblematik vermindert werden, da bereits geringe Sielhautdicken zu Sulfidentwicklungen führen können. Kanalspülungen können daher nur als kurzfristige Maßnahme zur Verminderung der Sulfidbildung angesehen werden!

3.4.4.4 Einfluss der Fließzeit

Abb. 3.21 zeigt die Sulfidproduktion über die Zeit. Die Sulfidproduktion weist zunächst eine starke Steigung auf, die sich über die Zeit deutlich verringert. Die Beeinflussung der Sulfidproduktionsrate über die Zeit durch die zur Verfügung stehende Sulfat- bzw. Nährstoffmenge ist deutlich erkennbar.

Das über die Zeit durch mikrobiellen Abbau verringernde Nährstoffangebot führt zu einer Verringerung der Sulfidproduktionsraten. Dieses Verhalten ist analog dem von Michaelis und Menten im Jahr 1913 gefundenen Verhalten der Umsetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratkonzentration (SZEWZYK, 1987).

Bei höheren Substratkonzentrationen nimmt die Atmungsgeschwindigkeit und damit in diesem Falle die Sulfidproduktion einen Maximalwert an, der danach weitgehend konstant bleibt. In der Wachstumsphase wird zunächst logarithmisch, dann zunehmend stationär und später abnehmend das Substrat umgesetzt. In den Laborversuchen stellte sich die maximale Sulfidproduktionsrate nach einer Fließzeit von zwei Stunden ein, die anschließend konstant blieb.

Die Sulfidproduktionsrate betrug je nach BSB_5 - und Sulfatgehalt bezogen auf die einzelnen Versuchsserien im arithmetischen Mittel zwischen $0,07 \text{ g S}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und $0,6 \text{ g S}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bzw. $1,2 \text{ mg S}^2/(\text{g oTS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h})$ und $12,2 \text{ mg S}^2/(\text{g oTS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h})$.

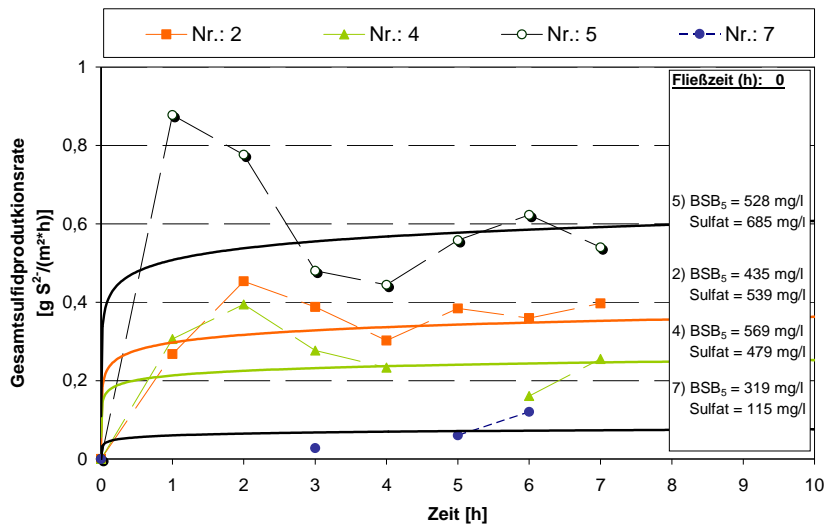


Abb. 3.21: Sulfidproduktion über die Zeit bei den Laborversuchen „Sielhaut“

Die Schwankungsbreiten der Sulfidproduktionsraten im arithmetischen Mittel zeigt Tab. 3.5.

Tab. 3.5: Sulfidproduktionsraten in den Laborversuchen „Sielhaut“

Vers.-Nr.	Sulfidproduktionsrate	
	$g S^{2-}/(m^2 \cdot h)$	$mg S^{2-}/(g oTS \cdot m^2 \cdot h)$
2	0,34	5,04
4	0,25	7,53
5	0,58	8,11
7	0,07	1,20

Fazit: In der Wachstumsphase der Bakterien wurde das Substrat zunächst logarithmisch dann zunehmend stationär, später mit abnehmender Abbaurrate umgesetzt (gem. MICHAELIS-MENTEN-Beziehung). Die maximale Sulfidproduktionsrate von bis zu $0,6 g S^{2-}/(m^2 \cdot h)$ bzw. $12,2 mg S^{2-}/(g oTS \cdot m^2 \cdot h)$ stellte sich nach zwei Stunden ein und blieb anschließend auf weitgehend konstanter Höhe bestehen.

3.4.4.5 Einfluss der organischen Belastung (BSB₅)

Die verschiedenen Versuchsreihen unterschieden sich lediglich hinsichtlich der eingestellten BSB₅-Konzentration. Die Ergebnisse finden sich in der Abb. 3.22. Eine Sulfidproduktion in der Referenz konnte nicht festgestellt werden.

Die Ergebnisse in der Abb. 3.22 zeigen, dass mit steigender organischer Substanz eine höhere Sulfidentwicklung zu verzeichnen ist.

Ein entscheidender Einflussfaktor bei der Sulfidentwicklung ist das Angebot an Wasserstoffdonatoren, z. B. in Form von BSB₅ (LOHSE, 1986; HANSEN, 1993). Mit steigender organischer Belastung kann somit mehr Sulfat umgesetzt werden. Die optimale Versorgung der Desulfurikanten lag bei einem Verhältnis von Sulfat zu organischen Stoffen von 1,5:1 bis 2:1.

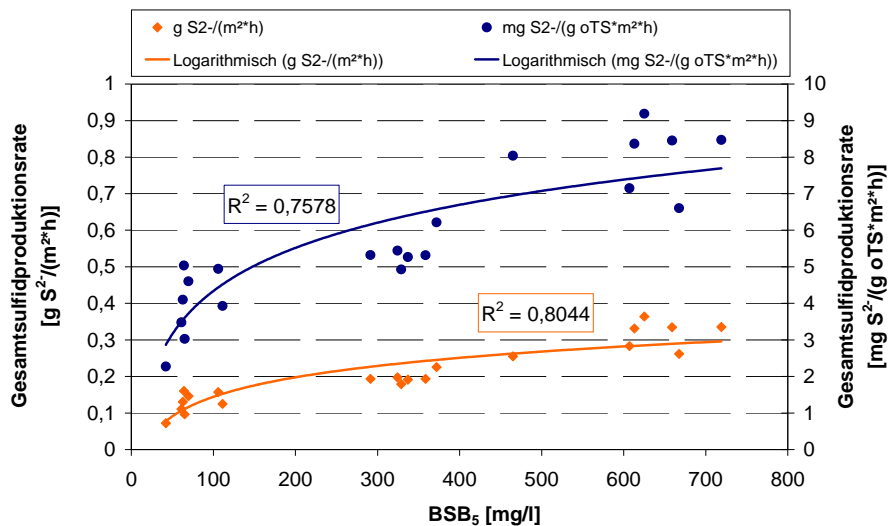


Abb. 3.22: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sielhaut“ in Abhängigkeit von der organischen Belastung

Fazit: Die Laborversuche zur „Sielhaut“ haben gezeigt, dass die Sulfidproduktionsrate wesentlich durch die im Abwasser enthaltene Konzentration an organischer Substanz beeinflusst wird. Es erfolgte eine deutliche Beeinflussung der Sulfidproduktionsrate bei einer BSB₅-Konzentration > 500 mg/l.

Belastungsschwankungen im Abwasser durch organische Substanz, z. B. verursacht durch punktuelle Industrieabwassereinleitungen der Lebensmittelindustrie, führen zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten. Nur eine an die stoffliche Abflussbedingung im Kanal adaptierte Dosierstrategie führt zu einem effektiven Geruchsmanagement!

3.4.4.6 Einfluss des Sulfatgehaltes

Für verschiedene, sich nur im Sulfatgehalt unterscheidende Abwässer, ergibt sich die in Abb. 3.23 aufgetragene Sulfidproduktion.

In niedrigen Sulfatkonzentrationsbereichen ist kein direkter Einfluss auf die Sulfidproduktion festzustellen.

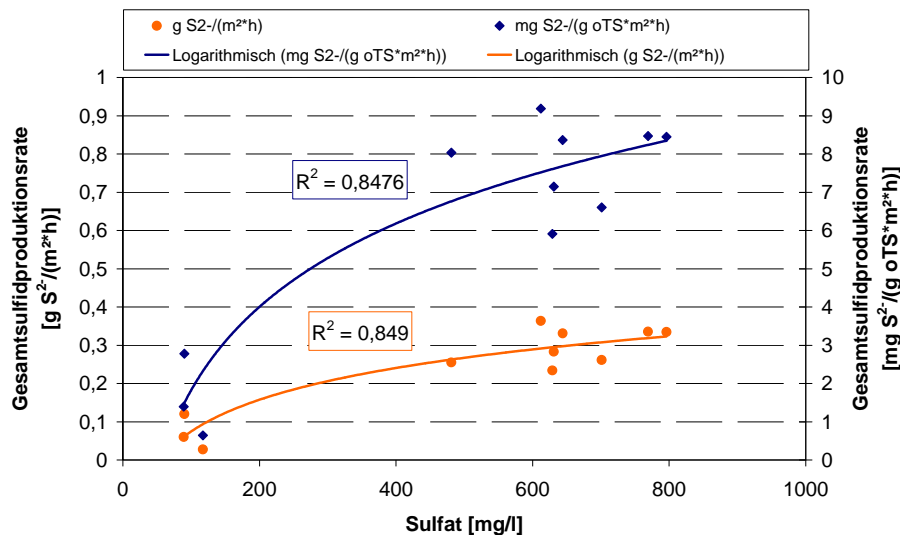


Abb. 3.23: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sielhaut“ in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration

Abb. 3.23 zeigt zudem die Sulfidproduktion unter Einbeziehung des organischen Trockensubstanzgehaltes der Sielhaut. Es zeigt sich, dass die Kurven eine ähnliche Tendenz aufweisen und somit eine Angabe der Sulfidproduktion über den organischen Trockensubstanzgehalt der Sielhaut möglich ist.

Vor allem bei industriell eingeleitetem Abwasser kann der Sulfatgehalt eine entscheidende Rolle bei der Desulfurikation spielen.

Fazit: Die Laborversuche zur „Sielhaut“ zeigten, dass die Sulfidproduktionsrate durch die im Abwasser enthaltene Konzentration an Sulfat (> 600 mg/l) beeinflusst wird. Die maximalen Sulfidproduktionsraten lagen bei einem Sulfat zu BSB₅-Verhältnis von 1,5:1 bis 2:1.

Belastungsschwankungen im Abwasser durch Sulfat, z. B. verursacht durch punktuell eingeleitete Industrieabwassereinleitungen, können zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten führen.

3.5 Untersuchungen der Entstehung von Sulfid im Sediment

3.5.1 Herkunft des Probenmaterials

Für die Durchführung der labortechnischen Untersuchungen der Sulfidentwicklung in den Ablagerungen wurden Sediment und Abwasser benötigt. Entlang der Teststrecke sind an ausgewählten Punkten von den STEB KÖLN AÖR Sedimentfallen installiert worden (s. hierzu Kap. 16.12.2). Das somit gewonnene Frischmaterial konnte u. a. für die Durchführung der Laborversuche „Sediment“ verwendet werden. Das Frischmaterial wurde nach der Entnahme aus der Kanalisation gekühlt aufbewahrt und am Folgetag für die Laborversuche in einen Batchreaktor gegeben.

Das Probenmaterial entstammte folgenden Herkunftsquellen:

- Abwasser aus der fließenden Welle der Teststrecke in Köln - Ensen:
 - Messstandort „Ensen“
- Abwasser aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage in Kassel
- Feststoffe aus der in der Teststrecke mittels der von den STEB KÖLN AÖR installierten Sedimentfallen:
 - Messstandort „Ensen“
 - Messstandort „Am Hochkreuz“
 - Messstandort „Frankfurter Strasse“

Neben der Untersuchung des Abwassers aus der Kanalisation der Teststrecke in Köln-Ensen sollte eine Untersuchung des Abwassers aus dem Ablauf der Vorklärung der Kläranlage in Kassel weiteren Aufschluss über die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse geben. Zusätzlich wurde in der versuchsfreien Zeit Sediment aus drei verschiedenen Messstellen der Teststrecke Köln-Ensen hinsichtlich der Sulfidentwicklung untersucht.

3.5.2 Versuchsaufbau

Die Untersuchung des Einflusses von Sedimenten auf die Sulfidentwicklung in Kanalisationen stellte die Hauptzielrichtung der Untersuchungen dar.

Der mit Sediment gefüllte Batchreaktor wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe vorsichtig unter weitgehender Vermeidung von Turbulenzen mit frischem Abwasser aufgefüllt (s. Abb. 3.24).

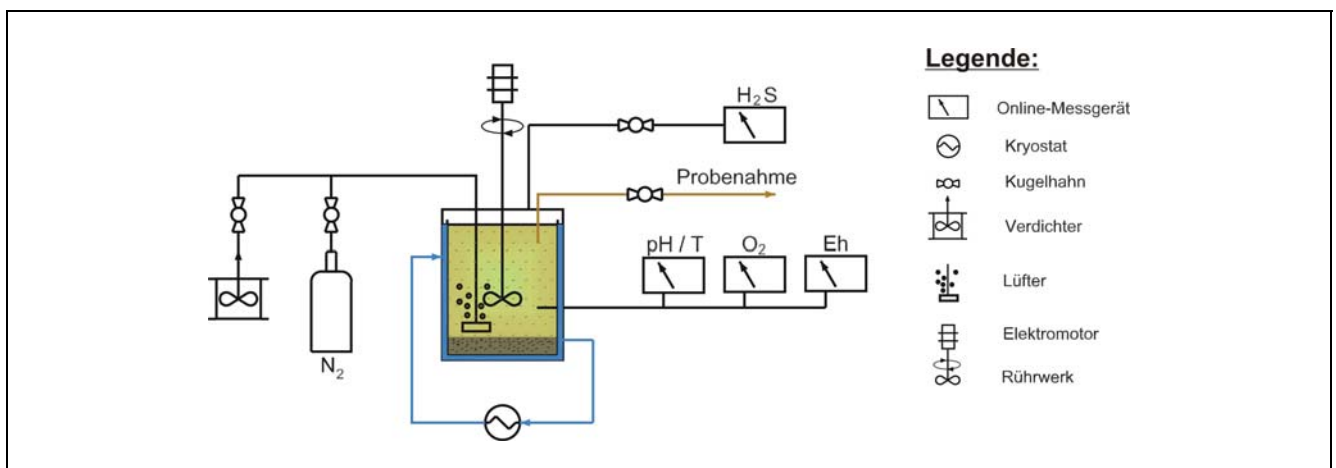


Abb. 3.24: Versuchsaufbau – Sulfidentwicklung in Ablagerungen

3.5.3 Messprogramm

Bei unterschiedlichen Randbedingungen sind biologische und biochemische Grundlagen der Sulfidentwicklung in Abhängigkeit folgender Parameter untersucht worden:

- Zeit
- Sulfatgehalt, BSB5, pH-Wert
- unterschiedlicher Abwasserart (aerob, anoxisch, anaerob)
- Zusammensetzung, Schichtdicke und Alter der Kanalablagerungen

Tab. 3.3 gibt eine Übersicht über die während der Laborversuche ermittelten Parameter für die Messungen des Abwassers. Tab. 3.6 zeigt das Messprogramm zur Analyse des Sediments nach Abschluss der Batchversuche.

Tab. 3.6: Parameter des Messprogramms für die Laborversuche „Sediment“ (Sedimentproben)

Sielhaut			
Parameter			Bestimmungsmethoden
Bakterienwachstum		[d ⁻¹]	• Interne Vorschrift (vgl. Kap. 3.3.5.1)
Trockensubstanz*	TS	[mg/l]	• EN 12880 S2a
Organische Trockensubstanz* ¹	oTS	[mg/l]	• EN 12879 S3a

* = TS entspricht im Medium Abwasser dem Trockenrückstand (DIN 38409 H2) in g/l und kann dem AFS gleichgesetzt werden

*¹ = oTS kann dem AFS GV (DIN 38409 H2) gleichgesetzt werden

Die H₂S-Konzentration in der bei den Probenahmen entstehenden Gasphase wurde mittels eines Messgerätes des Typs „ODALOG“ der FA. APP-TEK erfasst.

Die in der Gasphase erfassten Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden rechnerisch über das Molengewicht bei der Bestimmung des Gesamtsulfidgehalts in der flüssigen Phase berücksichtigt. In der flüssigen Phase wurden im Batchreaktor diverse Parameter wie pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential kontinuierlich gemessen. Die Datenaufzeichnung der kontinuierlich erfassten Messwerte erfolgte über einen Datenlogger. Alle fünf Minuten wurde je Messsonde ein aktueller Messwert aufgezeichnet und konnte zeitgleich auf dem Monitor mitverfolgt und kontrolliert werden. Weiterhin wurde der Trockensubstanzgehalt des Probematerials nach den Laborversuchen untersucht.

3.5.4 Versuchsergebnisse

Tab. 16.5 zeigt eine Übersicht zu den wichtigsten physikalischen sowie chemischen Ausgangsbedingungen bei den Laborversuchen zur Sulfidentwicklung im Sediment.

3.5.4.1 Einfluss der Milieubedingungen

3.5.4.1.1 *Anoxische Milieubedingungen*

Abb. 3.25 und Abb. 3.26 zeigen die über die Versuchsdauer gemessene Sulfidentwicklungsrate im Sedimentversuch unter anoxischen Milieubedingungen.

Für einen Mehrtageversuch wurde im Abwasser des Batchreaktors zu Beginn des Versuches die Nitratkonzentration auf 12 mg NO₃-N/l eingestellt. Während der Versuchsdauer von fünf Tagen betrug die durchschnittliche Nitratkonzentration im arithmetischen Mittel 2,1 mg NO₃-N/l.

Innerhalb einer Versuchsdauer von 18 Stunden wurden 11,7 mg NO₃-N/l abgebaut. Nach dieser Versuchsdauer wurde im Batchreaktor eine Nitratkonzentration in Höhe von 0,3 mg NO₃-N/l sowie eine Sulfidproduktionsrate in Höhe von 0,09 g S²⁻/(m²*h) bzw. 1,15 mg S²⁻/(g oTS*m²*h) festgestellt. Nach einer erneuten Zugabe von Nitrat nahm die Sulfidproduktionsrate wieder ab. Im weiteren Verlauf des Versuches wurde dem Abwasser kontinuierlich Nitrat zugegeben, so dass die Nitratkonzentration im Abwasser des Batchreaktors etwa 0,5 mg NO₃-N /l betrug. Anders als bei den Sielhautversuchen, zeigten die Sedimentversuche, dass nach 30 Stunden trotz geringer Nitratkonzentrationen von ca. 0,5 mg NO₃-N/l sowie Zugaben an Lactat und einer BSB₅-Konzentration von maximal 2.500 mg/l keine nennenswerte Sulfidentwicklung zu verzeichnen war und innerhalb der folgenden 100 Versuchsstunden unter gleichen Versuchsbedingungen bei nahezu Null blieb.

Das Redoxpotential betrug anfänglich -368 mV und verringerte sich im Laufe des Versuches im Zuge des Nitratabbaus weiter auf -482 mV (Eh) und erhöhte sich sobald Nitrat zugegeben wurde von -147mV auf 24 mV. Mit einer Sulfatatmung geht in der Regel eine Abnahme des Redoxpotentials bis auf - 300 mV einher. Der pH-Wert stieg leicht an und wurde in Bereichen von pH-Wert = 7,35 bis pH - Wert = 7,86 gemessen. Dies zeigte, dass trotz Nitratzugabe die Desulfurikanten weiterhin aktiv waren, was sich jedoch im Gegensatz zu dem Sielhautversuch, nicht durch eine erneute Sulfidentwicklung zeigte.

Während des Versuches wurde der Sulfatgehalt von anfänglich 561 mg SO₄²⁻/l auf 285 mg SO₄²⁻/l reduziert und die Konzentration an zugeführten Kohlenstoff verringerte sich, während der in der Wasserphase gemessene organische Trockensubstanzgehalt zunahm.

Ein weiterer Batchversuch sollte aufzeigen, ob sich die Sulfidproduktionsrate bei niedrigeren Nitratkonzentrationen erhöht. Der Versuch unterschied sich demnach lediglich in der Höhe der Anfangsnitratkonzentration. Zu Beginn des Versuches lag die Nitratkonzentration bei 0,452 mg NO₃-N/l. Bezogen auf die gesamte Versuchsdauer von fünf Tagen, lag bei einer kontinuierlichen Zugabe von Nitrat die Nitratkonzentration im arithmetischen Mittel bei 0,39 mg NO₃-N/l. Auch hier konnte keine nennenswerte Sulfidentwicklung festgestellt werden.

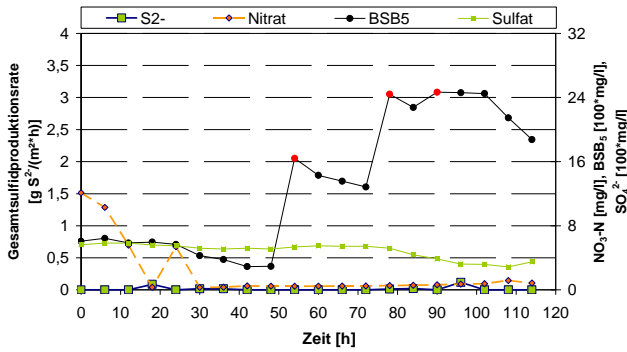


Abb. 3.25: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung bei den Laborversuchen „Sediment“ unter anoxischen Milieubedingungen

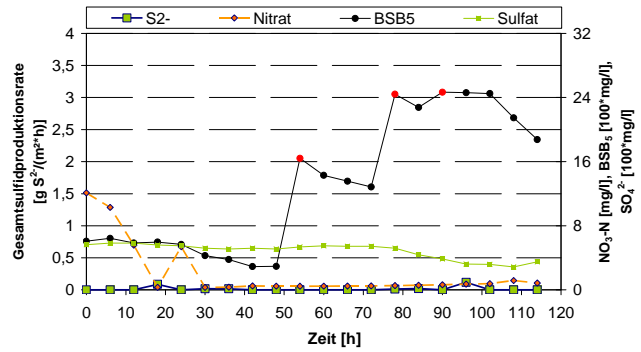


Abb. 3.26: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung bei den Laborversuchen „Sediment“ unter anoxischen Milieubedingungen

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass unter anoxischen Milieubedingungen keine erkennbare Sulfidentwicklung stattfand. Über einmalige Zugaben an Nitrat konnte über mehrere Tage die Sulfidproduktion vermindert werden (weitere Hinweise hierzu im Kap. 3.7.3). Die Zugaben an BSB₅ und/oder Sulfat beeinflussten die Wirkung von Nitrat nicht.

Ablagerungen im Kanal stellen eine Quelle der Sulfidproduktion dar. Durch eine einmalige Dosierung von Nitrat kann die Sulfidproduktion verringert, jedoch nicht langfristig verhindert werden (weitere Hinweise hierzu im Kap. 3.7.3)!

3.5.4.1.2 Aerobe Milieubedingungen

Zur Darstellung der Sulfidentwicklung bei aeroben Bedingungen wurde das Abwasser bis auf einen Sauerstoffgehalt von 2 bis 4 mg O₂/l mit Luft begast.

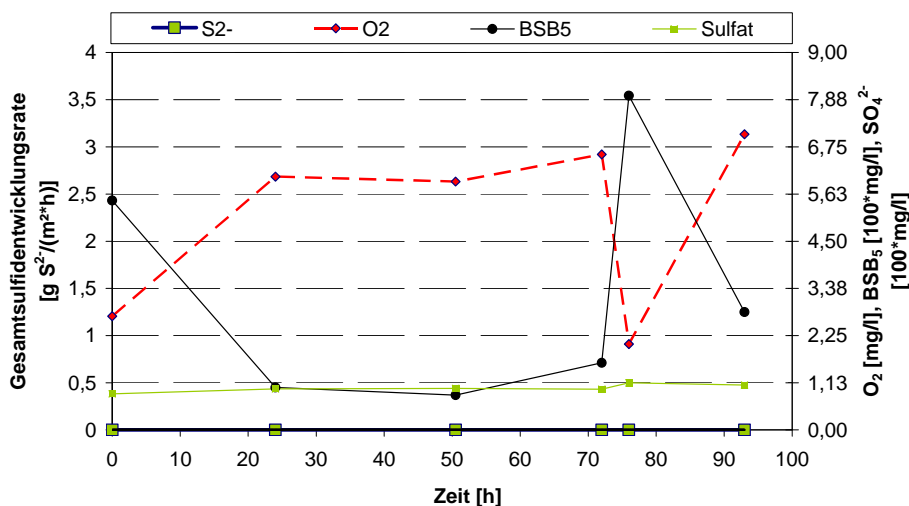


Abb. 3.27: Ergebnisse zur Sulfidentwicklung bei den Laborversuchen „Sediment“ unter aeroben Milieubedingungen

Die Abb. 3.27 zeigt die Ergebnisse eines mehrtägigen Laborversuchs. Es wurde trotz eines hohen BSB₅-Gehaltes von 547 mg/l unter aeroben Bedingungen unmittelbar nach Beginn der Zuführung von Luftsauerstoff sowie sichtbar hohen Abbauraten der leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle keine Sul-

fidproduktion festgestellt. Der Sulfatgehalt blieb unverändert in gleicher Konzentration bestehen, woraus vermutet werden kann, dass keine erkennbare Sulfatatmung (Desulfurikation) stattfand.

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass unter aeroben Milieubedingungen keine erkennbare Sulfidentwicklung stattfand. Eine einmalige Zufuhr von gelöstem Sauerstoff führte zu einem mehrtägigen Stillstand der Sulfidproduktion (weitere Hinweise im Kap. 3.7.2). Eine Zugabe an Kohlenstoff oder Sulfat führte zu keiner Sulfidentwicklung.

Ablagerungen im Kanal stellen eine Quelle der Sulfidproduktion dar. Durch Dosierung von Sauerstoff kann die Sulfidproduktion verringert werden (weitere Hinweise im Kap. 3.7.2)!

Da unter anoxischen sowie aeroben Bedingungen das Wachstum bzw. die Sulfidentwicklung eingeschränkt bzw. verhindert wird, wurden, um eindeutige Aussagen ausgewählter biochemischer Grundlagen und Zusammenhänge zur Desulfurikation zu untersuchen, die weiteren Laborversuche unter anaeroben Bedingungen durchgeführt.

3.5.4.2 Einfluss des pH-Wertes

Die Laborversuche mit „Sediment“ ergaben die in der Abb. 3.28 dargelegten Ergebnisse. Auffällig ist, dass im Gegensatz zu den Sedimentversuchen, die Sulfidproduktionsraten bei pH-Werten unterhalb von pH-Wert = 7 bei den Sielhautversuchen deutlich abnahmen. Zu vermuten ist, dass über die Höhe der Sedimentschicht ein Gradient im pH-Wert festzustellen ist, der den Bakterien in den tiefen Schichten des Sediments von der umgebenden Wasserphase unabhängige Lebensbedingungen ermöglicht. Daher führen die geringen pH-Wert-Schwankungen in den labormaßstäblichen Versuchen im Bereich von einem pH-Wert ca. 6 bis einem pH-Wert ca. 8 nicht zu einer signifikanten Beeinflussung der Sulfidproduktion.

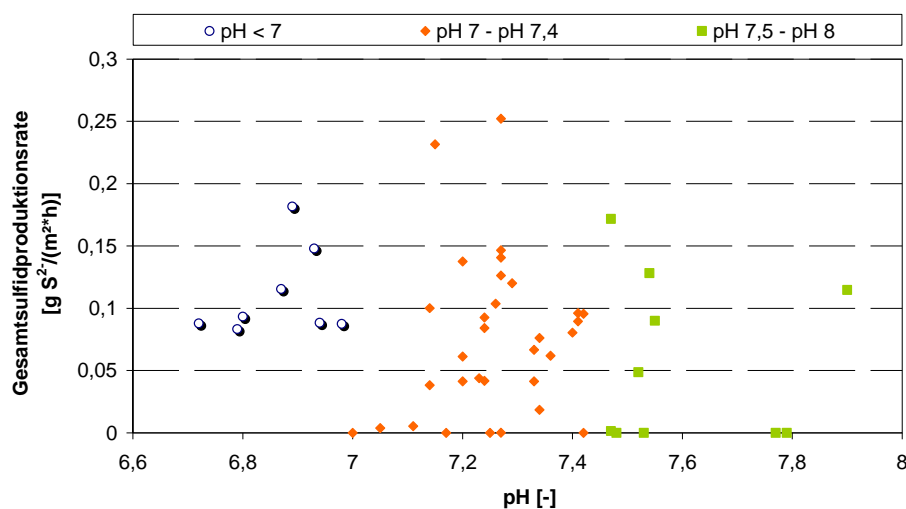


Abb. 3.28: Ergebnisse zur Sulfidproduktionsrate bei den Sedimentversuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass pH-Wert-Schwankungen zwischen einem pH-Wert ca. 6 und einem pH-Wert ca. 8 unwesentlich die in den Sedimenten stattfindende Desulfurikation beeinflussen.

Die pH-Wert-Regulierung bewirkt keine Verhinderung der Desulfurikation, da SRB in einem pH-Wertbereich von einem pH-Wert ca. 5 bis pH-Wert ca. 9,5 überleben können. Mit einer pH-Wert-Regulierung kann somit nicht die Ursache des über Desulfurikation gebildeten Sulfids bekämpft werden.

3.5.4.3 Einfluss der Fließzeit

Abb. 3.29 zeigt die spezifische Sulfidproduktion über die Zeit bei Vorhandensein von Sediment. Die Sulfidproduktion im Sediment wies wie die in der Sielhaut anfangs eine starke Steigung auf, die sich über die Zeit deutlich verringerte. Die in der flüssigen Phase zur Verfügung stehende Konzentration an organischem Kohlenstoff beeinflusste die Sulfidentwicklung über die Zeit deutlich. Je mehr BSB₅ vorhanden war, desto höher war die Sulfidproduktionsrate. Weitere Hinweise in diesem Zusammenhang können dem Kapitel 3.4.4.4 entnommen werden.

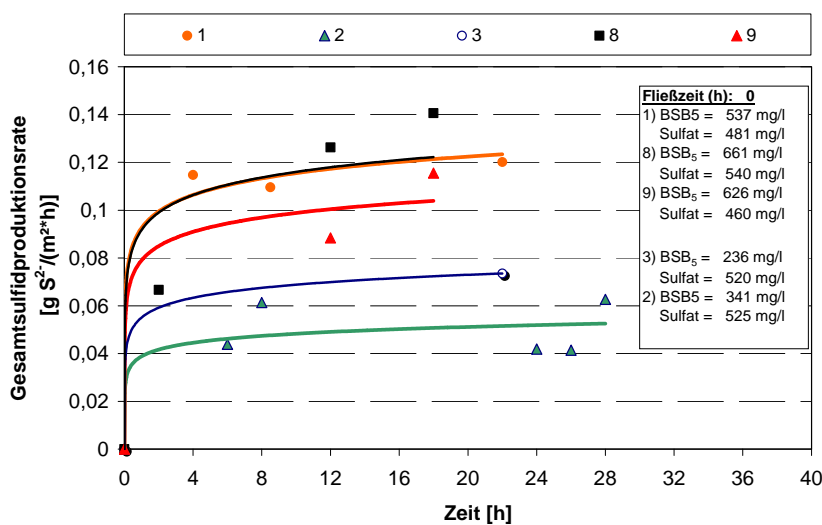


Abb. 3.29: Ergebnisse zur Sulfidproduktion über die Zeit in den Laborversuchen „Sediment“

Versuchsreihe 8 und Versuchsreihe 9 wurden bei einer Temperatur von im Mittel 22 °C durchgeführt, was die im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen mit einer durchschnittlichen Betriebstemperatur von 20°C höhere Sulfidproduktionsrate erklärt.

Die Schwankungsbreiten der Sulfidproduktionsraten im arithmetischen Mittel zeigt Tab. 3.7.

Tab. 3.7: Sulfidproduktionsraten in den Sedimentlaborversuchen

Vers.-Nr.	Sulfidproduktionsrate	
	$g S^{2-} / (m^2 \cdot h)$	$mg S^{2-} / (g \text{ oTS} \cdot m^2 \cdot h)$
1	0,10	3,17
2	0,05	1,81
3	0,03	0,81
8	0,09	2,06
9	0,05	0,74

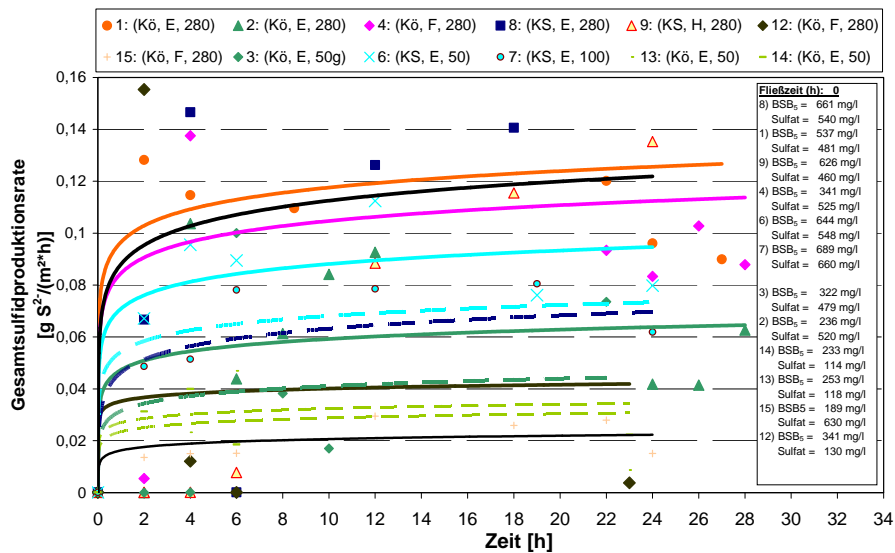


Abb. 3.30: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Sedimentversuchen in Abhängigkeit von Sedimentprobenahmeort, -gewicht sowie Abwasserprobenahmeort

Abb. 3.30 zeigt exemplarisch einige Ergebnisse von Sedimentversuchen, in denen Sediment- sowie Abwasserproben von unterschiedlichen Probenahmeorten entnommen wurden, darüber hinaus wurden unterschiedliche Mengen an Sediment in den Batchreaktor eingebracht. Diese Versuche wurden durchgeführt, um eine Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse auf weitere Problemkanalstrecken zu untersuchen. Größtenteils konnten trotz unterschiedlicher Probenahmeorte des Sediments sowie des Abwassers ähnlich hohe Sulfidproduktionsraten festgestellt werden. Auffällig sind die unterschiedlichen Aussagen zum Einfluss der Schichthöhe. Weiteres hinsichtlich des Einflusses der Schichthöhe ist dem noch folgenden Kapitel 3.5.4.6 zu entnehmen. Jedoch kann schon hier festgehalten werden, dass mit der Abnahme der Konzentration an organischen Nährstoffen im Abwasser die Sulfidproduktionsrate geringer wurde.

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass in der Wachstumsphase der Bakterien das Substrat zunächst logarithmisch, dann zunehmend stationär und später mit abnehmender Abbaurrate umgesetzt wurde (gemäß MICHAELIS-MENTEN-Beziehung). Die maximale Sulfidproduktionsrate von bis zu $0,1 g S^{2-} / (m^2 \cdot h)$ bzw. $3,17 mg S^{2-} / (g \text{ oTS} \cdot m^2 \cdot h)$ stellte sich nach zwei Stunden ein und blieb anschließend auf weitgehend konstanter Höhe bestehen. Die Herkunft und damit Zusammensetzung des Abwassers sowie des Sediments spielte eine untergeordnete Rolle.

Die Herkunft des Abwassers sowie des Sediments hat nicht zwingend eine begünstigende Auswirkung auf die Desulfurikation!

3.5.4.4 Einfluss der organischen Belastung (BSB₅)

Die verschiedenen Versuchsreihen mit den erzielten Ergebnissen finden sich in der Abb. 3.31. Die Versuche unterscheiden sich lediglich hinsichtlich des eingestellten BSB₅-Gehaltes.

Deutlich zeigt sich auch hier, dass sich mit steigender Konzentration an organischer Substanz steigende Sulfidproduktionsraten hervorgerufen werden (s. Abb. 3.31).

Die Sulfidproduktion bei unterschiedlich hohen Sulfat-Konzentrationsbereichen zeigt Abb. 3.32. Bei niedrigen Sulfatkonzentrationen bis 150 mg Sulfat/l lag die Sulfidproduktion deutlich niedriger als im Vergleich zu Sulfatkonzentrationen oberhalb von 434 mg/l. Mit steigender organischer Belastung konnte mehr Sulfat umgesetzt werden. Die maximale Sulfidproduktionsrate lag bei einem Sulfat zu BSB₅ -Verhältnis von 1,5:1.

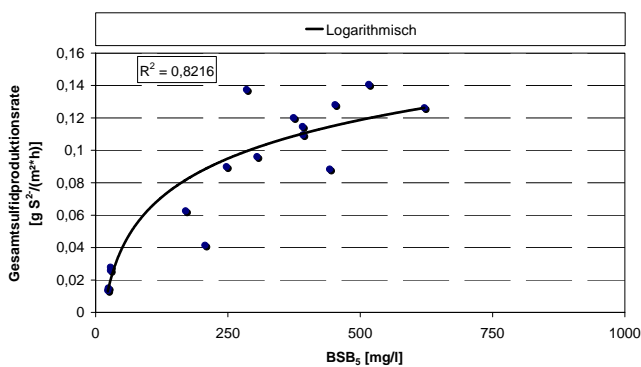


Abb. 3.31: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sediment“ in Abhängigkeit vom BSB₅

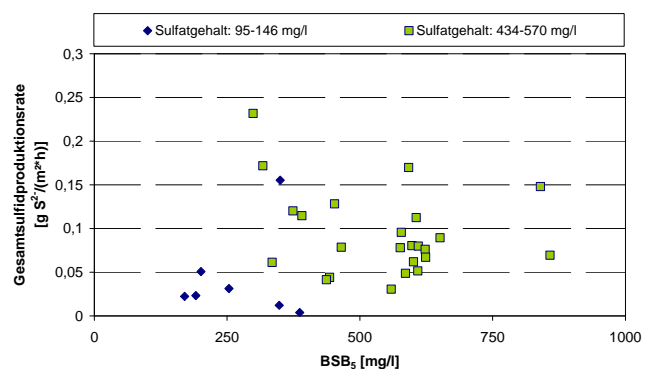


Abb. 3.32: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sediment“ in Abhängigkeit vom BSB₅ und Sulfatkonzentration

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass mit steigender organischer Belastung im Abwasser die Sulfidproduktionsrate steigt. Es zeigte sich zudem eine deutliche Beeinflussung der Sulfidproduktionsrate bei einer BSB₅-Konzentration > 500 mg/l.

Besonders in Kanalstreckenbereichen mit punktuell eingeleiteten organisch belasteten Abwässern aus der Industrie sollte bei Geruchsproblemen das Auftreten von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen, wie z. B. gelegentliche Schwallspülungen, getroffen werden!

3.5.4.5 Einfluss des Sulfatgehaltes

Abb. 3.33 zeigt die Sulfidproduktion bei hoher Substratkonzentration von mehr als 300 mg/l in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration. Die Versuche unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich der Sulfatkonzentration.

Sulfate, die in die Sedimentschicht diffundierten, können den SRB dort als Sauerstoffdonatorreserven für eine zeitlich später stattfindende Desulfurikation zur Verfügung stehen (NIELSEN, 1991). Daher können hohe Sulfatkonzentrationen in Verbindung mit hohen Substratkonzentrationen auch geringe Sulfidproduktionsraten hervorrufen sowie umgekehrt niedrige Sulfatkonzentrationen in Verbindung mit hohen Substratkonzentrationen hohe Sulfidproduktionsraten bewirken.

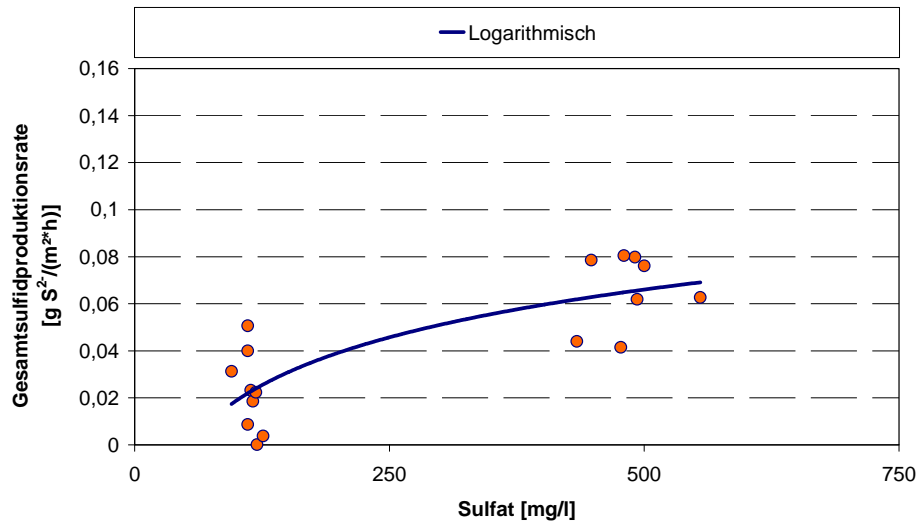


Abb. 3.33: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sediment“ in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass mit steigender Sulfatkonzentration im Abwasser die Sulfidproduktionsrate steigt. Jedoch können in die Sedimentschichten diffundierte Sulfatkonzentrationen als Sauerstoffreserven fungieren und somit auch bei niedrigen Sulfatkonzentrationen hohe Sulfidproduktionsraten hervorrufen.

Besonders in Kanalstreckenbereichen mit punktuell eingeleiteten sulfathaltigen Abwässern sollte bei Geruchsproblemen das Vorhandensein von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden!

3.5.4.6 Einfluss der Sedimentschichtdicke

Bedingt durch das maximale Fassungsvermögen der Sedimentfalle und der Tatsache, dass diese bei Regenwetterabfluss ausschwemmte, war es nicht möglich, mehr als 280 g Nasssubstanz pro Laborversuch zu nutzen. Somit wurden folgende drei Gewichtsklassen bzw. Schichthöhen im Batchreaktor untersucht:

- 280 g NS bzw. 4 cm Schichthöhe,
- 100 g NS bzw. 1,4 cm Schichthöhe sowie
- 50 g NS bzw. 0,7 cm Schichthöhe

Unter vergleichbaren Randbedingungen stellte sich der Einfluss der Sedimentschichthöhe im Batchreaktor auf die Sulfidentwicklung wie in Abb. 3.34 dar.

Unter hohen Konzentrationen an organischer Substanz sowie hohen Sulfatkonzentrationen und vergleichbaren physikalischen Randbedingungen zeigen die Ergebnisse, dass die Sulfidproduktionsraten nicht maßgebend von der Sedimentschichthöhe beeinflusst wurden, so dass bereits eine Sedimentschichthöhe von 0,7 cm im Batchreaktor ähnlich hohe Sulfidproduktionsraten wie eine doppelt oder sogar dreifach so hohe Schichthöhe erzeugte.

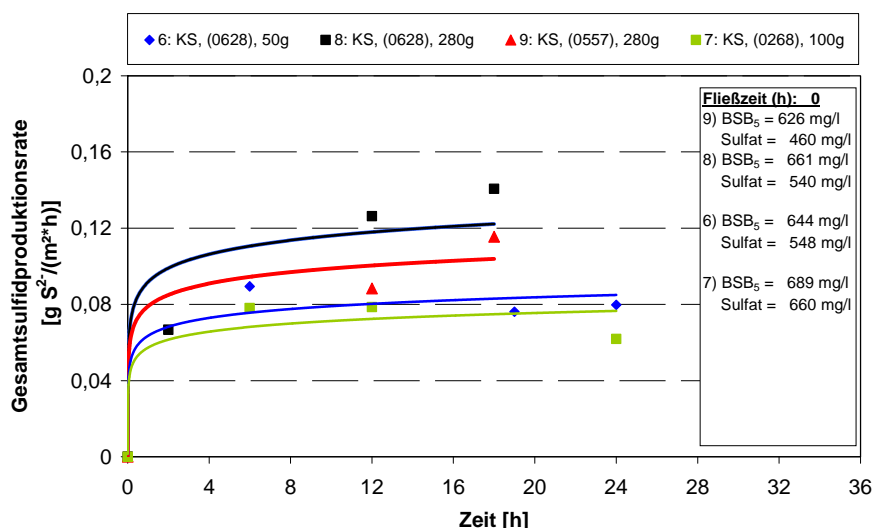


Abb. 3.34: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sediment“ in Abhängigkeit von der Schichtdicke

In Bereichen mit geringem Gefälle von weniger als 1:100, wodurch längere Aufenthaltszeiten des Abwassers im Kanal hervorgerufen werden können, könnten, unter für die Desulfurikation günstigen Randbedingungen, auch geringe Schichthöhen zur Sulfidentwicklung beitragen. In durch Ablagerungen gefährdeten Kanalabschnitten können Kanalspülungen kurzfristig und schnell Abhilfe leisten. Dabei kann ein permanent stark ablagerungsgefährdeter Kanalbereich eine dauerhaft automatisierte Schwallspülung erforderlich machen.

Fazit: Die bis zu 4 cm dicken untersuchten Schichthöhen beeinflussten unwesentlich die Sulfidproduktionsrate. Bereits geringe Schichthöhen können zu Sulfidproduktionen führen.

Ablagerungen in Kanalisationen können zu Geruchsbelästigungen führen. Schwallspülungen über automatisierte Spülklappen können eine gezielte Abhilfe darstellen!

3.5.4.7 Einfluss der Sedimentzusammensetzung

Der organische Anteil der Proben, die für weitere Batchversuche in den zuvor dargestellten Ergebnissen Verwendung fanden, offenbarten Schwankungsbreiten zwischen 11 % und 54 %. An organischen Bestandteilen waren u. a. Faserstoffe, Toilettenpapierstücke, Lebensmittelreste sowie Fäzes erkennbar.

Abb. 3.35 zeigt die Ergebnisse der Siebversuche ausgewählter Sedimentproben. Die Korngrößenverteilung wurde durch Siebung in Anlehnung an die DIN 18123 (1996) durchgeführt. Von den Sedimentproben wurde der organische Trockensubstanzgehalt bestimmt und den Sieblinien entsprechend zugeordnet. Anhand der Ergebnisse der Siebversuche zeigte sich, dass mit Zunahme an größeren Korndurchmessern der organische Trockensubstanzgehalt abnahm.

Exemplarisch durchgeführte Siebversuche sollten unter vergleichbaren Randbedingungen weiteren Aufschluss über die Auswirkungen unterschiedlicher Korngrößenverteilungen und dem organischen Trockensubstanzgehalt auf die Sulfidproduktionsrate geben. Untersucht wurden die Siebversuche S1 mit einem GV von 52,5% (Batchversuchsnr.: 4) sowie Siebversuch S4 (Batchversuchsnr.: 7) mit einem GV von 9,8%. Die chemischen und physikalischen Ausgangsbedingungen der Versuchsreihen können der Tab. 16.5 entnommen werden.

Die Sulfidproduktionsrate lag im Batchversuch Nr. 4 bezogen auf das arith. Mittel bei $0,1 \text{ g S}^{2-}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ bzw. $1,36 \text{ mg S}^{2-}/(\text{g oTS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h})$ und somit etwas höher als bei dem Batchversuch Nr. 7, bei dem eine Sulfidproduktionsrate im arith. Mittel von $0,06 \text{ g S}^{2-}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ bzw. $1,31 \text{ mg S}^{2-}/(\text{g oTS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h})$ festgestellt wurde. Demnach konnte bei dem Batchversuch Nr. 4 eine zweifach höhere Sulfidproduktionsrate festgestellt werden als bei dem Batchversuch Nr. 7.

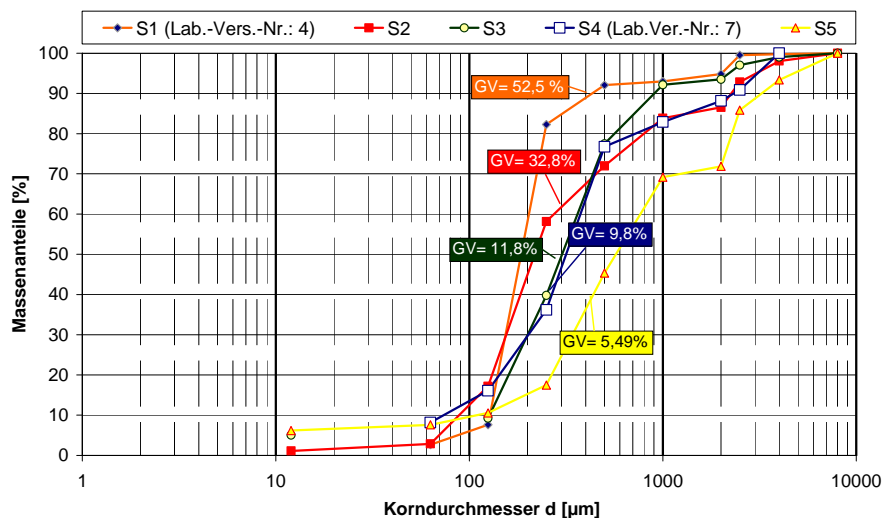


Abb. 3.35: Korngrößenverteilung und Glühverlust der in den Laborversuchen untersuchten Sedimente

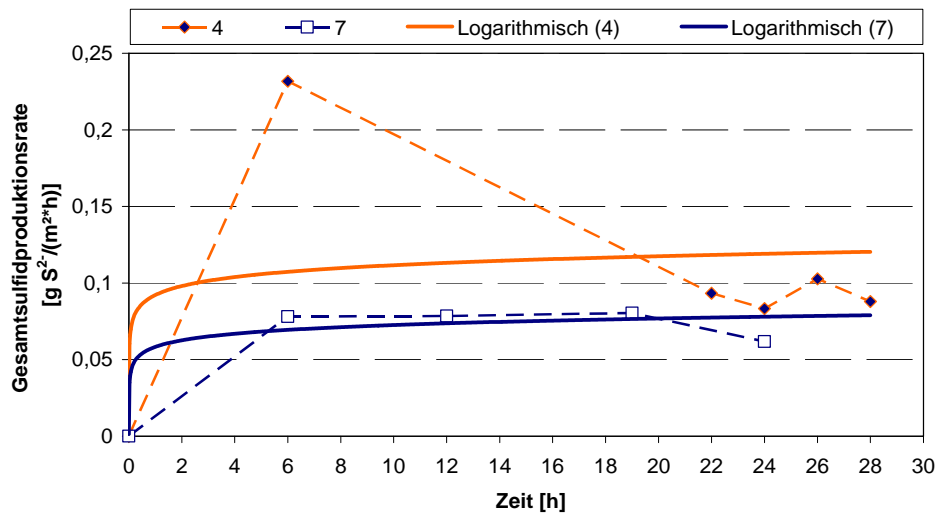


Abb. 3.36: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sediment“ in Abhängigkeit von der Sedimentzusammensetzung

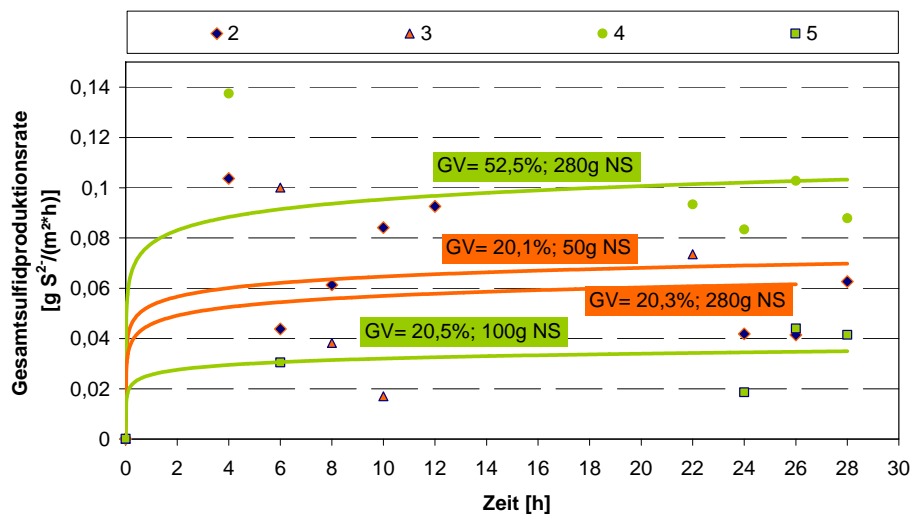


Abb. 3.37: Ergebnisse zur Sulfidproduktion bei den Laborversuchen „Sediment“ in Abhängigkeit vom Glühverlust

Weitere Laborversuche zeigten in den Sedimentproben unter vergleichbaren Bedingungen, jedoch bei höheren organischen Trockensubstanzkonzentrationen, eine leichte Zunahme bei der Sulfidproduktionsrate (s. Abb. 3.37).

Fazit: Die Laborversuche zum „Sediment“ haben gezeigt, dass mit Zunahme des Korndurchmessers der Anteil an organischer Trockensubstanz abnimmt. Bei einer Zunahme der organischen Trockensubstanzkonzentration im Sediment konnte eine leichte Zunahme der Sulfidproduktionsrate beobachtet werden.

Mit der Abnahme des Korndurchmessers steigt der Anteil an organischer Trockensubstanz und damit ggf. das einhergehende Sulfidbildungspotential!

3.6 Wachstum SRB

Eine Quantifizierung der Bakterienanzahl von SRB erfolgt bislang über sehr zeit- und kostenintensiven Methoden, wie z. B. mittels Methoden der Genanalyse, der so genannten Polymerase Chain-Reaction-Methodik (PCR). Weitere Hinweise zu dieser Methodik finden sich z. B. unter POWER ET AL. (1999) und OKABE ET AL. (1999). Tab. 16.6 zeigt die in der Literatur angegebenen Angaben zur Population verschiedener Arten der SRB unterschiedlicher Herkunftsquellen.

WIDDEL (1988) gibt für sulfatreduzierende Bakterien der Art *Desulfovibrio* eine maximale Verdopplungsrate von 3 h - 4 h an.

Eine Quantifizierung der Biomasse kann anhand der abgebauten Substratmasse oder Produktionsmasse ermittelt werden (PIRT, 1985).

Hierzu wird die Konzentration an gebildetem Sulfid pro Zeiteinheit ermittelt. Das Ergebnis ist die Dokumentation der „Aktivität“ der Mischpopulation, die es erlaubt, einen direkten Vergleich unterschiedlicher Umgebungsbedingungen, wie anoxisch, anaerob, durchzuführen und Rückschlüsse für die Praxis aufzuzeigen.

Hierzu wurden beispielhaft nach den im Kapitel 3 beschriebenen ausgewählten Laborversuchen unterschiedlich behandelte Sielhaut bzw. Sedimentproben in einem Glasbehälter unter Zugabe an Nährlösung bebrütet und die produzierte Sulfidkonzentration erfasst. (s. Hinweise im Kap. 3.3.2).

Die unter vergleichbaren Randbedingungen, d. h. hoher Konzentration an Sulfat sowie hoher Konzentration an organischer Substanz erzielten Ergebnisse zeigen die Abb. 3.38 und Abb. 3.39. Die Versuche unterscheiden sich in dem verwendeten Material (Sielhaut oder Sediment) sowie den vor der Bebrütung vorherrschenden Milieubedingungen. Die in der Legende dieser Abbildungen aufgeführten Nummern entsprechen der jeweiligen Versuchsnummer der durchgeführten Laborversuche. Die Bezeichnung „N.N.1.“ bedeutet, dass hierzu kein Laborversuch durchgeführt wurde.

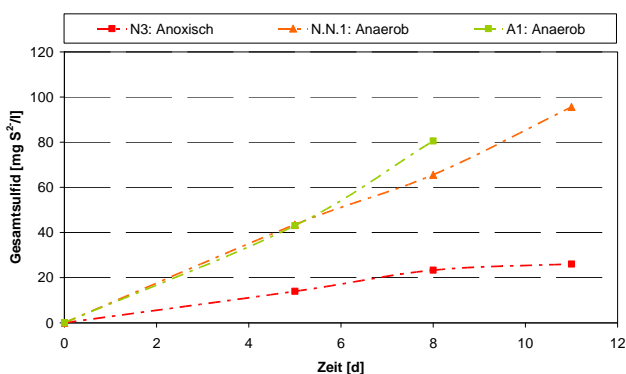


Abb. 3.38: Wachstum sulfatreduzierender Bakterien der Sielhaut unter Einwirkung unterschiedlicher Milieubedingungen

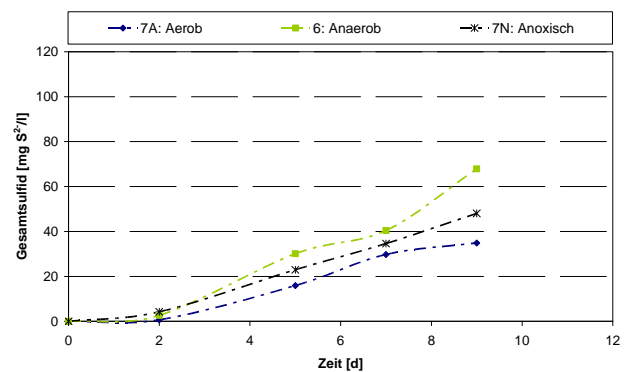


Abb. 3.39: Wachstum sulfatreduzierender Bakterien aus dem Sediment unter Einwirkung unterschiedlicher Stoffzugaben

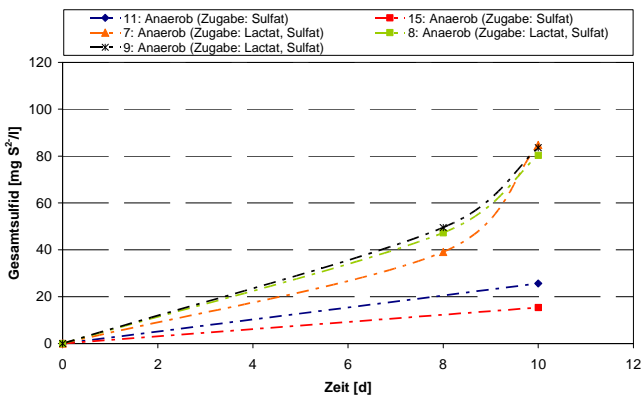


Abb. 3.40: Wachstum sulfatreduzierender Bakterien aus dem Sediment unter Einwirkung unterschiedlicher Milieubedingungen

Abb. 3.40 enthält die Ergebnisse einer Bebrütung von SRB, die aus dem Sediment entstammen. Vor der Bebrütung befand sich das Sediment im anaerob geprägten Abwasser. Die Versuche unterscheiden sich in der Konzentration der zugegebenen Stoffe.

Fazit: Deutlich erkennbar ist der Einfluss von Nitrat auf die Sulfidproduktion. Die durch anoxische Milieubedingungen geprägte Probe weist einen, mehr als um einen viertel niedrigeren Gesamtsulfidgehalt auf. Unter optimalen, vor der Bebrütung, vorherrschenden Wachstumsbedingungen war die Gesamtsulfidentwicklung mehr als das vierfache höher als unter Bedingungen mit gering zur Verfügung stehendem Kohlenstoff. Nach einer „Hungerphase“, d. h. wenig zur Verfügung stehendem Kohlenstoff, produzierten die SRB deutlich weniger Sulfid.

3.7 Hemmfaktoren auf die Wachstumsrate der sulfatreduzierenden Bakterien

3.7.1 Allgemeine Hinweise

Im Rahmen der im Kapitel 3.4.4.1 bzw. Kapitel 3.5.4.1 beschriebenen Laborversuche wurde das Abwasser im Batchreaktor mehrtägig mit Sauerstoff- bzw. Nitrat bis zu einer anvisierten Konzentration angereichert. Über einen mehrtägigen Versuchszeitraum sollte anschließend die „Erholungsphase“ der Desulfurikanten und der somit wiedereinsetzenden, verstärkten Sulfidproduktion unter optimalen Wachstumsbedingungen – also einer Zugabe von Lactat und Natriumsulfat sowie Ausschluss von gelöstem Sauerstoff bzw. Nitrat – untersucht werden.

3.7.2 Sauerstoffstress

Voraussetzung für eine biogene Sulfatreduktion mit begleitender Sulfidbildung ist die Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff. Unterhalb von 1 mg O₂/l wird die Sulfatreduktion bereits begünstigt (US EPA, 1985). Die Sulfatatmung ist demnach ein anaerober Abbauprozess (BJERRE ET AL., 1998; HVIITVED-JACOBSEN UND VOLLERTSEN, 2001). Sobald gelöster Sauerstoff im Abwasser vorhanden ist, wird biogen über die Desulfurikation kein H₂S gebildet (BEIJERINCK, 1985). Sauerstoff kann dennoch von sulfatreduzierenden Bakterien veratmet werden (DILLING UND CYPIONKA 1990; DANNEBERG ET AL.,

1992, CYPIONKA, 2000). Dies zeigen z. B. Untersuchungen von SASS (1997). Demnach konnten unter Laborbedingungen sulfatreduzierende Bakterien einen Sauerstoffstress von über 100 Stunden überleben. HARDY und HAMILTON (1981) fanden heraus, dass Sulfatreduzierer einen Sauerstoffstress von bis zu 72 Stunden überleben können. Obwohl sulfatreduzierende Bakterien in der Lage sind Sauerstoff zu veratmen, sind sie trotz der genannten Anpassung nicht in der Lage in sauerstoffhaltigem Medium zu wachsen, so dass in Gegenwart bereits niedriger Sauerstoffkonzentrationen das Wachstum vollständig gehemmt wird (SASS, 1997; SASS, 2001). In Experimenten von LEGALL und XAVIER (1996) konnte gezeigt werden, dass die Bakterien durch Sauerstoff nicht abgetötet, sondern durch ein deaktiviertes Protein, die Zellteilung verhindert wurde.

Im Rahmen der im Kapitel 3.4 bzw. Kapitel 3.5 beschriebenen Laborversuche wurde das Abwasser im Batchreaktor mehrtägig bis zu einer anvisierten Sauerstoffkonzentration von bis zu 5,6 mg O₂/l mit Luftsauerstoff angereichert. In den Abb. 3.41 und Abb. 3.42 finden sich die Ergebnisse der anschließenden durchgeführten Batchversuche unter optimalen Wachstumsbedingungen für SRB.

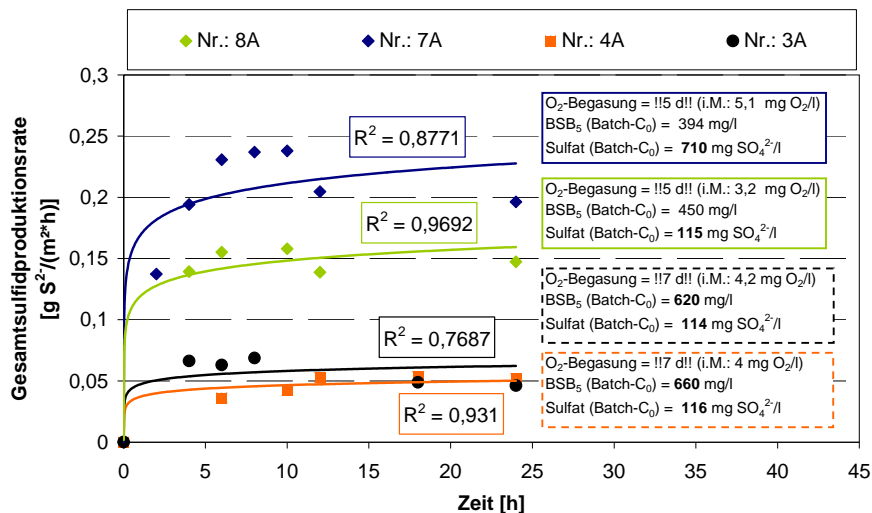


Abb. 3.41: Ergebnisse zur Sulfidproduktion aus den Laborversuchen „Sediment“ im unmittelbaren Anschluss an eine Sauerstoffbegasungsphase

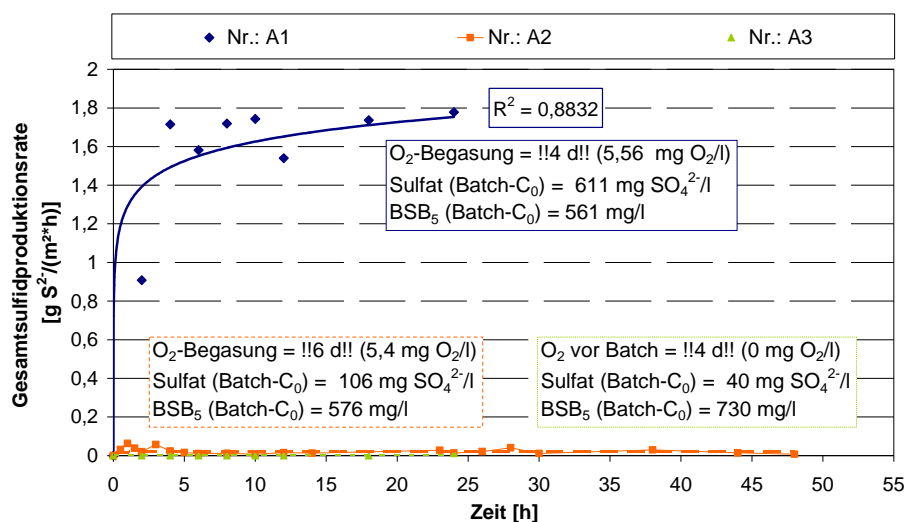


Abb. 3.42: Ergebnisse zur Sulfidproduktion aus den Laborversuchen „Sielhaut“ im unmittelbaren Anschluss an eine Sauerstoffbegasungsphase

Die Tab. 3.8 und Tab. 3.9 enthalten Angaben zum bilanzierten Sauerstoffabbau im Abwasser verursacht durch das Sediment bzw. durch die Sielhaut. Die Angaben zum Sauerstoffabbau im Abwasser entstammten Online-Messungen in den mit Abwasser befüllten Referenzreaktoren. Die Abbauraten von Sauerstoff im Abwasser z. B. lag demnach bei $2,47 \text{ g O}_2/(\text{m}^3_{\text{Abwasser}} \cdot \text{h}) - 3,3 \text{ g O}_2/(\text{m}^3_{\text{Abwasser}} \cdot \text{h})$. Die Spannweite ist für kommunales Abwasser als typisch anzusehen (HVIIVED-JACOBSEN UND VOL-LERTSEN, 2001).

Tab. 3.8: Sauerstoffabbauraten im Abwasser bei den Laborversuchen „Sediment“

Vers. Nr.	Abwassertemperatur [°C]	BSB_5 [mg/l]	O_2 -Abbau [mg/l]	O_2 -Abbau Abw.+Sediment [mg/(l*h)]	O_2 -Abbau Abwasser [mg/(l*h)]	O_2 -Abbau Sediment [mg/(l*h)]	O_2 -Abbau Sediment [mg/(m²*h)]
3A	20	620	3,58	4,30	3,30	1,00	371,53
4A	19,9	660	3,21	3,85	3,30	0,55	205,91
7A	20	394	3,1	3,10	2,47	0,63	235,00
8A	19,5	450	2,98	2,98	2,47	0,51	190,24

Tab. 3.9: Sauerstoffabbauraten im Abwasser bei den Laborversuchen „Sielhaut“

Vers. Nr.	Abwassertemperatur [°C]	BSB_5 [mg/l]	O_2 -Abbau [mg/l]	O_2 -Abbau Abw.+Sedi ment [mg/(l*h)]	O_2 -Abbau Abwasser [mg/(l*h)]	O_2 -Abbau Sielhaut [mg/(l*h)]	O_2 -Abbau Sielhaut [mg/(m²*h)]
A1	17	561	2,01	4,02	2,87	1,15	481,20
A2	17	576	3,98	4,78	3	1,78	743,14

Fazit: Unter anaeroben Bedingungen und hohen Sulfat- und BSB_5 -Konzentrationen konnte trotz einer über einen Zeitraum von 96 Stunden durchgeführten Begasung mit Luftsauerstoff bereits nach wenigen Stunden nach Beendigung der Luftsauerstoffbegasung eine erneute Sulfidentwicklung festgestellt werden (s. Versuchsnr. A1 bzw. Versuchsnr. 7A). Auffällig sind bei den Sielhautbatchversuchen die sehr hohen Sulfidproduktionsraten nach Abbau des Sauerstoffgehaltes im Abwasser (s. Versuchsnr. A1). Bei einem geringeren Sulfatgehalt in Höhe von $40 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ bzw. $116 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ sowie hohen

BSB₅-Konzentrationen konnte nach einer Sauerstoffbegasung über einen Zeitraum von 96 Stunden und anschließenden anaeroben Milieubedingungen selbst nach 48 Stunden keine Sulfidproduktion festgestellt werden (s. Versuchsnr. A2 und A3 bzw. 3A und 4A).

Hinweis: Bei kommunalen Abwässern und damit einhergehenden üblichen Sulfatkonzentrationen von 100 mg SO₄²⁻/l sowie üblichen BSB₅-Konzentrationen von 300 mg/l kann eine kontinuierliche Begasung des Abwassers mit Luftsauerstoff eine Desulfurikation hemmen und auch nach Beendigung der Sauerstoffzufuhr eine mehrtägige Hemmwirkung der Sulfidentwicklung bewirken. Die Einleitungen hoher Sulfatkonzentrationen von 500 mg SO₄²⁻/l bis 600 mg SO₄²⁻/l, wie diese z. B. durch Industrieleitungen hervorgerufen werden können, kann bei einer Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr ein Wiedereinsetzen der Desulfurikation begünstigen. Die Eignung sowie Wirksamkeit einer Sauerstoffbegasung als Gegenmaßnahme zur Reduktion von Geruchsbelastungen sollte durch Vorversuche geprüft werden (weitere Hinweise s. Kap. 7.5).

3.7.3 Nitratstress

Anoxische Bedingungen, d.h. unter Vorhandensein von Nitrat sowie Ausschluss von gelöstem Sauerstoff im Abwasser, sind künstlich hergestellte Milieubedingungen, die auf einer Zugabe von Nitrat beruhen. Unter anoxischen Bedingungen werden in der Regel keine relevanten Konzentrationen an Geruchsstoffen gebildet (HVITVED-JACOBSEN UND VOLLERTSEN, 2001). Sulfatreduzierende Bakterien können neben Sulfat auch Nitrat als Elektronenakzeptor zur Energiegewinnung nutzen (SASS, 2001) (s. hierzu Hinweise im Kap. 3.4.4.1).

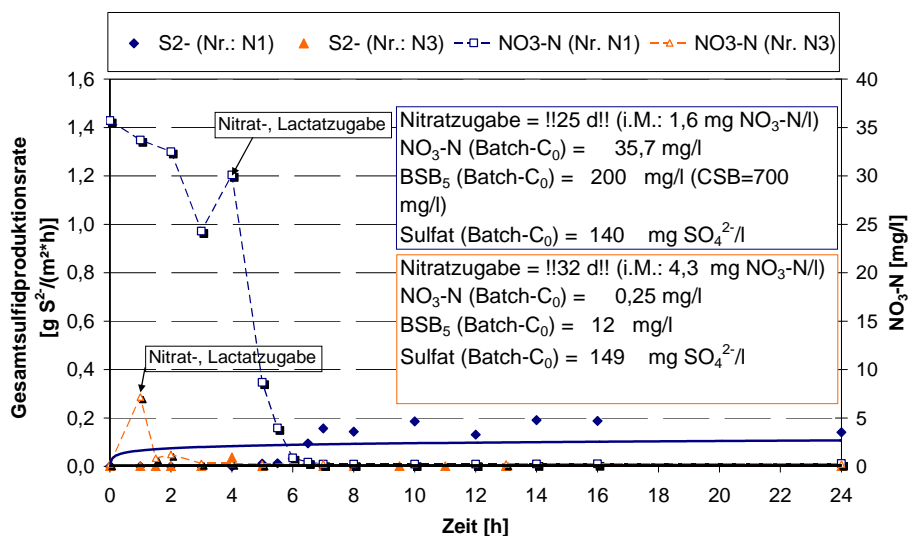


Abb. 3.43: Ergebnisse zur Sulfidproduktion aus den Laborversuchen „Sielhaut“ im unmittelbaren Anschluss an eine Nitratzugabe

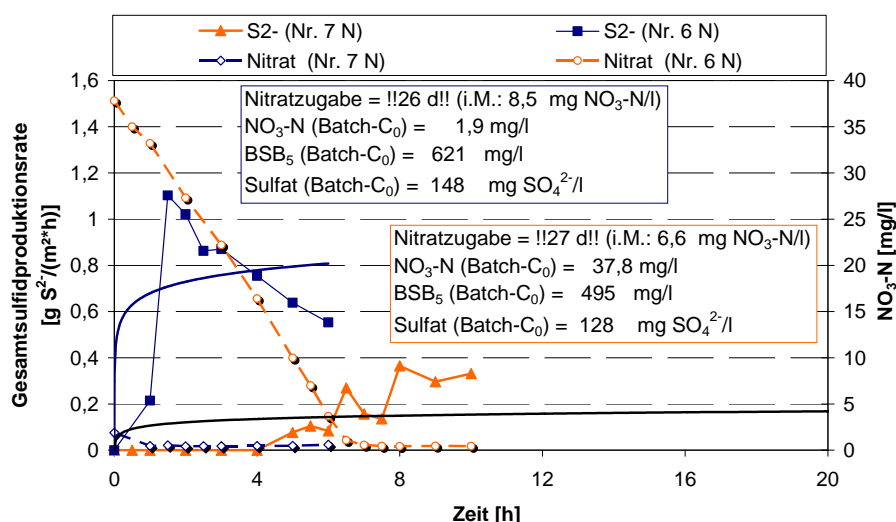


Abb. 3.44: Ergebnisse zur Sulfidproduktion aus den Laborversuchen „Sediment“ im unmittelbaren Anschluss an eine Nitratzugabe

Im Rahmen der im Kapitel 3.4 bzw. Kapitel 3.5 beschriebenen Laborversuche wurde das Abwasser im Batchreaktor mehrtägig mit Nitrat angereichert. Die Abb. 3.43 und Abb. 3.44 zeigen die Ergebnisse nach Unterbrechung der Nitratzufuhr und für SRB optimalen Wachstumsbedingungen.

Nach dem Nitratabbau setzte bei beiden der untersuchten Medien die Sulfidproduktion wieder ein. Die Höhe der Sulfidproduktionsrate schien nicht von dem untersuchten Medium abzuhängen, vielmehr von der zu Beginn der Versuche im Abwasser vorherrschenden Nitratkonzentration. Bei äußerst geringer BSB₅-Konzentration war, wie zu erwarten, keine Sulfidentwicklung zu beobachten.

Sulfatreduzierende Bakterien wurden in verschiedenen Untersuchungen in limnischen Sedimenten sowohl in den oberen oxischen Schichten als auch in den tieferen anoxischen Schichten nachgewiesen. Untersuchungen von SASS ET AL. (1997 A) sowie FUKUI UND TAKII (1990) zeigten, dass Stämme der sulfatreduzierenden Bakterien an Sedimentpartikel anhefteten und dies zu erhöhten Überlebensraten von sulfatreduzierenden Bakterien führte.

Die nach dem Nitratabbau beobachtete, wieder einsetzende Sulfidproduktion könnte damit begründet werden (s. Abb. 3.43 und Abb. 3.44).

Die Tab. 3.10 und Tab. 3.11 enthalten Angaben zum bilanzierten Kohlenstoff- und Nitratabbau im Abwasser verursacht durch das Sediment bzw. durch die Sielhaut.

Tab. 3.10: Kohlenstoff- und Nitratabbauraten im Abwasser bei den Laborversuchen „Sediment“

Vers.-Nr.	Sulfat [mg/l]	BSB ₅				Nitratzugabe		Nitrat		Nitratabbau [h]	Nitratabbau [mg/(l·h)]
		C ₀ [mg/l]	C _{end} [mg/l]	C-Abbau [h]	C-Abbau [mg/(l·h)]	[d]	[mg/l]	C ₀ [mg/l]	C _{end} [mg/l]		
6N	148	621	593	6	4,67	26	8,5	37,8	3,67	6	5,69
7N	128	495	431	6	10,67	27	6,6	1,9	0,46	1	1,44

Tab. 3.11: Kohlenstoff- und Nitratabbauraten im Abwasser bei den Laborversuchen „Sielhaut“

Vers.-Nr.	Sulfat [mg/l]	BSB ₅			Nitratzugabe		Nitrat		Nitratabbau [h]	Nitratabbau [mg/(l*h)]	
		C ₀ [mg/l]	C _{end} [mg/l]	C-Abbau [h]	C-Abbau [mg/(l*h)]	[d]	[mg/l]	C ₀ [mg/l]			C _{end} [mg/l]
N1	140	239	207	6	5,33	26	8,5	30	0,42	3	9,86

Fazit: Unter optimalen Wachstumsbedingungen für Desulfurikanten, wurden nach einer Nitratzufuhr von mehr als drei Wochen und anschließenden für SRB optimalen Wachstumsbedingungen bei beiden untersuchten Medien, geringe Sulfidproduktionsraten festgestellt.

Eine Zugabe von Nitrat in das Abwasser kann eine geeignete Maßnahme zur Geruchsbekämpfung darstellen.

3.8 Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung

Übergeordnetes Ziel der labormaßstäblichen Untersuchungen war es, die Sulfidentwicklung und damit Geruchsstoffentstehung im Vergleich der untersuchten Medien untereinander (Sediment, Sielhaut, fließende Welle) abzuschätzen. Auf Grundlage der erzielten Ergebnisse ergaben sich folgende wesentlichen Erkenntnisse zur Geruchsstoffentstehung in Kanalisationen:

Die Herkunft des Probenmaterials (Abwasser bzw. Sediment) aus der Teststrecke schien eine untergeordnete Rolle bei der Sulfidentwicklung zu spielen.

Unter *anoxischen* sowie *aeroben Milieubedingungen* konnte bei allen untersuchten Medien keine Desulfurikation festgestellt werden. Diese Wirkung wurde zudem nicht durch Zugaben von organischen Substanzen und/oder Sulfat beeinflusst.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf anaerobe Milieubedingungen:

Sulfidentwicklung in der fließenden Abwasserwelle:

- In der Wasserphase konnte trotz Zugabe an SRB, Lactat, Sulfat, sowie Erhöhung der Abwassertemperatur auf bis zu 23 °C keine Desulfurikation (Sulfatatmung) festgestellt werden.
- Bei punktuellen Industrieinleitungen mit hohen Konzentrationen an organischen Schwefelverbindungen sowie gleichzeitiger hoher BSB₅-Konzentration (> 1.000 mg BSB₅/l), wie diese z. B. über punktuelle Abwassereinleitungen aus Lebensmittelindustrien in das Abwasser einer Kanalisation gelangen können, kann über Desulfuration (Proteinabbau) bereits bei einer Abwassertemperatur von 20°C eine geringe Sulfidentwicklung im Abwasser stattfinden. Bei häuslichem Abwasser spielt die Desulfuration infolge der in geringen Konzentrationen vorhandenen organischen Schwefelverbindungen eine untergeordnete Rolle.

Sulfidentwicklung in der Sielhaut:

- Die pH-Wert-Regulierung bewirkt keine Verhinderung der Desulfurikation, da SRB in einem pH-Wertbereich von einem pH-Wert ca. 5 bis einem pH-Wert ca. 9,5 überleben können. Zudem stellt eine pH-Wert-Regulierung keine geeignete Maßnahme zur Verminderung von Geruchsemissionen aus Kanalisationen dar, da die Einstellung des pH-Wertes jenseits des optimalen pH-Wertbereiches zu H₂S- oder Ammoniakbildungen führen kann!
- Die Sulfidproduktionsrate wird unwesentlich von der Sielhautdicke beeinflusst. Im Kanalbetrieb kann durch häufige kostenintensive Kanalspülungen (in langen Trockenwetterperioden z. B. wöchentlich), die durch die Sielhaut verursachte Sulfidproblematik vermindert werden, da bereits geringe Sielhautdicken zu Sulfidentwicklungen führen können. Kanalspülungen können daher nur als kurzfristige Maßnahme zur Verminderung der Sulfidbildung angesehen werden!
- Die höchste Sulfidproduktionsrate konnte nach einer in den Batchversuchen simulierten Fließzeit von zwei Stunden festgestellt werden. Anschließend nahm die Produktionsrate ab und blieb nach etwa sechs Stunden weitgehend konstant.
- Belastungsschwankungen im Abwasser durch organische Substanz oder Sulfat, z. B. verursacht durch punktuelle Industrieabwassereinleitungen, führen zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten. Nur eine an die stoffliche Abflussbedingung im Kanal adaptierte Dosierstrategie führt zu einem effektiven Geruchsmanagement!

Sulfidentwicklung im Sediment:

- Ablagerungen im Kanal stellen eine Quelle der Sulfidproduktion dar. Besonders in Kanalhaltungen mit punktuell eingeleiteten organisch belasteten Abwässern aus der Industrie sollte bei Geruchsproblemen das Auftreten von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen, wie z. B. gelegentliche Schwallspülungen, eingeleitet werden!
- Die Ergebnisse aus den Versuchen mit Sediment bestätigten die bei den Sielhautversuchen festgestellten Zusammenhänge zum Einflussfaktor pH-Wert und Fließzeit.
- Besonders in Kanalstreckenbereichen mit punktuell eingeleiteten sulfathaltigen Abwässern sollte bei Geruchsproblemen das Vorhandensein von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden!
- Mit der Abnahme des Korndurchmessers der Sedimente im Kanal steigt der Anteil an organischer Trockensubstanz und damit ggf. das damit einhergehende Sulfidbildungspotential!
- Die Entwicklungsrate der Sulfide scheint nicht von der Schichtdicke der Sedimente beeinflusst zu werden!

Tab. 3.12 zeigt die bei den Laborversuchen festgestellten maximalen Sulfidproduktionsraten in Abhängigkeit vom Medium auf.

Tab. 3.12: Maximale Sulfidproduktionsraten aus den Laborversuchen „Abwasser“, „Sediment“ und „Sielhaut“

Medium/ Produktionsprozess	Sulfid- produktion	Einheit	Sulfid- produktion	Einheit
Desulfuration				
Wasserphase	0,0016	$[g S^{2-}/(l_{Abwasser} * h)]$	5	$[mg S^{2-}/(g oTS * l_{Abwasser} * h)]$
Desulfurikation				
Wasserphase	-	$[g S^{2-}/(l_{Abwasser} * h)]$	-	$[mg S^{2-}/(g oTS * l_{Abwasser} * h)]$
Sielhaut	0,06 -1,1	$[g S^{2-}/(m^2_{Sielhautfläche} * h)]$	1,2 - 12,2	$[mg S^{2-}/(g oTS * m^2_{Sielhautfläche} * h)]$
Sediment	0,05 -0,1	$[g S^{2-}/(m^2_{Sedimentfläche} * h)]$	0,74 - 3,17	$[mg S^{2-}/(g oTS * m^2_{Sedimentfläche} * h)]$

Hemmfaktoren auf die Wachstumsrate von SRB:

Eine Zugabe von Nitrat oder Sauerstoff in das Abwasser führten bei den „Sielhaut-“, sowie „Sedimentbatchversuchen“ je nach Abwasserzusammensetzung zu einer kurzzeitigen oder langzeitigen Hemmung der Desulfurikation:

Nitratzugabe

- Nitratkonzentrationen von > 0,5 mg NO₃-N/l führten zu Reduktionen der Sulfidproduktion. Für eine effektive Hemmung ist eine mehrtägige Zugabe an Nitrat von mindestens drei Tagen erforderlich.
- Hohe Sulfatkonzentrationen von > 400 mg SO₄²⁻/l begünstigen in der Umstellphase von anaerob nach anoxischen Milieubedingungen unter labortechnischen Versuchsbedingungen die Desulfurikation, so dass zur Verhinderung der Sulfidproduktion eine mehr als zwei- bis dreitägige Zugabe an Nitrat notwendig werden kann.

Sauerstoffzugabe

- Sobald gelöster Sauerstoff dem System zugeführt wurde, fand keine Sulfidproduktion statt.
- Die Hemmwirkung durch gelösten Sauerstoff schien stärker zu sein, als die unter Nitrateinfluss.
- Nach Absetzen der Sauerstoffzufuhr und anschließenden anaeroben Bedingungen begünstigte die Sulfatzugabe ein Wiedereinsetzen der Desulfurikation, während die Zugabe an organischem Substrat, die Sulfidproduktion nicht beeinflusste.

4 Geruchsmessung und Geruchsstoffidentifizierung

4.1 Allgemeines

Das Abwasser als Vielstoffgemisch beinhaltet zahlreiche Einzelstoffe, die bis heute schwierig u. a. aus Gründen fehlender Messtechniken nicht analysierbar sind. Eine Charakterisierung der chemischen Verbindungen dieses Vielstoffgemisches als „Geruch“ ist zudem aus Gründen fehlender spezifisch identifizierbarer Eigenschaften daher bisher nicht gelungen. Der Geruch als Summenparameter weist keine typischen physikalischen oder chemischen Eigenschaften auf.

Flüchtige hydrophile und lipophile Verbindungen mit einem Molekulargewicht kleiner als 350 sind jedoch als Geruch wahrnehmbar (JÄGER UND JÄGER, 1980; JANSON, n.b.). Bereits geringe Konzentrationen im ppb-Bereich führen zu einem Geruchsempfinden, das die Folge eines Zusammenwirkens zahlreicher Einzelsubstanzen ist. Die Einzelgeruchsstoffe überlagern sich und rufen unterschiedliche Geruchsstoffkonzentrationen hervor, die sich nicht durch Addition der Geruchswerte der einzelnen Geruchsstoffe ergeben (KÖSTER, 1996). Bedeutsame Geruchsstoffe, die in kommunalen Schmutzwässern auftreten und zu Geruchsproblemen führen können, zeigt Tab. 16.8.

"Geruch" ist eine Empfindung, hier des Menschen, die durch verschiedenste Stoffe hervorgerufen werden kann. Solche Stoffe werden daher als "Geruchsstoffe" bezeichnet. Die Entstehung eines Geruchseindrucks beim Menschen ist, wie Abb.4.1 zeigt, ein zweistufiger Prozess.

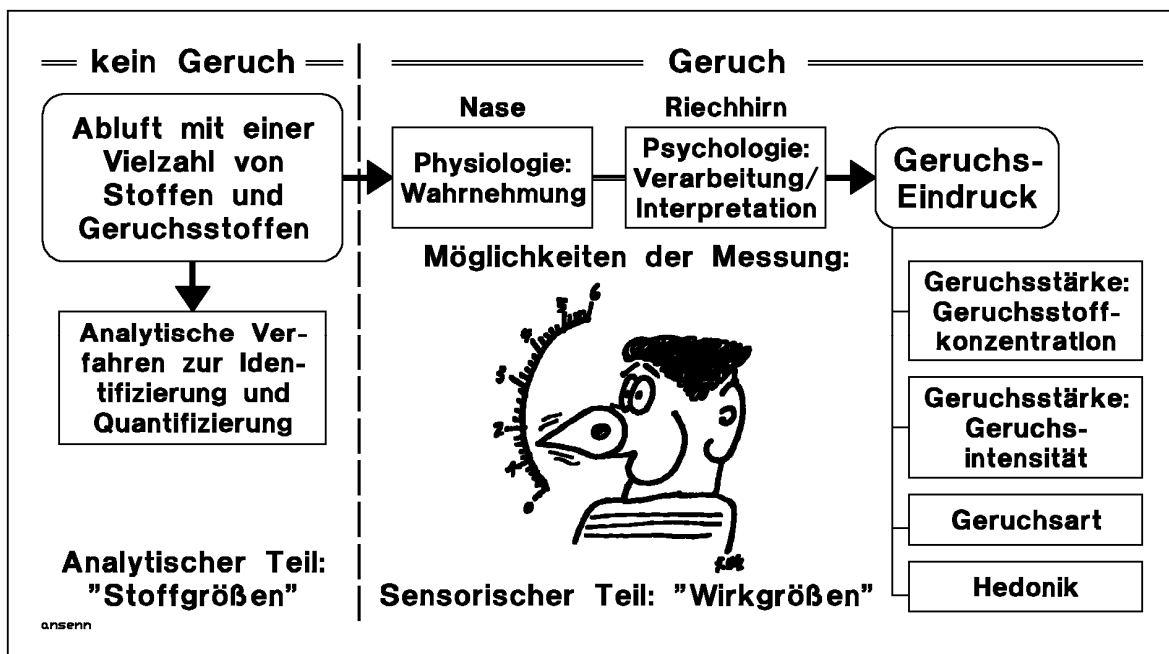


Abb.4.1: Prinzipieller Ablauf der Entstehung eines Geruchseindrucks und Übersicht über analytische und sensorische Messverfahren (FRECHEN, 2004)

Zunächst erfolgt die Wahrnehmung des Reizes in der Nase (physiologischer Teil), danach die Verarbeitung im Riechhirn (psychologischer Teil). Beide Vorgänge entziehen sich einer exakten, formel-

mäßigen Beschreibung. Daher kann "Geruch" bis heute nicht mit analytischen Messgeräten gemessen werden, sondern es muss auf Testpersonen zurückgegriffen werden.

"Geruch" ist eine summarische Wirkgröße und keine Stoffgröße, insoweit dem BSB vergleichbar.

Die in einer Luft (Luftprobe) analytisch ermittelten Konzentrationen von Stoffen, die als Geruchsstoffe bekannt sind, lassen keinen sicheren Schluss auf die Geruchswirkung der Luft zu. Die im rechten Teil von Abb.4.1 angesprochenen Messmöglichkeiten setzen daher immer den Einsatz von menschlichen Nasen, also Testpersonen, voraus, weshalb alle hier in Frage kommenden Verfahren als "sensorische Verfahren" bezeichnet werden (FRECHEN, 2004).

In den folgenden Kapiteln wird eine kurze Einführung in Methoden zur Bewertung von Gerüchen gegeben.

4.2 Geruchsmessung – Sensorische Methoden

4.2.1 Olfaktometrische Messung

Die Messung von Geruch erfolgt, da es sich um eine Empfindung des Menschen handelt, unter Zuhilfenahme menschlicher Nasen, also mit Testpersonen („Schnüfflern“). Da der Geruchssinn auch als olfaktorischer Sinn bezeichnet wird, wird dieses Geruchsmessverfahren, das seit 1986 in der VDI-Richtlinie 3881 (VDI, 1989) und seit 2003 europaweit in der DIN EN 13725 (2003) genormt ist, als „Olfaktometrie“ bezeichnet. Andere Verfahren zur Messung des Geruchs existieren bisher nicht.

Fixpunkt bei diesem Verfahren ist die Konzentration an Geruchsträgern an der Geruchsschwelle. Die Geruchsstoffkonzentration an der Geruchsschwelle ist definitionsgemäß $1 \text{ GE}_E/\text{m}^3$ (GE_E = Europäische Geruchseinheit) und wird mit c_{od} ("od" für "Odour" = Geruch) bezeichnet. Zur Feststellung der Geruchsstoffkonzentration wird die geruchsbeladene Probenluft stufenweise mit Hilfe einer Verdünnungsapparatur (Olfaktometer) mit geruchsneutraler Luft verdünnt. Die Geruchsstoffkonzentration einer untersuchten Geruchsprobe entspricht zahlenmäßig dem Verdünnungsverhältnis, bei der 50% der Probanden „Geruch“ wahrnehmen und die verbleibenden 50% „keinen Geruch“ feststellen. Die Geruchsstoffkonzentration berechnet sich aus:

$$C_{od} = 1 + V_N/V_P \quad \text{Gl. 4.1}$$

mit: C_{od} [GE_E/m^3] Geruchsstoffkonzentration (Geruchseinheiten)
 V_N [m^3] Volumenanteil Neutralluft, geruchslos
 V_P [m^3] Volumenanteil Probenluft

Für olfaktometrische Messungen sind Probanden vor dem Einsatz über Eignungstests mit dem Prüf-gas n-Butanol zu prüfen. Das Probandenkollektiv wird an jedem Messtag mit n-Butanol auf seine Empfindlichkeit und Eignung getestet. Die Anforderungen an die Empfindlichkeit der Probanden ist

gemäß Anhang B der Geruchsimmissions-Richtlinie (GIRL) (GIRL, 1998) in den Einzelwerten der olfaktometrischen Messungen einzuhalten. Nähere Erläuterungen zu den Anforderungen sowie eine komplette Definition zur Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration ist in der DIN EN 13725 (2003) enthalten.

Die Messungen werden in einem geruchsunbelasteten Raum durchgeführt, damit die Probanden nicht von äußeren Reizungen beeinflusst werden.

4.2.2 Bestimmung der Geruchsart

Neben der Ermittlung der Geruchsstoffkonzentration kann des Weiteren die Geruchsart erfragt werden. Unter Geruchsart versteht man eine verbale Charakterisierung des vom Riechenden empfundenen Geruchs, wie z. B. stechend, beißend, eklig etc.. Die Beurteilung erfolgt nicht über eine spezielle Apparatur, sondern direkt vom Probanden durch direktes Abfragen vom Prüfer während der olfaktometrischen Messung.

Die Bestimmung der Geruchsart kann im Einzelfall zur Beurteilung der Zugabestoffe in den Abwasserstrom Hinweise hinsichtlich ihrer geruchsminimierenden Wirkung geben und ggf. bei der Detektion von Geruchsquellen behilflich sein.

4.2.3 Messung des GeruchsstoffEmissionsPotentials

Zur Messung des Gesamtgehaltes aller in einer Flüssigkeit enthaltenen Geruchsstoffe wird das „Geruchsstoff-Emissions-Potential“ (GEP) bestimmt. Dieses Verfahren wurde von KÖSTER (1996) und FRECHEN UND KÖSTER (1998) vorgestellt. Eine kurze Darstellung der Messmethodik findet sich darüber hinaus im Kapitel 16.3.1.

Gemäß dieser Messmethodik wird eine Abwasserprobe mit Luft durchströmt und zu definierten Zeiten Abluft entnommen. Die nach 1,5 Minuten, 8 Minuten, 16 Minuten, 32 Minuten und 60 Minuten gewonnenen Geruchsproben werden anschließend olfaktometrisch und gasanalytisch untersucht (s. Kap.4.3.1).

Als Ergebnis erhält man das Geruchsstoffemissionspotential als Kenngröße der betrachteten Flüssigkeit in $GE_E/m^3_{Abwasser}$. Die über die Geruchsproben der GEP-Messung analysierten Inhaltsstoffe, wie z. B. Schwefelwasserstoff, können über das Emissionspotential in $mg H_2S/m^3_{Abwasser}$ angegeben werden.

Die Bestimmung des GEP ermöglicht eine Beurteilung der Geruchsrelevanz von Flüssigkeiten. Daher wurde dieses Verfahren im Rahmen dieses Forschungsvorhabens angewendet.

4.2.4 Online-Geruchsmessungen über chemosensorische Messsysteme

Die Online-Erfassung von Geruchsemissionen und –immissionen gewinnen im Bereich von Abwasseranlagen zunehmend an Bedeutung. Der Stand der Technik zur Bestimmung des Summenparame-

ters „Geruch“ stellt bisher die Messungen mittels Olfaktometer dar (DIN EN 13725, 2003). Olfaktometrische Messungen können jedoch nicht online betrieben werden. Gerade an Orten geringerer H_2S -Emissionen und dennoch hohen Geruchsbelästigungen gestaltet sich die Überwachung von Emissionen aus der Kanalisation unzureichend. So kann in solchen Fällen eine über die Online-Erfassung von H_2S in der Kanalatmosphäre hinausgehende Messtechnik entscheidend sein, um Geruchsemissionsspitzen aufzudecken.

Daher wurde an der Teststrecke Köln-Ensen zu Testzwecken über einen begrenzten Zeitraum zusätzlich ein chemosensorisches Meßsystem („Künstliche Nase“) zur Online-Geruchsüberwachung an Kanalsystemen eingesetzt.

Abb. 16.4 zeigt die Methodik des Messsystems im Gesamtbild. Detail zur Methodik finden sich in BOEKER ET AL. (2003), BOEKER (2004 A) sowie BOEKER UND HORNER (2004).

4.3 Geruchsmessung – Analytische Methoden

4.3.1 Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Mercaptan und Dimethylsulfid

Für stichprobenartige Gasmessungen geruchsintensiver Einzelstoffe werden Prüfröhrchen eingesetzt. Die gasanalytischen Messungen erfolgen direkt aus den bei den Probenahmen gewonnenen Geruchsprobebeuteln. Die Geruchsproben können z. B. auf die Konzentrationen an Schwefelwasserstoff (H_2S), Ammoniak (NH_3), Mercaptan sowie Dimethylsulfid untersucht werden.

Für kontinuierliche Messungen der Gasphase in der Kanalisation wird üblicherweise der online leicht messbare Schwefelwasserstoff in der Kanalatmosphäre erfasst. Zur Erfassung des Schwefelwasserstoffgehaltes werden dabei handelsübliche Handmessgeräte eingesetzt.

4.3.2 Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS)

Den größten Anteil der in Abwasseranlagen üblicherweise relevanten Geruchsstoffe bilden die organischen Kohlenwasserstoffe (KÖSTER, 1996). Eine Identifikation von organischen Kohlenwasserstoffen ist z. B. über die Gaschromatographie gekoppelt mit Untersuchungen mit dem Massenspektrometer möglich.

Das Verfahren Gaschromatographie (GC) gekoppelt mit einem Massenspektrometer, stellt ein etabliertes Verfahren dar, so dass für weitere Hinweise zum Messverfahren auf die einschlägige Literatur wie z. B. SCHWEDT (1996) verwiesen wird. Die wesentlichen analytischen Randbedingungen bei der im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Gaschromatographie sind der Tab. 16.7 zu entnehmen.

Zur Identifizierung über H_2S hinaus vorhandener Geruchsstoffe wurden Messungen mittels der Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS) und Sniffing durchgeführt. Bei

dem GS-MS mit parallelem Sniffing werden etwa 80% des die Trennsäule verlassenden Volumenstrom dem MS und 20% des Volumenstroms einem nach den Vorgaben der DIN EN 13725 (2003) trainierten Probanden zugeführt. Durch Sniffing kann den im Gaschromatographen getrennten Substanzen olfaktorisch ein Geruchseindruck durch charakterisierende Worte wie z. B. „schweißig“ oder „fruchtig“ zugeordnet werden.

Inwieweit diese Untersuchung tatsächlich Auskunft über das in der Regel großes Spektrum an vorhandenen Geruchsstoffen geben kann, zeigt das folgende Kapitel über die erzielten Ergebnisse. Den Ergebnissen aus den GC-MS-Analysen wurden Ergebnisse des GEP bzw. der Abluft der Kanalatmosphäre gegenübergestellt.

4.4 Ermittlung von Bewertungsmaßstäben für eine systematische Maßnahmenwahl

4.4.1 Vorgehensweise

Im Rahmen dieses Projektes wurde zur Geruchstoffmessung die Methode der „Geruchsstoff-Emissions-Potentialmessung“ (GEP-Messung) nach FRECHEN UND KÖSTER (1998) erstmals mit dem Ziel angewendet, die Effizienz der Zugabe von Chemikalien hinsichtlich einer Verbesserung der Abwassereigenschaften in Bezug auf die enthaltenen Geruchsstoffe objektiv nachzuweisen. Daneben wurden mittels Olfaktometrie, gasanalytischen Messverfahren und handelsüblicher Online-Messtechnik die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalluft, die Schwefelwasserstoffkonzentration sowie weitere analytisch messbare Parameter erfasst.

Zu Testzwecken wurde zusätzlich, über einen begrenzten Zeitraum, das chemosensorische Meßsystem ODOURVECTOR™ der FA. ATRASENS auf seine Eignung zur Online-Geruchsüberwachung an Kanalsystemen eingesetzt.

Über Ergebnisse von GEP- und H₂S-Messungen von Indirekteinleitern berichtet das Kapitel 5. Weitere Ergebnisse zeigen Messungen an der Teststrecke Köln-Ensen im Kapitel 12 bzw. einer zusätzlichen Teststrecke in der Stadt Mönchengladbach im Kapitel 8.

In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Ergebnisse der GC-MS Analysen mit GEP- und H₂S-Messergebnissen gegenübergestellt. Daran anschließend sind die Ergebnisse der Messungen mit dem chemosensorischen Sensor zusammengestellt.

Die verwendeten Bezeichnungen und Schachtnummern sind für die Messungen an der Teststrecke in Mönchengladbach im Kapitel 8.2 sowie für Messungen an der Teststrecke Köln-Ensen im Kapitel 12.1 dargestellt.

4.4.2 Ergebnisse der GC-MS-Analysen von Abluftproben der Kanalisation

Exemplarisch wurde eine Abluftprobe aus der Kanalatmosphäre am Messschacht 0080 sowie aus der Umgebungsluft in einer Höhe von etwa 3 m senkrecht über dem Messschacht 0628 der Teststrecke Köln-Ensen entnommen und mittels der Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS) die enthaltenen gasförmigen Stoffe detektiert. Darüber hinaus wurden erstmalig die nach 1,5 Minuten entnommenen GEP-Abluftproben über GC-MS Analysen untersucht.

Zu der Messung am Messschacht 0080 wurden parallel mit dem chemosensorischen Sensor Messungen durchgeführt. Ein Abgleich der Ergebnisse ergab jedoch keine Korrelation.

Die Abb. 4.2 zeigt die am häufigsten detektierten Stoffe aus den Ergebnissen der GC-MS Analysen. Eine Gesamtübersicht aller detektierten Stoffe findet sich auf beigefügter CD unter *Kap_04 > Kap_04_04 > Ergebnisse_GC_MS_Analysen.pdf*.

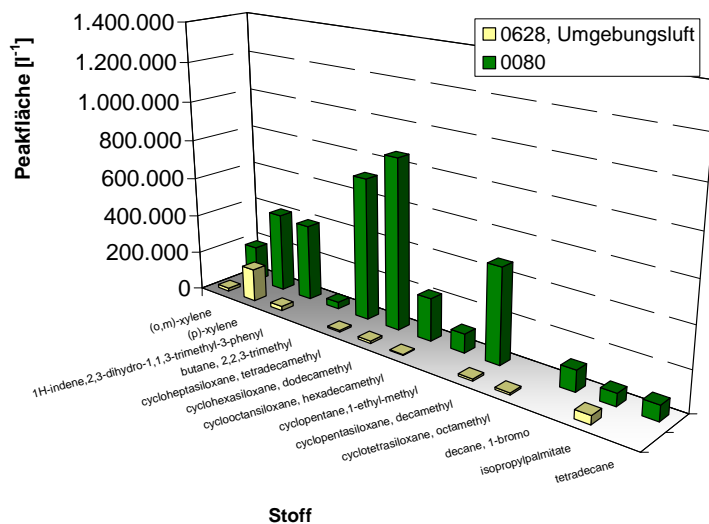


Abb. 4.2: Ergebnisse der GC-MS Analysen zur Abluftprobe und Umgebungsluftprobe an der Teststrecke Köln-Ensen, Messschacht 0631

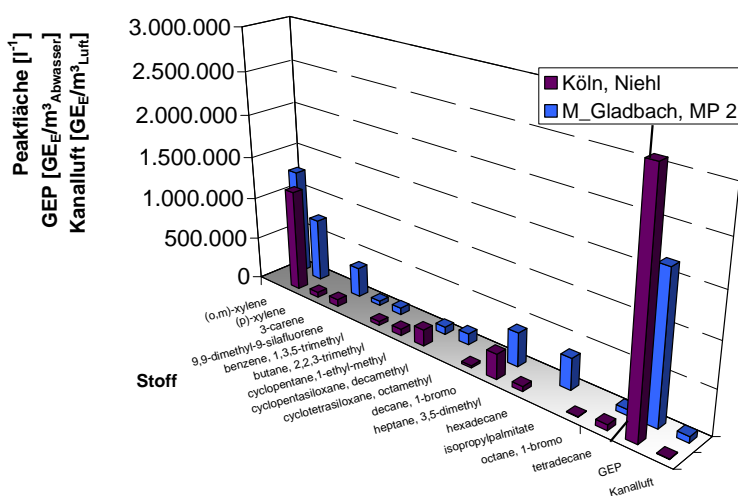


Abb. 4.3: Ergebnisse der GC-MS Analyse zu GEP-Abluftproben aus Köln-Niehl und der Teststrecke Mönchengladbach (MP2)

In der Luftprobe der Umgebungsluft des Messstandortes Köln-Ensen konnte kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Mit Hilfe der GC-MS Methodik konnten Xylol, Benzol, Siloxan, Heptan, Oktan, Toluol und Tridecan detektiert werden.

Abb. 4.3 zeigt Ergebnisse von GC-MS Analysen der GEP-Abluftproben aus der Teststrecke Mönchengladbach sowie aus dem Kanalnetzbereich des Stadtteils Niehl der Großstadt Köln. Die online in der Kanalatmosphäre analysierten Konzentrationen an Schwefelwasserstoff sowie in der Abluft der GEP-Probenahme analysierten Konzentrationen an Schwefelwasserstoff wiesen in allen Proben eher niedrige Werte auf (s. Tab. 4.1). Auffallend waren hingegen das extrem hohe GEP und die analysierten Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre, gemessen an dem Dükerbauwerk im Stadtteil Köln-Niehl als auch am Messpunkt 2, einer Übergabestelle einer Druckleitung zur Freispiegelleitung der Teststrecke Mönchengladbach. Bei weiteren Messungen an der Teststrecke Köln-Ensen wurde im Gegensatz zur geringen Konzentration an Schwefelwasserstoff in der nach 1,5 Minuten entnommenen Abluft bei der GEP-Probenahme (1 ppm H₂S) und dem geringen 85-Perzentil in der Kanalatmosphäre (1,1 ppm H₂S) ein hohes GEP in Höhe von 395.000 GE_E/m³_{Abwasser} am Messschacht 0080 festgestellt.

Tab. 4.1: Ergebnisse aus den Kanalluft- und GEP-Messungen für die Ermittlung von Bewertungsmaßstäben für eine systematische Maßnahmenwahl

Parameter	Einheit	Teststrecke Mönchengladbach MP 2	Kanalnetz Köln Dükerbauwerk, Stadtteil Niehl
GEP			
GEP	[GE _E /m ³ _{Abwasser}]	1.660.000	2.720.000
H ₂ S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	[ppm]	0	0,5
Geruchart (1,5 Minuten Abluft, GEP)	[-]	leicht fäkal, faulig, stechend	fäkal, säuerlich, gegoren
Kanalluft			
Kanalluft	[GE _E /m ³ _{Luft}]	71.000	6.000
Geruchart (Kanalatmosphäre)	[-]	fäkal, faulig	leicht fäkal, muffig, gegoren, säuerlich
H ₂ S (85-Perzentil, PN)	[ppm]	2,1	0,4

Über die GC-MS Analyse konnten im wesentlichen Xylol, Fluorene, Butane, Heptane, Amine, Benzole, Tetradecan sowie Siloxane detektiert werden.

Fazit: Trotz eher niedriger Konzentrationen an Schwefelwasserstoff konnten extrem hohe GEP sowie Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre festgestellt werden. Neben Sulfidverbindungen waren organische Kohlenwasserstoffe in der Abluft wieder zu finden.

4.4.3 Ergebnisse der GC-MS-Analysen ausgewählter Indirekteinleiter

Erstmalig wurden für ausgewählte Indirekteinleiter in Köln (s. Kap. 5) die über die GEP-Messmethodik entnommenen Geruchsproben mittels der Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS) sowie Sniffing untersucht und die in den Abwasserproben enthaltenen Geruchsstoffe detektiert.

In den folgenden Ergebnisabbildungen sind die Ergebnisse ausgewählter Peaks der GC-MS Analysen dargestellt. Eine Gesamtschau aller detektierten Stoffe in einem Diagramm ist nicht sachdienlich und nicht überschaubar. Somit wurden die Stoffe aufgeführt, die in mehreren Proben detektiert wurden. Die zu den Tabellen gehörigen GC-MS Gaschromatogramme sowie eine Auflistung aller detektierten Stoffe befinden sich auf beigefügter CD unter *Kap_04 > Kap_04_04 > Ergebnisse_GC_MS_*

Analysen.pdf. Die Ergebnistabellen enthalten zudem für die detektierten Stoffe, soweit in der Literatur auffindbar, die geruchscharakteristischen Eigenschaften. Die in der Literatur auffindbaren charakteristischen Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit denen über Sniffing festgestellten überein.

Zur Vergleichbarkeit der einzelnen Proben und der detektierten Substanzen werden die Totalionenströme auf das jeweilige gezogene Luftvolumen bezogen.

Ausgewählten Ergebnissen aus der GC-MS - Sniffing Analyse sind in den folgenden Ergebnisabbildungen die über Olfaktometrie ermittelten Geruchsstoffkonzentrationen der untersuchten Abluftproben gegenübergestellt.

Ergebnisse aus den Abluftproben der GEP-Messungen von Indirekteinleitern

Die Abb. 4.4 zeigt Ergebnisse von zwei unterschiedlichen fleischverarbeitenden Betrieben „Fleisch A“ und „Fleisch B“. Es handelt sich hierbei um nicht vorbehandeltes Abwasser, das an der Einleitungsstelle in die öffentliche Kanalisation entnommen wurde. Weitere Hinweise hierzu findet sich im Kapitel 5.3.2.

Deutlich erkennbar sind die stark voneinander differierenden GEP der untersuchten Abwasserproben. Ein Vergleich der beiden untersuchten Abluftproben zeigt anhand der ermittelten GEP, dass, bezogen auf die über die GC-MS-Methodik detektierten Stoffe, die Probe des Fleischbetriebes A qualitativ höhere Werte aufweist als die des Fleischbetriebes B. Jedoch ist offenbar in der Geruchsprobe des Betriebes „Fleisch A“ der Flächenanteil an als „aromatisch, synthetisch, blumig etc.“ zu charakterisierenden Stoffen im Vergleich zu den Einzelstoffen höher. Dies zeigt, dass als blumig und lieblich empfundene Stoffe durchaus geruchsbelästigend wirken können, da das in der Abwasserprobe analysierte GEP von $5.210.000 \text{ GE} / \text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ als sehr hoch konzentriert eingestuft werden kann.

Abb. 4.5 zeigt das Ergebnis verschiedener Messungen unterschiedlicher Quellen. Erkennbar ist auch hier die Zunahme der Geruchsstoffkonzentration mit der Zunahme eines Stoffes. Es konnten im wesentlichen Xylol, Amine, Benzole, Tetradecan und Cyclopentan festgestellt werden. Stoffe wie z. B. Xylol, Benzole und Fluorene können aus dem sanitären Bereich oder aus den im Produktionsbereich genutzten Reinigungsmitteln stammen (VINCENT, 2001). Amine sind meist ein Zerfallsprodukt aus dem Abbau von Ammoniumverbindungen und werden i. d. R. über anaerobe oder thermische Bedingungen induziert. Auffällig ist, dass weitgehend bei allen Messungen Cyclotetrasiloxane festgestellt wurden.

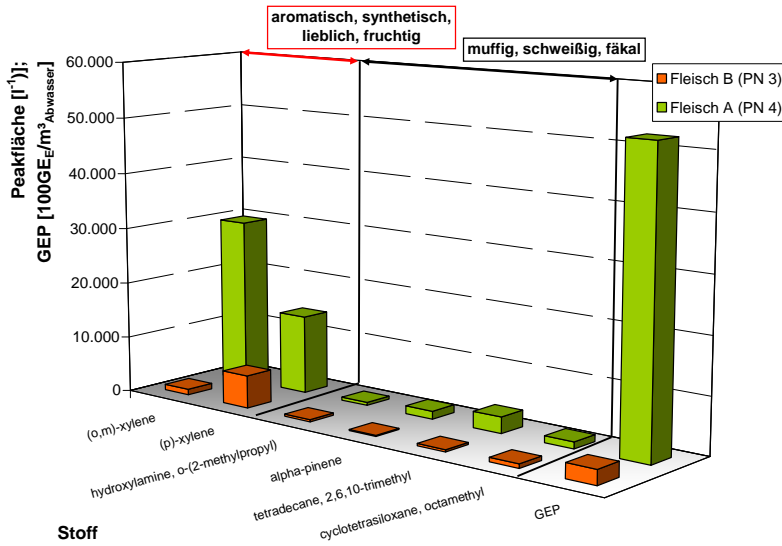


Abb. 4.4: Ergebnisse der GC-MS Analysen mit parallelem Sniffing, fleischverarbeitende Betriebe

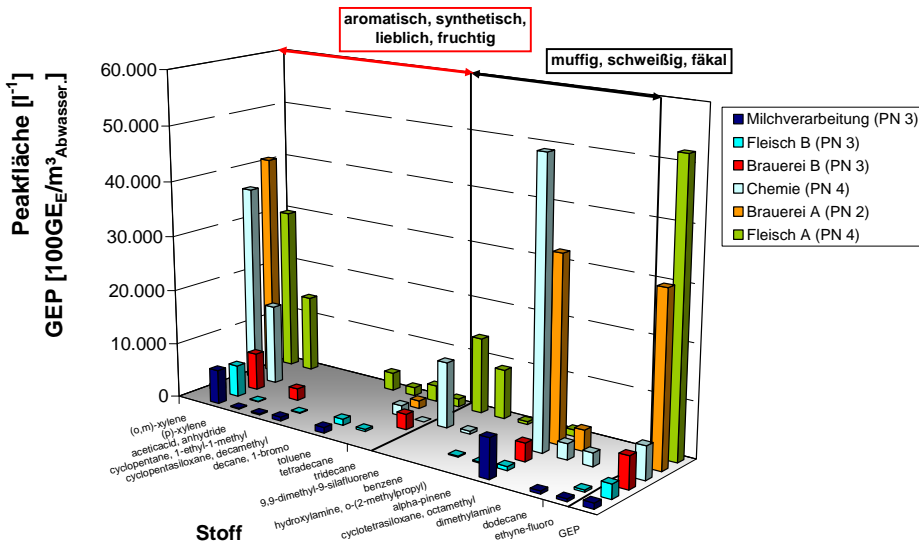


Abb. 4.5: Ergebnisse der GC-MS Analysen mit parallelem Sniffing ausgewählter Indirekteinleiter

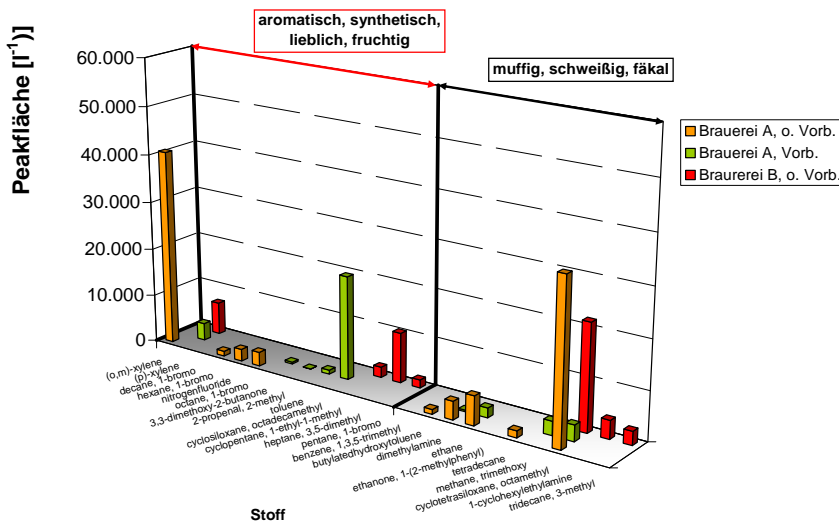


Abb. 4.6: Ergebnisse der GC-MS Analysen mit parallelem Sniffing, Brauereien

Ergebnisse der GC-MS Analysen mit parallelem Sniffing von zwei verschiedenen Brauereien zeigt Abb. 4.6. Bei dem Betrieb „Brauerei A“ wurde jeweils eine Probe mit und ohne Vorbehandlung des

Abwassers untersucht. Bei den Stoffen Octamethyl-cyclotetrasiloxane sowie Amine sind reduzierte Anteile erkennbar.

Bei Betrachtung der sich auf beigefügter CD unter *Kap_04 > Kap_04_04 > Ergebnisse_GC_MS_Analysen.pdf* abgelegten Gaschromatogramme, zeigen sich an einigen Stellen Analogien hinsichtlich der detektierten Stoffzusammensetzung, die sich nicht in der Analyse der an einer ausgewählten Stelle in Köln umgebenden Außenluft zeigten. Zu vermuten ist, dass es sich hierbei um schwerflüchtige Substanzen handelt. Hier bedarf es einer weitergehenden Analyse, die den Rahmen dieses Forschungsvorhabens sprengen würde.

Fazit: Die Messungen mit dem GC-MS und parallelem Sniffing haben gezeigt, dass qualitativ eine Detektion von Geruchsstoffen möglich ist. Eine Feststellung von organischen Kohlenwasserstoffen als Leitsubstanzen für eine Beurteilung der Effizienz von in den Abwasserstrom dosierten geruchsmindernden Chemikalien, ist über eine routinemäßige GC-MS-Analyse mit parallelem Sniffing sowohl aus Zeit- als auch Kostengründen nicht praktikabel. Unter Berücksichtigung des analysierten GEP konnte bei einem exemplarischen Vergleich von zwei Proben bei der Probe mit dem höheren GEP auch höhere Totalionenströme festgestellt werden. Eine parallele Messung des GEP konnte Aufschluss über die Geruchsrelevanz der untersuchten Industrieabwässer liefern. Es sind weitergehende Untersuchungen notwendig, um z. B. die in den Gaschromatogrammen aufgefallenen Analogien klären zu können.

4.4.4 Ergebnisse zur Untersuchung der Einsetzbarkeit des ODOURVECTOR™ zum langfristigen Monitoring von Geruchsemissionen

Zur Online-Geruchsüberwachung wurde ein von der FA. ATRASENS (Bonn, Deutschland) entwickeltes chemosensorisches Geruchsmesssystem eingesetzt. Mit einer Anordnung von mehreren Gassensoren (kurz Sensor-Array) wird bei diesem Geräten ein charakteristisches Abbild der geruchsaktiven Emission gemessen.

Das Messgerät kam im Rahmen der durchgeführten großtechnischen Untersuchungen an der Teststrecke Köln-Ensen zum Einsatz bei

- Langzeitmessungen am Pumpwerk Köln-Ostheim zur Dauerüberwachung eines Pumpenschachtes beginnend im Juli 2004 bis November 2004 mit begleitenden stichprobenartigen GC-MS-Analysen,
- Kurzzeitmessungen an Kanalschächten der ehemaligen Kläranlage Köln-Ensen,
- GEP-Messungen.

Kurzzeitmessungen an Kanalschächten in Köln-Ensen

Es wurden an drei verschiedenen Probenahmepunkten auf dem Gelände in Köln-Ensen Messungen durchgeführt. Die Ansaugung der Emissionsgase erfolgte per Schlauch etwa 1 m unterhalb der Deckelhöhe des jeweiligen beprobten Kanalschachtes.

Den Beginn der Messungen am ersten Messpunkt zeigt Abb. 4.7. Es ist ein ausgeprägter Tagesgang der Emissionen sichtbar, der möglicherweise auf den Verlauf der Außentemperatur zurückzuführen ist. Die Zusammensetzung der Emissionen ändert sich nicht, wie an den festen Relationen der Sensorsignale optisch sichtbar ist.

Da sich bei den Messungen am oberen Kanalschacht wenig Dynamik zeigte, mit Ausnahme des Tagesganges, wurde ein weiteres Messsystem am oberen Kanalschacht aufgestellt. Der beprobte Schacht befand sich vor der Dosierstelle mit der Schachtnummer 0632. Die Messung zeigte trotz vergleichbarer Messempfindlichkeit zu den vorherigen Messungen aber ein unerwartet niedriges Emissionsniveau, wie in Abb. 4.8 zu sehen ist. Der Grund für das niedrige Niveau kann in der Luftführung im Kanalsystem liegen. Damit ist ein zentrales Problem für die Messungen angesprochen.

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden an einem auf dem Gelände in Köln-Ensen befindlichen dritten Messpunkt (Schachtnummer: 0439) weitere Messungen durchgeführt (s. Abb. 4.9). Aufgetragen sind Messsignale von zwei Sensoren, deren Signalverhältnis zueinander sich erkennbar verändert. Auch quantitativ zeigen sich deutliche Bewegungen mit extremen Emissionsereignissen. Auffällig ist das Auftreten von zwei unterschiedlichen Emissionsspitzen. Beim ersten Typ steigt Sensor 2 stark an und zeigt höhere Werte als Sensor 3, beim zweiten Typ ist es umgekehrt. Solche Verhältnisänderungen zeigen Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Emissionen an und auch damit einhergehende geruchliche Veränderungen (BOEKER, 2004).

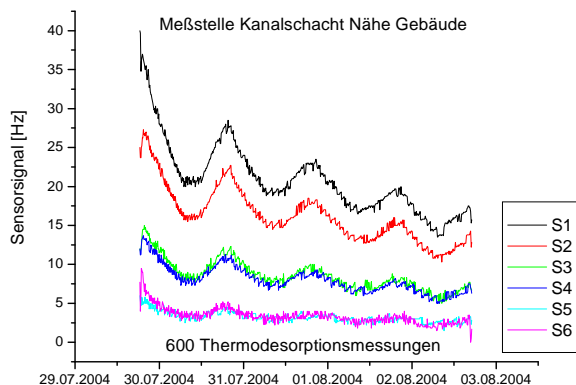


Abb. 4.7: Messungen in Köln-Ensen, Kanalschacht 0507 (BOEKER, 2004)

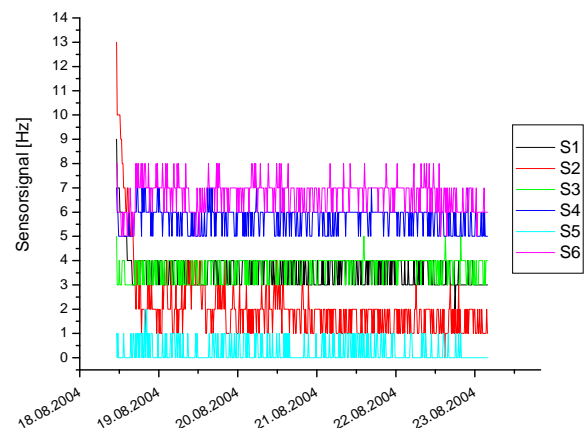
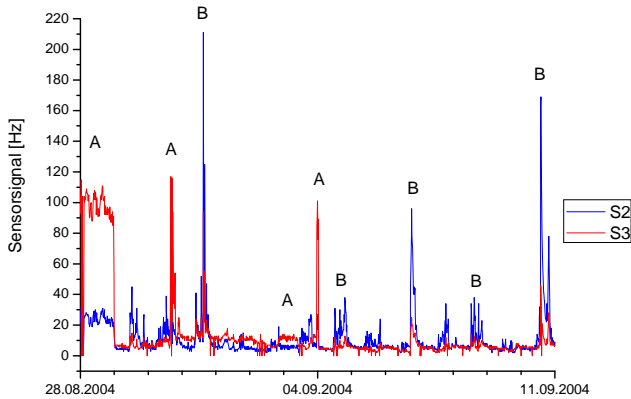


Abb. 4.8: Messung am Kanalschacht 0631 in Köln-Ensen (BOEKER, 2004)

Abb. 4.9: Messung am Kanalschacht 0439 in Köln-Ensen (BOEKER, 2004)



Langzeitmessungen am Pumpwerk Köln-Ostheim

Das Ziel der Langzeitmessung über mehrere Monate in Köln-Ostheim war die kontinuierliche messtechnische Erfassung der Emissionen aus einem dort befindlichen Pumpenschacht. Das Messsystem wurde in einem Betriebsgebäude installiert und der Ansaugschlauch etwa zwei Meter unterhalb des Schachtdeckels positioniert.

Bereits mit sehr gering eingestellter Messempfindlichkeit ergaben sich hohe Signale. Die Regeneration des Sensorsystems benötigte überdurchschnittlich lange Zeitintervalle. Beides deutet auf höhermolekulare Gase hin, die sowohl hohe Sensorsignale liefern als auch durch ihren niedrigen Dampfdruck nur langsam den Sensor und die Gaswege verlassen.

Bereits in der ersten Messwoche kam es zu sehr auffälligen Emissionsspitzen. Über viele Stunden stiegen die Signale auf ein 20-faches Niveau an und fielen dann exponentiell wieder ab. Das Signalmuster änderte sich dazu korrespondierend. In Abb. 4.10 ist der Verlauf abgebildet, in Abb. 4.11 die Musteränderung dokumentiert. Spekulativ kann angenommen werden, dass es sich um eine Einleitung von Kohlenwasserstoffen, etwa Benzin oder Diesel/Heizöl, handeln könnte. Nur durch erheblich flüchtige Stoffe können derartig hohe Sensorsignale erklärt werden (BOEKER, 2004). Für diesen Zeitpunkt stehen keine weiteren Geruchsmessungen zur Verfügung.

In Abb. 4.12 ist der Gesamtzeitraum dargestellt. Zur Auftragung kamen nur vier der sechs Sensoren, da zwei Sensoren im Verlauf der Messung instabil wurden. Periodisch traten im Messzeitraum Emissionseinbrüche auf, die mit betriebstechnischbedingten Pumpenintervallen und damit einhergehenden Emissionsveränderungen im Pumpwerk zusammenhingen.

Zur Einschätzung des H_2S -Anteils an der Geruchsemission wurde mit dem Odalog H_2S im Pumpenschacht gemessen. Abb. 4.13 zeigt Ergebnisse eines viertägigen Messintervalls. Die deutlich erkennbaren Einbrüche der H_2S -Konzentration traten zeitgleich mit Verringerungen der Sensorsignale des ODOURVECTORSTM auf.

Parallel zu ausgewählten Messtagen durchgeführte GC-MC Messungen ergaben keine Erkenntnisse (vgl. Kap. 4.4.2)

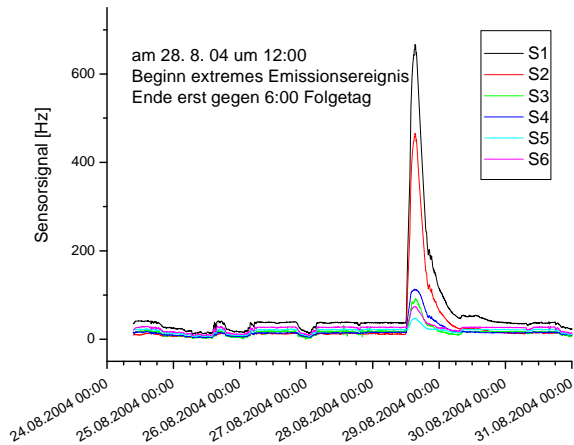


Abb. 4.10: Signalverlauf der ersten Messwoche in Köln-Ostheim (Kanalschacht 0080) während des Emissionsereignisses am 28.8.04 (BOEKER, 2004)

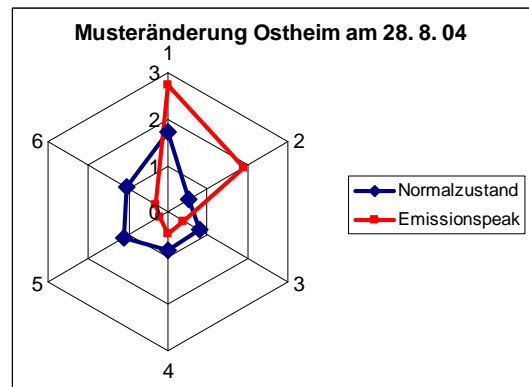


Abb. 4.11: Musteränderung während des Emissionsereignisses am 28. 8. 04 (BOEKER, 2004)

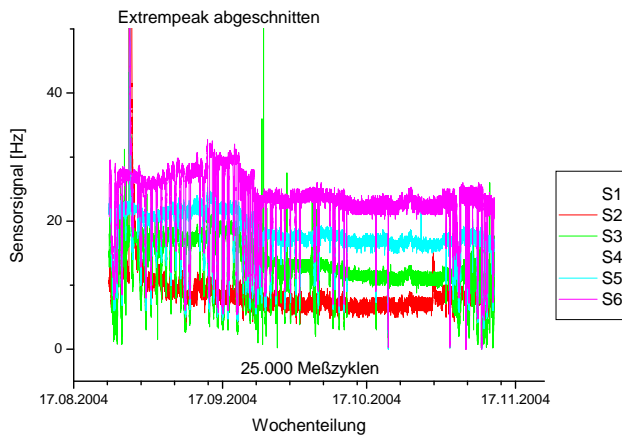


Abb. 4.12: Gesamter Messzeitraum in Köln-Ostheim, Kanalschacht 0080 (BOEKER, 2004)

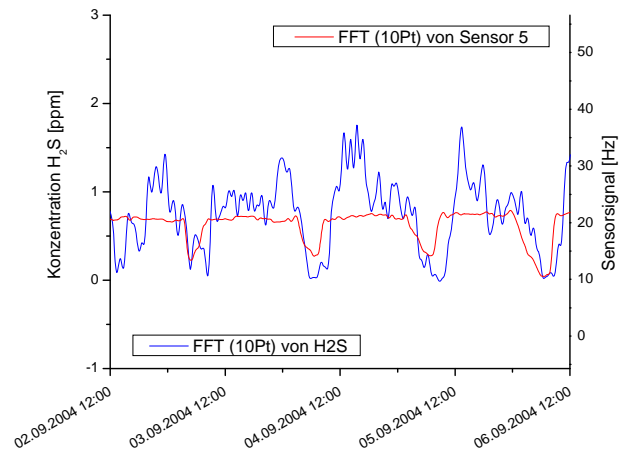


Abb. 4.13: Ausschnitt aus der Vergleichsmessung ODALOG (FA. APP-TEK) / ODOURVECTOR™ (BOEKER, 2004)

Geruchs-Emissions-Potential-Messungen (GEP)

Begleitend zu ausgewählten GEP-Messungen wurden in einem parallelen Betrieb Messungen mit dem Messgerät ODOURVECTOR™ durchgeführt.

In Abb. 16.5 ist beispielhaft ein Ergebnis der durchgeführten parallelen Messungen als Verlauf der Sensorsignale dargestellt. Weitere Ergebnisse sind in den Abb. 16.6 bis Abb. 16.8 zu finden. Eine Auswertung der Daten ergab einen abklingenden Verlauf der Signale (s. a. Abb. 4.14). Die Zusammensetzung der in der untersuchten Probe enthaltenen geruchsaktiven Gaskomponenten ist hierbei entscheidend. Die Hauptkomponentendarstellung in der Abb. 4.15 zeigt die Unterscheidung der GEP-Proben vom chemischen Standpunkt aus. Die Ellipsen stehen für Bereiche der Proben, die durch die Variabilität der Messdaten definiert sind. Eine derartige Unterscheidung kann zur Einordnung der GEP-Proben zu gleichartigen Emissionsklassen und Kalibrationsdaten genutzt werden.

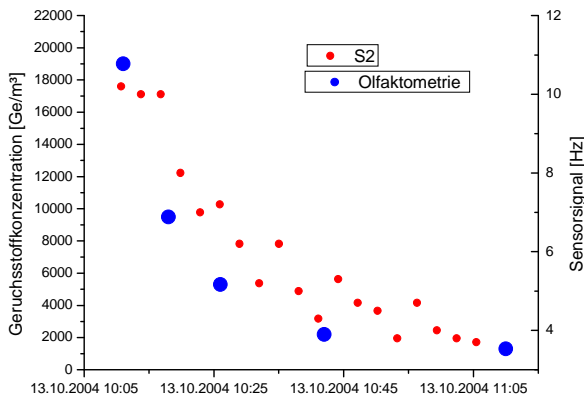


Abb. 4.14: Vergleich der Abklingkurven Olfaktometrie/ Sensoren (BOEKER, 2004)

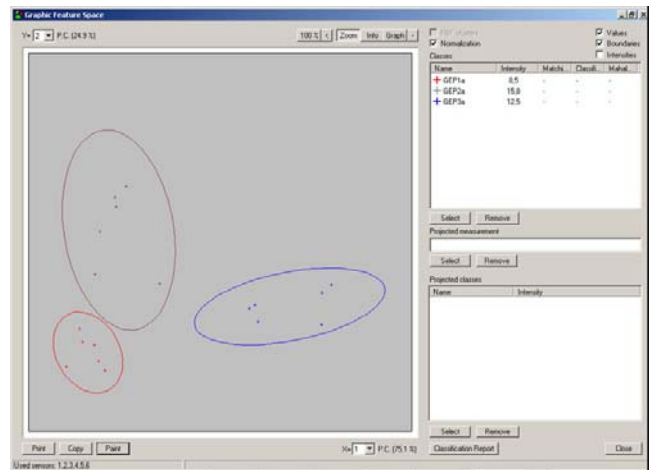


Abb. 4.15: Hauptkomponentenebene von drei GEP-Messungen (BOEKER, 2004)

Fazit: Die Messungen an verschiedenen Probenahmeorten der Teststrecke Köln-Ensen haben die prinzipielle Messbarkeit von Kanalemissionen mittels des ODOURVECTORS™ gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Technik geeignet erscheint zukünftig für das langfristige Monitoring von Geruchemissionen eingesetzt zu werden. Allerdings müssen bis zu einem Einsatz des Messsystems als Geruchsmonitor noch unbeantwortete Fragen geklärt werden. Besonders die Probenahme, unabhängig vom Messsystem (H₂S-Onlinemessgeräte, chemosensorische Messsysteme), ist problematisch, da durch die ungeklärten Luftströmungsverhältnisse in der Kanalisation nicht erkennbar machen, welche Emissionen mit welcher Verdünnung gemessen werden. Darüber hinaus gilt es aus technischer Sicht das Messsystem weiterzuentwickeln. So sollte z. B. das Messsystem bei Kanalmessungen standardmäßig vor dem Eintritt von Flüssigkeiten zuverlässig geschützt werden.

Nach bisheriger Kenntnis ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass es bei vorliegen geeigneter Randbedingungen möglich ist, mit chemosensorischen Messsystemen ein dem „Geruch“ vergleichbares Signal zu erreichen, über dieses z. B. Zudosierungen von Stoffen zur Abwasserbehandlung im Kanal möglich wird. Berücksichtigt werden sollte jedoch, dass das Messsystem derzeit noch einen Prototyp darstellt. Zukünftig könnte durch eine Online-Geruchsüberwachung Abwasseranlagen kontrolliert, Revisionsintervalle verlängert und die Einhaltung von Grenzwerten nachgewiesen werden. Mit einer methodisch fundierten Vorgehensweise, nämlich der technisch-sensorischen Geruchsmessung, in Kombination mit der GEP-Messmethodik, sind Geruchsmessungen in ihrer Aussagekraft zu verbessern und zu erweitern.

5 Punkteinleitung von Geruch durch Indirekteinleiter

5.1 Allgemeines – rechtliche und fachliche Randbedingungen

Gemäß Satzungen, Verordnungen und technischen Regelwerken ist die Einleitung von Stoffen, die schädliche oder unzumutbare belästigende Gerüche verbreiten, zu unterlassen (Landesbauordnungen, kommunale Einleitbedingungen und technische Regelwerke: DWA-M115, DIN EN 752-2 u. -3). Vom Abwasserbeseitigungspflichtigen wird deshalb in der Entwässerungssatzung nach den allgemeinen anerkannten Regeln der Technik (a. a. R. d. T.) festgelegt, wie das Abwasser zu überlassen ist.

Richtwerte für die Beschaffungskriterien sind u. a. im Merkblatt DWA-M 115-2 (DWA, 2005) enthalten. Die Anforderungen des Genehmigungsbescheides sind von dem Abwasserbeseitigungspflichtigen zu überwachen. Jedoch existieren bisher keine Angaben über Einleitbedingungen für Geruchsstoffe als Vielstoffgemisch. Begrenzt ist derzeit lediglich ein Geruchsstoff, nämlich Sulfid.

Ein wesentliches Problem war bisher die mangelnde Möglichkeit der Objektivierung des Eintrages an Geruchsbelastung und damit verbunden eine verlässliche Quantifizierung.

Zu klären ist, ob Einleitungen von Indirekteinleitern hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz und damit als maßgebender Einflussfaktor auf Geruchsbelastungen in Kanalisationen zu identifizieren sind. Hierzu wurden GeruchsstoffEmissionsPotential-Messungen (GEP) durchgeführt.

5.2 Einleitung von Geruchsstoffen durch Indirekteinleiter

Geruchsstoffe treten in nahezu allen Produktions- und Verarbeitungsprozessen auf, die mit Stoffumwandlungsvorgängen verbunden sind. Sie entstehen häufig auch als Neben- und Zwischenprodukte. Die Art und Intensität der entstehenden Gerüche hängen dabei unmittelbar von den produktionsbedingten und branchenspezifischen Reaktionsbedingungen ab.

Nachfolgend sind in der Tab. 5.1 Beispiele für Geruchsstoffe in verschiedenen Branchen aufgeführt.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden GEP-Messungen an Abwässern durchgeführt, die durch Einleitungen aus verschiedenen Industriezweigen wie

- Fleischverarbeitung,
- Brauerei,
- Chemieindustrie,
- Milchverarbeitung,
- Spedition,
- Wäscherei

geprägt waren.

Tab. 5.1: Geruchsstoffe in verschiedenen Branchen (aus VOGT UND VAN HUET, 2003; LITTLETON UND REN 1992; WEDGWOOD UND COOPER, 1953; HÖKE UND HEMPEL, 1990; SENETAR, 1986; KUSCK, 1991; BAUER, 1990; HAGENDORF 1987; HARTINGER, 1985; LÖFFLER, 1991; MARTIN ET AL., 1994; MATSUI ET AL., 1988; STEIDLE, 1985; RÜFFER, 1986; MÖBIUS, 1986)

Branche	Geruchsstoffe
Deponien, Kompostwerke, Klärwerke, MBA	Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Amine, Aldehyde, Dichlor- und Tetrachlormethan, org. Schwefelverbindungen, Benzol, Toluol
Fischverarbeitung	Trimethylamin, Ammoniak, Aldehyde (Acrolein)
Ölraffinerien	Ethylmercaptan, Schwefelwasserstoff
Tierkörperverwertung	Buttersäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptane
Filmherstellung	Valeriansäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff
Pharmaindustrie	Pyridin, Phenol
Gießereien	Ammoniak, Phenol, Amine
Kaffee-, Kakao-Röstereien	Acetaldehyd, Alkohole, arom. Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren, Ketone, Mercaptane, Phenole
Massentierhaltung	Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Amine, Aldehyde
Lösemittelumfüllstationen, Speditionen	Lösemitteldämpfe, Alkohole, Ethanol, Ethylenglykol, arom. Kohlenwasserstoffe, Benzol, Ester, Fettsäuren, Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe
Lebensmittelherstellung (Fertigsoßen, Fertigsuppen, Pommes frites, Fisch-, Wurst- und Schinkenräuchereien)	Ammoniak, Aldehyde, Alkohole, Trimethylamin, arom. Kohlenwasserstoffe, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Ketone, Naphthene, Phenole, org. Schwefelverbindungen
Holzwerkstoffindustrie	Phenole, Phenylmethandiisocyanate, Carbonsäuren, Fettsäuren, arom. Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd
Kohleveredelung	Phenol, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Acetophenon, Pyridin, organische Schwefelverbindungen, Aceton, Alkylbenzole
Metallbearbeitung und Metallverarbeitung	Chlorparaffine, leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, andere Lösungsmittel
Herstellung von Zellstoffe, Papier und Pappe	Essigsäure, Ameisensäure, Methanol, leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Chloroform), Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Tetrachlorethen
Herstellung von Grundchemikalien	Ameisensäure, Methanol, Toluol
Herstellung keramischer Erzeugnisse	ätherische Öle, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Phenol
Herstellung von Arzneimitteln	chlorierte Kohlenwasserstoffe (insbesondere Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff), Methanol, andere Lösungsmittel

5.3 Geruchsstoffquantifizierung mittels GeruchsstoffEmissionsPotential-Messungen

5.3.1 Vorgehensweise

Die Probenahmen erfolgten stichprobenartig in Zusammenarbeit mit den STEB KÖLN AÖR. Die Abwasserproben wurden direkt am Übergabeschacht des Industrieabwassers in die öffentliche Kanalisation durch die Mitarbeiter der STEB KÖLN AÖR genommen. Die Probenahmestellen befanden sich zum großen Teil auf dem jeweiligen Werksgelände. Vor jeder Abwasserprobenahme wurden vor dem Öffnen der Schachtabdeckung Kanalluftproben aus der Kanalatmosphäre entnommen.

Je nach Branche und Produktion kann das GEP erheblichen tageszeitlichen Schwankungen unterliegen. Daher wurde mit den Firmen in Zusammenarbeit mit den STEB KÖLN AÖR, ein zur Charakterisierung des Abwassers repräsentativer Probenahmezeitpunkt festgelegt.

Eine detaillierte Beschreibung der Probenahme von Luftproben aus der Kanalatmosphäre sowie der Versuchsdurchführung von GEP-Messungen finden sich im Kapitel 4.2.

Auf Wunsch der Unternehmen wurden ihre Firmennamen anonymisiert.

Hinzuweisen bleibt, dass die GEP-Messungen des Abwassers einer Wäscherei aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden konnte. Die Begasung des Abwassers im GEP-Testreaktor führte zu einer großen Schaumbildung, so dass keine Abluftproben entnommen werden konnten. Nach zweimaligem Versuch wurde dieser Industriezweig nicht weiter beprobt. Die Messungen der Geruchsstoffkonzentration in der Geruchprobe der Kanalluft ergaben äußerst geringe Werte $< 100 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Luft}}$.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der GEP-Messungen zu den untersuchten Industrieabwässern dargestellt.

Eine ausführliche Daten- sowie Bilderdokumentation über die Probenahmen, GEP-Messdaten sowie den wichtigsten Ergebnissen der gasanalytischen Messungen sind auf beigefügter CD unter *Kap_12 > Kap_12_06 > Ergebnisse_Geruchsmessungen_Einzelmesstage.pdf* zu finden.

5.3.2 Fleischverarbeitung

Im Bereich der wurst- und fleischverarbeitenden Industrie wurden zwei verschiedene Betriebe (Firma „Fleisch A“ sowie Firma „Fleisch B“) beprobt. Bei den beiden Betrieben handelt es sich um rein fleischverarbeitende Betriebe, die keine eigene Schlachtereie unterhalten.

Bedingt durch die in der Regel im Abwasser von fleischverarbeitenden Industrien vorhandenen Fette, die zu hohen CSB- sowie N-Konzentrationen führen, kann es insbesondere bei langen Abwasserstandzeiten zur Bildung von Sulfid bzw. H_2S und NH_4 bzw. NH_3 kommen. Zeitweise können daher massive Geruchsprobleme auftreten.

Die Firma „Fleisch A“ stellt Wurstwaren unter Verarbeitung diverser Fleischsorten wie Rind-, Lamm- und Truthahnfleisch unter Zugabe von Gewürzmischungen her. Produktionsbedingt kann es zu geringen Unterschieden bei der am Probenahmetag für die Produktion verwendeten Gewürzmischung kommen. Das in die öffentliche Kanalisation eingeleitete Abwasser setzt sich aus den in der Abb. 6.11 aufgezeigten Teilströmen zusammen. Alle genannten Abwasserteilströme werden kontinuierlich in die Kanalisation abgegeben. Dem Abgabepunkt in die öffentliche Kanalisation ist seit der Firmengründung ein Fettabscheider vorgeschaltet. An diesem Abgabepunkt wurden mehrmalig Abwasserproben sowie Kanalluftproben gezogen. Bei dem Schacht handelt es sich um einen Vereinigungsschacht von Produktions- und Regenwasser, in dem die Teilabwasserströme aus dem Sanitär- und Kantinenbereich, der Brühwurstkochung sowie Regenwässer abgeleitet werden.

Nach den Angaben der Firma „Fleisch A“ ist es in den letzten Jahren zu Geruchsbeschwerden gekommen, die am häufigsten im Sommer auftreten. Korrosionseffekte wurden jedoch in dem auf dem Firmengelände verlegten Abwasserkanal nicht beobachtet.

Die Ergebnisse der Geruchsuntersuchung sind in der Tab. 5.2 zusammengefasst.

Sowohl die Proben aus der Kanalatmosphäre als auch die GEP-Abluftproben wiesen einen branchentypischen Geruch auf.

Tab. 5.2: *Ergebnisse von Geruchsuntersuchungen des Abwassers aus dem fleischverarbeitenden Betrieb „Fleisch A“*

Probennr.	H_2S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	GEP	H_2S (Kanalluft)	Kanalluft	Temp.-Abw.	pH-Wert	Geruchsart		Witterung
	[ppm]	[GE _E /m ³ Abw.]	[ppm]	[GE _E /m ³ Luf.]	[°C]	[-]	GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre	
1	<0,2	2.870.000	0	43.000	26	8,1	würzig, Maggi, Glutamat	deutlicher Gewürzgeruch, würzig, fleischig	trocken
2	100	1.110.000	3	300	22	5,4	Wurst, Fleisch, würzig, leicht ekelig, Gyros, gebraten	fleischig, würzig	Regen
3	<0,2	121.000	3	2.100	25	7,7	fleischig, würzig, Zwiebeln	fleischig, würzig, Zwiebeln	Regen
4	3	5.210.000	n.g.	2.100	25	5,3	fleischig, würzig, leicht n. Knoblauch	fleischig, würzig, leicht Knoblauch	bedeckt

Auffällig ist das GEP-Ergebnis der Probennummer 3, das, im Vergleich zur Probennummer 2 sowie den anderen Ergebnissen, als sehr niedrig eingestuft werden kann. Im beprobten Vereinigungsschacht vermischten sich infolge von Niederschlag Regenwasser und Produktionswasser, die ein eher geringes GEP hervorriefen. Bei der Probennummer 2 wurde im Vereinigungsbauwerk allein die aus dem Produktions- und Sanitär-/Kantinenbereich kommende Kanalhaltung beprobt. An Trockenwettertagen (Probennummer 1 und Probennummer 4) kam es zu hohen Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre, die bei Regenfällen stark abnahmen.

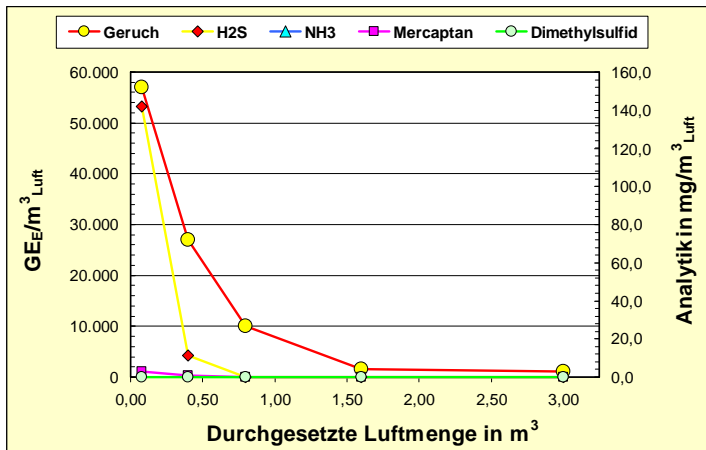


Abb. 5.1:
GEP und H₂S-EP des fleischverarbeitenden Betriebes „Fleisch A“

Das Abwasser wies in der Probe 2 ein sehr hohes H₂S-Emissionspotential von 1.187 mg/m³_{Abwasser} auf, was gemessen in der GEP-Abluftprobe (entnommen nach 1,5 Minuten) einer H₂S-Konzentration von ca. 100 ppm entspricht (s. Abb. 5.1). Dies weist auf den für den Lebensmittelbereich typischen hohen Anteil an organischer Substanz sowie organischen Schwefelverbindungen hin.

In den Proben 1, 3 und 4 wurden in der GEP-Abluftprobe H₂S-Konzentrationen in Höhe von bis zu 3 ppm sowie geringe Mengen an Mercaptan (< 1 ppm) sowie bis zu 12 ppm Dimethylsulfid festgestellt. In der Kanalluftprobe wurden bis zu 3 ppm H₂S sowie bis zu 6 ppm Dimethylsulfid gemessen.

Unter Ausschluss der nicht repräsentativen Probe 3 kann für die Firma „Fleisch A“ als geometrisches Mittel ein GEP in Höhe von 2.550.830 GE_E/m³_{Abwasser} festgehalten werden. In der Kanalluft wurde im geometrischen Mittel um die 3.000 GE_E/m³_{Luft} festgestellt.

Die Firma „Fleisch B“ stellt überwiegend Fleisch- und Wurstwaren aus Schweine- und Rindfleisch unter Zugabe von Gewürzmischungen her. Somit fallen z. B. auch Abwässer aus der Brühwurstkochung an. Das Abwasser wird in einer Flotationsanlage behandelt. Leider liegen zur Firma „Fleisch B“ keine detaillierten Angaben zum Betrieb bzw. zur Produktion etc. vor. Der Bitte um Beantwortung der an die Firma versandten Umfragebögen wurde leider nicht nachgekommen.

Gasanalytisch konnten lediglich bis zu 3 ppm Ammoniak festgestellt werden. Da jedoch bei der angewandten Messmethodik auch andere basische Stoffe angezeigt werden, kann dies auch auf ein Vorhandensein von Aminen deuten. Die Abwassertemperatur betrug 16 °C. Während der GEP-Messung kam es zur leichten Schaumbildung.

Die Ergebnisse der Geruchsuntersuchung sind in der Tab. 5.3 zusammengefasst.

Beim ersten Beprobungstermin des Betriebes stand aus technischen Gründen für die Analyse kein Abwasser zur Verfügung.

Tab. 5.3: Ergebnisse von Geruchsuntersuchungen des Abwassers aus dem fleischverarbeitenden Betrieb „Fleisch B“

Probenr.	H_2S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	GEP	H_2S (Kanalluft)	Kanalluft	Temp.-Abw.	pH-Wert	Geruchsart		Witterung
	[ppm]	$[GE_E/m^3_{Abw.}]$	[ppm]	$[GE_E/m^3_{Luft}]$	[°C]	[-]	GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre	
1	n.g.	n.g.	n.g.	1.100	24	7,6	Wiener Würstchen, leicht würzig	kohlig, fischig	trocken
2	n.g.	137.000	n.g.	1.300	16	7,0	Wiener Würstchen, leicht würzig	Wiener Würstchen, würzig	Regen
3	<0,2	262.000	n.g.	750	17	n.g.*	Wiener Würstchen, leicht würzig	leicht fäkal, würzig	bedeckt

* = Gerät defekt

Sowohl die Proben aus der Kanalatmosphäre als auch die GEP-Abluftproben wiesen im Wesentlichen einen branchentypischen Geruch auf. Auffällig ist die Charakterisierung der Geruchsprobe aus der Kanalatmosphäre der Probennummer 1. Nach Aussagen des Betriebes sind zeitweilig an dem Übergabeschacht bei geringer Abwassermengenabfuhr des Betriebes Geruchsfahnen anderer umliegender Indirekteinleiter zu beobachten. Zum Zeitpunkt der Probenahme bei der Probennummer 1 wurden an dem Übergabeschacht des Betriebes „Fleisch B“ nach Aussagen des Probenahmeteam der Universität Kassel Geruchsfahnen vermutlich anderer umliegender Betriebe wahrgenommen. So wurde z. B. in der Abluft des Übergabeschachtes der Geruch nach Abwasser einer Brauerei wahrgenommen. Dieser steht in Verbindung mit einer etwa 100 Meter in Fließrichtung unterhalb des Probenahmeschachtes ansässigen Brauerei.

In den Geruchsproben der GEP-Abluft sowie Kanalatmosphäre wurde kaum H_2S festgestellt.

Die untersuchte Abwasserprobe der Probenr. 3 wies ein GEP in Höhe von $262.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ sowie für die Kanalluft eine Geruchsstoffkonzentration von $750 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Luft}}$ auf.

Fazit (Firmen „Fleisch A“ und „Fleisch B“): Das GEP der untersuchten Abwasserproben offenbarte große Schwankungsbreiten der gemessenen GEP und zeigte einen deutlichen Einfluss der je nach Produktionsziel verwendeten Würzmischungen, die zu dem branchentypischen Geruch des Abwassers führten. Bei Firma „Fleisch A“ wurden sehr hohe Konzentrationen an Schwefelverbindungen festgestellt, was auf ein eindeutiges Anaerobieproblem hinweist. Bei Firma „Fleisch B“ hingegen wurden in den Luftproben kein H_2S , NH_3 , Mercaptan und Dimethylsulfid festgestellt. Die festgestellten Geruchsarten sind branchentypisch.

Das Abwasser der Firma „Fleisch A“ wies ein sehr hohes GEP und das Abwasser der Firma „Fleisch B“ ein mittelstarkes GEP auf.

5.3.3 Brauerei

Das Abwasser von Brauereien wird durch die Einstellung der biersortenspezifischen Stammwürzekonzentration und durch die verwendeten Malzsorten geprägt. In der Regel ist zudem das Abwasser durch hohe CSB-Konzentrationen von 2.000 mg/l bis 5.000 mg/l belastet. Dies kann zur Bewuchsbildung im Kanal sowie zu Korrosions- und Geruchsproblemen führen.

Es wurden zwei unterschiedliche Brauereien beprobt. Die untersuchten Brauereien produzieren beide Kölsch (helles Bier).

Das Abwasser hat produktionsbedingt basische Eigenschaften, so dass vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation das Abwasser in einem Tank zwischengespeichert und durch Zugabe von Salzsäure neutralisiert wird. Die Brauerei betreibt eine weitergehende Abwasserbehandlung.

Die verschickten Umfragebögen zum Betrieb sowie zur Produktion und deren Abwasser wurden von beiden Firmen nicht beantwortet, so dass leider keine Daten zur Verfügung stehen.

Es wurden sowohl durch Neutralisation vorbehandeltes Abwasser als auch unbehandeltes Abwasser untersucht. Die parallel zur Probennummer 2 der Brauerei A entnommene Luftprobe entstammte nicht, wie sonst üblich, aus der Kanalatmosphäre an der Übergabestelle. Die Luftprobe wurde fünf Minuten nach Befüllung und luftdichtem Verschließen des Abwasserprobebehälters für die GEP-Messung aus der Gasphase dieses Probenahmebehälters entnommen. Die Ergebnisse zu diesen Luftproben sind damit nicht repräsentativ.

Tab. 5.4 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten GEP-Messungen bei der Firma „Brauerei A“ sowie Firma „Brauerei B“.

Tab. 5.4: Ergebnisse von Geruchsuntersuchungen des Abwassers von zwei verschiedenen Brauereien

Probennr.	H ₂ S (1,5 Minuten Abluft, GEP) [ppm]	GEP [GE _E /m ³ _{Abw.}]	H ₂ S (Kanalluft) [ppm]	Kanalluft [GE _E /m ³ _{Luft}]	Temp.-Abw. [°C]	pH-Wert [-]	Geruchsart		Witterung	Bemerkungen
							GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre		
"Brauerei A"										
1	<0,2	277.000	<0,2	340	28	7,9	säuerlich, Bier	Bier, säuerlich	trocken	--
2	n.g.	3.120.000	<0,2	9.000**	28	8,1	malzig, Bier, Hopfen	malzig, Bier, Hopfen	Regen	Ohne Vorbehandlung
3	<0,2	566.000	n.g.	2.500	20	n.g.*	Bier, säuerlich	sauer, Bier	bedeckt	
"Brauerei B"										
1	2	132.000	n.g.	1.400	29	7,3	Bier, säuerlich	Bier	Regen	--
2	<0,2	75.900	n.g.	560	27	7,9	Bier, säuerlich	vergoren, Bier	Regen	--
3	<0,2	581.000	n.g.	32.000	27	8,2	Bier, malzig, Brauerei	Bier, malzig	Schneefall	Ohne Vorbehandlung

* = Gerät defekt

** = Probenahme aus dem Luftraum des Abwasserprobebehälters

Die festgestellten Geruchsarten sind branchentypisch. Dabei wurde die vorversäuerte Probe als säuerlich bezeichnet und die Probe des nicht vorversäuerten Abwassers beider Brauereien als nach Bier und malzig riechend bewertet.

Ohne Neutralisation lagen die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen deutlich höher als bei einer vorbehandelten Abwasserprobe. Das Abwasser wies ein GEP von bis zu 3.120.000 GE_E/m³_{Abwasser} auf. Im Fall der Brauerei A fand infolge der Vorbehandlung des Abwassers eine GEP-Reduktion um das 100-fache statt. Bei der Brauerei B konnte eine GEP-Reduktion von 77 % festgestellt werden. Auch in der Gasphase des Probenahmebehälters konnten deutlich geringere Geruchsstoffkonzentrationen beobachtet werden.

Die gasanalytischen Messungen ergaben in der GEP-Abluftprobe geringe Mengen an Schwefelwasserstoff (< 2 ppm) sowie geringe Konzentrationen an Ammoniak (< 2 ppm). In der Kanalluft konnten keine der untersuchten Einzelstoffe nachgewiesen werden.

Im geometrischen Mittel konnte für das vorbehandelte Abwasser der Brauereien ein GEP von $199.080 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ und eine Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre von $1.610 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Luft}}$ festgestellt werden.

Fazit: Die gasanalytischen Messungen haben vernachlässigbar geringe Mengen an Schwefelwasserstoff aufgezeigt, was auf geringe Anaerobieprobleme hinweist. Das Abwasser beider Brauereien wiesen ein mittelstarkes GEP auf.

5.3.4 Chemieindustrie

In dem untersuchten Chemiebetrieb werden Salze sowie Spezialchemikalien produziert, die von Industriekunden eingesetzt werden. In die öffentliche Kanalisation gelangt nur ein geringer Teil der Werksabwässer. Hierzu zählen das Abwasser aus der Papierleim-, der Vulkanisationsbeschleuniger-Produktion sowie das Abwasser aus den sanitären Anlagen. Der Abwasseranfall und die Abwasserzusammensetzung variieren stark nach Ausrichtung der Produktion.

Die Abgabe des Abwassers erfolgt stand geregelt aus dem südlichen Übergabepumpwerk.

Das bei der Produktion von Vulkanisationsbeschleunigern anfallende Reaktionswasser wird nach der Trennung der organischen von der wässrigen Phase weiter behandelt. Die wässrige Phase wird einer Destillation unterzogen und das Destillat mittels H_2O_2 desodoriert. Falls erforderlich, erfolgt zudem eine pH-Wert Einstellung durch Zugabe von Natronlauge.

Die Ergebnisse der Geruchsuntersuchung sind in der Tab. 5.5 zusammengefasst.

Tab. 5.5: *Ergebnisse von Geruchsuntersuchungen des Abwassers aus einem Chemiebetrieb*

Probennr.	H_2S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	GEP	H_2S (Speicherbecken)	Speicherbecken	Temp.-Abw.	pH-Wert	Geruchsart		Witterung
	[ppm]	$[\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abw.}}]$	[ppm]	$[\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Luft}}]$	[°C]	[-]	GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre	
1	<0,2	12.100.000	<0,2	3.400	22	8,7	fischig, chemisch, faulig	faulig, schwefelig	trocken
2	<0,2	108.000	<0,2	2.400	16	8,0	fischig, chemisch, faulig	faulig, fischig	Regen
3	<0,2	43.500	n.g.	590	20	7,8	schwach stechend, leicht gegoren	fäkal	bedeckt
4	0	599.000	n.g.	14.000	13	n.g.*	verwest, säuerlich, fischig	fischig, säuerlich, verwest	Regen

* = Gerät defekt

Das GEP des Abwassers wies sehr große Schwankungsbreiten auf. Je nach produziertem Stoff wurden vernachlässigbar geringe GEP in Höhe von $43.500 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ bis hin zu sehr hohen GEP von bis zu $12.100.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ gemessen. Die Proben differierten im pH-Wert. Entsprechend wurden Unterschiede in der Geruchsart festgestellt, die in Abhängigkeit von dem pH-Wert von faulig-fischig bis nach fischig und säuerlich variierten. Die von den Probanden als „fischig“ definierte Geruchsart deutet auf Amine hin (s. hierzu auch Kap. 4.4.3 und Abb. 4.5).

In der GEP-Abluftprobe 1 wurden hohe Konzentrationen an Dimethylsulfid (15 ppm) sowie hohe Konzentrationen an Ammoniak (12 ppm) nachgewiesen. Ein Vorhandensein von Ammoniak in der Abluftprobe kann nach Aussagen von STEB KÖLN AÖR ausgeschlossen werden. Der angezeigte Wert deu-

tet eher auf Amine hin, da bei der angewandten Messmethodik auch andere basische Stoffe wie z. B. organische Amine angezeigt werden.

In den GEP-Abluftproben 2, 3 und 4 waren eher geringe Konzentrationen an den untersuchten Stoffen festzustellen. Die Konzentrationen an Schwefelwasserstoff lagen bei allen GEP-Abluftproben unterhalb der Nachweisgrenze.

In der Gasatmosphäre des Speicherbeckens konnten gasanalytisch keine der untersuchten Einzelstoffe festgestellt werden.

Fazit: Je nach Ausrichtung der Produktion wurden unterschiedlich hohe GEP, Einzelstoffkonzentrationen sowie unterschiedliche Geruchsarten festgestellt.

5.3.5 Milchverarbeitung

In dem milchverarbeitenden Betrieb wird eine breite Produktpalette von Desserts, Drinks, Joghurt, Käse, Milch, Sauermilchprodukte etc. hergestellt. Das Abwasser wird vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation neutralisiert. Detaillierte Angaben zum Betrieb und Produktion etc. liegen nicht vor.

Das Abwasser aus der Milchverarbeitung ist vor allem durch hohe Molke- oder Fettanteile und damit einhergehende Anteile an leicht verfügbaren Substanzen zu charakterisieren. ATV (2000) nennt BSB₅-Tagesfrachten im Rohabwasser von im Mittel 2.000 kg/d. Neben den Produkt-Inhaltsstoffen finden sich im Abwasser die eingesetzten Reinigungs- und Desinfektionsmittel.

Der Beprobungsschacht befand sich auf dem Werksgelände kurz bevor das Abwasser in die öffentliche Kanalisation eingeleitet wird. Hierbei handelt es sich um ein Vereinigungsbauwerk des Abwasser- und Regenwasserstroms.

Tab. 5.6 zeigt die Ergebnisse der Geruchsmessungen. Auch hier zeigte sich deutlich der durch Regenwasser erzeugte Verdünnungseffekt des GEP der Probe 1. Bei Trockenwetter wurden bis zu 152.000 GE_E/m³_{Abwasser} festgestellt. Gasanalytisch konnte lediglich in der Probe 2 Ammoniak (3 ppm) nachgewiesen werden.

Tab. 5.6: *Ergebnisse von Geruchsuntersuchungen des Abwassers aus einer Milchverarbeitung*

Probennr.	H ₂ S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	GEP [GE _E /m ³ _{Abw.}]	H ₂ S (Kanalluft)	Kanalluft [GE _E /m ³ _{Luft}]	Temp.-Abw. [°C]	pH-Wert [-]	Geruchsart		Witterung
	[ppm]		[ppm]				GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre	
1	n.g.	10.400	n.g.	290	26	10,2	säuerlich, süß, Molke	faules Obst, säuerlich	Regen
2	0	152.000	n.g.	840	23	8,7	säuerlich, milchig	saure Milch, säuerlich	Schneefall
3	<0,2	103.000	n.g.	400	23	n.g.*	säuerlich	säuerlich	bedeckt

Fazit: Das GEP des Produktionsabwassers aus der milchverarbeitenden Industrie kann als mittelstark eingestuft werden. Gasanalytisch konnte lediglich Ammoniak in geringen Mengen nachgewiesen werden. Die Geruchsart ist branchentypisch süß, milchig bis leicht säuerlich, was ein Hinweis auf Vorhandensein organischer Säuren sein kann.

5.3.6 Spedition

Das in einer Spedition anfallende Abwasser enthält im Wesentlichen das aus der Tanklastzuginnenreinigung anfallende Wasser. Hinzu kommt Abwasser aus dem Sanitärbereich.

Die Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen zeigt Tab. 5.7.

Je nach Tanklastzuginnenreinigung können die GEP des Abwassers enormen Schwankungen unterliegen (s. Probe 2 und Probe 3).

In der Kanalluft wurden hohe Geruchsstoffkonzentrationen festgestellt. Die in der Kanalatmosphäre (Luftprobe 1) analysierte geringe Konzentration an Geruchsstoffen steht vermutlich in Verbindung mit den spezifischen Witterungsbedingungen und ggf. mit den in der Kanalisation vorherrschenden Luftvolumenstrombedingungen.

Deutlich zeigte sich der branchentypische Geruch (s. Tab. 5.7).

Gasanalytisch lagen die untersuchten Einzelstoffe H₂S, NH₃, Mercaptan und Dimethylsulfid unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich in der Probe 3 konnte Schwefelwasserstoff (3 ppm) sowie Dimethylsulfid (3,5 ppm) nachgewiesen werden, was den im Vergleich zum GEP hohen Wert an gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalluft erklärt.

Tab. 5.7: Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen des Abwassers aus einer Spedition

Probennr.	H ₂ S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	GEP [GE _E /m ³ Abw.]	H ₂ S (Kanalluft)	Kanalluft [GE _E /m ³ Luft]	Temp.-Abw. [°C]	pH-Wert [-]	Geruchsart		Witterung
	[ppm]		[ppm]				GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre	
1	n.g.	24.400	n.g.	670	19	7,7	Lacke, chemisch, Kühlmittel, Kunststoff	Abgase, Heizöl, benzinartig	Regen
2	<0,2	98.000	n.g.	7.100	21	7,7	benzinartig, chemisch, lackartig, Abgase	Lösemittel, benzinartig	Regen
3	n.g.	6.490	3	7.100	24	8,4	Lösemittel, Lacke, säuerlich	faulig, benzinartig, Teer	bedeckt

Fazit: Gasanalytisch konnten in einer Probe Schwefelwasserstoff (3 ppm) sowie Dimethylsulfid (3,5 ppm) nachgewiesen werden. Die festgestellte Geruchsart war branchentypisch.

Das Abwasser der Spedition wies ein sehr geringes GEP auf, das je nach Tanklastzuginnenreinigung starken Schwankungen unterlag.

5.4 Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung

Industrielle Abwässer sind in erhöhtem Maße als potentielle Geruchsquelle relevant. Dabei können die Abwasserströme nicht nur produktionsbedingt bereits Geruchsstoffe enthalten. Infolge hoher Abwassertemperaturen sowie hoher Konzentrationen an stark zehrenden Stoffen im Abwasser kann es bereits vor der Übergabestelle in die öffentliche Kanalisation, z. B. durch lange Standzeiten in einem Vorlagebehälter, zur Bildung geruchsintensiver Stoffe kommen.

Bei den Untersuchungen wurde die produktspezifische Geruchsbelastung deutlich, die je nach Ausrichtung der Produktion mehr oder weniger ausgeprägt war. Es konnte festgestellt werden, dass

durch Vorbehandlungen des Abwassers, z. B. durch eine Neutralisation, oder durch Verdünnungseffekte infolge von Niederschlag, eine Geruchsreduzierung von bis zu 90% möglich ist.

Aufgezeigt werden konnte, dass punktuell eingeleitete Abwasserströme aus unterschiedlichen Industrien mittels GEP-Messungen hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz objektiv quantifiziert werden können. Gasanalytische Messungen sowie die Bestimmung der Geruchsart, ermöglichen ggf. eine weitere Spezifizierung potentieller Ursachen. Trotz hoher GEP-Werte im Abwasser wurden geringe bis keine Schwefelwasserstoffkonzentrationen in den Abluftproben festgestellt, so dass dieser Parameter nicht immer als Leitparameter für die Geruchsrelevanz geeignet scheint. Anhand des GEP könnten zukünftig Einleitbeschränkungen für Geruchsstoffe ausgesprochen und überwacht werden. An dieser Fragestellung muss weiterhin intensiv geforscht werden.

Auf effiziente Weise können zudem mittels GEP-Messungen maßgebliche, geruchsbeladene Teilströme und somit Schwachstellen eines Systems aufgezeigt und auf dieser Grundlage gezielt Maßnahmen angesetzt werden (FRECHEN UND FREY, 2005). Präventivmöglichkeiten zur Minderung der Entstehung von Gerüchen sind stets Symptombekämpfungsmaßnahmen vorzuziehen.

Basierend auf den in den vorangegangenen Kapiteln dargelegten Ergebnissen ergibt sich zusammenfassend die in Tab. 5.8 veranschaulichte Bewertung der gemessenen GEP.

Tab. 5.8: *Bewertung der untersuchten Abwässer industrieller Betriebe hinsichtlich des Geruchsstoffemissionspotentials*

Bewertungsstufen	gering	mittel	hoch
Indirekteinleiter			
Fleisch- und Wurstverarbeitung			
Fleisch A			X
Fleisch B		X	
Brauereien			
Brauerei A		X	
Brauerei B		X	
Chemische Industrie	X	X	X
Milchverarbeitung		X	
Spedition	X		

6 Bewertung weiterer Einflussfaktoren auf die Geruchstoffentwicklung

6.1 Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien

6.1.1 Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen

Wasch- und Reinigungsmittel stellen die wesentlichen Haushaltschemikalien dar, die durch Haushalte in die Kanalisation eingeleitet werden. Diese gelangen nach Gebrauch nahezu vollständig chemisch bzw. physikalisch verändert bzw. mikrobiologisch abgebaut über den Eintragspfad Abwassereinleitung zunächst in die Kanalisation und über Kläranlagen schließlich in das Gewässer. Die Einleitung erfolgt mehr oder minder gleichmäßig in Abhängigkeit von der Bevölkerungsdichte.

Die Wirkung bestimmter Inhaltsstoffe im Gewässer, wie z. B. Schaumbildung oder Eutrophierung hat bereits vor mehr als 25 Jahren zu einer ersten Umweltschutzgesetzgebung für Wasch- und Reinigungsmittel geführt (BMU, 1989).

Die Entwicklung der Wasch- und Reinigungsmittelgesetzgebung in Deutschland und der Europäischen Union zeigt Tab. 16.9 und Tab. 16.10. Wichtige Vorschriften auf Bundes- und Länderebene zeigt die Tab. 16.11. Die für den Bereich Wasch- und Reinigungsmittel relevanten rechtlichen Regelungen sind grau unterlegt.

6.1.2 Verbrauch von Wasch- und Reinigungsmitteln

Durch den IKW werden regelmäßig statistische Daten zum Verbrauch ausgewählter Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) erhoben. Die Erhebung geht auf die Verfahrensregelung zur Mitteilung der Angaben nach § 9 des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes (WRMG, 1987) zurück. Nähere Erläuterungen finden sich unter UBA (1989) sowie UBA (2001).

Die Produktion von Wasch- und Reinigungsmitteln ist seit den 50er Jahren mit dem ständig zunehmenden Lebensstandard um das dreifache angestiegen und seitdem bei etwa 1,5 Millionen Tonnen pro Jahr konstant geblieben (BMU, 1989). Die Ursachen für den Anstieg waren im Wesentlichen ein ansteigender Hygieneanspruch sowie eine zunehmende Verbreitung von Wasch- und Geschirrspülmaschinen (s. hierzu auch Kap. 6.3.5).

Die Wirkung von Waschmitteln auf die Umwelt wird durch das Verhalten der Inhaltsstoffe und durch die eingesetzte Menge im Waschvorgang beeinflusst. Im Jahr 1975 lag der Verbrauch bei 275 Gramm Waschmittel pro Wäsche. Konzentrierte Darreichungsformen wie Kompaktwaschmittel, Waschmittel-Tabletten und Flüssigwaschmittel oder Gele reduzierten den Verbrauch.

Den Verbrauch an Waschmitteln in Deutschland seit 1991 zeigt Tab. 6.1. Die Verbrauchsmengen von Wasch- und Reinigungsmitteln im Jahr 2001 zeigt Abb. 6.1.

Heute werden etwa 70 Gramm pro Waschgang dosiert. Somit sank in den letzten 10 Jahren der Pro-Kopf-Verbrauch an Waschmitteln in Deutschland von über 10 kg pro Jahr auf 7,7 kg im Jahr 2001. Dies bedeutet einen wesentlich verringerten Eintrag von Inhaltsstoffen in den Abwasserpfad (GLATHE UND SCHERMER, 2003).

Tab. 6.1: Verbrauch an Waschmitteln in Deutschland (Datenquelle: IKW, 2002)

Jahr	Universalwaschmittel				Spezialwaschmittel *)			Waschmittel insgesamt				Einwohnerzahl E	
	Pulver	flüssig	Tabs	ges	Pulver	flüssig	ges	Pulver	flüssig	Tabs	ges	am 31.12.	[kg/E]
1991				598.000			102.800				700.800	80.274.564	8,73
1992				562.000			76.500				638.500	80.974.632	7,89
1993				581.000			67.300				648.300	81.338.093	7,97
1994				589.500			63.700				653.200	81.538.603	8,01
1995	545.000	25.000		570.000	48.000	15.000	63.000	593.000	40.000		633.000	81.817.499	7,74
1996	545.000	22.000		567.000	47.500	18.500	66.000	592.500	40.500		633.000	82.012.162	7,72
1997	551.000	24.000		575.000	49.500	22.500	72.000	600.500	46.500		647.000	82.057.379	7,88
1998	557.000	25.000	3.000	585.000	52.500	27.500	80.000	609.500	52.500	3.000	665.000	82.037.011	8,11
1999	500.000	46.000	23.000	569.000	48.000	31.000	79.000	548.000	77.000	23.000	648.000	82.163.475	7,89
2000	445.000	64.000	38.000	547.000	44.000	39.000	83.000	489.000	103.000	38.000	630.000	82.259.530	7,66
2001	420.000	90.000	34.000	544.000	42.000	45.000	87.000	462.000	135.000	34.000	631.000	82.440.309	7,65
2002	406.000	118.000	30.000	554.000	38.000	51.000	89.000	444.000	169.000	30.000	643.000	82.500.000	7,79

*) gemäß IKW / A.I.S.E.-Definition Waschmittel für Feines, Wolle, Gardinen, ohne Vorbehandlungs- und Zusatzmittel, Pasten, Sprays
Hinweis: Die Bevölkerungszahl für 2002 ist geschätzt, weil bei Erhebung noch keine Zahl vorgelegen hat

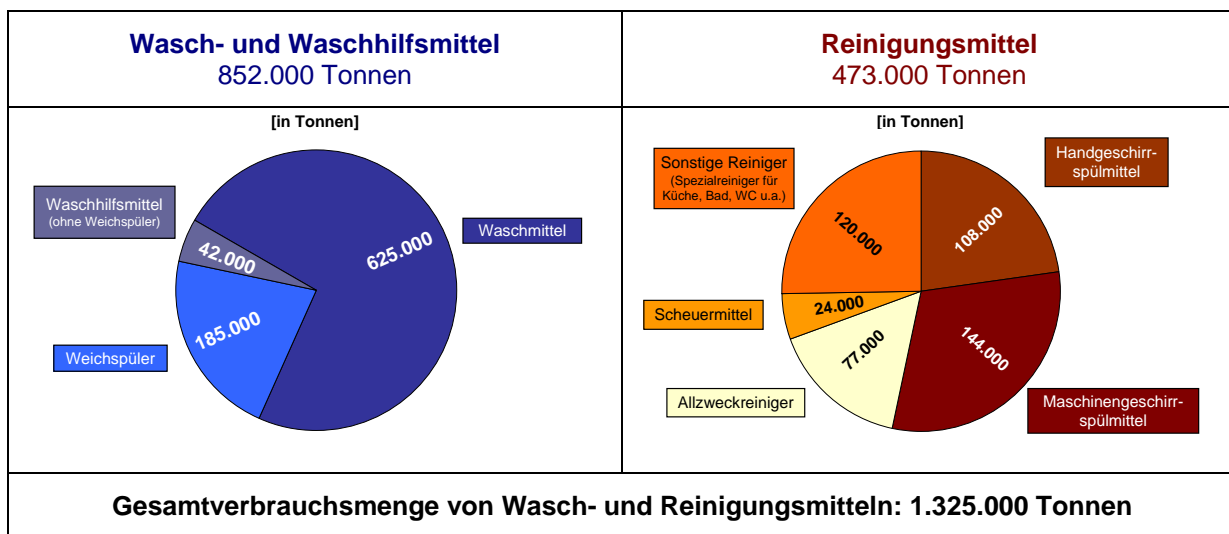


Abb. 6.1: Verbrauchsmengen Wasch- und Reinigungsmittel in Deutschland (Datenquelle: IKW, 2001 aus HAUTHAL UND WAGNER, 2003).

6.1.3 Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittel

In Haushalten früherer Jahrhunderte kamen Kernseifen zum Einsatz, deren Gebrauchseigenschaften später durch Zusatz von Soda und Wasserglas erheblich verbessert wurden. Die einfache Rezeptur zeigt folgendes Beispiel eines damals üblich verwendeten Waschmittels (KOPPE UND STOZEK, 1999):

- Seife 20% - 60%
- Wasserfreies Soda 20% - 40%
- Alkalisilikate 3%
- Natriumperborat 10%

Wesentlich komplexer aufgebaut sind im Vergleich hierzu die heutzutage gebräuchlichen Wasch- und Reinigungsmittel, die sowohl in Pulverform als auch vermehrt in flüssiger Form angeboten werden. Die Entwicklung der heutigen Waschrrohstoffchemie begann in den 20er Jahren.

Aus naturwissenschaftlicher Sicht lassen sich die Wasch- und Reinigungsmittel auf folgende wesentliche Grundkomponenten zurückführen:

- Tenside
- Säuren und Alkalien
- Lösemittel
- Dispergatoren und Komplexbildner
- Spezielle Zusatzstoffe und Formulierungshilfen

Als funktionelle Inhaltsstoffe werden Bleichsysteme, Enzyme oder Abrasiva hinzugefügt. Weiterhin sind Wachse, Silikone und Polymere enthalten.

Schwermetalle sind in Wasch- und Reinigungsmitteln nicht enthalten.

Die Tab. 16.14 zeigt beispielhaft Rahmenrezepturen für Waschmittel unterschiedlicher Darreichungsformen. Eine Beschreibung wesentlicher Bestandteile von Waschmitteln und deren wichtigsten Eigenschaften ist in der Tab. 16.15 enthalten.

Eine Betrachtung aller in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendeten Inhaltsstoffe würde den Rahmen dieses Forschungsprojektes sprengen.

6.1.4 Bewertung von Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz

Beispielhaft sind in der Tab. 6.2 wesentliche in Waschmitteln enthaltene Inhaltsstoffe hinsichtlich ihrer begünstigenden Wirkung zur Geruchsstoffbildung in Kanalisationen beurteilt. Viele dieser Inhaltsstoffe werden auch in Reinigungsmitteln eingesetzt.

Die in der Tab. 6.2 als „nicht relevant“ beurteilten Inhaltsstoffe sind nicht oder schwer abbaubar, sowie vereinzelt nicht biozid wirkend und somit in ihrer Wirkung auf eine Geruchsstoffbildung in Kanalisationen zu vernachlässigen.

Tab. 6.2: Bewertung ausgewählter in Waschmittel enthaltenen Inhaltsstoffe hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz in Kanalisationen (in Anlehnung an UBA, 2005; DORGELOH, 1994; BLFW, 1996; BLFW, 2001; HAUTHAL UND WAGNER, 2003, ergänzt)

Wirkstoffgruppe [%]	Beispiele	<i>nicht relevant</i>	<i>relevant, da</i>		
			leicht bis gut abbaubar	schwefelhaltig	Biozid
Anionische Tenside	Alkylbenzolsulfonat (LAS)		X	X	
	Alkansulfonate (SAS)		X	X	(X)
	Fettalkoholsulfate (FAS)		X	X	(X)
	Fettalkoholethersulfate		X	X	(X)
Nichtionische Tenside	Alkoholethoxylat		X		X
	Alkylpolyglucosid (APG)		X		
	Alkylglucamid		X		
Gerüststoffe	Natriumaluminiumsilikat (Zeolith A)	X			
	Nitrioltriacetat (NTA)		X		(X)
	Schichtsilikate (Polyphosphate)*	X	(X)		
	Natriumcarbonat (Soda)	X			
Cobuilder	Polycarboxylate	X			
	Natriumcitrat	X			
Bleichmittel	Natriumpercarbonat,-perborat	X			(X)
Bleichaktivator	Tetraacetylenhendiämin (TAED)		X		
Vergrauungsinhibitoren	Carboxymethylcellulose	X			
Korrosionsinhibitoren	Natriumsilikat	X			
Stabilisatoren	Phosphonate	X			
Schauminhibitoren	Silikone	X			
Enzyme	Amylasen, Cellulasen, Lipasen, Proteasen	X	(X)		
		X	(X)		
Optische Aufheller	Stilben-Derivat	X			
	Biphenyl-Derivat	X			
Alkohole	Ethanol, Glycerin		X		
Füllstoff	Natriumsulfat		X	X	
Sprengmittel (Auflösehilfen)	Cellulose-Derivate	X			
Duftstoffe	Moschus				X
Desinfektionsmittel (Mikrobiozide)	Aldehyde (Glutaraldehyd)				X
	Phenole				X
	Hexachlorophen				X

* Einsatz rückläufig

Kategorie: gut abbaubare Substanzen – schwefelhaltige Substanzen

Die wichtigste Gruppe der Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln stellen Tenside, insbesondere mengenmäßig, die anionischen Tenside dar. Kationische Tenside werden in Vollwaschmitteln nicht eingesetzt. Amphotere Tenside sind lediglich in Spezialwaschmitteln enthalten (GLATHE UND SCHEMER, 2003).

Anionische Tenside sind aus Gründen ihrer biologisch guten Abbaubarkeit, ihrer bioziden Wirkung, sowie der hohen Einsatzmengen, als relevant identifiziert wurden. Im Folgenden sollen die Gründe für ihre Relevanz kurz erläutert werden:

- Tenside können eine Sauerstoffzehrung bewirken und zudem mikrobiozid durch Zersetzungswirkung auf die Organmembran wirken (BERTH ET AL., 1988).
- Der wichtigste Vertreter ist das Laurylalkylsulfonat (LAS) der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate. Diese Stoffe bestehen aus Kohlen- und Wasserstoffatomen (Alkyl- bzw. Alkylbenzolrest) und einem Schwefelsäurerest (Sulfon-Bestandteil) (LOHSE, 1986).

- Anionische Tenside können mit im Abwasser enthaltenen kationischen Tensiden Fällprodukte bilden (DORGELOH, 1994) und sich in Sedimenten anlagern. Ihr biologischer Abbau erfolgt nur unter aeroben Bedingungen (SCHÖBERL, 1989; GOßLER UND MIESS, 1987).
- Beim Primärabbau erfolgt eine Abspaltung der hydrophilen Gruppe vom hydrophoben Molekülteil, mit der Folge des Verlustes der Oberflächenaktivität und des toxischen Potentials. In den nachfolgenden Abbauschritten werden die Primärprodukte in immer kleinere und einfacher strukturierte Metaboliten zerlegt. Der Totalabbau ist mit der Bildung von Mineralisationsprodukten wie Kohlendioxid, Wasser und anorganischen Salzen (Chlorid, Sulfat) abgeschlossen (GLATHE UND SCHERMER, 2003).

Fazit: Anionische Tenside sind in Kanalisationen durch biologische Prozesse abbaubar. Für den Abbauprozess ist Sauerstoff notwendig. Anionische Tenside enthalten i.d.R. Schwefelverbindungen.

Viele nicht-ionische Tenside sind Produkte auf Kohlehydratebasis wie Zuckerester oder Fettsäureester und damit biologisch leicht bis gut abbaubar.

- Als wichtigste nichtionische Tenside sind mengenmäßig die Alkoholethoxylate (APG, Zuckertensid) zu nennen. Diese sind rasch und vollständig biologisch abbaubar (DORGELOH, 1994).
- Alkoholethoxylate, Mono-, oligo- und Polyethylenglykole sind über die Ethylenoxidgruppen sowohl anaerob (SCHÖBERL ET AL., 1988; SCHÖBERL, 1989; WALZ UND WIESERT, 1986) als auch aerob abbaubar (ANDREE UND MIDDELHAUVE, 1991).

Fazit: Nicht-ionische Tenside sind in Kanalisationen durch biologische Prozesse abbaubar. Der Abbauprozess kann sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Milieubedingungen stattfinden.

Sonstige Inhaltsstoffe

- Aus TEAD entsteht im weiteren Abbauprozess Essigsäure.
- Enzyme werden in vernachlässigbar geringen Mengen den Waschmitteln zugegeben.
- Lösungsmittel haben hohe Abbauraten (s. Tab. 16.15).
- Natriumsulfat ist Bestandteil pulverförmiger Waschmittel und ist leicht löslich, so dass unter anaeroben Milieubedingungen, das gelöste Sulfat, z. B. für eine Desulfurikation, zur Verfügung stehen kann (s. Kap. 3).
- Weitere Hinweise können der Tab. 16.15 entnommen werden.

Fazit: TAED und alkoholische Lösungsmittel sind in Kanalisationen leicht abbaubar. Für den Abbauprozess ist kein Sauerstoff notwendig. Natriumsulfat ist leicht löslich und kann ggf. unter anaeroben Bedingungen eine Desulfurikation begünstigen.

Kategorie: Phosphate

- Phosphate werden infolge der Phosphatmengenverordnung (s. Tab. 16.11) seit 1990 in Waschmittelrezepturen nicht mehr integriert (GLATHE UND SCHERMER, 2003), jedoch in Maschinengeschirrspülmitteln zunehmend eingesetzt, da phosphatfreie Maschinengeschirrspülmittel (RM) ein schlechteres Reinigungsverhalten als phosphatarme oder konventionelle phosphathaltige (30%ig) RM aufweisen (HAUTHAL UND WAGNER, 2003).
- Phosphate sind lösliche Komplexbildner, können Schwermetalle remobilisieren sowie eutrophierend und damit sauerstoffzehrend wirken. Ggf. können anaerobe Stoffwechselprozesse (Schwefelwasserstoffbildung) begünstigt werden.
- Zeolithe haben Phosphate in Waschmitteln als Wasserenthärter ersetzt. Zeolith A bindet Schwermetalle. Zeolithe lagern sich nur geringfügig in Kanalisationen ab (SMULDERS, 2002).

Fazit: Phosphate können aus Gründen des zunehmenden Einsatzes in Maschinengeschirrspülmitteln, wegen der eutrophierenden bzw. sauerstoffzehrenden Wirkung, anaerobe Stoffwechselprozesse begünstigen.

Kategorie: Mikrobiozide Stoffe

Antimikrobielle Wirkstoffe hemmen das Wachstum von Bakterien und/oder Pilzen oder töten diese Organismen ab. In den letzten Jahren werden solche Produkte verstärkt auf dem Markt angeboten. In den Fertigprodukten sind diese Substanzen in solch geringen Konzentrationen enthalten, dass sie im Abwasser verdünnt keine Hemmwirkung aufweisen. Eine Beeinträchtigung der Abwasserbakterien in Kläranlagen wird als unrealistisch angesehen. Mittelfristig soll die Anzahl der zur Desinfektion einsetzbaren antimikrobiellen Wirkstoffe abnehmen und der Umfang ihrer ökologischen Absicherungsdaten zunehmen, da mit der EU-Biozid-Richtlinie (98/8/EG) ein Aufnahmeverfahren biozider Wirkstoffe in eine Positivliste etabliert wurde, das erhebliche Anforderungen auch in Bezug auf die ökologischen Daten und die Risikobewertung dieser Wirkstoffe stellt (HAUTHAL UND WAGNER, 2003).

Fazit: Auswirkungen von antimikrobiellen Stoffen aus Haushaltschemikalien in häuslichen Abwasserleitungen auf die bakteriellen Tätigkeiten können durch den hohen Verdünnungseffekt im Abwasser vernachlässigt werden.

Kategorie: Duftstoffe

- Eine allgemeingültige Aussage über den Abbau von Duftstoffen ist aus Gründen des Vielstoffgemisches und den damit einhergehenden stoffspezifischen Abbaueigenschaften nicht möglich. Hinweise zu üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Duftstoffen gibt HAUTHAL UND WAGNER (2003).
- Bekannte Vertreter sind die polycyclischen Moschusduftstoffe, die sich durch eine schlechte Abbaubarkeit und lipophile Eigenschaften auszeichnen.

- Seit 1993 werden zunehmend polycyclische Moschusduftstoffe, wie Galaxolide und Tonalide, eingesetzt. Diese neigen jedoch zu Bioakkumulationseffekten und erscheinen ökologisch bedenklich (HAHN, 1996; REBMANN ET AL., 1998; ESCHKE ET AL. 1994 UND 1995). Weltweit beträgt der Anteil der polycyclischen Moschusduftstoffe 85%, der Anteil an Nitromoschusduftstoffen ca. 12% (REBMANN ET AL., 1998).
- Moschus-Xylol ist in aquatischen Umweltproben, Muttermilch und Fettgewebe als lipophil und persistent nachgewiesen worden. Seit 1994 sind Moschus-Xylole infolge der Selbstverpflichtung des IKW (s. Tab. 16.13) nicht mehr im Einsatz (UBA, 2005).

Für weiterführende Angaben zum Hydrolyseverhalten, Adsorptionsverhalten, biologischen/ photochemischen Abbau (aerob und anaerob), zur Bioakkumulationsfähigkeit sowie zu ökotoxikologischen Eigenschaften von Inhaltsstoffen aus Wasch- und Reinigungsmitteln sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (SMULDERS, 2002; WAGNER, 1993; SCHÖBERL, 1989, HAUTHAL UND WAGNER, 2003, BLFW, 2001; BLFW, 1996).

6.1.5 Mengenänderung geruchsrelevanter Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln

6.1.5.1 Allgemeine Hinweise

Die ersten Daten, die durch den IKW erhoben und an das Umweltbundesamt übermittelt wurden, stammen aus dem Jahr 1991. Eine rückwirkende Erhebung von statistischen Daten für die 80er Jahre fand nicht statt und wäre nach Aussagen des Umweltbundesamtes (HOFFMANN, 2004), insbesondere aufgrund der deutschen Einheit im Jahre 1990, auch methodisch schwierig gewesen. Eine Zusammenstellung der IKW-Daten einschließlich der Jahre 1991 bis 1993 werden in den folgenden Kapiteln entsprechend dokumentiert und ausgewertet.

Eine Zusammenfassung der durch den Deutschen Ausschuss für grenzflächenaktive Stoffe beim Verein der Chemischen Industrie (VCI) und später durch den Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e. V. (TEGEWA) durchgeführten Schätzungen für in WRM enthaltene Tenside der Jahre 1991 bis 1999, ist in der Abb. 6.2 enthalten.

Darüber hinaus gehende Recherchen zu Mengen von Inhaltsstoffen oder Summenparametern aus den 80er Jahren sind in der vom Umweltbundesamt geführten Datenbank nicht möglich (HOFFMANN, 2004). Die Daten in der Datenbank zum WRMG beziehen sich stets auf die letzte aktuelle Produktionsmenge, die dem Umweltbundesamt gemeldet wurde. Alte Angaben zu Produktionsmengen werden in der Datenbank überschrieben.

Auch bei vorhandenen aktuellen Daten zu einzelnen Inhaltsstoffen ist die Datenbank zum WRMG nur bedingt für statistische Zwecke brauchbar, da die Hersteller nach der Verfahrensregelung die Tonnagen in dezimalen Intervallen (z. B. 100 bis 1.000 Tonnen pro Jahr) und die Massenanteile der Inhaltsstoffe ebenfalls in bestimmten Bandbreiten angeben dürfen. Daraus ergeben sich insgesamt erhebli-

che Ungenauigkeiten für die Schätzung von absoluten Mengen einzelner Inhaltsstoffe, so dass im Allgemeinen für statistische Zwecke auf die erwähnten Daten von IKW und TEGEWA zurückgegriffen wurde.

Eine Umfrage mit Herstellern von Haushaltschemikalien sollte weiteren Aufschluss über die Veränderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien geben. Die durchgeführten Umfragen ergaben, da die Hersteller die Umfrage verweigerten, keine Hinweise zu den Verbrauchsmengen bzw. zu den Veränderungen der Inhaltsstoffmengen. Vielmehr wurde von den Herstellern auf die IKW verwiesen. Der an die Hersteller versandte Fragebogen ist auf beigefügter CD unter *Kap_06 > Kap_06_01 > Umfragebogen_Haushaltch.pdf* enthalten.

Aufgrund der Verfahrensregelung nach § 9 des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes (WRMG, 1987) wurden die Verbrauchsmengen von (nach chemischen Eigenschaften differenzierten) Tensiden für WRM durch den Deutschen Ausschuss für grenzflächenaktive Stoffe beim VCI und später durch den Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrrohstoff-Industrie e. V. (TEGEWA) geschätzt.

6.1.5.2 Veränderung der Mengenanteile geruchsrelevanter Inhaltsstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln

Die Veränderung der Mengenanteile von geruchsrelevanten Inhaltsstoffen aus Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) zeigt folgende Auswertung auf.

Organische Belastung (CSB, BSB₅)

Summenparameter wie BSB oder CSB werden bei der Anmeldung von Produkten und in der Datenbank zum WRMG beim Umweltbundesamt nicht berücksichtigt und können daher in ihrer Veränderung nicht bewertet werden.

In der Bundestagsdrucksache 11/4315 vom 07.04.1989 ("Bericht der Bundesregierung an den deutschen Bundestag über die Wirkungen des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes vom 19. Dezember 1986") ist ein Kapitel zur Belastung des kommunalen Abwassers durch WRM enthalten. Darin wurden die folgenden Werte geschätzt:

- CSB gesamt: ca. 120 g/EW*d
- CSB für Tenside aus WRM: 27 g/EW*d
- BSB₅ gesamt 60 g/EW*d, davon ca. 30 % aus WRM

Untersuchungen von DORGELOH (1994) mit Mischabwasser und einem zudosierten Waschlaugenanteil von 10% ergaben bei der CSB-Konzentration eine durch die Waschlauge initiierte Abnahme von 10% bis 20% sowie bei der BSB₅-Konzentration eine Eliminationsleistung von bis zu 30%.

Fazit: Leicht abbaubare Substanzen können mit einem rechnerisch abgeschätzten WRM-Anteil von 30% am gesamten im häuslichen Abwasser vorliegenden BSB₅ ggf. Umsetzungsprozesse und damit eine Sauerstoffzehrung begünstigen. Inwieweit eine Veränderung in den letzten Jahren stattgefunden hat, kann aufgrund der nicht vorhandenen Datenbasis nicht beurteilt werden. Dies zeigt deutlich die Notwendigkeit weiterer wissenschaftlicher Untersuchungen.

Tenside

Der Durchbruch der Tensidentwicklung begann im 19. Jahrhundert, als man es verstand, Fettsäuren und Fettsäureester zu den entsprechenden Fettalkoholen zu hydrieren. Diese Fettalkohole wurden z. B. mit Schwefelsäure zu Alkylsulfate umgesetzt, die etwa 1928 in Haushaltswaschmittel für Feinwäsche auf dem Markt erschienen. Zu dieser Zeit fing man mit der Entwicklung nichtionischer Tenside aus Ethylenoxid an. Zunächst setzte man Ethylenoxid nur mit Produkten auf nativer Basis um; später kam dann das erste synthetische nichtionische Tensid dazu, das Alkylphenoethoxylat: Alkylphenol war ein rein petrochemischer Grundstoff, der billiger als die nativen Produkte war. Die bei der Verarbeitung des Erdöls anfallenden kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wurden in der Waschmittelindustrie vorwiegend zur Herstellung von verzweigten Tensiden verwendet, die dann 1960 wegen der „Schaumberge auf deutschen Flüssen“ durch die biologisch besser abbaubaren linearen Alkylbenzolsulfonate ersetzt wurden (Detergentengesetz). Während der Ölkrisen und der damit verbundenen Verknappung sowie wegen des starken Preisanstiegs wurde bzw. wird vor allem zukünftig bei der Tensidproduktion auf natürliche Öle und Fette, sog. „nachwachsenden Rohstoffe“ zurückgegriffen (GEUTHER, 2005).

Daher werden zukünftig nicht-ionische Tenside größere Bedeutung in Wasch- und Reinigungsmitteln erlangen. Als Beispiel sei das nicht-ionische Tensid Alkylpolyglycosid (APG) erwähnt, das wegen seiner Hautfreundlichkeit insbesondere in Geschirrspülmitteln eingesetzt wird.

Dieses Tensid ist aerob leicht abbaubar, der Primärabbau liegt bei 95% - 99% (aus DORGELOH, 1994).

Abb. 6.3 und Abb. 6.4 zeigen die in WRM relevante Tensid-Verbrauchsmengenentwicklung von 1987 bis 1999 auf.

Zu Einsatzmengen von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) in Wasch- und Reinigungsmitteln der letzten Jahre liegen keine Daten vor. Festgestellt wurde, vor dem Hintergrund der ökologisch bedenklichen Eigenschaften und damit 1991 einhergehenden freiwilligen Vereinbarung „Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA“ bzw. 2000 über die Ergänzungserklärung mit verschiedensten Industrieverbänden (VCI, TEGEWA, IKW, IHO, Fotoverband, Milchwirtschaft, Verbände der Getränkeindustrie), dass EDTA von 1991 bis 2001 um 50% reduziert wurden (UBA, 2005). Ersatzweise wurden z. B. Citrate eingesetzt.

Kohlenwasserstoffe werden aufgrund ihrer Toxizität und Kanzerogenität nur in den seltensten Fällen eingesetzt (SONNENBERGER, 2000) und werden auch aus Gründen fehlender Datenangaben nicht weiter betrachtet.

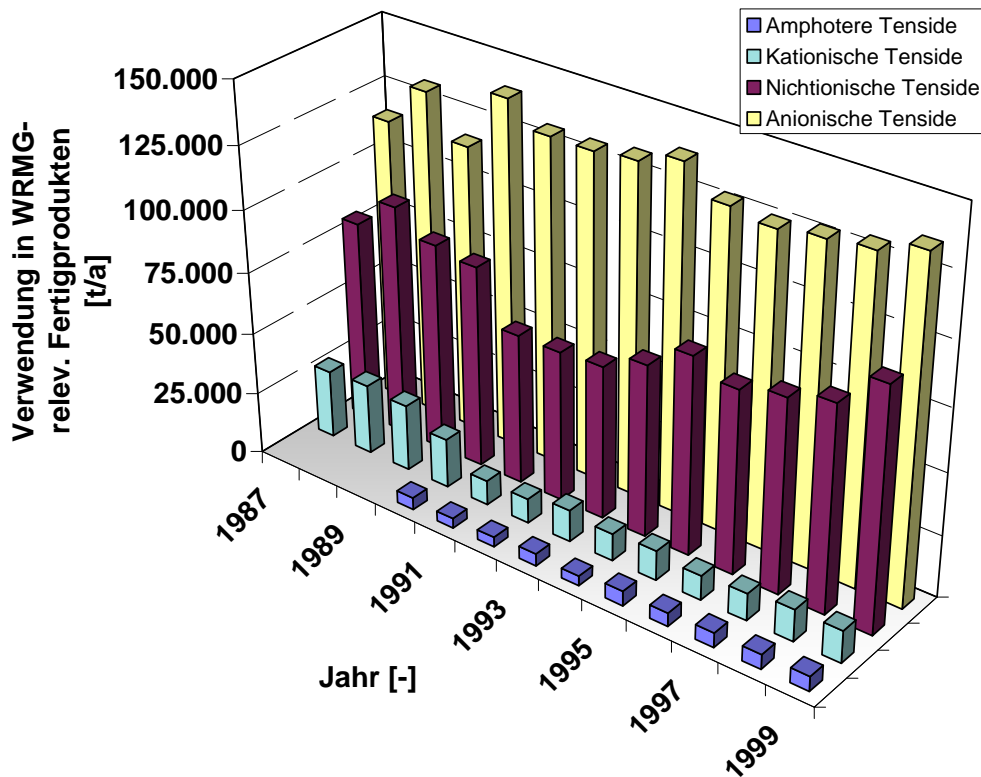


Abb. 6.2: Verbrauchsmengenentwicklung anionischer, nicht-ionischer, kationischer und amphoterer Tenside in WRM (Datenquelle: SCHRÖDER, 2004)

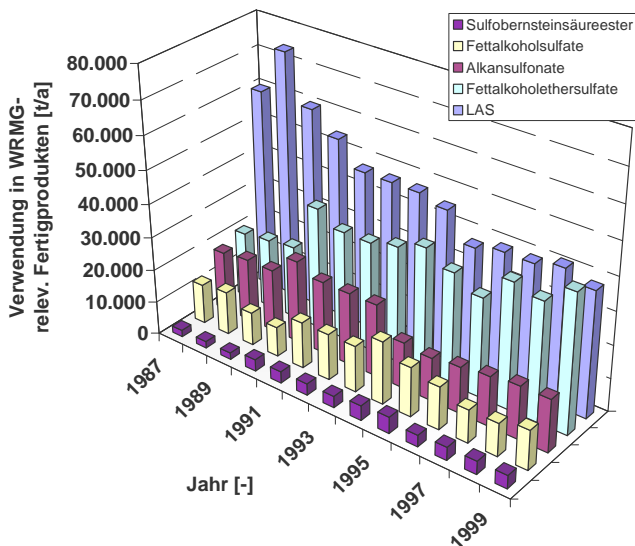


Abb. 6.3: Verbrauchsmengenentwicklung mengenmäßig bedeutender anionischer Tenside in WRM (Datenquelle: SCHRÖDER, 2004)

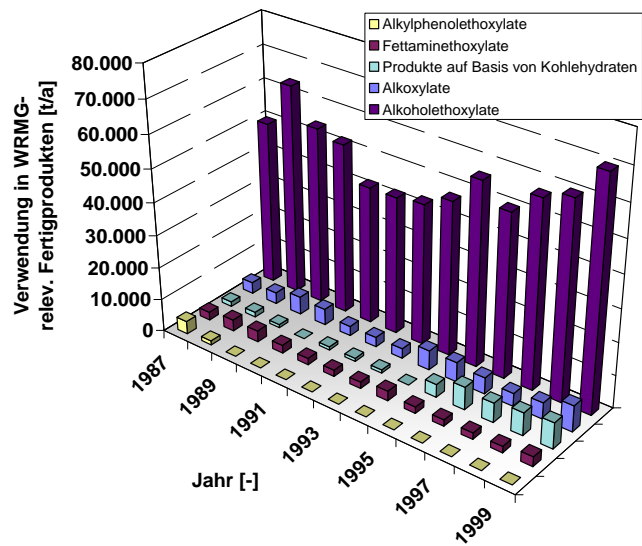


Abb. 6.4: Verbrauchsmengenentwicklung mengenmäßig bedeutender nicht-ionischer Tenside in WRM (Datenquelle: SCHRÖDER, 2004)

Fazit: In den letzten Jahren ist ein starker Rückgang an anionischen Tensiden wie LAS und Alkylsulfonaten in WRM zu beobachten. Zugenommen hat der Einsatz an nicht-ionischen Tensiden wie Fettsäureethersulfaten sowie Produkte auf Basis von Kohlenhydraten und Alkoholethoxylaten und Alkoxylaten.

Sonstige Inhaltsstoffe

Die Abb. 6.5 und Abb. 6.6 zeigen die Einsatzmengenentwicklung ausgewählter Inhaltsstoffen von WRM, die eine Geruchsbildung aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften ggf. begünstigen können (s. hierzu auch Tab. 16.15).

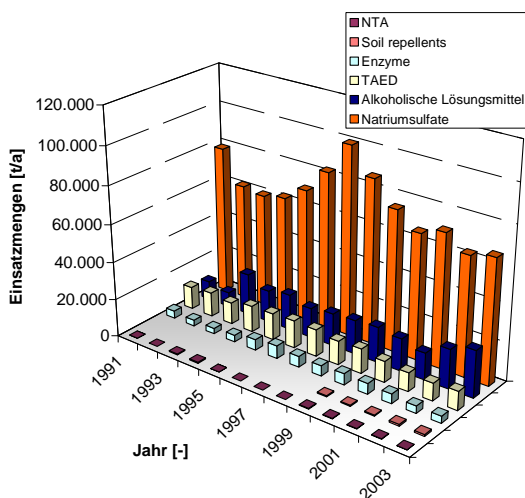


Abb. 6.5: Einsatzmengenentwicklung geruchsbildender relevanter Inhaltsstoffe in WRM (Datenquelle:IKW, 2004; ergänzt durch HOFFMANN, 2004)

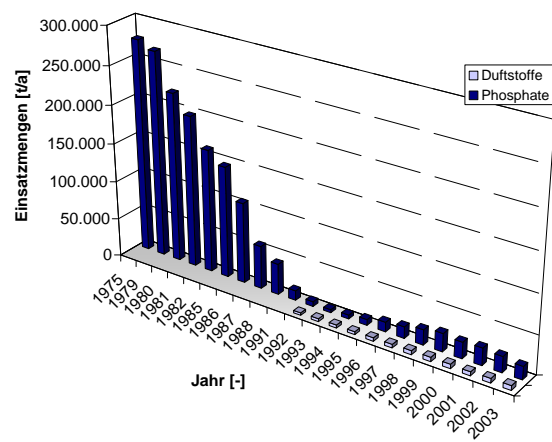


Abb. 6.6: Einsatzmengenentwicklung von Phosphaten und Duftstoffen in WRM (Datenquelle:IKW, 2004; ergänzt durch BMU, 1989)

Fazit:

- Unwesentlich verändert haben sich: NTA, Soil repellents, Enzyme, TAED.
- Starker Rückgang an Natriumsulfat, da die Kompaktwaschmittel frei von zugesetzten Füllstoffen sind (UBA, 2005).
- Durch die Phosphathöchstmengenverordnung sank seit 1980 der Phosphatanteil in Waschmitteln stetig von 276.000 t/a im Jahr 1975 auf 5.100 t/a im Jahr 1994. Seit 1994 ist jedoch wieder ein Anstieg zu beobachten. Diese Steigerung ergab sich zu einem großen Teil aus der Verwendung von phosphathaltigen Maschinengeschirrspülmitteln (UBA, 2005).
- Die geringe Zunahme an alkoholischen Lösungsmitteln geht mit einer seit Ende der 80er Jahre stattfindenden Zunahme des Verbrauchs an Flüssigwaschmitteln einher.
- Eine Verringerung der Duftstoffe in WRM seit 1994 infolge der Selbstverpflichtung des IKW (s. Tab. 16.13), kann den zur Verfügung stehenden Daten nicht entnommen werden. Untersuchungen von ANUTSCH (2002) mit Sielhäuten aus Kanalisationen in Wohngebieten zeigten geringe Mengen an Nitromoschusduftstoffen, Moschus-Xylol und Moschusketon. Vermutet wurde, dass diese durch

die Verwendung von Waschmitteln im häuslichen Bereich über das Abwasser in die Kanalisation eingetragen wurden und entweder aus Altbeständen oder aus Importware stammten. Die polycyclischen Vertreter ADBI, HHCB, und AHTN konnten verstärkt nachgewiesen werden.

Die Abb. 6.7 zeigt die Einsatzmengenentwicklung ausgewählter Inhaltsstoffe von WRM, die eine Geruchsbildung aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften kaum begünstigen können (s. hierzu auch Tab. 16.15).

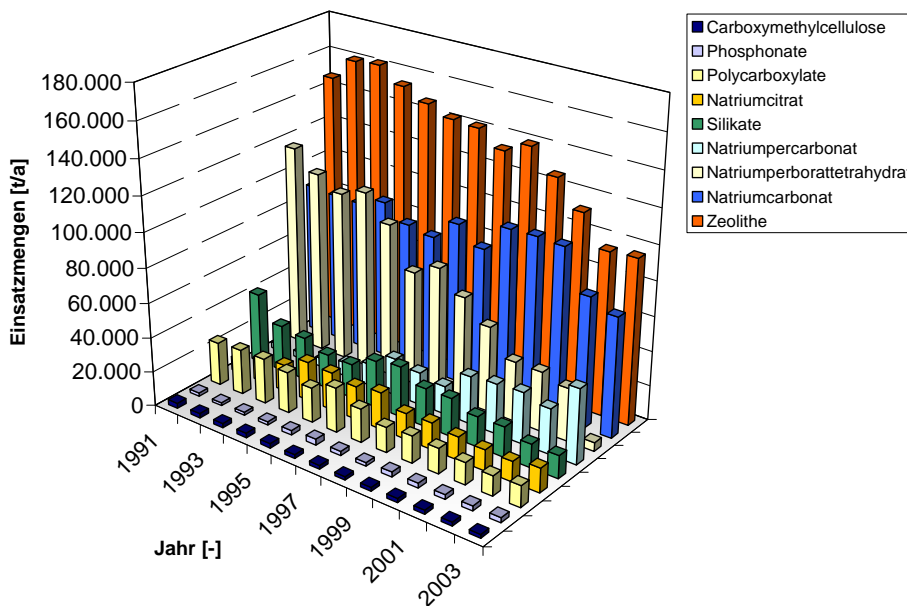


Abb. 6.7: Einsatzmengenentwicklung nicht geruchsrelevanter Inhaltsstoffe in WRM (Datenquelle:IKW, 2004; ergänzt durch HOFFMANN, 2004)

Nicht relevante Veränderungen:

- Nach dem Vorsorgeprinzip wird durch technische Weiterentwicklungen von den Produktherstellern Perborat durch Natriumpercarbonat ersetzt, was eine deutliche Abnahme von Natriumperborattetrahydrat mit gleichzeitiger Zunahme an Natriumpercarbonat zur Folge hat.
- Natriumcarbonat (Soda) wird in Geschirrspülmitteln, Reinigern und Scheuermittel eingesetzt, dagegen wenig in Flüssigwaschmitteln. Bei einem Einsatz von Natriumaluminiumsulfat ist z. B. Soda oder Citrat als Co-Builder erforderlich.
- Die leichte Zunahme an Citrat in den Anfängen der 90er Jahre kann somit mit dem verstärkten Einsatz von Natriumsulfat einhergehen.
- Die starke Abnahme des Einsatzes an Zeolithen sowie die leichte Abnahme an Soda und Polycarboxylaten kann mit der seit 1989 geforderten Kennzeichnungspflicht gemäß EG-Empfehlung (89/542/EWG) zusammenhängen.

6.1.6 Einfluss auf die Geruchstoffentstehung

Über 800.000 Tonnen Waschmittel (inklusive Spezialwaschmittel und Weichspüler) werden jährlich in bundesdeutschen Haushalten zum Waschen verschiedenster Textilien verbraucht. Dabei gelangt der überwiegende Anteil zum Einsatz in die Haushaltswaschmaschine (UBA, 2005).

Am Markt sind verschiedene Waschmittelarten erhältlich: herkömmliche Pulvervollwaschmittel (in 10 kg-Packs als "Jumbos" bezeichnet), kompakte Vollwaschmittel, Baukastenwaschmittel, Flüssigwaschmittel, Color- und Buntwaschmittel. Sie unterscheiden sich zum Teil beträchtlich in ihrer Umweltverträglichkeit: Kompaktwaschmittel werden aufgrund der Reduzierung der für den Wascherfolg unnötigen Hilfsstoffe bzw. Füllstoffe (z. B. Natriumsulfat) einerseits und andererseits durch den Einsatz leistungsfähiger Enzyme und weiterentwickelter Rezepturen erheblich niedriger dosiert als herkömmliche Vollwaschmittel (UBA, 2005). Gegenüber konventionellen Waschmitteln zeichnen sie sich durch eine höhere Ergiebigkeit und eine niedrigere Abwasserbelastung aus.

Konventionelle Vollwaschmittel werden weiterhin in beträchtlichem Umfang, zumeist in Großverpackungen ("Jumbo-Packungen"), auf dem Markt vertrieben. So gelangen bei Verwendung von konventionellen Vollwaschmitteln pro Waschgang erheblich mehr waschaktive Substanzen und Salze in die Kanalisation geleitet, als bei der Verwendung von Kompaktwaschmitteln (Quelle: ÖKO-INSTITUT, Produktlinienanalyse Waschen und Waschmittel, 2000 aktualisiert und ergänzt durch UBA, 2005). Seit 1990 werden im Vergleich zu 1994 40% mehr hochkonzentrierte Waschmittel als normal konzentrierte Waschmittel eingesetzt.

Die Weiterentwicklung der WRM geht in Richtung „Multifunktions-Produkte“, mit diesen der Anwender mit einer einmaligen Dosierung die benötigte Reinigermenge, z. B. bei Geschirrspülmitteln, in Form von Flüssigmitteln oder Tabs zuführt. Damit verbunden ist z. B. ein verstärkter Einsatz von Phosphaten, mit denen sich bessere Reinigungseffekte erzielen lassen. Nach einer Recherche des Umweltbundesamtes betrug der Anteil von phosphatfreien Rezepturen für Maschinengeschirrspülmittel unter den Neumitteilungen der Jahre 1998 und 1999 nur etwa 10%. Typische Rezepturen von kompakten und tablettenförmigen Maschinengeschirrspülmitteln enthalten 30% bis 60% Phosphat (UBA, 2005).

Darüber hinaus werden zukünftig mehr leicht abbaubare Inhaltstoffe zum Einsatz kommen. So sollen bei den Waschmitteln vermutlich Mikroemulsionen, bestehend aus Öl, Tensid und Wasser, ihre Anwendung finden, wodurch der Reinigungseffekt weiterhin gesteigert werden soll.

Neue Verfahren – spezielle Polymere, Bleichmittel-Katalysator-Systeme und Enzyme – sollen Verfärbungen in der Waschmaschine verhindern (GEUTHER, 2005).

Der Trend zu einem verstärkten Einsatz nachwachsender Rohstoffe zeigt sich vor allem bei der vermehrten Verwendung der leicht abbaubaren, so genannten Zuckertenside (APG). Gründe liegen hierbei zum einen bei den niedrigeren Kosten und zum anderen bei der Effektivität, da diese Substanzen z. B. ein höheres Spülvermögen als LAS oder SAS aufweisen.

Der 90%ige Primärabbau (bis zum Verlust der oberflächenaktiven Eigenschaften) gemäß Tensid-Verordnung wird von den heute in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten anionischen und nicht-ionischen Tensiden erfüllt. Der Trend geht in Richtung eines verstärkten Einsatzes von nicht-ionischen Tensiden, die wiederum leichter abbaubar sind als anionische Tenside.

Bei Komplexbildnern werden verstärkt ökologisch unbedenklichere Citrate eingesetzt. Bei basischen Reinigern sind Citrate unwirksam, weswegen hier NTA (Nitrilotriessigsäure und ihre Natriumsalze) zum Einsatz kommt. Gleiches gilt bei flüssigen Reinigern, denen NTA oder EDTA zugesetzt werden.

Fazit: Die zuvor erläuterten Trends zu einem verstärkten Einsatz schneller biologisch abbaubarer Substanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln, könnten in Kanalisationen unter entsprechenden Randbedingungen, z. B. bei sehr langen Aufenthaltszeiten, zu veränderten Umsetzungsprozessen sowie verstärkter Sauerstoffzehrung führen. Inwieweit dies der Fall ist, wurde bislang nicht untersucht. Es gilt demnach zu klären, ob solche Substanzen bereits bei den Umsetzungsprozessen in der Kanalisation und nicht erst bei den Umsetzungsprozessen in der Kläranlage oder nach 28 Tagen im Gewässer (s. OECD-Abbautests) eine Rolle spielen. Dies müssen praktische Untersuchungen zeigen. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Seit mehreren Jahren wächst der Markt für antibakterielle Reinigungsmittel; immer mehr Produkte mit bakterizider, antibakterieller oder antimikrobieller Wirkung werden entsprechend der steigenden Nachfrage angeboten. Bislang fehlen Angaben, inwieweit biozide Wirkstoffe, die z. B. Phenole und Chlor enthalten, bei entsprechenden Konzentrationen die mikrobielle Tätigkeit in der Kanalisation beeinträchtigen können und somit ggf. einer mikrobiell verursachten Geruchsstoffbildung entgegenwirken. Allgemein wird in der Fachwelt davon ausgegangen, dass Auswirkungen von antimikrobiellen Stoffen aus Haushaltschemikalien in häuslichen Abwassereinleitungen auf die bakteriellen Tätigkeiten durch den hohen Verdünnungseffekt im Abwasser vernachlässigt werden können.

6.2 Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen aus Indirekteinleitern

6.2.1 Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen

Zu Beginn der 1970er Jahre wurde zunehmend der schädliche Einfluss der Industrialisierung auf die Umwelt und ihre natürliche Ressourcen sichtbar. Die großzügige Nutzung der Gewässer als Vorflut für die Abwasserableitung und der damit einhergehenden Gewässerbelastungen, zwang die Politik zum Handeln, so dass im Laufe der Zeit Schutzziele für den Gewässerschutz definiert wurden.

Es folgten Vorgaben, Folgeregelungen, Novellierungen aus denen bedeutende nationale und europäische Regelungen zum Schutz des Gewässers hervorgingen.

Aspekte wie der Sauerstoffhaushalt, Trinkwasser sowie Eutrophierung hatten ihre Auswirkungen auf die Einleitbedingungen von Abwasser in öffentliche Kanalisationen. Eine Übersicht mit wesentlichen Leitparametern bzw. begrenzten Stoffparametern gibt Tab. 16.12. Weitere Hinweise können z. B. bei FÜHRER (2005) entnommen werden.

Die Pflicht der Erfassung und Überwachung von indirekten Abwassereinleitungen ergibt sich aus folgenden gesetzlichen Vorgaben (POPPE, 2005, ergänzt):

- Wasserhaushaltsgesetz (WHG, rahmengebender Charakter)
 - § 7a Anforderungen an das Einleiten von Abwasser
 - § 18a Übertragung der Abwasserbeseitigungspflicht auf die Länder
 - § 18b Bau und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen
- Landeswassergesetze (regelnder Charakter)
 - § 53 Abwasserbeseitigungspflicht
 - § 59 Indirekteinleitungen mit gefährlichen Stoffen, insbesondere Meldepflicht
- Ortsrecht (definierender Charakter)
 - Abwassersatzung mit Anforderungen an die Beschaffenheit und Inhaltsstoffe industrieller und gewerblicher Indirekteinleitungen

Vollzugsberechtigte und Ansprechpartner ist die jeweilige zuständige Wasserbehörde bzw. die Behörde nach Satzungsrecht.

Eine Indirekteinleiterüberwachung erfolgt über die Erstellung eines Indirekteinleiterkatasters. Hinweise zur Vorgehensweise bei der Indirekteinleitererfassung, -bewertung und -überwachung gibt das ATV-DWVK-Merkblatt M 115 „Indirekteinleiterüberwachung nicht häuslichen Abwassers, Teil 3: Praxis der Indirekteinleiterüberwachung“ (ATV-DVWK, 2004 c). Anhand der hierüber erfassten Daten werden von der Behörde nach Satzungsrecht Parameter, Häufigkeit und Ort der Überwachung festgelegt. Die Behörde kann nach Satzungsrecht zur Wahrung der in der Abwassersatzung beschriebenen Schutzziele alle Abwasserparameter berücksichtigen.

Im Rahmen dieses Themenblocks war es Ziel, Hinweise, die eine Verstärkung bzw. Unterdrückung mikrobieller Tätigkeiten durch Wegfall oder Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen aus Industrien, mit der Folge einer verstärkten Geruchsstoffproduktion in Kanalisationen belegen, zu dokumentieren.

Eine Auswertung vorhandener Daten zu Abwasserinhaltsstoffen ausgewählter Indirekteinleiter in der Stadt Köln sowie Umfragekampagnen bei Indirekteinleitern der Stadt Köln in Zusammenarbeit mit den STEB KÖLN AÖR sollten Aufschluss über mögliche Veränderungen von Abwasserinhaltsstoffe der Indirekteinleiter über die letzten Jahrzehnte geben.

6.2.2 Geruchsbelastung durch industrielle Abwasserinhaltsstoffe

Industrielle Abwässer, die zur Reinigung in die öffentliche Abwasseranlage abgeleitet werden, können wie kommunales Abwasser zu einer Geruchsbelastung beitragen. Hierbei kommen, verglichen mit kommunalem Abwasser, folgende Probleme hinzu bzw. sind in erhöhtem Maße relevant (FRECHEN, 2005):

- Im Abwasser enthaltene stark zehrende Stoffe führen schneller zu einer starken Belastung des Sauerstoffhaushaltes und damit schneller zu einem anaeroben Milieu, verbunden mit der Bildung von stark geruchsintensiven Stoffen.

- Industrielle Abwässer weisen ggf. hohe Temperaturen auf, wodurch der Sauerstoffhaushalt ebenfalls stark belastet wird und die zuvor bereits dargestellten Probleme die Folge sind.
- Industrielle Abwässer können bereits produktionsbedingt Geruchsstoffe in deutlicherem Umfang als bei kommunalem Abwasser enthalten. Über punktuelle Industrieleitungen von Geruchsstoffen in Kanalisationen berichtet Kapitel 5.

Industrielles Schmutzwasser resultiert aus der Wasserverwendung als Reinigungsmittel, als Lösemittel und als Hilfsmittel. Dadurch enthält es sauerstoffzehrende Inhaltsstoffe, schwerer abbaubare organische (z. B. aus der chemischen Industrie oder Mineralölverarbeitung) sowie anorganische Inhaltsstoffe (z. B. aus dem Maschinen- und Fahrzeugbau, Metallverarbeitung). Richtwerte für die genannten Stoffgruppen sind in DWA (2005) enthalten. Eine Übersicht über die Veränderung ausgewählter Richtwerte von 1983 bis 2005 zeigt Tab. 16.24. Über die Jahre veränderte Richtwertfestlegungen sind fett hervorgehoben.

Geruchsprobleme durch industrielle Einleitungen ergeben sich aus der teilweise von Kommunalabwässern stark abweichenden Zusammensetzung der verschiedenen industriellen Abwässer selbst (FRECHEN, 2005). Grundsätzlich gelten für die Geruchsbildung die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei kommunalem Abwasser, so dass, wie bereits angesprochen, besonders stark sauerstoffzehrende Stoffe von Belang sind. Die Effekte können durch Vorhandensein organischer Säuren, organischer Schwefelverbindungen sowie organischer Stickstoffverbindungen verstärkt werden, spielen jedoch wie im Kapitel 2.2.1 erwähnt, zunächst eine untergeordnete Rolle.

Hinweise zu Schwefelverbindungen aus gewerblichen und industriellen Einleitungen gibt LOHSE (1986).

Die Tab. 6.3 zeigt beispielhaft ausgewählte Industriebranchen der Lebensmittelindustrie, die besonders durch ihren produktionsbedingten hohen organischen Verschmutzungsgrad zur Geruchsbildung in Kanalisationen beitragen können. Die aufgeführten Mindestanforderungen gemäß § 7a WHG aus dem Jahr 1981 sowie dem Jahr 2001 zeigen eine Vereinfachung aber zugleich eine Verschärfung der zulässigen Einleitungskonzentrationen an organischen Substanzen.

Laut Verband der Chemischen Industrie e.V. existieren keine Daten, die eine Veränderung der Abwasserinhaltsstoffe aus Industriebetrieben in den letzten Jahren, dokumentieren könnten (SKALICKY, 2004). Auch das Umweltbundesamt konnte hierzu keine Hinweise liefern (HOFFMANN, 2004).

Bisher fehlte es bislang an einer geeigneten Messmethodik zur Erfassung von Geruchsemissionen, die zudem solche Zusammenhänge aufzeigen kann. Hierzu ist auf bereits vorhandene Literatur hinzuweisen (s. z. B. FRECHEN, 2001).

Als geeignetes Instrument zur Charakterisierung industrieller Abwässer ist die GEP-Messmethodik anzusehen, wie die Ergebnisse aus Kapitel 5 zeigen. Diese Art der Charakterisierung erlaubt es, die

Problempunkte aufzuzeigen und Abwässern unterschiedlicher Industriezweige sowie kommunaler Abwässer hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz zu bewerten und zu vergleichen.

GEP-Messungen haben bislang ein noch kaum genutztes Anwendungspotential. So fehlt es an einer ausreichenden Datengrundlage, die es erlaubt, weitergehende Aussagen zur Geruchsrelevanz einzelner Parameter zu tätigen.

Daher und mangels einer statistisch relevanten Datengrundlage wurde in Anlehnung an Kapitel 5.3.1 in Zusammenarbeit mit den STEB KÖLN AÖR über Umfragekampagnen versucht, Hinweise zur Veränderung industrieller Abwasserinhaltsstoffe zu erarbeiten. Die Fragebögen sind auf der beiliegenden CD unter *Kap_06 > Kap_06_02* enthalten.

Tab. 6.3: Gegenüberstellung der Mindestanforderungen ausgewählter Industriebranchen nach § 7a WHG (1981) sowie nach § 7a WHG (2001)

Mindestanforderungen nach § 7A WHG		17.03.1981				01.04.2001				
		spez. Abwassermenge	CSB (2h)	CSB (24h)	BSB ₅ (2h)	BSB ₅ (24h)	CSB (2h)	BSB ₅ (2h)	NH ₄ -N	N _{ges}
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
KA GK3 (600 kg BSB ₅)		140	100	30	20	110	25	10	18	2
Milchverarbeitung		170	160	35	30	110	25	10	18	2
Fleischwirtschaft		160		35		110	25	10	18	2
Brauereien 0,8 m³/hl		95	85	25	20	110	25	10	18	2
Brauereien 0,6 m³/hl		120	100	30	25	110	25	10	18	2
Brauereien 0,4 m³/hl		175	150	35	30	110	25	10	18	2

6.2.3 Veränderung industrieller Abwasserinhaltsstoffe am Beispiel ausgewählter Indirekteinleiter in Köln

Insgesamt wurden sieben der neun untersuchten Industriebetriebe für weitere Untersuchungen als relevant identifiziert (s. Kap. 5.3.1). Eine branchenspezifische Befragung zu Abwasseranfall, Abwasserherkunft, Abwasservorbehandlungsanlagen, Produktionsumstellungen, Optimierungsmaßnahmen sowie sauerstoffzehrenden Stoffen, ausgedrückt als CSB bzw. BSB₅, sollte Hinweise über maßgebliche Veränderungen des Anfalls geruchsbegünstigender Substanzen aufzeigen.

Von den insgesamt sieben befragten Industriebetrieben haben lediglich zwei Betriebe die Fragebögen beantwortet. Unter den Rückantworten finden sich ein Betrieb aus der Chemiebranche sowie ein Betrieb aus der fleischverarbeitenden Industrie.

Chemiebetrieb

Eine kurze Beschreibung des Betriebes sowie deren Produkte ist dem Kapitel 5 zu entnehmen.

Die Ergebnisse aus der Umfrage zeigen die Abb. 6.8 und Abb. 6.9. Weitere Daten standen zur Auswertung nicht zur Verfügung.

Gemäß den Angaben aus den Fragebögen der befragten Industrien ergibt sich für jedes betrachtete Jahr die in der Abb. 6.8 und Abb. 6.9 dargestellte Statistik, zur Veränderung der Beschäftigtenzahl

sowie des Gesamtabwasseranfalls. Erkennbar ist eine leichte Abnahme der Beschäftigtenzahl sowie des Gesamtabwasserverbrauchs.

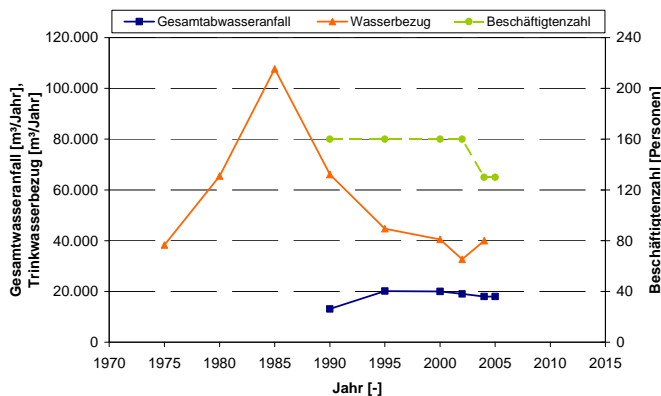


Abb. 6.8: Veränderung des Gesamtabwasseranfalls und Beschäftigtenzahlen eines Chemiebetriebes

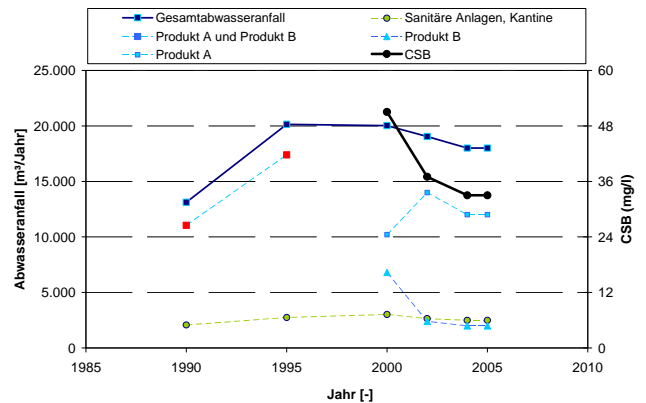


Abb. 6.9: Veränderung der Abwasserzusammensetzung eines Chemiebetriebes

Die im Betrieb anfallende Abwassermenge entstammt drei Teilströmen (s. Abb. 6.8): Sanitäre Anlagen, Kantine sowie aus der Produktion. Die rot markierten Datenpunkte beinhalten den summarischen Abwasseranfall aus der Produktion.

Die Abgabe der Abwassermengen in die öffentliche Kanalisation erfolgt kontinuierlich aus den sanitären Anlagen und der Kantine sowie stand geregelt aus der Produktion. In einer Produktionsabwasserbehandlungsanlage wird nach Trennung der organischen von der wässrigen Phase, die wässrige Phase einer Destillation unterzogen. Das Destillat wird mittels UV/H₂O₂ desodoriert und falls erforderlich neutralisiert. Hierzu werden seit 1995 jedes Jahr etwa 1,3 Tonnen Natronlauge verbraucht.

Fazit: Die schwefelhaltigen Substanzen nahmen zu 58%, seit in Betriebnahme der Vorbehandlungsstufe im Jahr 1991 (Abwasserbehandlungsanlage), ab (s. Abb. 6.9). Gleichzeitig nahm die Fracht an CSB ab.

Fleischverarbeitender Betrieb (Fleisch A)

Eine kurze Beschreibung des Betriebes sowie der verarbeiteten Fleischarten enthält Kapitel 5.3.2. Die Abb. 6.10 und Abb. 6.11 zeigen die Ergebnisse der Umfrage. Weitere Daten standen zur Auswertung nicht zur Verfügung.

Gemäß den von der befragten Firma getätigten Angaben wird seit 1993 der betriebliche Trinkwasserverbrauch, z. B. durch wassersparende Armaturen, verringert. Darüber hinaus werden im Betrieb seit 1983 umweltschonende Wasch- und Desinfektionsmittel eingesetzt sowie ein Fettabscheider betrieben.

Die in der Abb. 6.11 aufgeführten Teilströme werden kontinuierlich in die öffentliche Kanalisation abgeleitet. Nach Angaben des Betriebes ist der Wasseranfall seit dem Jahr 1995 bis zum Jahr 2002 um 40% angestiegen.

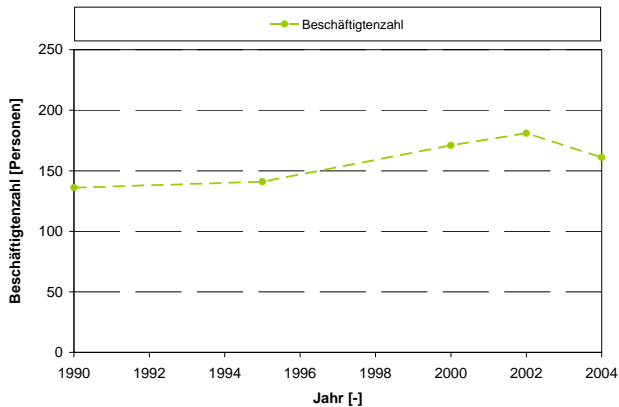


Abb. 6.10: Veränderung des Beschäftigtenzahlen eines fleischverarbeitenden Betriebes

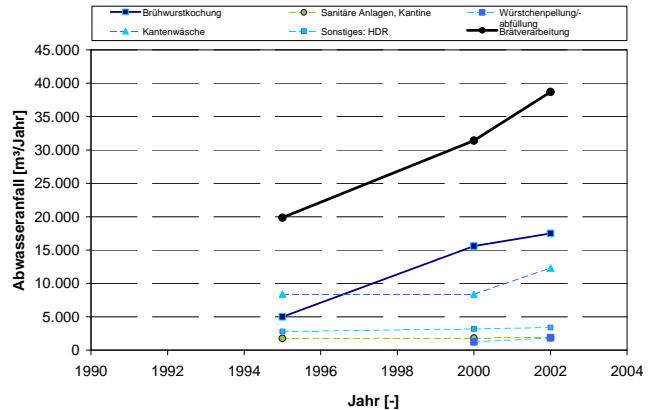


Abb. 6.11: Veränderung der Abwasserzusammensetzung eines fleischverarbeitenden Betriebes

In den letzten Jahren traten im Sommer Geruchsbeschwerden auf, deren Ursache bisher nicht geklärt ist. Nach Einschätzung des Betriebes kam es nicht zu Korrosionseffekten innerhalb des Betriebsgeländes verlegten Abwasserkanals.

Fazit: In den letzten Jahren war eine deutliche Zunahme der Abwassermengen durch Zunahme des Wasserverbrauchs in allen Teilströmen zu verzeichnen.

6.2.4 Einfluss auf die Geruchsstoffentstehung

Über Stoffwechselvorgänge mit intensiver Geruchsbildung in kommunalen Abwässern sowie relevanter Einflussparameter berichten die einschlägige Literatur und die Kapitel zuvor. Abwasseranalysen industrieller Abwässer werden gemäß den Vorgaben des Wasserrechts und der Abwassersatzung zur Überwachung durchgeführt und dienen der Grenzwertüberwachung herkömmlicher Abwasserparameter zum Schutz z. B. des Personals, des Kläranlagenbetriebes und unserer Gewässer. Gemäß Satzung dürfen keine Stoffe in Abwasseranlagen eingeleitet werden, die in abwassertechnischen Anlagen zu erheblichen Geruchsbelästigungen führen.

Dies gilt insbesondere, wenn Abwässer mit stark zehrenden Stoffen belastet sind und im weiteren Kanalverlauf zur Geruchsbildung beitragen können.

Hinweise sowie Daten zu mikrobiell verursachten Geruchsbelästigungen, infolge sich ändernder spezifischer Inhaltsstoffe von industriell eingeleiteten Abwässern, fehlen bisher gänzlich, da insbesondere aus Gründen fehlender, geeigneter Messmethodiken eine Geruchserfassung und -quantifizierung nicht möglich war.

Über eine Erfassung der für eine Geruchsbelastung notwendigen Kenngröße, der Geruchsstoffkonzentration, lassen sich spezielle Probleme der Geruchsbelastung infolge industrieller Abwässer dadurch charakterisieren, dass ihr GEP bestimmt wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben zeigten, dass mit Hilfe der GEP-Messmethodik die Relevanz verschiedener industrieller Abwässer gut erfassbar und zu beschreiben ist.

6.3 Wassersparmaßnahmen

6.3.1 Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen

Unter Wassersparen ist die rationelle Wassernutzung durch verantwortungsbewussten Umgang mit dem Naturgut Wasser zu verstehen (MUTSCHMANN UND STIMMELMAYER, 1999). Ziel ist hierbei eine bestmögliche Schonung der Wasserressource – unabhängig von den natürlichen Gegebenheiten. Rechtlich wurde der Grundsatz eines sparsamen Umgangs mit Wasser erstmals in der Europäischen Wasser-Charta von 1968 verankert. Es folgte die Benennung fachlicher Ziele in vielen Landesentwicklungsprogrammen und letztlich eine gesetzliche Verankerung im §1 a des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG, 1996), wonach eine mit Rücksicht auf den Wasserhaushalt sparsame Verwendung des Wassers geboten ist (MUTSCHMANN UND STIMMELMAYER, 1999).

Bei der Planung von Wasserversorgungssystemen wird grundsätzlich zwischen Wasserbedarf und Wasserverbrauch bzw. Wasserabgabe unterschieden. Dabei handelt es sich beim Wasserbedarf um einen prognostizierten Planungswert für das in einer bestimmten Zeitspanne für die Wasserversorgung voraussichtlich benötigte Wasservolumen. Der Wasserbedarf wird auf Grundlage von Erfahrungswerten bzw. Trends abgeschätzt. Beim Wasserverbrauch hingegen handelt es sich in erster Linie um die tatsächlich vorhandene, gemessene oder geschätzte Wasserabgabe in das Versorgungsnetz eines Wasserversorgungsunternehmens an den Verbraucher. Die Wasserabgabe beinhaltet hierbei die Abgabe an den Letztverbraucher, aber auch dem Wasserwerkseigenverbrauch, der Wasserverluste sowie ggf. der Wasserabgabe zur Weiterverteilung.

Die Wasserabgabe- bzw. der Wasserverbrauchswert werden im Wesentlichen durch folgende Faktoren beeinflusst (MUTSCHMANN UND STIMMELMAYER, 1999):

Klimaschwankungen, Wasserdargebot, sonstige Wasserbezugsquellen, Wasserbeschaffenheit, Wasserpreis und Kontrolle der Abnahme, Wirtschaftsstruktur und Größe des Versorgungsgebietes, Komfort, soziale Struktur, Besiedlungsart, Wasserverluste.

Darüber hinaus kann in geschlossenen Versorgungsgebieten die Verbraucherstruktur den Spitzenwasserbedarf bestimmen. Aspekte wie Anzahl und Verteilung der Haushalte, Öffentliche Einrichtungen, Gewerbliche Einrichtungen sowie Industriebetriebe können hier maßgebend eine Rolle spielen. In Versorgungsgebieten ohne Industrien bestimmen neben der Einwohnerzahl und dem Klima vor allem Faktoren wie die Lebensgewohnheiten, der Lebensstandard und zunehmend auch die Eigenwasserversorgung (Privatbrunnen, Regenwasser-Nutzungsanlagen) und der Preis für Trinkwasser sowie Abwasser den Wasserverbrauch. Darüber hinaus spielt das ideologisch geprägte Verhalten der Einwohner zunehmend eine zentrale Rolle in der Wasserversorgung (DVGW, 1999).

Inwieweit ein verstärkt nachhaltiger Umgang mit dem Trinkwasser in den letzten Jahrzehnten zu einer Veränderung des Frischwasserverbrauchs in den privaten Haushalten und damit einhergehende Ab-

flussminderung beim Abwasser- und Schmutzstofftransport in Kanalisationen geführt hat, wird im Folgenden diskutiert.

6.3.2 Wasserverbrauch

Maßstab für die Quantifizierung des Minderungspotentials an Frischwasserverbrauch durch Wassersparmaßnahmen ist der durchschnittliche tägliche Pro-Kopf-Wasserverbrauch.

Im Jahr 2003 wurde das Frischwasser zu 14,4 % an die Industrien sowie zu 6,4 % an sonstige Abnehmer wie öffentliche Einrichtungen, Eigenbedarf des Wasserversorgungsunternehmens einschließlich Zählerdifferenzen und Verluste abgegeben. Der größte Anteil – nämlich rund vier Fünftel des gesamten genutzten Frischwassers – wurde in den Haushalten sowie kleinen Gewerbebetrieben verbraucht (s. Abb. 6.12) (BGW, 2004).

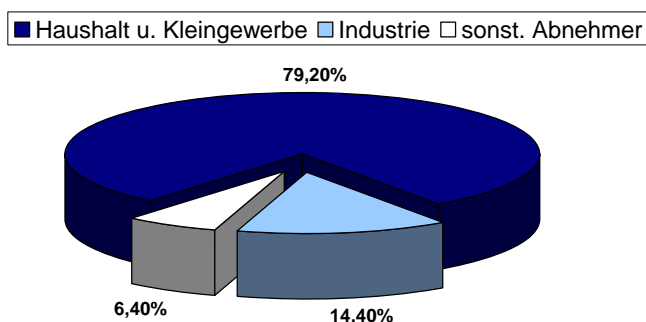


Abb. 6.12:
Wasserabgabe der öffentlichen Wasserversorgung im Jahr 2000 – Anteile der Kundengruppen (Datenquelle: BGW, 2004)

Veränderungen des Frischwasserverbrauchs im Bereich von „Gewerbliche Unternehmen“ sowie „Sonstige Abnehmer“ sind – auch unter Berücksichtigung regionaler Unterschiede – nach MUTSCHMANN und STIMMELMAYER (1999) kaum zu erwarten. Im Bereich der Industrie wurden Wassersparmaßnahmen umgesetzt und führten zu Reduktionen beim Frischwasserverbrauch. Die höchsten Wassereinsparpotentiale ergeben sich jedoch im Bereich der privaten Haushalte, die somit für die weiteren Untersuchungen die Bezugskomponente darstellen.

Abb. 6.13 zeigt den einwohnerbezogenen Durchschnittswasserverbrauch von Haushalten sowie Kleingewerbe in Deutschland aus den Jahren 1950 bis 2001.

Aus erhebungstechnischen Gründen ist der Frischwasserverbrauch des Kleingewerbes, der in der Regel über den gleichen Zähler erfasst wird und statistisch nicht von den Haushalten trennbar ist, in den weiteren Berechnungen in dem Frischwasserverbrauch der Haushalte enthalten.

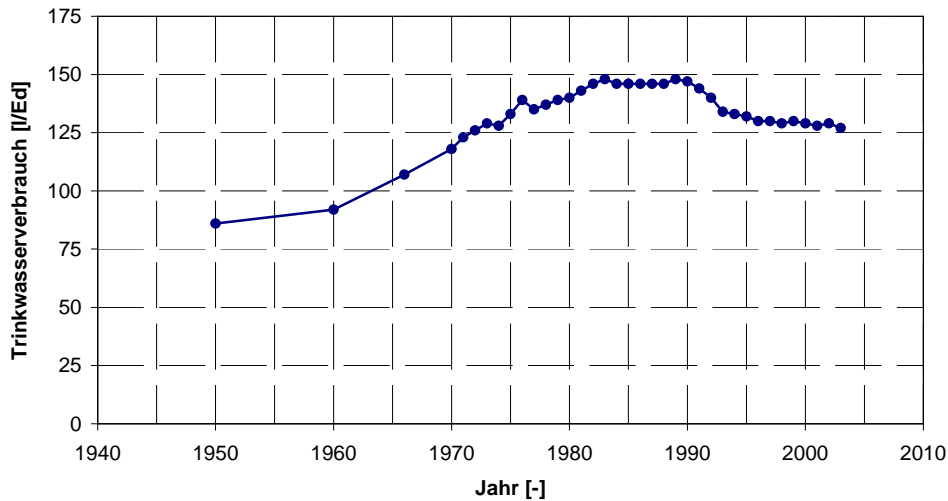


Abb. 6.13: Einwohnerbezogener Wasserverbrauch in l/(E*d) für Haushalte und Kleingewerbe in Deutschland (Datenquelle: BGW, 2004)

Betrachtet man den dargestellten Durchschnittsverbrauch für Haushalte und Kleingewerbe in Deutschland, so zeigt sich, dass dieser bis etwa 1990 anstieg und seit diesem Jahr fällt. MUTSCHMANN UND STIMMELMAYER (1999) führen diesen Rückgang auf bewussten und sparsamen Umgang mit dem Wasser zurück. So soll z. B. häufigeres Duschen anstatt Baden, das Nutzen wassersparender Sanitäreinrichtungen, Haushaltsgeräte sowie Armaturen, die Nutzung von Regenwasser, aber auch gestiegene Wasser-, Abwasser- und Energiepreise zu diesem Effekt geführt haben. Im Jahr 2004 lag der Pro-Kopf-Wasserverbrauch in Deutschland bei 127 Litern pro Tag. Im Vergleich zu 1989 (Pro-Kopf-Verbrauch: 148 Liter pro Tag) ist der Wasserverbrauch um ca. 25% gesunken.

Trinkwasser wird zu unterschiedlichen Zwecken genutzt. Im Jahr 2002 z. B. setzte sich in Deutschland der durchschnittliche Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauch in Höhe von 128 l/(E*d) aus den in Abb. 6.14 genannten Verbrauchskomponenten zusammen.

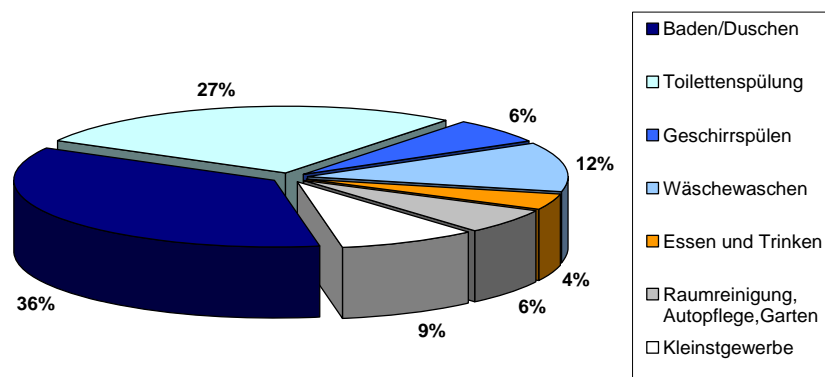


Abb. 6.14: Trinkwasserverwendung in privaten Haushalten im Jahr 2002, Bezugswert: 128 l/(E*d) (Datenquelle: BGW, 2004)

Aus Abb. 6.14 wird ersichtlich, dass in den Haushalten für Toilettenspülung, Baden/Duschen/Körperpflege sowie Wäschewaschen und Geschirrspülen im Durchschnitt rund 104 l Frischwasser/(E*d) verwendet werden, was etwa 80% des Gesamtwasserverbrauchs im Haushalt entspricht. Für Essen

und Trinken werden bezogen auf den Gesamtwasserverbrauch ca. 4% genutzt. Für weitere Verbrauchskomponenten wie Raumreinigung, Autopflege und Garten werden ca. 6% des gesamten Trinkwassers verbraucht. Nennenswerte Effekte hinsichtlich einer Reduktion des Frischwasserverbrauchs können somit im Bereich der Körper- und Haushaltsreinigung (einschließlich Toiletenspülung) erzielt werden – alle weiteren Verbrauchskomponenten werden in den nachfolgenden Modellberechnungen, aufgrund ihres geringen prozentualen Anteils, vernachlässigt.

6.3.3 Wassersparende Maßnahmen

Um den Effekt wassersparender Maßnahmen auf den Trinkwasserverbrauch aufzuzeigen, sind zunächst die Einflussfaktoren zu ermitteln und zu quantifizieren.

Im Haushalt wird der Trinkwasserverbrauch durch die Tätigkeiten im Haushalt bzw. durch die für die einzelnen Benutzungsvorgänge genutzten Geräte und Armaturen geprägt. Im Gegensatz zu dem durch die Geräte und mechanischen Einrichtungen verursachten, leicht zu kalkulierenden Wasserverbrauch, ist eine Kalkulation der durch die Verbrauchs- und Lebensgewohnheiten verursachten Wasserverbrauchsmenge schwierig bzw. aufgrund fehlender Datengrundlage nicht möglich.

Einige durch wassersparende Maßnahmen erzielbare Einspareffekte können der Abb. 6.15 entnommen werden.

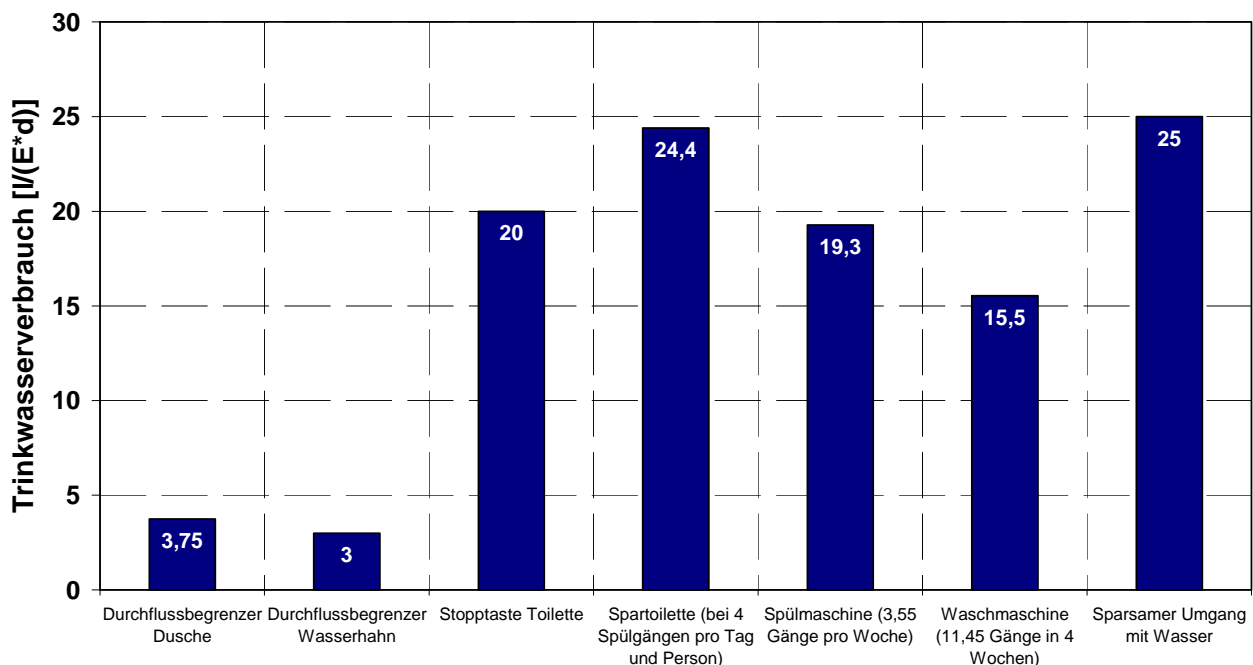


Abb. 6.15: Wassersparmaßnahmen im Haushalt (Datenquelle: HMULV, 2003; HMUEJFG, 1997)

Als Verursacher des Frischwasserverbrauchs sind im Bereich „Körper- und Haushaltsreinigung“ folgende Verbrauchskomponenten maßgebend (KNABBEN, 1991 und BJÖRNSSEN, 1994):

- 1) Armaturen
- 2) Toilettenspülung
- 3) Wasserverbrauchende Geräte, wie z. B. Waschmaschine und Geschirrspülmaschine

Für die Abbildung der Thematik „Wassersparmaßnahmen“ wurden somit die zuvor genannten Verbrauchskomponenten hinsichtlich ihrer Reduktionseffekte untersucht.

1) **Armaturen**

Durch Einbau eines Durchflussmengenbegrenzers oder – konstanthalters in den Wasserhahn vom Spülbecken oder der Dusche können rund 3 l Frischwasser/(E*d) – 4 l Frischwasser/(E*d) eingespart werden (s. auch Tab. 6.4) (HMUEJFG, 1997).

Tab. 6.4: *Prozentuale Einsparpotentiale am Trinkwasserverbrauch von Haushalten bei der Verwendung wassersparender Armaturen bezogen auf den Gesamttrinkwasserverbrauch im Haushalt (nach BJÖRNSSEN, 1994)*

Maßnahme	Wassersparpotential [%]		
	bis 1993	1993-2000	nach 2000
Brauseköpfe	0,54	2,17	2,71
Durchflussmengenbegrenzer und Perlatoren	0,21	1,2	1,5

2) **Toilettenspülung**

Den größten Wasserverbraucher in privaten Haushalten stellt die Toilettenspülung mit einem Drittel des gesamten Wasserbedarfs dar. Herkömmliche ältere Spülkästen aus dem Jahr 1985 gaben je nach Art der Toiletteninstallation auf Knopf- und Hebeldruck rund neun Liter bis 14 Liter Wasser ab (KOCH, 1985). Durch den Einbau von Durchflussmengenbegrenzern in die WC-Spülkästen können durchschnittliche Einsparungsraten von bis zu 18 % erzielt werden (DAMARATH UND CORD-LANDWEHR, 1998), was bei einem Verbrauchswert von 128 l/(E*d) im Jahr 2002 eine Einsparung von etwa 23 l/(E*d) bedeuten kann.

Das durch wassersparende Toilettenspülungen und Armaturen hervorgerufene Sparpotential ist in Tab. 6.5 zusammengefasst und wurde bei den in Kapitel 6.3.5 durchgeführten Berechnungen zur Abschätzung der Auswirkung wassersparender Maßnahmen auf den Trinkwasserverbrauch entsprechend berücksichtigt.

Tab. 6.5: *Prozentuale Einsparpotentiale durch technische Maßnahmen bei der Toilettenspülung bezogen auf den Gesamttrinkwasserverbrauch im Haushalt (nach BJÖRNSSEN, 1994)*

Maßnahme	Wassersparpotentiale [%]		
	bis 1993	1993-2000	nach 2000
Toilettenspülung, Spülkästen	2,49	1,66	4,11

3) **Wassersparende Geräte**

Im Bereich der Haushaltstechnik haben Wasch- und Geschirrspülmaschinen einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe des Wasserverbrauchs (KNABBEN, 1991). Die Höhe des Wasserverbrauchs ist hierbei von zwei wesentlichen Faktoren abhängig:

- dem Alter des Haushaltsgerätes sowie
- dem Modell.

In den Jahren bis 1960 lag der durchschnittliche Wasserverbrauch sowohl bei Wasch- als auch Geschirrspülmaschinen bei bis zu 200 Litern pro Waschgang. Eine Übersicht über die Entwicklung des Wasserverbrauchs von Wasch- und Geschirrspülmaschinen je Waschgang gibt Tab. 6.6. Der Wasserverbrauch moderner Haushaltsgeräte liegt bei einem Drittel der Verbrauchswerte vor der Energiekrise (ROTH, 1995).

Tab. 6.6: *Entwicklung des Wasser- und Energieverbrauchs von Wasch- und Geschirrspülmaschinen (nach KNABBEN, 1991 ergänzt durch HMUEJFG, 1997 und HMULV, 2003)*

Baujahr	Waschmaschinen		Geschirrspülmaschinen	
	Wasserverbrauch [Liter]	Energie [kWh]	Wasserverbrauch [Liter]	Energie [kWh]
bis 1960	bis 200	5 und darüber	bis 200	5 und darüber
1961 – 1970	bis 180	4,0 – 4,3	60-70	2,6– 2,8
1971 – 1980	bis 150	3,0 – 3,5	45-55	bis 2,5
1988	75	2,1	22	1,7
1997	bis 55	1,65	bis 20	k.A.
2003	bis 45	k.A.	bis 14	k.A.

Wie Abb. 6.16 zeigt, lässt sich deutlich der Fortschritt bei der Verminderung des Wasserverbrauchs von Wasch- und Geschirrspülmaschinen aufgrund von Produktionsinnovationen erkennen.

Der Wasserverbrauch der heutigen modernen Gerätegeneration ist jedoch kaum noch zu reduzieren. Das Wassereinsparpotential ist weitgehend ausgereizt (NEUMÜLLER ET AL., 1999). Eine weitere Effizienzsteigerung erscheint derzeit nicht mehr möglich, da z. B. die technische Grenze von Waschmaschinen erreicht ist. Für die Benetzung der Wäsche ist eine Mindestmenge an Wasser erforderlich und zudem ist die Wiederverwendungsmöglichkeit für das Spülwasser aufgrund des Batch-Prozesses begrenzt (PFITZNER UND BEHRENDT, 2000).

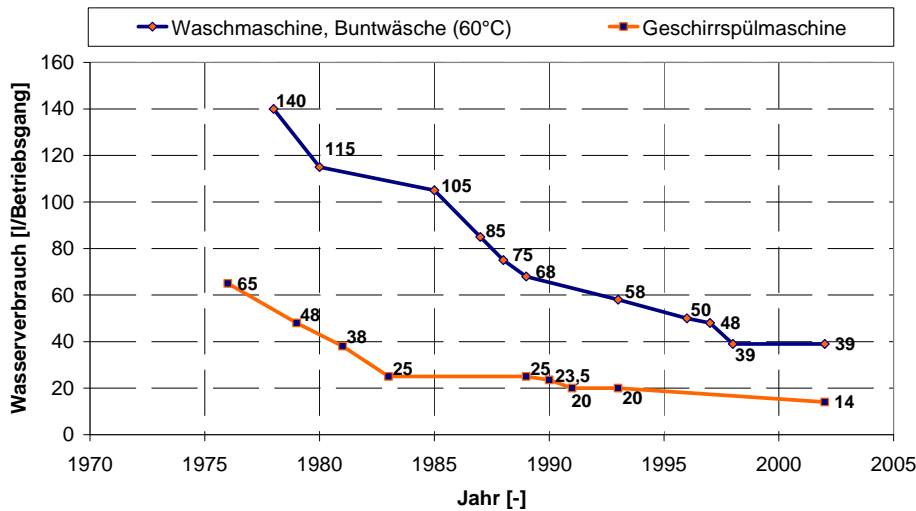


Abb. 6.16: Veränderung des Wasserverbrauchs von Wasch- und Geschirrspülmaschinen (Datenquelle: HEA, 2002; HEA, 2004)

6.3.4 Entwicklung des Trinkwasserverbrauchs infolge wassersparender Maßnahmen in Deutschland

Der Versorgungsgrad mit Waschmaschinen in Deutschland ist im Vergleich zu 1975 mit etwa 84% bis 1995 mit etwa 94% leicht angestiegen und hat seitdem einen Sättigungsgrad erreicht. Mehr als 90% der Haushalte sind seit Mitte der 80er Jahre mit einer Waschmaschine ausgestattet. Der Versorgungsgrad der Haushalte mit Spülmaschinen steigt demgegenüber noch an und hat sich im Vergleich zu 1980 mehr als verdoppelt (s. Abb. 6.17). Die Ausstattungsgrade variieren sehr stark mit der Größe der Haushalte.

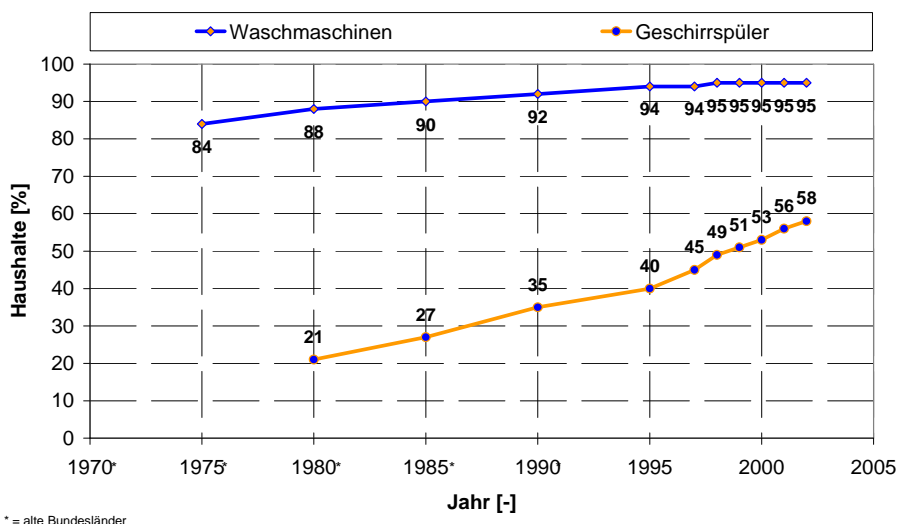


Abb. 6.17: Auslastungsgrad privater Haushalte mit Wasch- und Geschirrspülmaschinen (Datenquelle: HEA, 2002; HEA, 2004)

In der Abb. 6.18 bzw. Abb. 6.19 ist die Nutzungsdauer – und somit die Altersverteilung von Waschmaschinen in westdeutschen Haushalten dargestellt. Daten zu ostdeutschen Haushalten liegen nicht vor. Die zur Verfügung stehende Datenbasis reicht lediglich bis zum Jahr 1993. Über das Jahr 1993

hinaus wurden bisher keine weiteren Daten erhoben (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2004). Deutlich wird dennoch, dass die Altersverteilung der Waschmaschinen in den Haushalten, ab dem Jahr 1983 konstant bleibt. Zu diesem Zeitpunkt waren westdeutsche Haushalte zu 90% mit Waschmaschinen versorgt. Pro Jahr kann so von einer Erneuerungsrate an Waschmaschinen um 8% ausgegangen werden. Dies bedeutet, dass etwa alle 12 Jahre pro Haushalt eine neue Waschmaschine gekauft wird. Unter Einbeziehung ostdeutscher Haushalte gehen PFITZNER UND BEHRENDT (2000) von einer derzeitigen Erneuerungsrate von Waschmaschinen in Höhe von zehn Jahren aus. Neuentwicklungen setzen sich somit eher langsam durch. Die prozentuale Verteilung der Altersklassen aus Abb. 6.18 und Abb. 6.19 bildet neben dem Pro-Kopf-Verbrauch, die Datenbasis für alle weiteren Modellberechnungen.

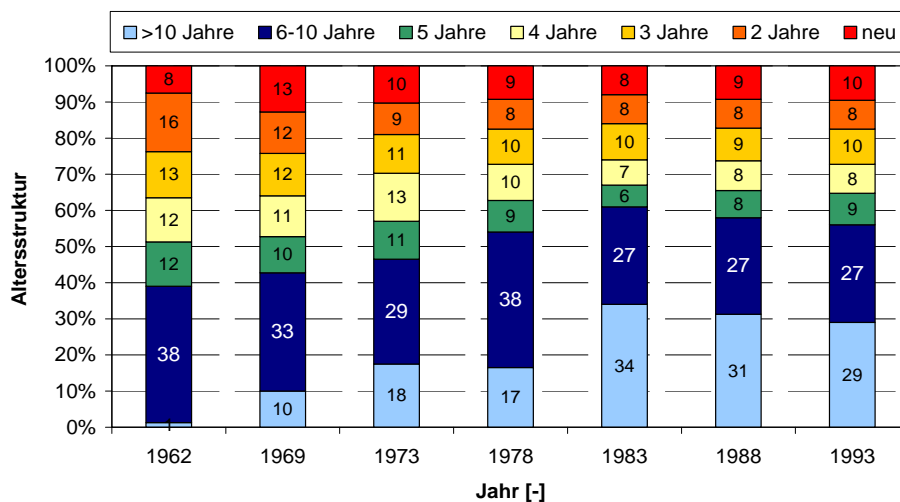
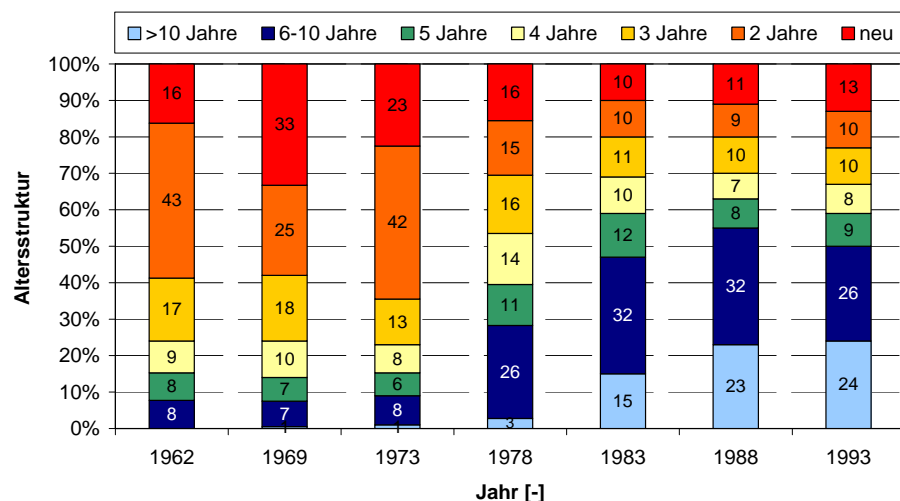


Abb. 6.18: Altersverteilung der Waschmaschinen in den Haushalten (nach ROTH, 1995)



Hinweis: 1969: < 10 Jahre und 6-10 Jahre von ROTH (1995) geschätzt

Abb. 6.19: Altersverteilung der Geschirrspülmaschinen in den Haushalten (nach ROTH, 1995)

Seit Beginn der Ausstattung privater westdeutscher Haushalte mit Spülmaschinen in den 70er Jahren ist der Anteil an Neugeräten in diesen Jahren im Vergleich zu den Waschmaschinen wesentlich höher. Seit den 80er Jahren zeigt sich eine ähnliche Verteilung wie bei den Waschmaschinen. Bei den Spülmaschinen kann bezogen auf westdeutsche Haushalte von einer Erneuerungsrate von ca. 8%

pro Jahr und damit von einer durchschnittlichen Lebensdauer von 12,5 Jahren ausgegangen werden. Daten zur Nutzungsdauer von Spülmaschinen ostdeutscher Haushalte liegen nicht vor.

Gemäß Abb. 6.20 hat sich in den Jahren 1983 bis 2002 der prozentuale Anteil des Wasserverbrauchs in den Haushalten zum Wäschewaschen sowie Geschirrspülen unwesentlich geändert.

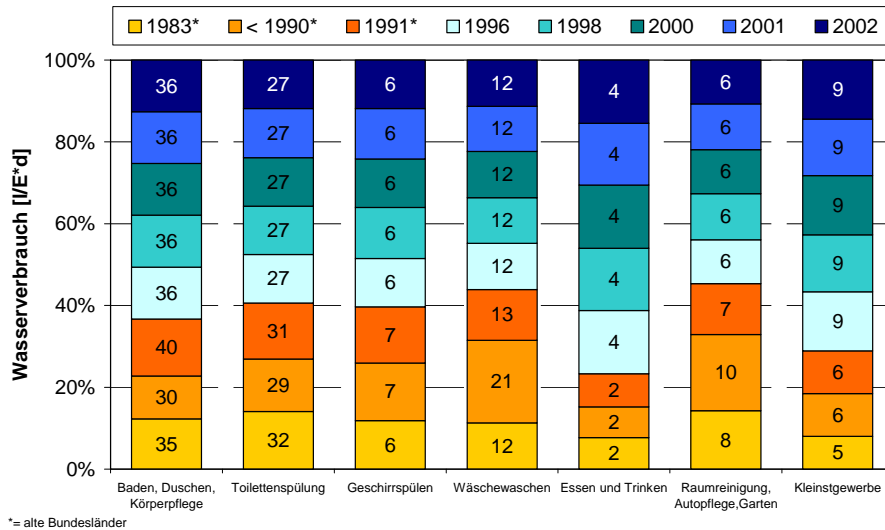


Abb. 6.20: Trinkwasserverwendung im Haushalt (Datenquelle: UBA, 1983; GEW RHEINENERGIE AG, 2004; IFO, 1993; BGW, 2003; FORUM TRINKWASSER, 2001)

Bei der Modellberechnung wurde beim Wäschewaschen von einem Wasserverbrauch in Höhe von 12% und beim Geschirrspülen in Höhe von 6% bezogen auf den Gesamt-Pro-Kopf-Wasserverbrauch ausgegangen. Die Nutzungshäufigkeit der Maschinen wurde vernachlässigt. Für das jeweilige betrachtete Jahr wurden die in Abb. 6.17 dargestellten Auslastungsgrade der Haushalte mit wassersparenden Wasch- bzw. Geschirrspülmaschinen zugrunde gelegt. Unter Berücksichtigung der Altersverteilung der Haushaltsgeräte in den Haushalten sowie den, gemäß dem jeweiligen Baujahr der Geräte nach Herstellerangaben erreichbaren minimalen Wasserverbrauchsmengen, lässt sich der mittlere Wasserverbrauch der Haushaltsgeräte über die letzten Jahrzehnte errechnen. Somit ergibt sich der in Abb. 6.21 dargestellte durchschnittliche Verlauf des Wasserverbrauchs für Wasch- und Geschirrspülmaschinen.

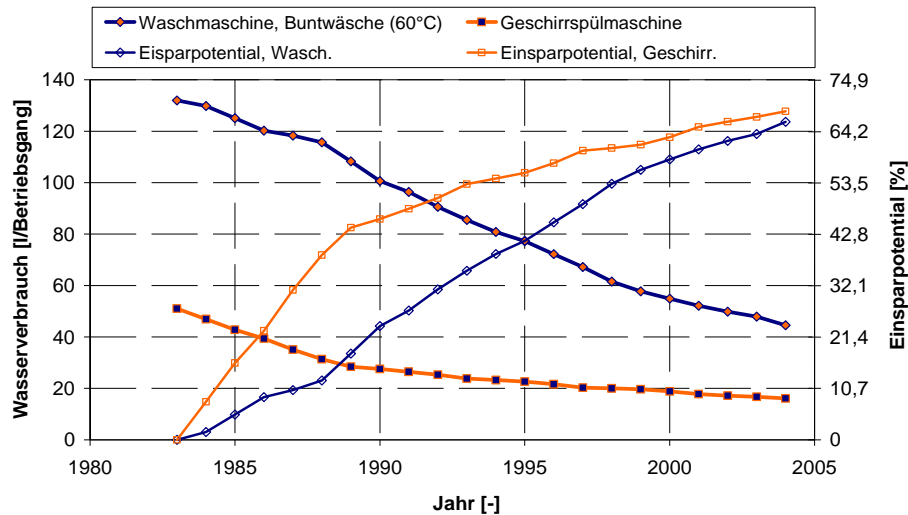


Abb. 6.21: Minimaler Wasserverbrauch von Wasch- und Geschirrspülmaschinen in Deutschland unter Berücksichtigung der Altersverteilung der Geräte in den Haushalten

Soweit tatsächlich Daten erhoben wurden, sind diese entsprechend in die Berechnungen eingeflossen, ansonsten wurden die Daten sinnvoll abgeschätzt bzw. interpoliert, wobei in diesem Fall von einer Normalverteilung ausgegangen wurde.

Geht man von einer Normalverteilung aus und unterstellt damit beiden Städten ein entsprechend bundesdurchschnittliches Kaufverhalten, so kann die in der Abb. 6.18 und Abb. 6.19 dargestellte Altersverteilung und daraus abgeleitet, ein durchschnittlicher Wasserverbrauch der Geräte in dem jeweiligen betrachteten Jahr, zur Berechnung der möglichen Einsparpotentiale am Wasserverbrauch von Wasch- und Geschirrspülmaschinen, herangezogen werden. Zur Berechnung der möglichen Einsparung an Trinkwasserverbrauchsmengen wurde ab dem Jahr 1983 ein gleich bleibender Pro-Kopf-Verbrauch an Trinkwasser unterstellt, da ab diesem Jahr von einem gleich bleibenden Versorgungsgrad an Waschmaschinen in Höhe von 90% sowie einer gemäß der Abb. 6.18 bzw. Abb. 6.19 weitgehend konstanten Altersverteilung der Geräte ausgegangen werden kann. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine spezifische Berücksichtigung des Einflusses der Einsparpotentiale des jeweils betrachteten Gerätetyps. Somit ergeben sich bei gleich bleibendem Frischwasserverbrauch ab dem Jahr 1983 und unter Berücksichtigung möglicher Einsparpotentiale bei Umsetzung von wassersparenden Maßnahmen in den Bereichen Wäschewaschen, Geschirrspülen, Toilettenspülung und Duschen, die errechneten Frischwasserverbrauchsmengen pro Einwohner und Tag.

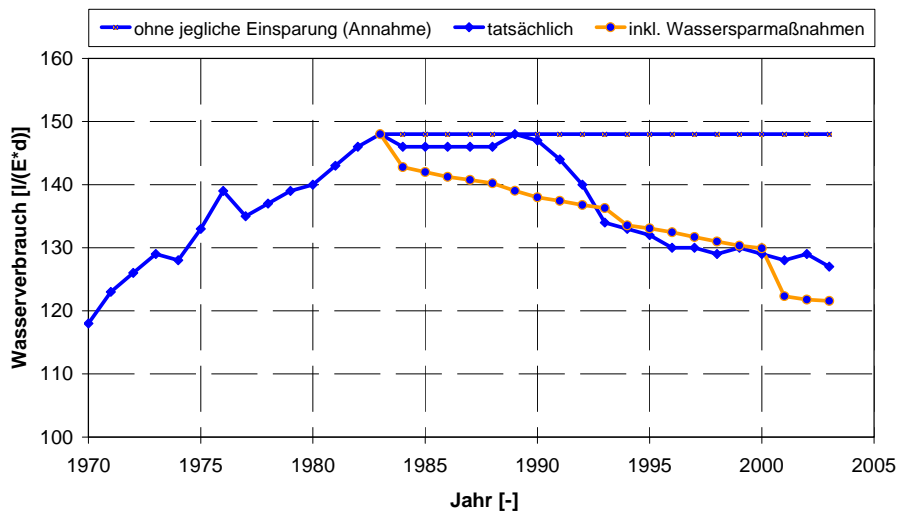


Abb. 6.22: Entwicklung des Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauchs unter Berücksichtigung von Wassersparmaßnahmen in Deutschland

Abb. 6.22 zeigt das Ergebnis der Modellberechnung für den Pro-Kopf-Wasserverbrauch in Deutschland für die Jahre 1970 bis 2003. Im Zeitraum 1983 bis 2003 wäre basierend auf den Modellberechnungen theoretisch eine Reduktion des Trinkwasserverbrauchs um bis zu 26 l/d pro Einwohner möglich gewesen.

Anhand von zwei Städten unterschiedlicher Größe wird mit Hilfe von Modellberechnungen aufgezeigt, in welchem Umfang Trinkwassersparpotentiale verursacht durch Wassersparmaßnahmen wirksam geworden sind. Als Vertreter einer Großstadt mit etwa 1.000.000 Einwohnern wird die Stadt Köln und als Vertreter einer mittelgroßen Stadt mit etwa 190.000 Einwohnern die Stadt Kassel herangezogen. Datengrundlage für die Untersuchungen bildet der Gesamt-Pro-Kopf-Wasserverbrauch aus Haushalten und Kleingewerbe, der für die beiden Städte für die letzten 20 Jahre recherchiert und zusammengestellt wurde.

6.3.5 Einfluss moderner Haushaltsgeräte auf den Wasserverbrauch der Haushalte am Beispiel der Städte Köln und Kassel

In Abb. 6.23 sind für den Zeitraum 1980 bis 2003 Einwohnerzahlen, Anzahl der Zweipersonenhaushalte sowie Pro-Kopf-Gesamtverbrauchsdaten inklusive Kleingewerbe dargestellt.

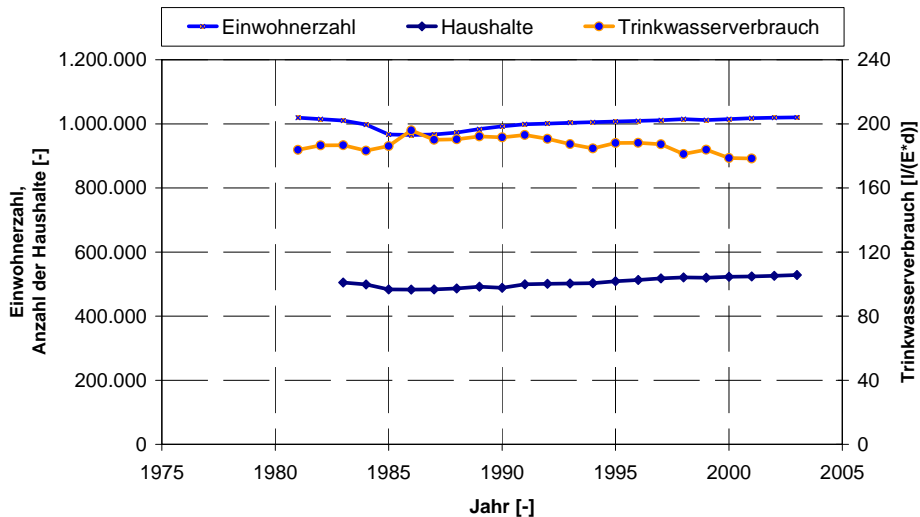


Abb. 6.23: Einwohnerzahl und Anzahl der Haushalte sowie durchschnittlicher Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauch im Haushalt und Kleingewerbe der Stadt Köln (Datenquelle: STADT KÖLN, 2004; in Anlehnung an LDS NRW, 2004)

Die Einwohnerzahl sowie die Anzahl der Haushalte haben sich nach einer leicht fallenden Tendenz bis zum Jahr 1985 kaum verändert. Seit 1985 zeigen die Kurven eine minimal steigende Tendenz im Gegensatz zu den über die absoluten Verbrauchsmengen und Einwohnerzahlen berechneten durchschnittlichen täglichen Trinkwasserverbrauchszahlen.

In Kassel zeigt sich der in Abb. 6.24 dargestellte Verlauf der Einwohnerzahl, Anzahl der Haushalte sowie des durchschnittlichen Pro-Kopf-Verbrauchs über den Zeitraum 1980 bis 2003.

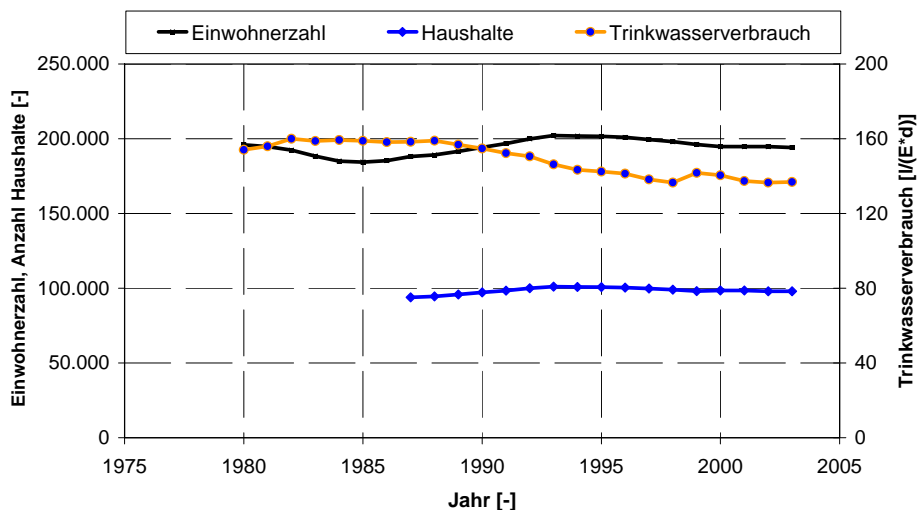


Abb. 6.24: Einwohnerzahl und Anzahl der Haushalte sowie durchschnittlicher Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauch im Haushalt und Kleingewerbe der Stadt Kassel (Datenquelle: STADT KASSEL, 2004 A; STADT KASSEL, 2004 B)

Auch hier ist die leicht fallende Tendenz der Einwohnerzahl und Anzahl der Haushalte bis zum Jahr 1985 erkennbar. Die ab dem Jahr 1985 zu verzeichnende tendenzielle Zunahme ist für die Stadt Kassel deutlicher. Auch der durchschnittliche über die absoluten Verbrauchsmengen sowie Einwohner-

zahlen berechnete tägliche Trinkwasserverbrauch pro Person zeigt seit den 90er Jahren eine weitaus deutlichere abnehmende Tendenz als in der Stadt Köln.

Im Jahr 2001 liegt der Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauch in Köln bei etwa 178 l/(E*d) bei einer Einwohnerzahl in Höhe von 1.017.721. Die Stadt Kassel weist hingegen im Jahr 2001 einen durchschnittlichen Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauch in Höhe von 137 l/(E*d) bei einer Einwohnerzahl von 194.748 auf. Der durchschnittliche Haushalt besteht sowohl in Köln als auch in Kassel aus zwei Personen. Ein möglicher Effekt auf die Trinkwasserverbrauchszahlen infolge kleinerer Personenhaushalte ist somit in beiden Städten zu vernachlässigen. Tab. 6.7 gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Kennzahlen der Städte Köln und Kassel aus dem Jahr 2001.

Tab. 6.7: Kennzahlen der Städte Köln und Kassel aus dem Jahr 2001 (Datenquelle: STADT KÖLN, 2004; in Anlehnung an LDS NRW, 2004; STADT KASSEL, 2004 A; STADT KASSEL, 2004 B)

Stadt		Köln	Kassel
Einwohnerzahl	[Person]	1.017.721	194.748
Pro-Kopf-Trinkwasserverbrauch	[l/(E*d)]	178	137
Anzahl Haushalte	[-]	523.847	98.500
Durchschnittliche Anzahl Personenhaushalte	[-]	2	2

Setzt man den Anteil der Trinkwasserverwendung zum Wäschewaschen auf durchschnittlich 12% bezogen auf den Gesamttrinkwasserverbrauch und subtrahiert für das Betrachtungsjahr den prozentual über den Auslastungsgrad an Wasch- und Geschirrspülmaschinen sowie deren Altersverteilung in den Haushalten errechenbaren durchschnittlichen Wasserverbrauch, so ergeben sich bei den Städten Köln und Kassel die in Tab. 6.8 errechneten mittlere Verbrauchsmengen und Minderungspotentiale.

In Kassel werden z. B. rechnerisch etwa 18 l/(E*d) zum Wäschewaschen aufgewendet. Hiervon entfallen ca. 16 l/(E*d) auf die Benutzung von Waschmaschinen. Unter Berücksichtigung der Erneuerungsrate von 8% pro Jahr verringert sich der durchschnittlicher Trinkwasserverbrauch für Waschmaschinen auf 12 l/(E*d), was etwa einer Reduktion von 25% entspricht.

Durch wassersparende Maßnahmen in den Bereichen Wäschewaschen, Geschirrspülen, Toiletten-spülung und Duschen hätte der Pro-Kopf-Wasserverbrauch durch Wassereinsparmaßnahmen in den Haushalten der Stadt Köln zwischen 1981 und 2001 von 187 l/(E*d) um 34 l/(E*d) auf 153 l/(E*d) vermindert werden können. In der Stadt Kassel wäre für den Zeitraum von 1983 bis 2003 ein Rückgang des Wasserverbrauchs von 159 l/(E*d) um bis zu 28 l/(E*d) auf 131 l/(E*d) möglich gewesen. In beiden Städten wäre somit eine Wassereinsparung um bis zu 20% möglich. Dies entspricht einer Reduktion von etwa 1% pro Jahr. Demgegenüber stehen jedoch die tatsächlichen Verbrauchsmengen der beiden Städte, dargestellt in der Abb. 6.25 und Abb. 6.26.

Tab. 6.8: Errechnete mittlere Verbrauchsmengen und Minderungspotentiale für Köln und Kassel

Trinkwasserverwendung [l/(E*d)]	Köln	Kassel
Wäschewaschen	22	18
Mit Waschmaschine	20	17
Ohne Waschmaschine	2	1
Wäschewaschen (inkl. Einsparung)	15	13
Geschirrspülen	11	9
Mit Geschirrspülmaschine	4	3
Ohne Geschirrspülmaschine	7	6
Geschirrspülen (inkl. Einsparung)	9	7
Toilettenspülung	49	42
Toilettenspülung inkl. Einsparung (Stopp-Taste)	45	39
Duschen	46	36
Duschen inkl. Einsparung (Brausekopf, Durchflussmengenbegrenzer u. Perlatoren)	43	32

Die unter Berücksichtigung von Wassersparmaßnahmen errechneten Trinkwasserverbrauchsmengen stehen den in den Städten Köln und Kassel tatsächlich verbrauchten Trinkwassermengen pro Einwohner gegenüber. In Köln ist entgegen der Berechnung bis zum Jahr 1991 ein leichter Anstieg zu verzeichnen, der dann in den Jahren 1992 bis 2001 trotz der leicht fallenden Tendenz bei weitem nicht die unter Berücksichtigung der Wassersparmaßnahmen potenziell erzielbaren Wasserverbrauchsmengen erreicht (s. a. Tab. 16.16). Bei der Stadt Kassel kann nachweislich für die Jahre 1983 bis 1993 ein ähnlicher Effekt festgestellt werden.

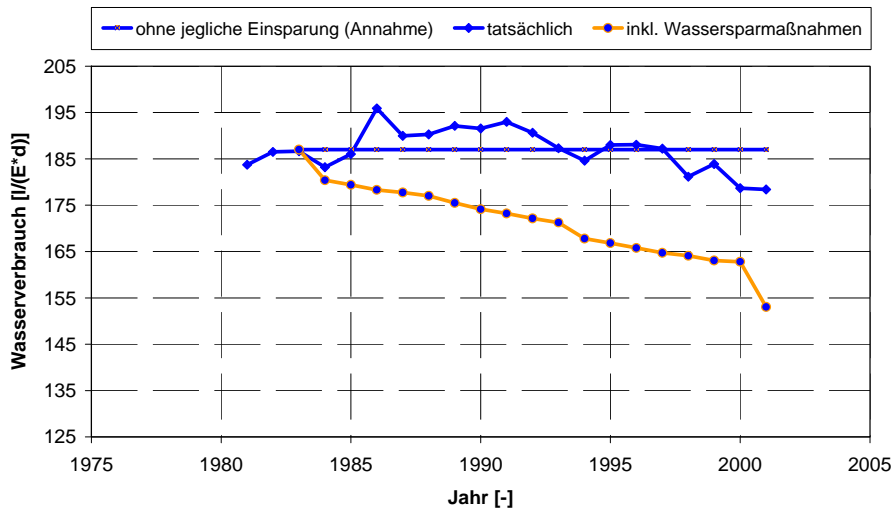


Abb. 6.25: Entwicklung des Trinkwasserverbrauchs in der Stadt Köln unter Berücksichtigung von Wassersparmaßnahmen

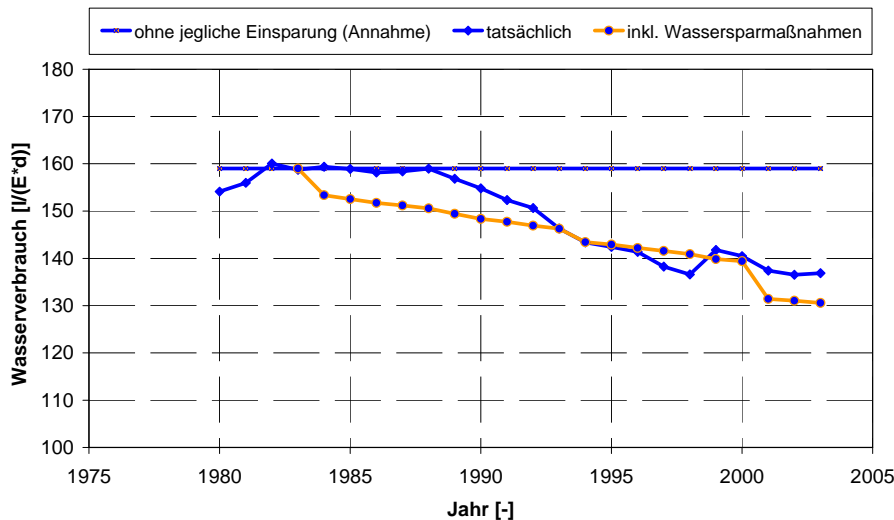


Abb. 6.26: Entwicklung des Trinkwasserverbrauchs in der Stadt Kassel unter Berücksichtigung von Wassersparmaßnahmen

Der für die Stadt Köln divergierende Verlauf zwischen potentiell und tatsächlichem Trinkwasserverbrauch kann durch einen ggf. gestiegenen Lebensstandard begründet werden. Eine wesentliche Rolle spielen im Allgemeinen höhere Ansprüche an Hygiene und Komfort, welche sich in häufigerem Duschen, Wäsche waschen sowie z. B. häufigere Inbetriebnahme halbvoller Wasch- und Geschirrspülmaschinen widerspiegeln (BJÖRNSEN 1994; BOER 1996). Darüber hinaus ist ein seit Jahren zu verzeichnender Trend zu kleinen Haushalten festzustellen, der zudem zu einer Erhöhung des Wasserverbrauchs führen kann. So haben BJÖRNSEN UND ROTH (1993) in ihren Studien nachgewiesen, dass in Deutschland in den Jahren 1980 bis 1990 eine Erhöhung des Frischwasserverbrauchs um drei Liter pro Einwohner und Tag zu verzeichnen war. Bezogen auf die Stadt Köln hat sich jedoch die durchschnittliche Anzahl der in den Haushalten lebenden Personen kaum verändert, so dass dieser Effekt hier eine untergeordnete Rolle spielt.

Während der einwohnerspezifische Trinkwasserverbrauch in Köln weit über den im Modell errechneten Trinkwasserverbrauchszahlen liegt, kann für Kassel ab dem Jahr 1993 ein deutlicher Einspareffekt durch Wassersparmaßnahmen bilanziert werden. Der tatsächliche sowie errechnete Trinkwasserverbrauch haben eine ähnlich abfallende Tendenz. Bis zum Jahr 1993 jedoch ist – wie bei der Stadt Köln zuvor erläutert – ein durch Mehrverbrauch hervorgerufener Ausgleich zu beobachten.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sowohl in Deutschland als auch in den exemplarisch ausgewerteten Städten in den letzten Jahrzehnten eine Reduktion des Trinkwasserverbrauchs infolge von Wassersparmaßnahmen stattgefunden hat. Die Reduktionspotentiale sind jedoch weitgehend ausgereizt, so dass in der Zukunft kaum eine weitere prägnante Reduktion des Trinkwasserverbrauchs erwartet werden kann.

6.3.6 Einfluss auf die Geruchstoffentstehung

Es zeigt sich, dass der Wasserverbrauch in den 80er Jahren weitgehend konstant geblieben ist. Erst seit den 90er Jahren ist der Wasserverbrauch rückläufig. Auf Grundlage der durchgeführten aufwendigen Studien, Datenauswertungen sowie Modellberechnungen konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion des Trinkwasserverbrauchs infolge von Wassersparmaßnahmen stattgefunden hat.

Die nachgewiesene Reduktion an tatsächlich genutztem Trinkwasser infolge von Wassersparmaßnahmen kann potentiell eine Reihe von bedenklichen Nebenwirkungen mit sich ziehen.

Die Dimensionierung von Rohrleitungen für die öffentliche Kanalisation erfolgt nach bautechnischen, betriebstechnischen und vor allem nach hydraulischen Gesichtspunkten. So werden Kanalisationen für eine Nutzungsdauer von bis zu 30 Jahren konzipiert, da eine akute Anpassung eines vorhandenen Rohrnetzes an die jeweilige vorherrschende Abwassersituation eines Einzugsgebietes mit erheblichen Kosten verbunden ist. Die Dimensionierung wird auf den höchsten, in ferner Zukunft zu erwartenden Volumenstrom bezogen. Bei einer vermehrten Anwendung von wassersparenden Maßnahmen in den Haushalten kann dies eine beim Zeitpunkt der Bemessung eines Rohrleitungsnetzes nicht berücksichtigte Reduktion der Trinkwasserverbrauchsmenge hervorrufen. Die damit einhergehende Reduktion der zu entsorgenden Abwassermenge, kann, aufgrund der veränderten hydraulischen Bedingungen im Kanal, zu einer geringeren Schleppspannung und infolge dessen zu einer geringeren Fließgeschwindigkeit bis hin zu einer Zunahme des Abwasseralters und damit zu einer Begünstigung der Geruchstoffentstehung führen.

Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass dem durch Wassersparmaßnahmen nachgewiesenen Spareffekt in den letzten Jahren, vermutlich infolge höherer Ansprüche an Hygiene und Komfort, ein Wassermehrverbrauch entgegengewirkt hat. Unter Berücksichtigung dieses Effektes, sowie des Umstandes, dass viele wassersparende Maßnahmen bereits umgesetzt worden sind und die Grenze des technisch Machbaren und Bezahlbaren bei vielen Haushaltsgeräten erreicht ist, ist mittelfristig keine weitere nennenswerte Abnahme des Pro-Kopf-Wasserverbrauchs zu erwarten.

6.4 Abwassertemperatur

6.4.1 Allgemeines - Rechtliche und fachliche Randbedingungen

Der biologische Abbau von Abwasserinhaltsstoffen bewirkt ein Wachstum von Bakterien basierend auf deren Zellteilung, wobei aus einer Mutterzelle zwei Tochterzellen entstehen. Die Zellteilung und damit die Vermehrung der Bakterien wird zum einen durch innere Faktoren, wie genetische Informationen, gespeichert in den DNS-Strängen des Kernäquivalents und zum anderen durch äußere Faktoren – wie z. B. Temperatur, pH-Wert, Nährstoffangebot – beeinflusst (KOPPE UND STOZEK, 1999). Die

Geschwindigkeit mit der mikrobielle Vorgänge umgesetzt werden, hängt so neben weiteren vielen Einflussfaktoren von der Temperatur ab.

Der Gesetzgeber hat für die Einleitungen häuslichen Abwassers keine Abwassertemperaturgrenzwerte vorgesehen. Üblicherweise erreichen die Temperaturen keine für Umsetzungsprozesse in Kanalisationen bedenkliche Höhen. Zudem sind diese aus konstruktiven- sowie Kostengründen nicht zu überwachen. Indirekteinleitungen hingegen können Abwasser mit bedenklich hohen Temperaturen in die Kanalisation ableiten. Das Merkblatt DWA-M 115-2 (DWA, 2005) nennt einen Richtwert in Höhe von 35°C, wobei die mit dieser Maximaltemperatur abgeleitete Abwassermenge etwa 10% des Gesamtklärwerkzulaufes nicht überschreiten darf. Einleitungsbeschränkungen enthalten die jeweiligen Ortssatzungen. Weitere Hinweise finden sich auch im Kapitel 5.1.

6.4.2 Einfluss auf bakterielle Tätigkeiten (enzymatische Reaktionen)

Bakterien verwerten Abwasserinhaltsstoffe mit dem Ziel ihrer Vermehrung. Bei der Verwertung ihrer Substrate finden physikalische (Transportvorgänge, Sorption) und biochemische Prozesse (Abbaureaktionen) statt, die von unterschiedlichen Einflüssen gelenkt werden. Insbesondere in Abwassersystemen mit Biofilmen bzw. Flocken ist die molekulare Diffusion als physikalischer Prozess von großer Bedeutung. Infolge der Brownschen Molekularbewegung – insbesondere der Wassermoleküle – gelangen Teilchen aus Bereichen höherer Konzentration zu Bereichen niedriger Konzentration. Somit wird die Diffusion durch die Konzentration des betrachteten Stoffes aber auch durch die kinetische Energie der Teilchen beeinflusst. Durch eine Temperaturerhöhung wird eine Verstärkung der Energie hervorgerufen, so dass die Diffusionsgeschwindigkeit um 2 % bis 3 % pro °C Temperaturerhöhung zunimmt (LIDE, 1994).

Die Abwassertemperatur hat insbesondere für die bakterielle Tätigkeit eine entscheidende Bedeutung. Wie andere endotherme chemische Reaktionen unterliegen enzymatische Reaktionen den Gesetzen der Thermodynamik. Die Temperatur hat einen doppelten Einfluss auf die Kinetik enzymchemischer Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit der Temperatur an. Diese Gesetzmäßigkeit ist durch den VAN'T HOFFSCHEN Reaktionstherm beschrieben:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad \text{Gl. 6.1}$$

mit:	T	$[K]$	Temperatur
	R	$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$	allgemeine Gaskonstante
	K	$\left[\frac{1}{Km}\right]$	Reaktionskonstante

Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht unbegrenzt. Ab einem für das Enzym typischen Temperaturwert nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Dies ist auf eine durch die Temperaturerhöhung bedingte Lockerung der Bindungskräfte innerhalb des Enzyms zurückzuführen (HART-

MANN, 1992). Die räumliche Struktur des Enzyms wird zunächst beeinflusst und reversibel verändert. Bei Überschreiten des Temperaturoptimums kommt es schließlich zu irreversiblen Veränderungen und die Leistung des Enzyms sinkt innerhalb seines engen Temperaturintervalls auf Null herab.

Den Einfluss der Temperatur auf die Sulfidentwicklung hat THISTLETHWAYTE (1972) dargestellt (s. Abb. 6.27). Bei konstanter Abwasserzusammensetzung, konstantem Durchfluss sowie Rohrdurchmesser und Gefälle nimmt die Sulfidentwicklung bis zu einer Temperatur von etwa 32°C exponentiell zu. Eine Temperaturerhöhung von 20°C auf 25°C kann eine Verdopplung der Sulfidentwicklung hervorrufen. Temperatureffekte auf die mikrobiologische Aktivität lassen sich über die von ARRHENIUS aufgestellten Gleichung der Reaktionskinetik beschreiben; modifiziert lautet diese:

$$k_T = k_{20} 2^{T-20} \qquad \text{Gl. 6.2}$$

mit:	k_T	[1/Zeit]	Aufnahmerate bei der Temperatur T
	k_{20}	[1/Zeit]	Aufnahmerate bei 20°C
	2	[-]	Temperaturkoeffizient
	T	[°C]	Temperatur

Der Temperatureffekt wird in den üblichen Berechnungsmodellen zur Berechnung der Sulfidentwicklung berücksichtigt (ATV-DVWK, 2003).

Nach HVITED-JACOBSEN UND NIELSEN (2000) kann der Temperatureinfluss bei der Desulfurikation durch einen Temperaturkoeffizienten in Höhe von 1,13 pro Grad Celsius beschrieben werden. Die Sulfidentwicklung wird durch die Diffusion von Substrat in die Sichelhaut bzw. in das Sediment limitiert, wodurch sich der Temperaturkoeffizient auf 1,03 verringern kann (NIELSEN ET AL. 1998). BOON und LISTER (1975), POMEROY UND PARKHURST (1977) geben einen Temperaturkoeffizienten von 1,07 an.

Temperaturbereiche zwischen 28°C und 38°C stellen optimale Wachstumsbedingungen mesophiler Arten der sulfatreduzierenden Bakterien dar. Das Temperaturoptimum dieser Art liegt bei 45°C (WIDDEL UND PFENNIG, 1984; WIDDEL UND HANSEN, 1992). Thermophile sulfatreduzierende Bakterien haben hingegen, entsprechend ihrem natürlichen Vorkommen in geothermischem Milieu oder Ölfeldern, ihren für das Wachstum optimalen Temperaturbereich bei 54°C bis 70°C bzw. maximal 85°C.

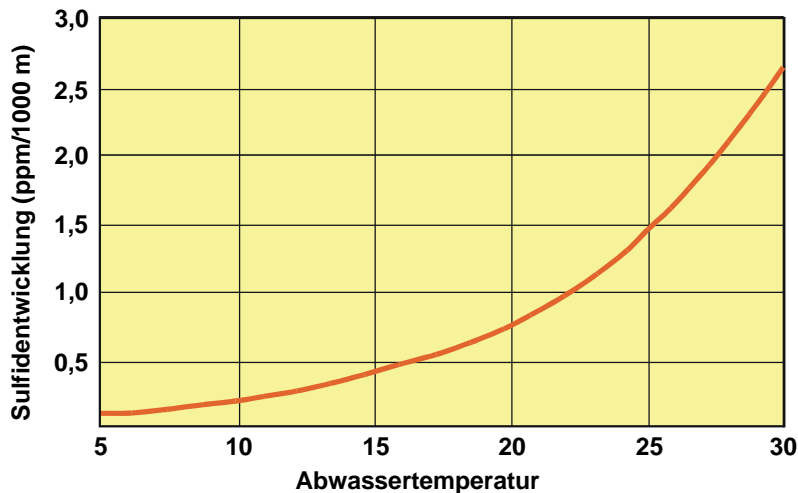


Abb. 6.27:
Sulfidentwicklung in Abhängigkeit von der Abwassertemperatur (ATV-DVWK, 2003 nach THISTLETHWAYTE, 1972)

6.4.3 Einfluss auf die Sauerstoffsättigung im Abwasser

Der Sauerstoff ist das wesentliche Oxidationsmittel im Abwasser. Mikrobielle Tätigkeiten in der Sielhaut, im Sediment sowie im Abwasser führen zum Verbrauch des im Abwasser gelösten Sauerstoffs. Solange ein Eintrag von Sauerstoff aus der Kanalatmosphäre erfolgt, kann ein durch bakterielle Tätigkeit bedingtes mögliches Sauerstoffdefizit ausgeglichen werden. Sobald dieser Sauerstoffausgleich nicht mehr erfolgen kann, nimmt die Sauerstoffkonzentration rasch ab, bis diese schließlich auf weniger als 0,1 mg O₂/l Abwasser reduziert ist. Ab diesem Stadium beginnen der Abbau des gebundenen Sauerstoffs und eine Veränderung der in diesem Milieu lebenden Bakterienarten. Die Sauerstoffkonzentration im Abwasser bestimmt somit, welche Art von Leben und deren Folgeerscheinungen im Abwasser vorherrschen können.

Sauerstoff ist ein schwer lösliches Gas. In der Luft beträgt der Anteil von Sauerstoff ca. 21 Vol.-% und weist eine Konzentration in Höhe von 300 g O₂ pro m³ Luft auf. Bei intensivem Kontakt von Abwasser mit der Umgebungsluft kann sich Sauerstoff aus der Luft im Abwasser lösen. Aufgrund der schweren Löslichkeit können sich bei 10°C jedoch lediglich 10 g O₂ pro m³ im Abwasser lösen. Die Löslichkeit von Sauerstoff im Abwasser wird im Wesentlichen sowohl durch die Abwassertemperatur als auch den Luftdruck beeinflusst. So kann sich bei Normaldruck (1.031 hPa) und einer Temperatursteigerung von 10 °C auf 20 °C die Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser um 2 g /m³ verringern (s. Abb. 6.28).

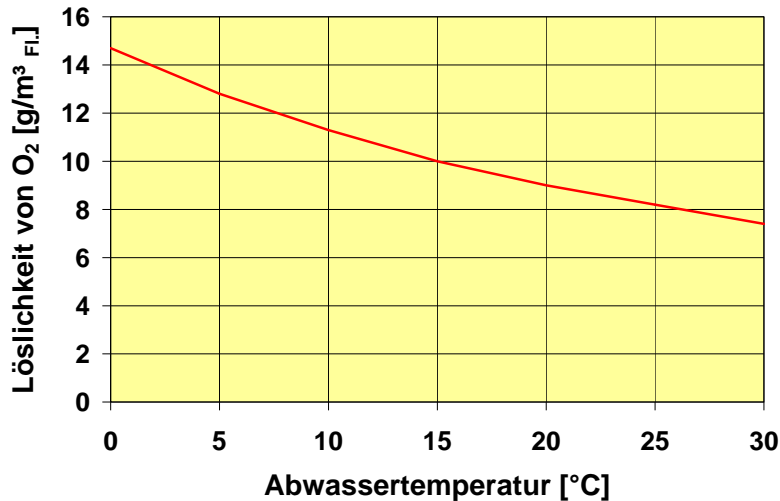


Abb. 6.28:
Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser (Datenquelle: GUJER, 1999)

6.4.4 Veränderung der Abwassertemperatur am Beispiel der Städte Köln und Kassel

6.4.4.1 Vorhandene Datengrundlage

Eine Literaturrecherche ergab keine fundierten Aussagen über die Veränderung der Abwassertemperatur innerhalb von Kanalisationen in den letzten Jahrzehnten.

Zur Verfügung stehende Abwassertemperaturdaten aus den Städten Köln und Kassel sollten weiteren Aufschluss über diese Thematik geben. Folgende Daten standen für weitere Auswertungen zur Verfügung:

- Zulaufdaten zum GWK-Stammheim, Köln
- Abwasserdaten aus einem markanten mit Geruch belasteten Kanalnetzbereich der Stadt Köln, Stadtteil Köln-Niehl
- Zulaufdaten zur Kläranlage Kassel

Aus dem Kanalnetz der Kasseler Entwässerungsbetriebe standen keine Daten zur Verfügung.

Bei der Auswertung der Daten wurden die für Geruchsemissionen begünstigend wirkenden Sommermonate Mai bis einschließlich Oktober berücksichtigt.

6.4.4.2 Ergebnisse

Aufwendige statistische Auswertungen der vorhandenen Datengrundlage offenbarten die in der Abb. 6.29 bis Abb. 6.41 dargestellten Veränderungen der Abwassertemperatur. Eine Übersicht zu den Einzelmesswerten zeigen die Abbildungen auf CD unter *Kap_06 > Kap_06_04*.

Die Daten aus dem Zulauf des Großklärwerkes Stammheim in Köln bieten eine zu geringe statistisch auswertbare Datendichte. Die Daten wurden nach den Probenahmezeiten (vormittags oder nachmit-

tags) sortiert. Teilweise standen somit lediglich bis zu 19 Datenwerte für die Auswertung zur Verfügung, so dass diese Daten nicht weiter statistisch ausgewertet wurden.

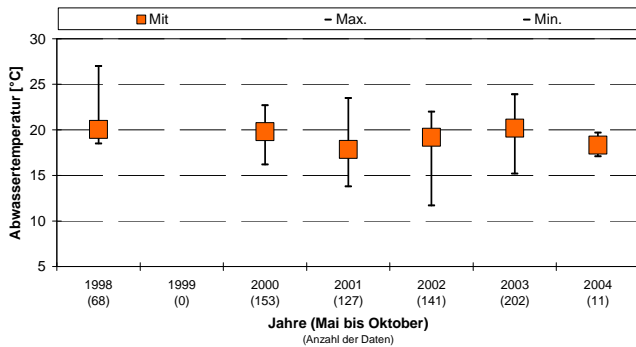


Abb. 6.29: Veränderung der Abwassertemperatur im Kanalnetz Köln-Niehl, Stadt Köln (Datenquelle: STEB KÖLN, 2004 A)

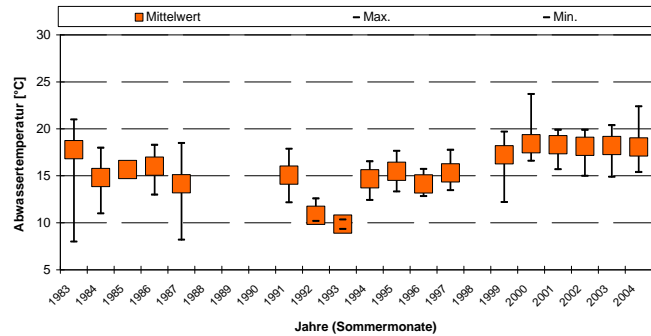


Abb. 6.30: Veränderung der Abwassertemperatur im Zulaufbereich zur Kläranlage der Stadt Kassel (Datenquelle: SCHNITKER, 2004)

Die Daten aus dem Kanalnetzbereich Niehl hingegen bieten pro Jahr eine höhere Datendichte, allerdings mit einem sehr geringen Zeitfenster. Die Daten wurden vorzugsweise vormittags zwischen 8:00 Uhr und 10:00 Uhr erhoben. Die Minimal- bzw. Maximalwerte stellen den zu diesen Probenahmezeiten innerhalb des betrachteten Jahres gemessenen niedrigsten bzw. höchsten Wert dar.

Die vorhandene Datengrundlage lässt keine statistisch aussagekräftigen Rückschlüsse auf nennenswerte Abwassertemperaturveränderungen zu. Der Maximalwert im Bereich Köln-Niehl wurde im Jahr 1998 festgestellt und lag bei 27°C. Der minimal gemessene Wert wurde im Jahr 2002 mit 11,7°C gemessen. Die stärkste Abwassertemperaturerhöhung ergab sich im Vergleich der Jahre 2001 und 2003, von 17,8°C auf 20,19°C. Diese Temperaturerhöhung von 2,3°C kann zu einer Erhöhung der bakteriellen Tätigkeiten um ca. 20% führen (s. Abb. 6.27).

In Kassel sind stärkere Temperaturveränderungen zu beobachten. Die in der Abbildung als Minimalwerte dargestellten Daten wurden am Vormittag vorzugsweise zwischen 05:00 Uhr und 10:00 Uhr sowie die Maximalwert im Wesentlichen am Nachmittag bis in den Abendstunden gemessen. Aus dem jeweiligen Minimal- und Maximalwert wurde der Mittelwert errechnet.

Auffällig sind die in den Jahren 1992 und 1993 ermittelten niedrigen Abwassertemperaturen, deren Standardabweichungen sehr gering sind und die somit die niedrige Tendenz in den beiden Jahren bekräftigen. Ab dem Jahr 1993 bis zum Jahr 2001 ist ein stetiger Anstieg der Abwassertemperatur zu verzeichnen, die ab dem Jahr 2001 im Mittel konstant bei etwa 18°C liegt.

Weitaus stärkere Abwassertemperaturschwankungen sind innerhalb eines Jahres zu beobachten, wie Abb. 6.31 zeigt. Beispielhaft sind in dieser Abbildung Abwassertemperaturdaten ausgewählter Sammler im linksrheinischen Kanalnetz der Stadt Köln dargestellt. An diesen Sammlern kommt es insbesondere ohne Maßnahmen zur Geruchsreduzierung zu Geruchsproblemen. Abgebildet ist die Jahressganglinie aus dem Jahr 2003, die im Vergleich zu den Vorjahren einen typischen Jahresgang aufweist.

Während im April des Jahres 2003 die Abwassertemperatur zwischen 13°C bis 17°C gemessen wurde, erhöhte sich diese Temperatur jahreszeitenbedingt im August auf bis zu 24°C und nahm bis zum Ende des Jahres wieder bis auf 13°C ab.

Die Abwassertemperatur im Kanalsystem der Teststrecke Köln-Ensen des Jahres 2004 zeigt Abb. 6.32

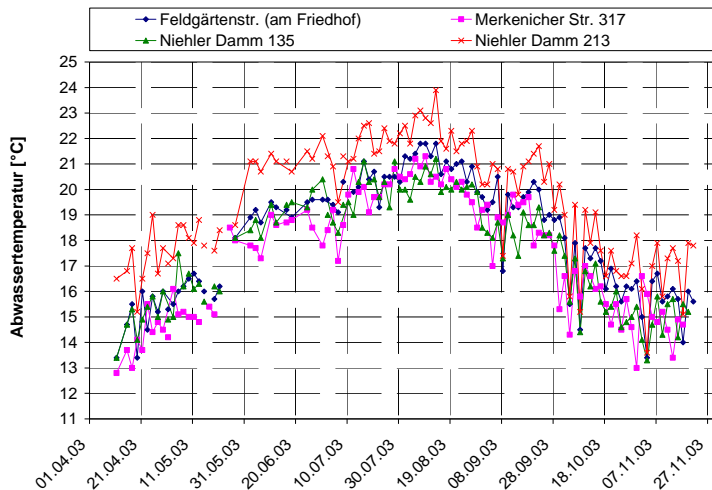


Abb. 6.31:
Veränderung der Abwassertemperatur im Kanalnetz der Stadt Köln (Bereich: Köln-Niehl) innerhalb des Jahres 2003
(Datenquelle: STEB KÖLN, 2004 A)

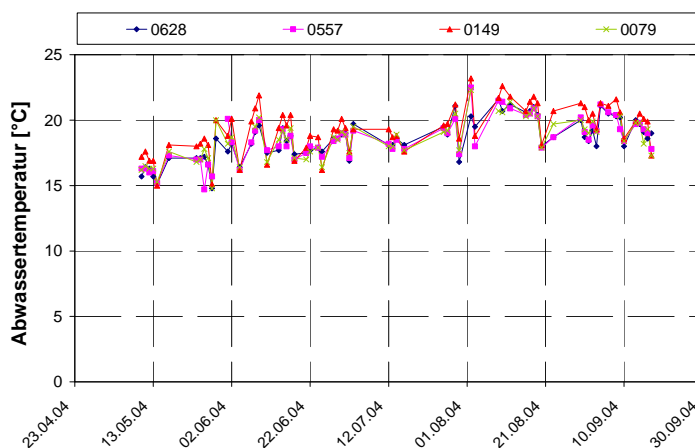


Abb. 6.32:
Veränderung der Abwassertemperatur im Kanalnetz der Stadt Köln (Bereich: Teststrecke Köln-Ensen) innerhalb des Jahres 2004
(Datenquelle: STEB KÖLN, 2004 A)

Für die Abbildung eines Tagesganges stehen aus Köln und Kassel keine Daten zur Verfügung.

Für die Darstellung der für die Abwassertemperatur wesentlichen Einflussfaktoren, wurden die betrachteten Parameter jeweils als Jahresmittelwerte gegenübergestellt. Eine Gegenüberstellung der Einzelwerte erwies aufgrund der zum Teil großen Schwankungsbreiten keine Korrelationen auf.

6.4.4.3 Mögliche Einflussfaktoren auf die Abwassertemperatur

In Abhängigkeit von der aus Köln bzw. Kassel zur Verfügung stehenden Datengrundlage werden im Folgenden Daten wesentlicher Einflussfaktoren mit der Abwassertemperatur korreliert.

Abwassermenge

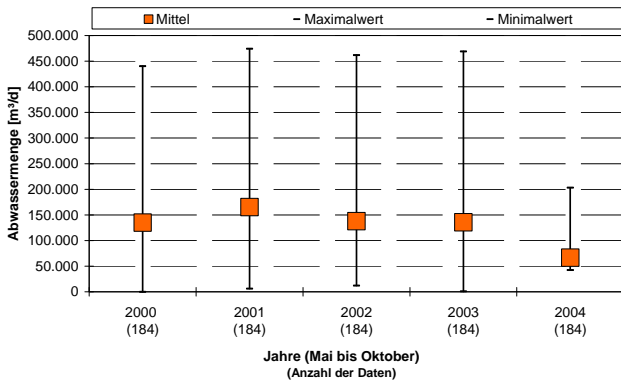


Abb. 6.33: Veränderung der Abwassermenge, Stadt Köln (Kanalnetz: Köln-Niehl) (Datenquelle: STEB KÖLN, 2004 A)

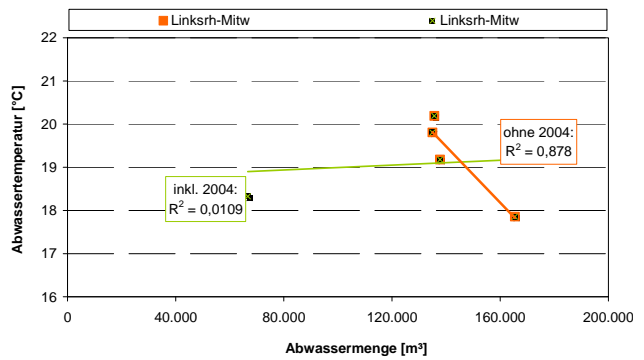


Abb. 6.34: Korrelation der Abwassertemperatur mit den Abwassermengen, Stadt Köln (Kanalnetz: Köln-Niehl)

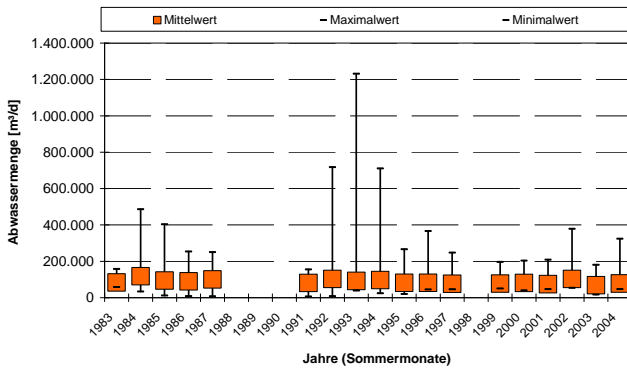


Abb. 6.35: Veränderung der Abwassermenge, Stadt Kassel (Zulauf KA) (Datenquelle: SCHNITKER, 2004)

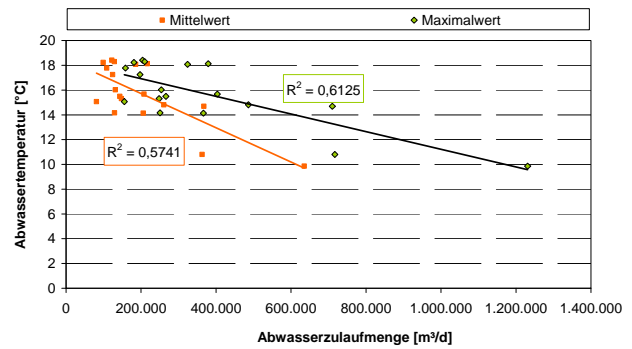


Abb. 6.36: Korrelation der Abwassertemperatur mit den Abwassermengen, Stadt Kassel (Zulauf KA)

Lufttemperatur/ Kanallufttemperatur

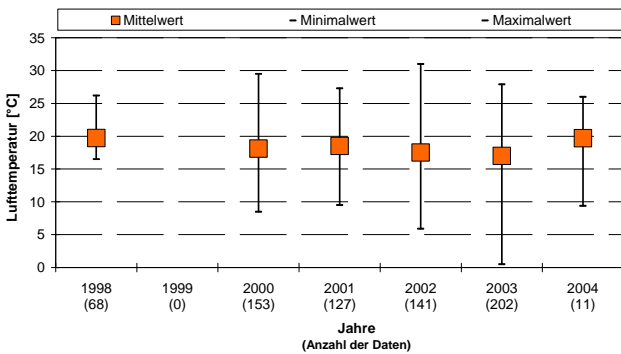


Abb. 6.37: Veränderung der Lufttemperatur, Stadt Köln (Kanalnetz: Köln-Niehl) (Datenquelle: STEB KÖLN, 2004 A)

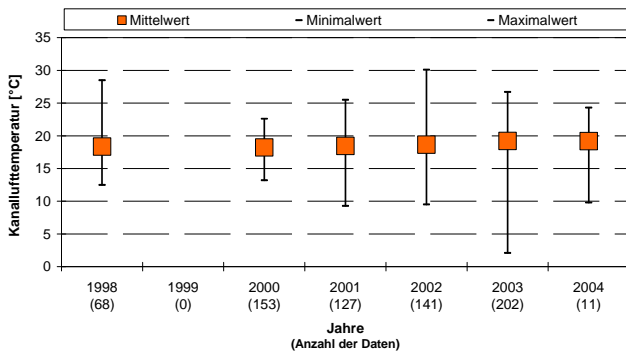


Abb. 6.38: Veränderung der Kanallufttemperatur, Stadt Köln (Kanalnetz: Köln-Niehl) (Datenquelle: STEB KÖLN, 2004 A)

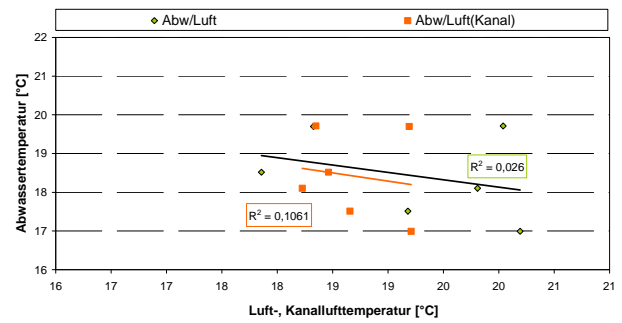


Abb. 6.39: Korrelation der Abwassertemperatur mit der Kanalluft- und Lufttemperatur, Stadt Köln (Kanalnetz: Köln-Niehl)

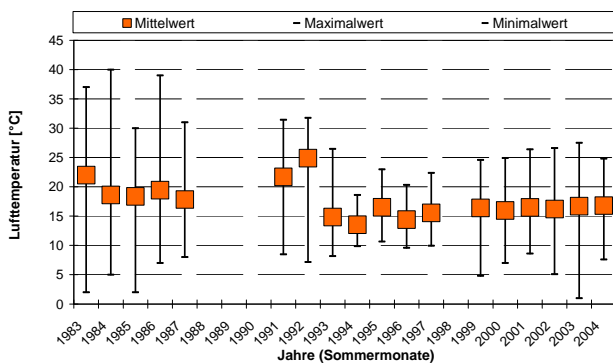


Abb. 6.40: Veränderung der Lufttemperatur, Stadt Kassel (Zulauf KA) (Datenquelle: SCHNITKER, 2004)

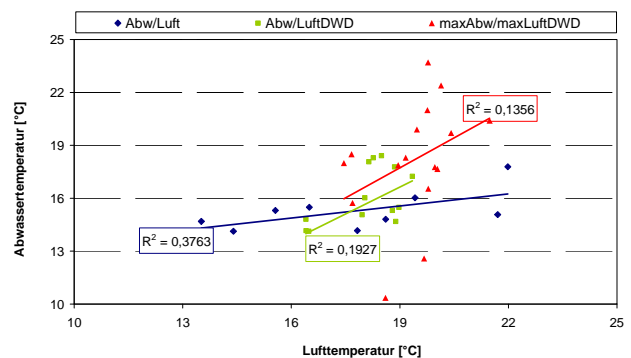


Abb. 6.41: Korrelation der Abwassertemperatur mit der Lufttemperatur, Stadt Kassel (Zulauf KA)

Fazit: Eine Auswertung zur Verfügung stehender Abwassertemperaturdaten aus den Städten Köln und Kassel zeigte, dass eine Abnahme des Mischwasseranfalls bzw. der Niederschlagsmenge mit einer Zunahme der Abwassertemperatur einherging:

- Eine hohe Korrelation konnte zwischen Abwassertemperatur und Abwassermenge (max. $R^2 = 87,8\%$) nachgewiesen werden. Da die Abwassermenge im Wesentlichen durch den Niederschlag beeinflusst wird, kann auch hier von einer hohen Korrelation ausgegangen werden.
- Mittlere Korrelation zwischen Abwassertemperatur und Lufttemperatur (max. $R^2 = 37\%$).
- Geringe Korrelation zwischen Abwassertemperatur und Kanallufttemperatur ($R^2 = 12\%$).

6.4.5 Einfluss auf die Geruchsstoffstehung

Eine Literaturrecherche ergab keine fundierten Aussagen über die Veränderung der Abwassertemperatur innerhalb von Kanalisationen in den letzten Jahrzehnten. Die vorhandene Datengrundlage aus den Städten Köln und Kassel lässt keine statistisch aussagekräftigen Rückschlüsse auf nennenswerte Veränderungen der Abwassertemperatur und damit einhergehenden Geruchsproblemen zu.

Eine Zunahme der Abwassertemperatur im Kanal kann mit einer Erhöhung der mikrobiologischen Aktivität im Abwasser einhergehen. Darüber hinaus sinkt mit steigender Abwassertemperatur die Lös-

lichkeit von Gasen, so dass sich die Konzentration an gelöstem Sauerstoff reduziert. Durch die geringeren Sauerstoffkonzentrationen im Abwasser kann sich ein anaerobes Milieu ausbilden.

Aus beiden zuvor genannten Prozessen kann verstärkt Schwefelwasserstoff entstehen. Die Abwassertemperatur ist damit ein wichtiger Einflussfaktor auf die Geruchstoffentstehung.

6.5 Ablagerungsverhalten und Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen

6.5.1 Allgemeines – Rechtliche und fachliche Anforderungen

Mit der in den letzten Jahrzehnten angestiegenen Qualität der Abwasserableitung, stiegen die gesetzlichen Anforderungen an die Kanalreinigung. In Eigenkontroll- und Selbstüberwachungsverordnungen der Länder werden die Kanalnetzbetreiber zu einer regelmäßigen Überprüfung der Ablagerungssituation in ihren Kanalnetzen sowie zu der Beseitigung der Ablagerungen aufgefordert.

Beispielhaft seien an dieser Stelle die in der SÜWVKAN formulierten Anforderungen sowie Vorgehensweisen des Landes NRW aufgeführt. Diese gilt seit 1996 für Betreiber von Abwasseranlagen und stellt eine Verordnung zur Eigenüberwachung von Kanalisationsnetzen und deren technischen Einrichtungen dar. Rechtsgrundlage bildet hierbei das Landeswassergesetz (LWG) NRW nach diesem die Betreiber gemäß § 61 zur Eigenkontrolle aufgerufen sind. Das Umweltministerium NRW ist dabei ermächtigt Art und Umfang der zu ermittelnden Betriebskenndaten sowie die Häufigkeit ihrer Ermittlung zu definieren. Anforderungen an den Betrieb und die Unterhaltung von Kanalisationsnetzen sind in einem ministeriellen Runderlass vom 03.01.1995 veröffentlicht. Sowohl die SÜWVKAN als auch der Runderlass (RdErl.) enthalten operative und organisatorische Vorgaben zum Betrieb von Abwasseranlagen. Hierzu zählen z. B. auch Anforderungen an ein Anweisungs- und Berichtswesen. Zudem enthalten die Anhänge eine Auflistung von Überwachungs- und Unterhaltungsmaßnahmen für verschiedene Abwasseranlagen (s. Abb. 6.42). Statistische Daten zur Umsetzung der SÜWVKAN in NRW sowie eine Ableitung von maßgeblichen Kenngrößen findet sich in BOSSELER ET AL. (2003).

Der Betrieb und die Unterhaltung von Kanalisationsnetzen beinhalten insbesondere Maßnahmen zur Reinigung der Abwasserleitungen. Gemäß den Anforderungen des Anhangs zur SÜWVKAN sind Kanäle mindestens im Abstand von zwei Jahren entweder durch optische Kontrolle bzw. Inaugenscheinnahme oder Begehung auf Ablagerungen zu untersuchen. Bei einer festgestellten Ablagerungshöhe von mehr als 15 % der Querschnittsfläche sind die Kanäle gemäß Runderlass vom 03.01.1995 (MUNLV NRW, 1995) entsprechend der Dringlichkeit zu reinigen. Der zweijährige Rhythmus gilt als Vorgabe für die Betreiber von Abwasseranlagen in NRW, bis keine weitergehenden betrieblichen Erfahrungen vorliegen. Die Erstellung eines Spül- bzw. Einsatzplans kann eine Voraussetzung für eine betriebsbedingte Abweichung von dieser Vorgehensweise sein, da hier eine Bewertung des Ablagerungszustandes vorgenommen wird. Die Reinigungsintervalle können dann in Abhängigkeit von den örtlichen Randbedingungen (z. B. Gefällesituation, Rohrmaterial etc.) und dem prognos-

tizierten Ablagerungsverhalten in Form von Ablagerungskontrollen auf fünf bis zehn Jahre ausgedehnt werden (vgl. FALK ET AL., 2000; ATV, 1993 A).

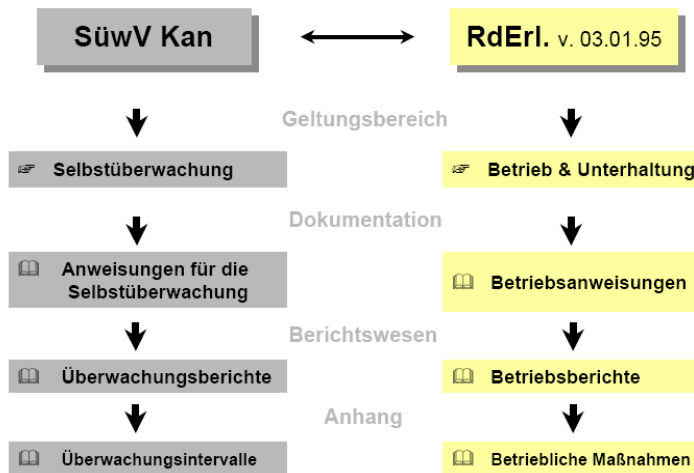


Abb. 6.42: Schematischer Aufbau sowie Zusammenhänge zwischen SÜWVKAN und dem RdErl. (BOSELER ET AL., 2003)

Entsprechend den Ergebnissen einer von BOSELER ET AL. (2003) durchgeführten Erhebung werden von den Kommunen und Wasserverbänden in NRW Kanäle mit einer Gesamtlänge von rund 87.452 km betrieben, davon rund 54 % Mischwasser-, 24 % Schmutzwasser- und 22 % Regenwasserkanäle. Hinzu kommen etwa 3.491 km Druckleitungen, 2.390 km Druck- und Vakuumentwässerungsnetze, 6.955 Abwasserpumpwerke, 8.581 Regenbecken und Regenüberläufe sowie 1.278 Abwasserdüker.

Nach Angaben vom MUNLV NRW (2000 A) wird von den Netzbetreibern in NRW im Mittel 1.000 Euro pro km für die Reinigung der Kanäle ausgegeben. Auf das Bundesgebiet hochgerechnet kostet Deutschland die Reinigung der öffentlichen Kanalisationen pro Jahr 250 Millionen Euro.

Seit geraumer Zeit treten in NRW verstärkt Geruchsbelästigungen in Kanalnetzen auf, in denen bisher über Jahrzehnte hinweg keine Geruchsbeeinträchtigungen beobachtet wurden. In einer Studie des WLR (2000) in der 42 festgestellten Fälle mit Geruchsemissionen aus Kanalschächten verglichen wurden, ist in 60% der untersuchten Fälle die Ursache in organischen Ablagerungen gefunden worden (WLR, 2000).

6.5.2 Herkunft und Menge von Ablagerungen in Kanalisationen

Den Haupteintragspfad für gelöste und partikuläre organische Stoffe stellen *Schmutzwassereinleitungen* dar. Somit werden Feststoffe wie Fäzes, Küchenabfälle, Papier aber auch faserige Stoffe wie Hygieneartikel in die Kanalisation eingetragen.

Mit dem Niederschlagswasser werden hauptsächlich mineralische Schmutzstoffe wie Straßenkehrsicht und Streugut von Verkehrs- und Dachflächen sowie z. B. von Baustellen Erde und Bauschutt in die Kanalnetze eingespült. In Abhängigkeit von der Jahreszeit kommen organische Einträge von Laub, Gras sowie kleineren Astbestandteilen hinzu. Diese können während eines Regenereignisses

zwischen 30% bis 70% der Fracht in Mischkanalisationen betragen (s. Abb. 6.43) (aus SCHÖNHERR, 2003).

Die dritte Komponente bildet der Fremdwassereintrag, der im Wesentlichen mineralische Stoffe und Bodenbestandteile, z. B. durch Rohrschäden, mit sich führt. Der Fremdwasseranteil wird nach ATV (1994 C) mit 33% bis 66% bezogen auf den Trockenwetterabfluss angegeben. Der Anteil kann nach FUCHS ET AL. (2003) bis zu 700% betragen. Jedoch spielt Fremdwasser bei der Ablagerungsbildung eine untergeordnete Rolle, vielmehr wirken hohe Fremdwasserabflüsse infolge des Spüleffektes eher ablagerungsreduzierend.

Die intensivsten Untersuchungen zu Ablagerungen in Kanalisationen wurden in Europa, vornehmlich in England (CRABTREE ET AL., 1991; ASHLEY AND CRABTREE, 1992; GENT ET AL., 1996), Belgien (VERBANCK, 1992; TORFS, 1995) und Frankreich (BACHOC, 1992; LAPLACE ET AL., 1992) durchgeführt. In Deutschland wurden Ablagerungen von RISTENPART (1995) in Hannover untersucht.

Einen groben Überblick zu Ablagerungsraten unterschiedlicher Kanalisationen bietet Tab. 6.9. Die spezifische Ablagerungsmenge scheint sowohl durch die tägliche Trockenwetterfracht als auch durch die Sohlneigung beeinflusst zu werden. Da jedoch die Ablagerungen teilweise unterschiedlichen Herkunftsquellen entstammen und zudem unterschiedliche Messzeiträume aufweisen, können die prozentualen Anteile lediglich als Anhalt dienen.

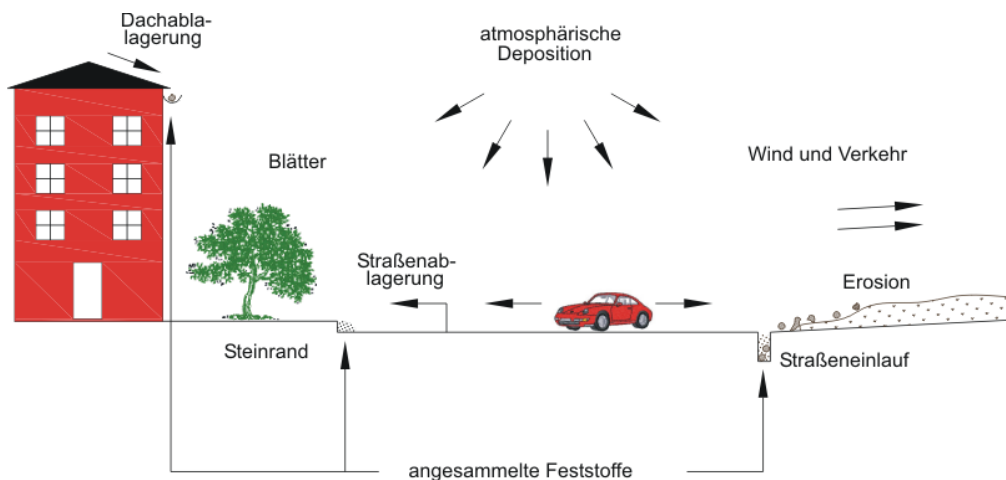


Abb. 6.43: Feststoffeintragspfade

Tab. 6.9: Ablagerungsrate in Mischkanalisationen (aus SCHÖNHERR, 2003)

Untersuchtes Netz	Sohlneigung (Mittelwert) [%]	Anteil zufließende Tagesfracht (Trockenwetter) [%]	Spezifische Ablagerungsrate [g/lfm*d]
Northampton ¹⁾	~1,2	32	15,00
Stuttgart-Büsnau ²⁾	2,40	30	14,40
Zürich-Oerlikon ³⁾	2,90	37	13,00
Stuttgart-Büsnau ⁴⁾	0,86	25	4,20
	2,19	25	3,10
	2,04	25	14,60
	1,85	25	20,30
Quelle: ¹⁾ Gameson (1963) zitiert bei IOSSIFIDIS (1985); ²⁾ Krauth (1971) zitiert bei KRAUTH u. VETTER (2001) ³⁾ DAUBER u. NOVAK (1982) ⁴⁾ Krauth und Stotz (1985) zitiert bei KRAUTH und VETTER (2001)			

6.5.3 Ablagerungsverhalten

6.5.3.1 Transportzustände

Mit dem Abwasser mitgeführte Feststoffe unterliegen zwei Strömungszuständen, der Ablagerung sowie dem Materialtransport. Zur Beschreibung des Transportvorganges von Feststoffen in der Kanalisation werden die aus dem Flussbau bekannten hydromechanischen Effekte des Geschiebetransportes an der Gewässersohle verwendet. Unterschieden wird zwischen drei Klassen (MARTZ, 1995; KÖSTER, 1989; ASHLEY ET AL., 2004):

- **Geschiebe (bed-load)**: Partikel werden an der Sohle fortbewegt und unterliegen Sedimentations- und Remobilisierungsvorgängen. Bei abnehmender Fließgeschwindigkeit steigt die Konzentration im Bereich der Kanalsohle an. Feststoffteile lagern noch nicht ab, sondern werden gleitend und rollend oder springend (Saltation) transportiert.
- **Suspensa (suspended-load)**: Absetzbare Feststoffteilchen werden in Suspension gehalten. Es wird von einer heterogenen Strömung gesprochen, bei der mit abnehmender Geschwindigkeit und abnehmender Korngröße das Konzentrationsprofil zur Kanalsohle hin zunimmt. Die Feststoffe werden jedoch weiterhin schwebend mit dem Abwasserstrom befördert.
- **Schwebstoffe (wash-load)**: Feststoffteilchen mit geringem Durchmesser befinden sich in Schwebelage und sind gleichmäßig über den gesamten Fließquerschnitt verteilt und sedimentieren erst nach sehr langer Zeit bei geringer Fließgeschwindigkeit.

Die Transportfähigkeit des Abwasserstromes nimmt mit zunehmender Feststoffbeladung und damit einhergehender Rauigkeit – ein gleich bleibender Abwasserstrom vorausgesetzt – ab. Den kritischen Transportzustand stellt der Übergang von dem Strömungszustand „Suspensa“ zum Strömungszu-

stand „Geschiebe“ dar, welcher mit der kritischen Sohlschubspannung τ_c bzw. der kritischen Strömungsgeschwindigkeit v_c beschrieben wird.

Weitere Hinweise und Literatur über ausführlichere Arbeiten sowie Herleitungen mathematischer Beziehungen zu diesem Thema finden sich u. a. in ASHLEY ET AL. (2004).

6.5.3.2 Kritische Strömungsgeschwindigkeit

Entscheidende Kenngrößen zur Beschreibung von Transport, Ablagerung und Erosion sind die kritischen Schleppspannungen τ_{CE} für den Erosionsbeginn und τ_c für die Aufrechterhaltung eines ablagerungsfreien Strömungszustandes.

Bei ausreichend hoher Fließgeschwindigkeit können die in suspendierter Form vorliegenden Feststoffe mit dem Abwasserstrom abtransportiert werden. Bei geringer Fließgeschwindigkeit lagern sich Feststoffe auf der Kanalsohle ab. Es bilden sich kleine Riffel. Bei weiterem Absinken der Sohlschubspannung kommt es zu Riffelsystemen, die Schleppkraft des Abwassers ist geringer als die rückhaltende Kraft an der Kanalsohle. Die Ablagerungen werden zusätzlich mit organischem Material verkittet und können kohäsive Eigenschaften aufweisen. Aus den Riffelsystemen können sich Dünen bilden, die schließlich den Leitungsquerschnitt verengen. Bei längeren Verweilzeiten von feinem anorganischen und organischen Material kann es zu Verkrustungen kommen, die, bedingt durch einen hohen Konsolidierungsdruck (Dicke der Ablagerungsschichten) sowie biochemischen Prozesse im Innern und damit verbundenem kohäsiven Verhalten, die Abschwemmung der Sedimente erschwert. In der Regel bedarf es einer höheren Schleppspannung, um sedimentierte Feststoffe zu erodieren, als einen ablagerungsfreien Strömungszustand aufrecht zu erhalten (ASHLEY ET AL., 2004).

Die kritische Sohlschubspannung kann über zahlreiche Berechnungsansätze in Abhängigkeit von der Sedimentart ermittelt werden (z. B. HAGER UND OLIVETO, 2001; NOVAK UND NALLURI, 1975), wobei die errechneten Werte bedingt durch unterschiedliche Versuchsbedingungen großen Schwankungsbreiten unterliegen (FRÖHLICH, 1985). Da die Definition des Feststofftransportbeginns der durchgeführten Versuche nicht bekannt ist, wird von einer generellen Übertragbarkeit dieser Ergebnisse abgeraten (KÖSTER, 1989).

Zur Vermeidung von Ablagerungen sollte eine Wandschubspannung τ_{min} von $1,0 \text{ N/m}^2$ in keinem Fall unterschritten werden (ATV-DVWK, 2001). Unter der Annahme einer betrieblichen Rauheit von $k_b = 1,5 \text{ mm}$ ergibt sich z. B. bei einem Mischwasserkanal mit einer Nennweite von DN 1000 und einem Füllungsgrad von $h_T/d = 0,3$ eine Mindestfließgeschwindigkeit von $0,87 \text{ m/s}$. ATV-DVWK (2001) gibt zur Vermeidung von Ablagerungen die erforderliche Mindestwandschubspannung für verschiedene Nennweitenbereichen von Kreisprofilen und Füllungsgraden an.

6.5.4 Einflussfaktoren auf die Entstehung von Ablagerungen

Untersuchungen des WLR (2000) ergaben die in Abb. 6.44 aufgeführten Gründe für organische Ablagerungen in Kanalisationen. In den untersuchten Fällen handelte es sich um Mischwasser-, Schmutzwasser sowie in einem Fall um eine Regenwasserleitung mit Fehlanschlüssen.

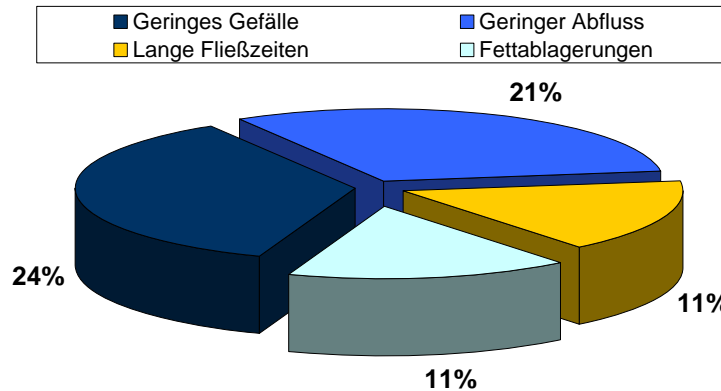


Abb. 6.44: Ursachen für organische Ablagerungen (Datenquelle: WLR, 2000)

Generelle Aussagen zum Ablagerungsverhalten von Fest- und Schwebstoffen sind aus folgenden Gründen nicht möglich (ASHLEY ET AL., 2004):

- unterschiedliche Herkunftsquellen
- variierende konstruktive Ausbildungen von Straßeneinläufen
- diverse Typen an Kanalhaltungen
- dynamische Transformationsprozesse in dem Kanal selbst
- generelle Ungenauigkeit der Analysemethoden auch aus Gründen der schwierigen Handhabung charakteristischer Eigenschaften des Wasser- Feststoffgemisches

Jedoch kann festgehalten werden, dass Ablagerungen in Abhängigkeit folgender wichtiger Einflussfaktoren auftreten können (ASHLEY ET AL., 2004):

- Zusammensetzung der Sedimente
- Geometrie, physikalische Randbedingungen sowie Topographie der Kanalhaltung
- Ausbildung der Anfangshaltungen von Kanalnetzen unter Berücksichtigung des Typs und der Verteilung der Inputs
- Hydraulische Fließbedingungen, z. B. beeinflusst durch Trockenwetter bzw. Starkregen

Im Folgenden werden einige der in der Tab. 16.17 genannten Einflussfaktoren erläutert.

6.5.4.1 Abflussbedingte Ablagerungen

Als häufigste Ursache für Feststoffablagerungen in Kanalisationen werden ein verringerter Abfluss sowie eine damit einhergehende geringere Fließgeschwindigkeit und geringere Sohlschubspannung genannt. Maßgebende Gründe hierfür seien der Rückgang des Wasserverbrauchs (s. hierzu auch

Kap. 6.3) sowie ein Rückgang des Fremdwasseranteils nach längeren Trockenwetterperioden (SCHÖNHERR, 2003).

Betroffen sind hierbei insbesondere Anfangshaltungen, die starken Belastungsschwankungen unterliegen. Tägliche Spitzenabflüsse rufen zwar Spüleffekte hervor, jedoch reichen diese nicht dazu aus die Haltungen vollkommen auszuspülen. Die Folge ist eine verbleibende Restmenge und eines damit verbundenen erhöhten Reibungsbeiwertes, darauf folgend in abflussarmen Perioden, verstärkt Ablagerungen beobachtet wurden (DINKELACKER, 1984). KÖSTER (1996) berichtet über Ergebnisse von Untersuchungen von Stauraumkanälen einer Großstadt, in denen während Trockenwetterperioden insbesondere in Anfangshaltungen ein sehr geringer Abfluss erfolgte.

Neben der Partikelgröße sowie deren Massendichte spielt der Turbulenzgrad eine wesentliche Rolle für das Ablagerungsverhalten von mineralischen und somit kohäsionsunbeeinflussten Partikeln. Ablagerungen finden hierbei dann statt, wenn der Gewichtskraftanteil der Feststoffe größer ist als die Auftriebskräfte des Abwasserstromes. Die Turbulenzkraft beeinflusst vordergründig den Suspensions-transport der Feststoffteilchen (ASHLEY ET AL., 2004).

Sich schnell ändernde Fließbedingungen rufen rapide Fluktuationen in der Schubspannung sowie Transportkapazität hervor (SKIPWORTH ET AL., 1996). Insbesondere während eines Starkregens kann es zu Verzögerungen des Sedimenttransportes kommen. Partikel mit einer Korngröße $< 3\text{mm}$ können bei Regenwetterabfluss vom Abwasserstrom mitgeschwemmt werden (TECHNIQUES SCIENCES MÉTHODES, 1993). Über Einflüsse von Betriebsstillständen von Industrie- und Gewerbebetrieben an Wochenenden berichtet NOVAK (1984).

6.5.4.2 Konstruktiv bedingte Ablagerungen

Konstruktiv bedingte Ablagerungsbegünstigende Faktoren können folgende sein (MARTZ, 1995; NOVAK, 1984; SCHÖNHERR, 2003; LOHSE, 1986; ASHLEY ET AL., 2004; TECHNIQUES SCIENCES MÉTHODES, 1993):

- Geringes Sohlgefälle I_{So} , (das Gefälle sollte nicht weniger als fünf Promille betragen)
- Sohlbündige Querschnittserweiterungen
- Fehlerhafte Anschlüsse, Rohrversätze, einragende Stützen, Fugenspalten
- Richtungsänderungen der Kanalachse im Kontrollschacht mit zu großem Winkel bei zu kleinem Bogen
- Lange Fließzeiten
- Vertiefungen der Kanalsohle infolge von Beschädigungen
- Kleinere Rohrdurchmesser mit Sohlneigungen $< 0,01\text{ m/m}$ und einem Anteil von 20% Organik im Sediment

Das Sohlgefälle kann durch eine Abschätzung der Schleppspannung τ durch folgende Gleichung überprüft werden:

$$\tau = \gamma * r_{hy} * I \geq 2,0 \quad [\text{N/m}^2] \quad \text{Gl. 6.3}$$

mit: γ [N/m³] = 10 000 Wichte des Wassers
 r_{hy} [m] hydraulischer Radius

Die Folgen sind im Wesentlichen geringe Fließgeschwindigkeiten (s. Kap. 6.5.3.2). Zudem können z. B. Rückstaueffekte in Vereinigungsbauwerken infolge unterschiedlich starker Strömungen, Ablagerungen begünstigen (DAUBER UND NOVAK, 1983; LOHSE, 1986).

6.5.4.3 Ablagerungen infolge von Abwasserinhaltsstoffen

Verschiedenartige ungelöste Abwasserinhaltsstoffe, wie z. B. Zellstoffe oder Fasern von Textilien in Verbindung mit Fäkalien, können in einem Stoffsystem erhebliche Ablagerungen hervorrufen.

Mit Fetten belastete Abwässer aus der Lebensmittelindustrie z. B., können zu Fettablagerungen führen (WLR, 2000). Andere Industrieeinleitungen können darüber hinaus je nach eingeleiteten Abwasserinhaltsstoffen Fällungen, Adsorptionen oder Flockungen hervorrufen, die wiederum zu Ablagerungen führen können.

6.5.5 Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen

Das Vorkommen unterschiedlicher Feststoffarten im Kanal sowie die Hauptkomponenten der im Groben ablaufenden Prozesse zeigt Abb. 6.45. Über die physikalischen Eigenschaften von Ablagerungen, wie Feststoffgehalt, Sieblinie, Glühverlust etc., sind bisher nur einzelne Aspekte bekannt. Noch weniger existieren Erkenntnisse über chemische und biologische Zusammenhänge sowie den damit einhergehenden Transformations- und Akkumulationsvorgängen in den Ablagerungen. Grundsätzlich wird z. B. die Transformation von gelösten zu ungelösten Fraktionen durch eine große Anzahl an Prozessen beschrieben, wie z. B. Hydrolyse, Fermentation, Nährstoffabbau und Wachstum.

Unterschiedliche Einflussfaktoren, wie variierende konstruktive Kanalausbildung (z. B. Gefälleneigung, Fließlänge, Bauwerke), jahreszeitliche Einflüsse, wie Niederschlag oder punktuelle Einleitungen aus Industrie und Gewerbe, führen entlang einer Fließstrecke zu spezifischen Ablagerungstypen mit variierendem Feststoffgehalt. Nach IMHOFF (1993) kann für häusliches Abwasser ein Feststoffanteil von 250 g/m³ absetzbarer Stoffe und 75 g/m³ nicht absetzbarer Schwebstoffe angenommen werden. Der mineralische Anteil beträgt erfahrungsgemäß ein Drittel der absetzbaren Stoffe.

CRABTREE (1989) teilte Ablagerungen empirisch in fünf Klassen ein. Deren Vorkommen, Herkunft und Verschmutzungspotential zeigt Tab. 16.18 auf. Die wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigt beispielhaft Tab. 16.19.

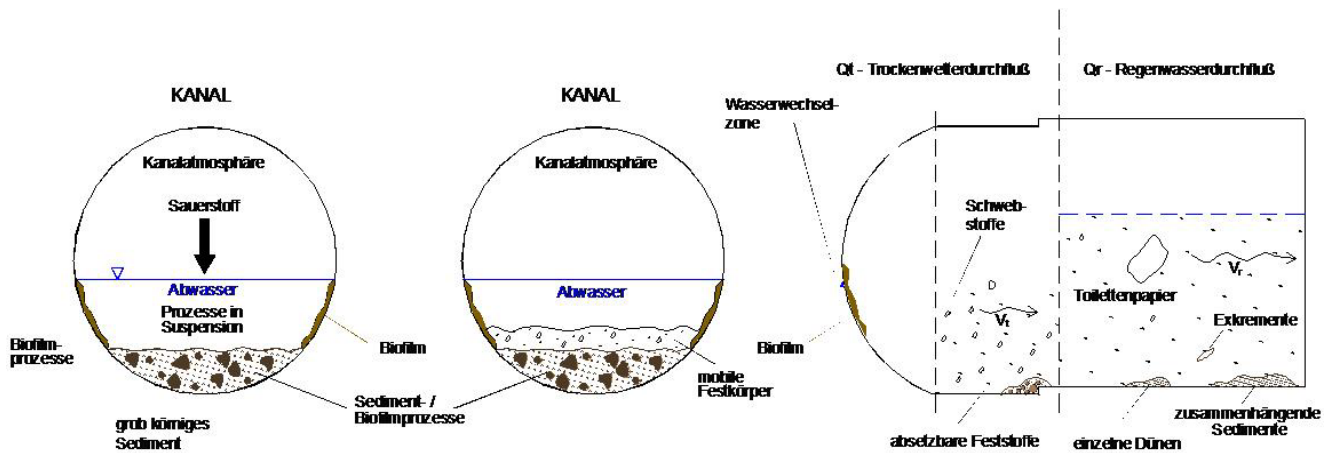


Abb. 6.45: Ablagerungsverhalten in Kanalisationen

Je nach Herkunftsquelle der Ablagerungen unterliegen die Ergebnisse aus Tab. 16.19 starken Schwankungsbreiten. Bei einem Vergleich der Ablagerungsklassen A bzw. B und C zeigt sich, dass Ablagerungen aus Trockenwetterabflüssen einen wesentlich höheren Anteil an organischen Bestandteilen aufweisen als Ablagerungen aus Oberflächenabflüssen. Dagegen wurde bei Ablagerungen aus Entwässerungsflächen ein deutlich höherer Anteil an Feststoffen festgestellt als in häuslichem Abwasser bei Trockenwetterabfluss. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass wegen der zahlreichen Einflussfaktoren sowie der länderspezifisch eingesetzten Untersuchungsmethoden die aufgeführten Ergebnisse zur Anschauung dienen und lediglich zur groben Abschätzung und damit mit Vorsicht genutzt werden sollten.

BROMBACH UND FUCHS (2003) erarbeiteten einen Datenpool an gemessenen Verschmutzungskonzentrationen des Abwassers in Misch- und Trennkanalisationen. Die Bandbreite an gemessenen abfiltrierbaren Stoffen (AFS) ist erheblich. Bei einer Betrachtung des aus diesem Datenpool ermittelten oberen Quartils, was einer 75%-Unterschreitungshäufigkeit entspricht, fällt auf, dass sich die Konzentration aus AFS im Mischwasser von 423,3 mg/l nicht mit einer Mischungsrechnung aus der Konzentration AFS von Regenwasser und Schmutzwasser herleiten lässt, da diese Konzentrationsbereiche geringer sind (s. Tab. 16.20). Ggf. kann dies eine Folge erodierter Ablagerungen und damit einhergehender höherer Konzentrationen an AFS sein (SCHÖNHERR, 2003).

Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Sedimente werden im Wesentlichen durch die organischen Bestandteile beeinflusst (ASHLEY ET AL., 2004). Eine besondere Rolle spielen im Hinblick auf die Intensität der mikrobiologisch ablaufenden Prozesse, vor allem Sedimente mit Partikelgrößen von 10^{-3} μm bis 1 μm .

Sedimente größeren Durchmessers sind in der Regel in den Anfangshaltungen einer Kanalnetzstrecke zu finden, während feinere Partikelgrößen im unteren Bereich von Kanalsystemen aufzufinden sind (BACHOC, 1992). STOTZ UND KRAUTH (1986) fanden in ihren Untersuchungen heraus, dass sich die charakteristischen Eigenschaften von Ablagerungen in Trockenwetterperioden verändern. Je län-

ger Ablagerungen im Kanal zu Zeiten geringeren Durchflusses verweilen, umso mehr kinetische Energie ist für eine Erosion erforderlich. Eine Aufenthaltszeit von zwölf Stunden verursacht bereits eine höhere Stabilität der am Kanalboden abgelagerten Feststoffe. Die Bindung einzelner Partikel wird durch den biologischen Abbau innerhalb der Sedimente und die damit einhergehenden chemischen Prozesse verstärkt (CRABTREE, 1989; ASHLEY ET AL., 2004). Ergebnisse von RISTENPART (1995) zeigten, dass mit Zunahme der Sohlneigungen in Kanalhaltungen die Korngröße der untersuchten Sedimente zunahm sowie feineres organisches Material besonders in flachen Kanalhaltungen verbleibt und sich ablagert. Für die Absetzgrenzspannung werden international differierende Angaben getätigt, die zwischen 2 kN/m² - 20 kN/m² schwanken.

Aus Gründen komplexer Prozesse wie Konsolidierung, chemische und biologische Interaktionen, zeitliche und räumliche Einflussfaktoren bleiben viele Fragestellungen zum Ablagerungsverhalten und Ablagerungsprozessen von Fest- und Schwebstoffen bisher unbeantwortet (ASHLEY ET AL., 2004). Hier besteht grundsätzlich Forschungsbedarf.

Dennoch kann festgehalten werden, dass Feststoffe aus Kanalsystemen bei einer Verringerung des Feuchtigkeitsgehaltes zur Verkittung neigen. Daher sind Versuche zur Absetzgeschwindigkeit von Sedimenten aus Kanalsystemen schwierig durchzuführen. Die Interpretation von Ergebnissen wird erschwert, da international keine einheitliche Vorgehensweise existiert. Ausgewählte Methoden sowie Analysen finden sich in ASHLEY ET AL. (2004).

Bei der Beurteilung der vorliegenden Ablagerungssituation sind die spezifischen Randbedingungen eines Einzugsgebietes sowie der Einfluss von Regenabflüssen zu berücksichtigen.

An ausgewählten Stellen der Teststrecke Köln-Ensen wurden die dort sohlnah transportierten und in Sedimentfallen gesammelten Feststoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Tab. 16.22 und Tab. 16.23 zeigen Analyseergebnisse der gesammelten Feststoffe der Probenahmestellen 0628, 0557 sowie 0149. Anhand der Korngrößenverteilung sowie des organischen Feststoffanteils von im Mittel 58% und der Parameter N_{org} und NH₄-N können die Feststoffe einem so genannten Ablagerungstyp C (s. Tab. 16.18) zugeordnet werden, wonach es sich hierbei um Feststoffe mit einem als hoch einzustufenden Verschmutzungspotential handelt. Abb. 6.46 und Tab. 6.10 zeigen die Kornverteilung dieser untersuchten Feststoffproben. Der festgestellte mittlere Durchmesser d₅₀ von 196 µm bis 600 µm kann als typisch für Mischwasser führende Kanalhaltungen angesehen werden (vgl. Tab. 16.18). Analysewerte aus den Untersuchungen von DETTE ET AL. (1996) zeigten für Feststoffe aus Mischwasserkanalisationen in Braunschweig einen mittleren Durchmesser d₅₀ von 400 µm bis 700 µm. Übereinstimmungen sind demnach erkennbar. Jedoch konnte an der Teststrecke Köln-Ensen ein leicht höherer Feinkornanteil beobachtet werden. Einflüsse durch höhere Niederschlagswassereinträge konnten nicht festgestellt werden.

Der Anteil an Feinststoffen mit einer Größe < 100 µm lag mit ca. 8% im Mittel dennoch eher niedrig. ASHLEY ET AL. (2004) nennt für diesen Korngrößenanteil für Mischwasserkanalisationen bei Regenwasserabfluss eine Schwankungsbreite von 66% bis 82%.

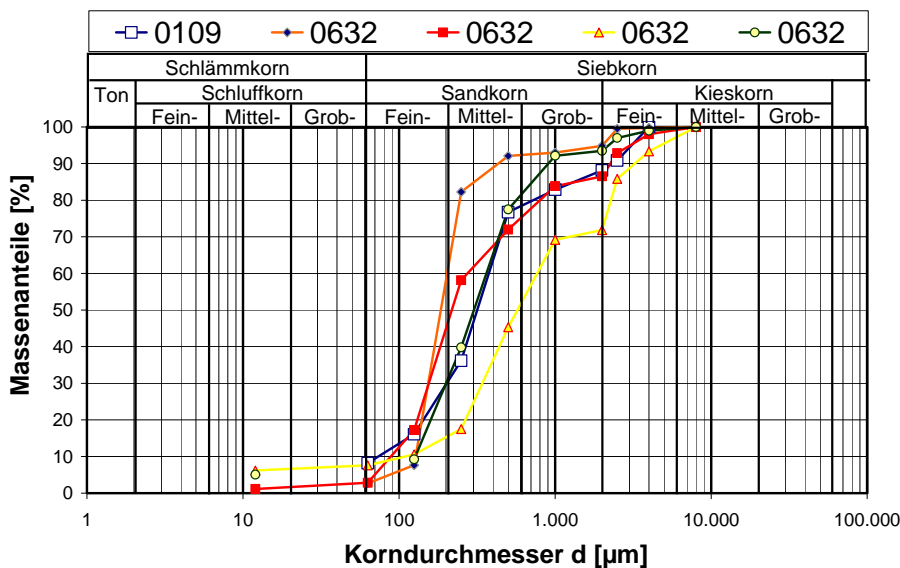


Abb. 6.46: Sieblinien von stichprobenartig über Sedimentfallen gesammelten Feststoffproben aus der Teststrecke Köln-Ensen

Art des Kanalnetzes	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	%<100 µm
Mischwassersystem	75-130	196-600	450-925	8,26

Tab. 6.10: Korngrößenverteilung der an der Teststrecke Köln-Ensen stichprobenartig über Sedimentfallen gesammelten Feststoffproben

6.5.6 Veränderung von Ablagerungsmengen anhand der Beispiele Köln und Kassel

Im Folgenden finden sich die Ergebnisse der Bilanzierung der verfügbaren Daten ausgewählter Bereiche der Kanalnetze in den Städten Köln und Kassel.

Anhand der Daten sollte gezeigt werden, inwieweit eine Zu- bzw. Abnahme von Ablagerungen in den betrachteten Kanalhaltungen über die letzten Jahre stattgefunden hat. Die Daten beziehen sich auf Trockenwettertage.

Für die Stadt Köln wurden exemplarisch Daten zur Teststrecke Köln-Ensen, die vereinzelt aus den Jahren 1998 bis 2003 zur Verfügung standen, ausgewertet. Die Veränderung der Ablagerungshöhen innerhalb der Kanalnetzsysteme Kölns wird im Allgemeinen von den Kanalarbeitern der Stadtentwässerungsbetriebe augenscheinlich abgeschätzt. Die zeitliche Abfolge der Kontrollen erfolgt entsprechend den Vorgaben der SÜWVKAN (s. hierzu Hinweise in Kap. 6.5.1). Ausgewertet wurden Bewertungen von Ablagerungshöhen in Kanalhaltungen mit Kreisprofilen aus mindestens zwei aufeinander folgenden Jahren. Aus Gründen der geringen auswertbaren Anzahl an Daten konnten diese lediglich über den gesamten Betrachtungszeitraum ausgewertet werden. Abb. 6.47 zeigt die Gesamtergebnisse über den betrachteten Zeitraum auf.

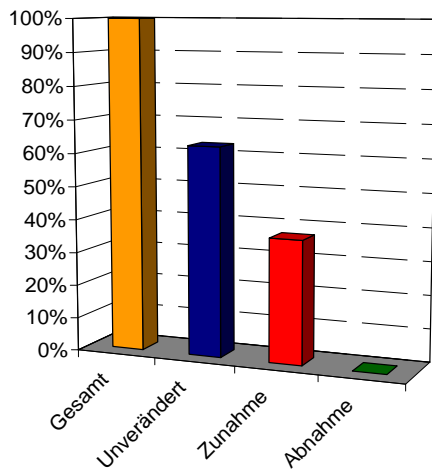


Abb. 6.47: Veränderung der Kanalablagerungen in der Teststrecke Köln-Ensen in den Jahren 1998 bis 2003

Bei insgesamt 54 untersuchten Kanalhaltungen entlang der Teststrecke kam es in 37% bzw. zehn Kanalhaltungen zu Verschlechterungen, d. h. Zunahmen an Ablagerungen. In 17 der untersuchten Kanalhaltungen wurde keine Veränderung festgestellt. Die festgestellten Veränderungen können in Form von Übersichtsplänen der beigefügten CD aus *Kap_06 > Kap_06_05* entnommen werden. Ergebnisse aus dem Jahr 2004 zeigen, dass keine Ablagerungen an der Teststrecke Köln-Ensen zu beobachten waren (vgl. Kap. 12.1).

Die Ergebnisse aus der *Stadt Kassel* zeigen die Abb. 6.48 bis Abb. 6.51 (s. a. Abb. 16.11). In Zusammenarbeit mit den Kasseler Stadtentwässerungsbetrieben wurden Einzugsgebiete mit Mischwasserkanalisationen herausgegriffen und ausgewertet. Es standen insgesamt 668 auswertbare Daten bezogen auf den Zeitraum 2001 bis zum Anfang des Jahres 2005 zur Verfügung. Ausgewertet wurden Trockenwettertage aus mindestens zwei aufeinander folgenden Jahren, wobei der jeweils größte mögliche Abstand der auswertbaren Bewertungstage berücksichtigt wurde. Die Kasseler Entwässerungsbetriebe führen eine digitalisierte Datenbank u. a. über die durchgeführten Kanalreinigungen sowie festgestellten Ablagerungsmengen. Die Kontrolle erfolgt i. d. R. alle sechs Monate durch eine subjektive Einschätzung der Kanalarbeiter. Die festgestellten Veränderungen können in Form von Übersichtsplänen der beigefügten CD aus *Kap_06 > Kap_06_05* entnommen werden.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass unter Berücksichtigung der zuvor genannten Randbedingungen bezogen auf den gesamten betrachteten Bewertungszeitraum eine geringe Ablagerungsabnahme stattgefunden hat. Die Auswertung von zwei aufeinander folgenden Jahren zeigten ähnliche Tendenzen auf, so dass von einer Verbesserung des Ablagerungsverhaltens ausgegangen werden kann. Aussagen der Kasseler Entwässerungsbetriebe bestätigen diese Feststellung, da ein Rückgang der Spülintervalle stattgefunden hat (BAUER, 2004). Die geringen Zunahmen der Ablagerungshöhen sind im Wesentlichen an Stellen mit geringer Gefälleneigung von mehr als 1:100 oder im Bereich von Anfangshaltungen aufgetreten. Die Ergebnisse des betrachteten Jahres beginnend 2002 bis 2003 zeigen im Vergleich zu anderen untersuchten Jahren eine geringfügige Zunahme der Ablagerungs-

mengen auf. Vermutlich steht dies im Zusammenhang mit den in diesem Jahr besonders geringen Niederschlagsmengen.

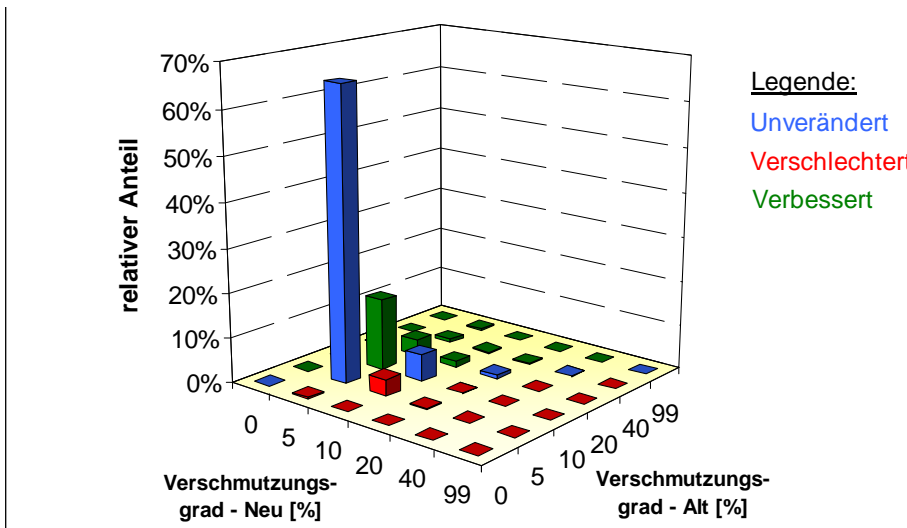


Abb. 6.48: Veränderung der Ablagerungsmengen im Kanalnetz der Stadt Kassel bezogen auf den gesamten Betrachtungszeitraum (01/2001 bis 02/2005)

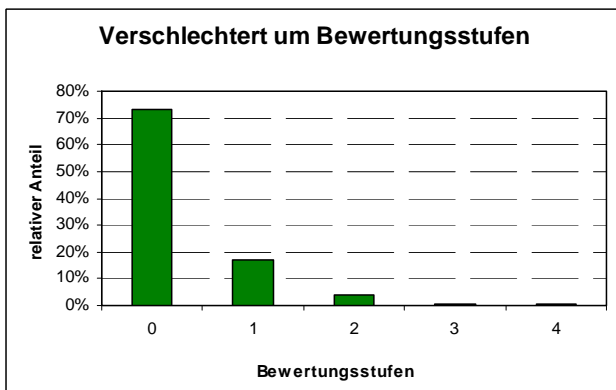


Abb. 6.49: Relativer Anteil an Ablagerungsabnahmen im Kanalnetz der Stadt Kassel bezogen auf den gesamten Betrachtungszeitraum

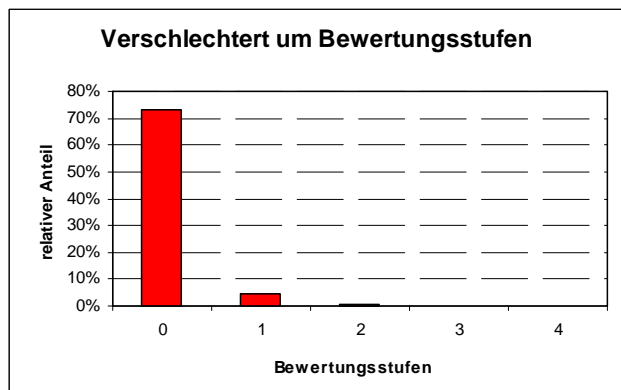


Abb. 6.50: Relativer Anteil an Ablagerungszunahmen im Kanalnetz der Stadt Kassel bezogen auf den gesamten Betrachtungszeitraum

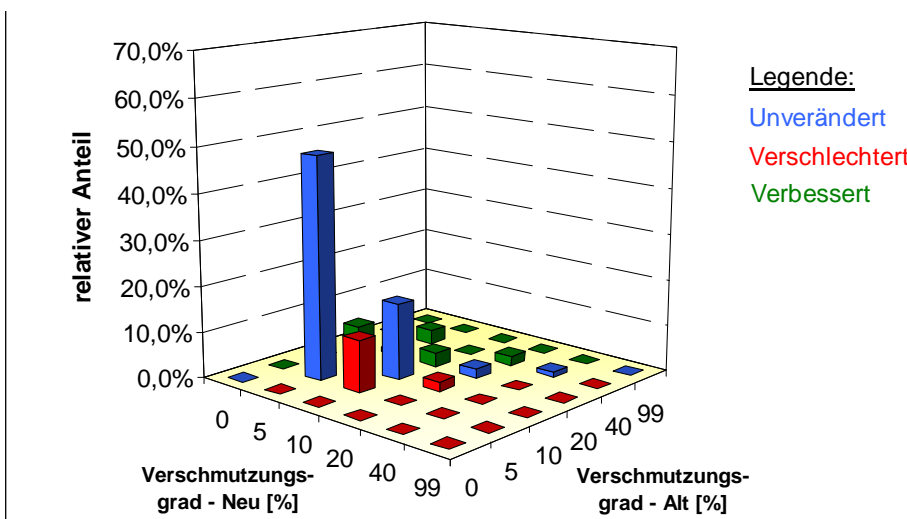


Abb. 6.51: Veränderung der Ablagerungsmengen im Kanalnetz der Stadt Kassel in den Jahren 2002 bis 2003

6.5.7 Einfluss auf die Geruchstoffentstehung

In Ablagerungen kommt es zu anaeroben Abbauprozessen organischer Stoffe und zur Freisetzung der Abbauprodukte in das vorbeiströmende Abwasser. Die in den Ablagerungen gebildeten Geruchsstoffe, wie z. B. organische Säuren sowie Schwefelverbindungen, gelangen zudem ungehindert in das Abwasser, was in der Summe zu erheblichen Geruchsbelastungen führen kann. Dies haben Ergebnisse von Untersuchungen (s. hierzu Kap. 3.5) gezeigt, so dass die Bedeutung von Ablagerungen für die Abwasserqualität zukünftig auch infolge sich ändernder Klimaveränderungen zunehmend an Beachtung gewinnen wird.

Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Sedimente werden im Wesentlichen durch die organischen Bestandteile beeinflusst (ASHLEY ET AL., 2004). Eine besondere Rolle spielen, im Hinblick auf die Intensität der mikrobiologisch ablaufenden Prozesse, vor allem Sedimente mit Partikelgrößen von 10^{-3} μm bis 1 μm . Dabei weisen Ablagerungen aus Trockenwetterabflüssen einen wesentlich höheren Anteil an organischen Bestandteilen auf, als Ablagerungen aus Oberflächenabflüssen, während Ablagerungen aus Entwässerungsflächen einen deutlich höheren Anteil an anorganischen Bestandteilen aufweist (SCHÖNHERR, 2003). Da Feststoffe aus Kanalsystemen bei Abnahme des Wassergehaltes zur Verkittung neigen, kann es in Zeiten geringeren Durchflusses und einer Aufenthaltszeit von mehreren Stunden zur Verfestigung der am Kanalboden abgelagerten Feststoffe kommen. Zur Vermeidung von Ablagerungen sollte eine Wandschubspannung τ_{min} von 1,0 N/m² in keinem Fall unterschritten werden (ATV-DVWK, 2001). Unter der Annahme einer betrieblichen Rauheit von $k_b = 1,5$ mm ergibt sich z. B. bei einem Mischwasserkanal mit einer Nennweite von DN 1000 und einem Füllungsgrad von $h_T/d = 0,3$ eine Mindestfließgeschwindigkeit von 0,87 m/s. ATV-DVWK (2001) gibt zur Vermeidung von Ablagerungen die erforderliche Mindestwandschubspannung für verschiedene Nennweitenbereichen von Kreisprofilen und Füllungsgraden an.

Aus Gründen komplexer Prozesse in Ablagerungen wie Konsolidierung, chemische und biologische Interaktionen, zeitliche und räumliche Einflussfaktoren bleiben in der Fachwelt viele Fragestellungen zum Ablagerungsverhalten und Ablagerungsprozess von Fest- und Schwebstoffen bisher unbeantwortet. Die Interpretation von Ergebnissen wird zudem erschwert, da international keine einheitliche Vorgehensweise der Analyseverfahren und Methoden, wie z. B. zur Absetzgeschwindigkeit, existiert. Hier besteht grundsätzlich Forschungsbedarf.

Eine statistisch gesicherte Auswertung wird insbesondere durch die zu berücksichtigenden zahlreichen Einflussfaktoren (s. Tab. 16.17) auf das Ablagerungsverhalten von Feststoffen in Kanalisationen unmöglich.

Die zur Verfügung stehende Datengrundlage reicht sowohl in Kassel als auch in Köln nicht aus, um statistisch gesicherte Aussagen zum Ablagerungszustand in den Kanalisationen bzw. über die Veränderungen in den letzten Jahren abbilden zu können. Die Daten wurden in der Vergangenheit zum Teil gar nicht oder sehr lückenhaft erfasst. Trotz der Einführung einer digitalen Erfassung der Ablage-

rungsdaten bestehen dennoch weiterhin Defizite in einer gesicherten Datengrundlage zum Ablagerungszustand der Kanalisationen.

Hierzu fehlt es bislang an einer technischen Lösung, die unter wirtschaftlich vertretbarem Aufwand die Ablagerungszustände in begehbaren und nichtbegehbaren Kanalquerschnitten vor der Kanalreinigung messen und vorhersagen lässt. Eine alleinige bei einer Kanalbegehung durch Inaugenscheinnahme abgeschätzte Ablagerungsveränderung kann zu Falschaussagen führen und ist zudem mit hohem personellem und zeitlichem Aufwand verbunden. Viele Netzbetreiber sind mit dieser Aufgabenstellung auch durch die massive Inanspruchnahme des Personals überfordert. Sowohl aus technischer und ökologischer als auch in volkswirtschaftlicher Hinsicht besteht hierbei dringend Optimierungsbedarf.

Einer Umfragekampagne des IKT (MUNLV NRW, 2000 A) zufolge wollen zukünftig 40% der befragten Netzbetreiber in NRW bedarfsorientierte, haltungsbezogene Reinigungspläne mit angepassten Zeitintervallen erstellen. Eine Möglichkeit besteht z. B. in einer vollständigen Automatisierung der Kanalspülungen. Demzufolge könnten Kanalreinigungen wirtschaftlicher durchgeführt werden. Besonders in Kanalnetzen mit geringem Gefälle könnten Geruchsbelastungen infolge von Ablagerungen über tägliche Schwallspülungen erfolgreich vermindert werden.

Damit zukünftig ein steigender Bedarf an Kanalreinigungen durch ein verbessertes Kosten-/Nutzenverhältnis aufgefangen werden kann, sind Kenntnisse über die Bildung und Remobilisierung von Ablagerungen im Kanalnetz notwendig. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

7 Abwasserbehandlungsmaßnahmen zur Geruchsminderung

7.1 Allgemeine Hinweise

Unter der Beachtung der Vorgaben der Landesbauordnungen, kommunalen Einleitungsbedingungen und technischen Regelwerke (s. hierzu ATV-DVWK, 2003) sind Planung, Bau und Betrieb von Entwässerungssystemen so auszurichten, dass unzumutbare Belästigungen zu vermeiden sind. Demnach sind die Ursachen für anaerobe Verhältnisse und damit die Geruchsentwicklung bzw. Geruchsemission aus der Kanalisation zu vermeiden. Wesentlich sind hier Geruchsstoffe, die mikrobiell bei anaeroben Vorgängen im Abwasser entstehen. Die zur Verhinderung der Entstehung von Geruchstoffen im Abwasser von Kanalisationen zur Verfügung stehenden Maßnahmen lassen sich in präventive und kurative Maßnahmen unterscheiden. Präventiv ist es sinnvoll bereits bei der Planung ggf. notwendige bauliche oder betriebliche Geruchsvermeidungsmaßnahmen zu berücksichtigen. Das Merkblatt ATV-DVWK M 154 (ATV-DVWK, 2003) gibt nützliche Hinweise zu üblichen baulichen und betrieblichen Maßnahmen zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen in Kanalisationen.

Zunehmend werden an bereits seit vielen Jahren bestehenden Entwässerungssystemen Geruchsbelästigungen registriert. Die räumlichen Randbedingungen, Geländeneigung und das Kanalgefälle oder auch die bauwerksbedingte Turbulenz sind bedingt durch den mit der Umgestaltung einhergehenden hohen Kostenaufwand nicht beeinflussbar (FRECHEN, 2004). So werden kurativ wirkende Maßnahmen eingesetzt, die infolge bereits eingegangener Geruchsbeschwerden, und damit bereits vorhandener Geruchsprobleme, greifen.

Oft gehen Geruchsprobleme mit der Einleitung von Geruchsstoffen, stark zehrenden Stoffen und/oder organischen und anorganischen Schwefelverbindungen einher. Solche Einleitungen gelangen primär über gewerbliche oder industrielle Abwassereinleitungen in Kanalisationen. Hier ist, wenn diese nach Einleitung in eine öffentliche Kanalisation mit Geruchsproblemen verbunden ist, dringend eine Vorbehandlung des Abwasser vorzusehen, um kritische Abwässer zu neutralisieren oder kontrolliert abfließen zu lassen. Den Einleitungsbedingungen bzw. den Entwässerungssatzungen kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu (s. hierzu Hinweise im Kap. 5).

Lassen sich hier Geruchsprobleme nicht sicher durch bauliche und betriebliche Maßnahmen vermeiden oder ausreichend vermindern, stehen dem Betreiber eine Vielzahl von Verfahren zur Symptombekämpfung durch Behandlung des Abwassers und der Abluft zur Verfügung.

Bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens wird empfohlen, folgende Punkte zu beachten (ATV-DVWK, 2003 ergänzt und verändert):

- Aufnahme des Ist-Zustandes unter Beteiligung der betroffenen Bürger sowie Ermittlung des GEP, Geruchsstoffkonzentration und der tatsächlichen Volumenströme.

- Beachtung der geltenden Rechte (z. B. Einleiterverordnung).
- Prüfung möglicher negativer Einflüsse der Maßnahmen auf Bau- und Werkstoffe (z. B. Korrosion) oder Abwasserreinigung.
- Verfahrenswahl in Abhängigkeit örtlicher meteorologischer Verhältnisse (z. B. Sommerzeit).
- Nachweis der Wirksamkeit des Verfahrens durch die Messung des Geruchsstoffemissionspotentials (GEP-Messungen) im Abwasser sowie begleitend durch eine H₂S-Online-Messung (Berücksichtigung der Tagesganglinie des Geruchs!).
- Einbeziehung betroffener Bürger mittels Fragebogen zur Erfolgskontrolle.

Im Folgenden wird eine Übersicht über übliche Symptombekämpfungsmaßnahmen gegen Geruchsbelastungen in Freispiegelkanälen gegeben.

7.2 Übersicht

Möglichkeiten zur Minimierung der Geruchsbelastung in Freispiegelkanälen sind in der Abb. 7.1 aufgeführt.

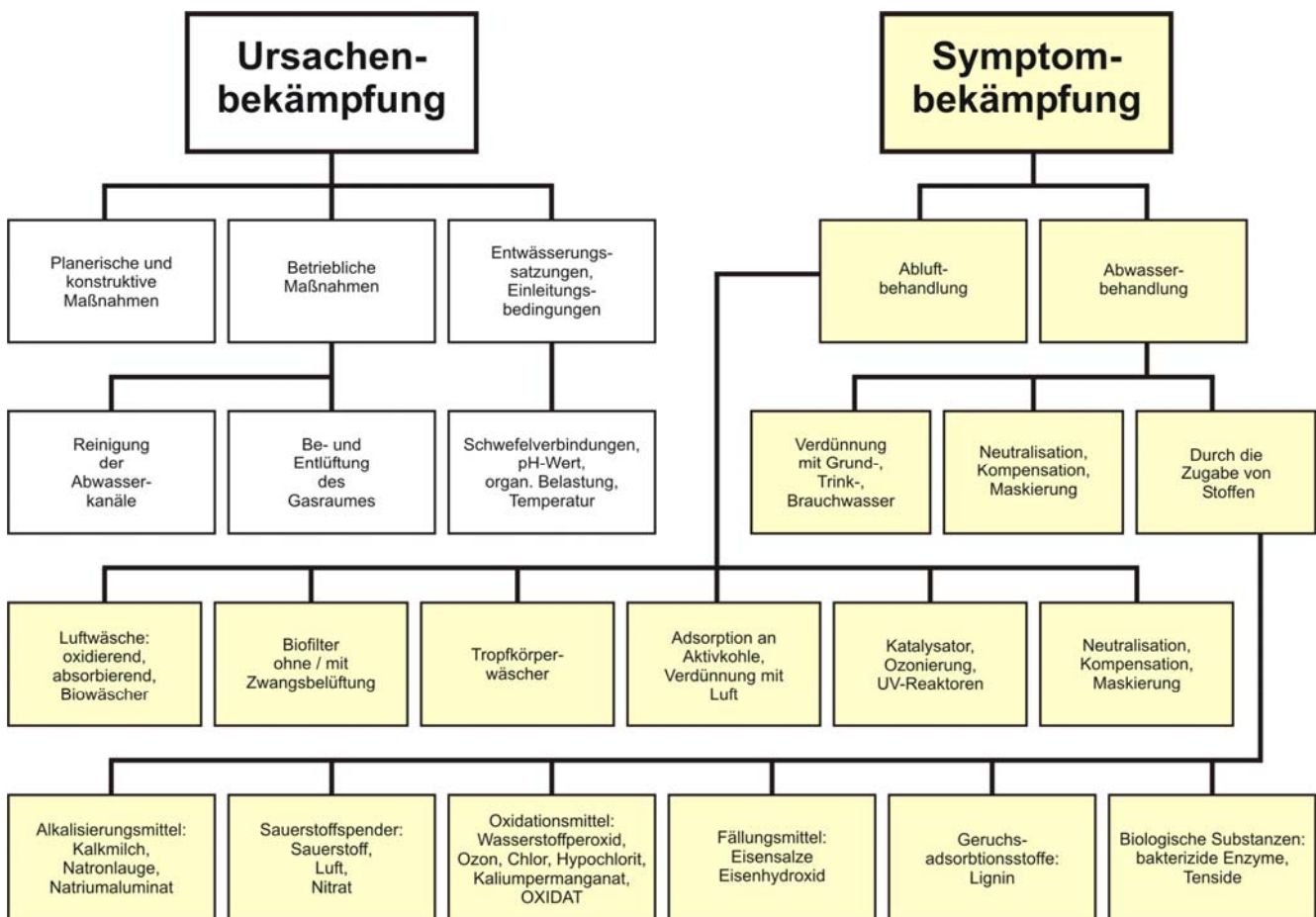


Abb. 7.1: Möglichkeiten zur Minimierung der Geruchsentwicklung in Freispiegelkanälen (nach ATV-DVWK, 2003; WASSERMANN, 2005; LOHSE, 1986, ergänzt)

Die Untersuchung dieses Forschungsvorhabens beschränkt sich auf Maßnahmen zur Geruchsminimierung durch die *Zugabe von Stoffen in den Abwasserstrom*. Daher werden nachfolgend auch nur diese Verfahren einer Bewertung unterzogen.

7.3 Art der Mittelzugabe

Die Dosierung von Zugabemittel in die fließende Abwasserwelle kann entweder punktuell oder linear erfolgen.

Bei einer so genannten Ein-Punkt-Dosierung wird der Zugabestoff bei Beginn der zu behandelnden Kanalstrecke punktuell in den Abwasserstrom gegeben. Je nach Wahl des zu dosierenden Produktes und der spezifischen Wirksamkeit kann bei sehr langen Behandlungstrecken eine Dosierung an mehreren Stellen erforderlich werden.

Eine lineare Dosierung ausgewählter Dosiermittel kann mittels eines aus thermoplastischem Polyurethan (PUR) bestehenden profilierten Eintragschlauches, dem DRAUSY-System (Druckausgleichendes Schlauchsystem) durchgeführt werden. Das Schlauchsystem wird in den Abwasserkanal eingebracht und an der Kanalwandung befestigt. Über den Schlauch soll nach Herstellerangaben durch kleine Löcher (40 µm) ein gleichmäßiger Eintrag von Flüssigkeiten, Gasen als auch Lösungen bis zu einer Länge von 10 km möglich sein. Infolge des eingebrachten Schlauchsystems kann es zu Verstopfungen im Kanal kommen.

7.4 Zugabe von Alkalisierungsmitteln

WIRKUNGSWEISE

Durch Anhebung des pH-Wertes des Abwassers wird das Dissoziationsgleichgewicht von Schwefelwasserstoff verschoben (pH-Wert = 9 bis pH-Wert = 10), so dass die Strippung von Schwefelwasserstoff unterbunden wird. (vgl. Abb. 2.3).

Häufig verwendete Produkte sind Natriumaluminat ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$), Natronlauge (NaOH) und Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Die pH-Wert Verschiebung und damit einhergehende Unterbindung des Ausstrippens von H_2S erfolgt bei allen genannten Produkten auf ähnliche Wirkungsweise. Die Reaktionen laufen nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Gl. 7.1

ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Strom
- Platz für Dosieranlage

HANDHABUNG

- Wassergefährdungsklasse (WGK) 1
- Produkt „ätzend“ (pH-Wert > 10); Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- Die im Abwasser vorliegenden Sulfide werden nicht entfernt, sondern nur inaktiviert.
- Durch die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes werden auch andere Abwasserinhaltsstoffe beeinflusst. So können ggf. andere Geruchsstoffe, wie z. B. Ammoniak ausgestrippt werden und zu Geruchsproblemen führen. Calciumcarbonat oder Hydrogencarbonat kann ausgefällt werden.

7.5 Zugabe von Sauerstoffspendern

Geruchsstoffe wie Schwefelwasserstoff entstehen im Wesentlichen unter anaeroben Abwasserbedingungen. Eine Methode zur Verhinderung der Geruchsbildung ist daher die Zufuhr von Sauerstoff in ausreichender Menge. Sauerstoff kann als Luftsauerstoff (vgl. Kap. 7.5.1), in reiner Form (vgl. Kap. 7.5.2) oder in gebundener Form als Nitrat (vgl. Kap. 7.5.4) zugeführt werden.

7.5.1 Belüftung

WIRKUNGSWEISE

Umgebungsluft und damit Luftsauerstoff wird unter Druck in das Abwasser eingeblasen, damit ein aerobes Milieu aufrechterhalten wird und anaerobe Stoffwechselforgänge nicht stattfinden können. Das Abwasser wird mit Sauerstoff angereichert und die mikrobiologische Produktion von Geruchsstoffen verhindert. Im Abwasser wird z. B. vorhandenes Sulfid oxidiert (ATV-DVWK, 2003).

ZUGABEFORM

- Punktuell oder linear

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Strom
- Platz für Kompressor und Dosieranlage

HANDHABUNG

- Keine besonderen Aspekte zu berücksichtigen

PROBLEME

- Lärmbelästigung durch Kompressor
- Durch die begrenzte Löslichkeit von Sauerstoff sind große Mengen und eine großflächige Zuführung zu berücksichtigen. Ggf. ist ein Eintrag an mehreren Punkten entlang der Kanalstrecke notwendig, um einen Sauerstoffmangel im Abwasser zu beseitigen.
- Im Bereich von Freispiegelleitungen ist zu beachten, dass sich ein erheblicher Anteil der zugeführten Luft nicht löst. Daher ist bei einer Anwendung dieses Verfahrens mindestens eine Abwassertiefe in Höhe von 30 cm notwendig, ansonsten ist das Verfahren eher als unwirtschaftlich einzustufen.
- Enthält das Abwasser bereits Schwefelwasserstoff, so kann der Lufteintrag über Strippung einen erhöhten Schwefelwasserstoff-Austritt in die Kanalatmosphäre bewirken.
- Ggf. ist eine vom Abwasserkanal örtlich gesonderte Teilstrombehandlung erforderlich.
- Durch die im zu behandelnden Abwasser vorhandenen Feststoffe kann es zur Verstopfung der Luftdüsen kommen. Hier ist ggf. eine Vorbehandlung des Abwassers mit einem Feinrechen erforderlich.

7.5.2 Sauerstoff-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Zum Einblasen von Sauerstoff wird Reinsauerstoff verwendet. Reiner Sauerstoff (O₂) wird unter Druck in das Abwasser eingeblasen. Die Wirkungsweise entspricht die der Belüftung (vgl. Kap. 7.5.1). Die Dosierung von Reinsauerstoff ist im Vergleich zur Belüftung mit Umgebungsluft effizienter.

ZUGABEFORM

- Punktuell oder linear

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Strom
- Platz für Kompressor bzw. Dosieranlage
- Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften zur Lagerung von Reinsauerstoff

HANDHABUNG

- Reiner Sauerstoff ist Gefahrstoff (wirkt brandfördernd!)
- Transport und Lagerung erfolgt bei tiefen Temperaturen in flüssiger Form in Überdruckbehältern

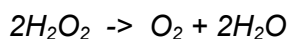
PROBLEME

- s. Belüftung (Lärmbelästigung); ästhetische Belästigung bei Flüssigsauerstoff (Tanks)
- Ggf. ist ein vom Abwasserkanal örtlich gesonderte Teilstrombehandlung erforderlich.
- Durch die im zu behandelnden Abwasser vorhandenen Feststoffe kann es zur Verstopfung der Luftdüsen kommen. Hier ist ggf. eine Vorbehandlung des Abwassers durch einen Feinrechen erforderlich.

7.5.3 Wasserstoffperoxid-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist ein starkes Oxidationsmittel, welches sich bei Zugabe ins Abwasser zersetzt, wodurch u.a. Sauerstoff freigesetzt wird, der für aerobe Abbauprozesse genutzt wird. Durch die schnelle Reaktion kann die Zugabe direkt am Problempunkt erfolgen. H_2O_2 reagiert z. B. nach folgender Gleichung:



Gl. 7.2

ZUGABEFORM

- Punktuell oder linear

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)
- Entlüftung des Lagerortes

HANDHABUNG

- WGK 1
- Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- Das Produkt ist brandfördernd.

7.5.4 Nitrat-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Durch die Zugabe gebundenen Sauerstoffs in Form von Nitrat (NO_3) sollen in Abwasser und Siedhaut anaerobe Verhältnisse abgewendet und ein anoxisches Milieu stabilisiert werden. Hierdurch sollen Anaerobier verdrängt werden, so dass weder Desulfurikation noch Desulfuration (Kap. 2.1.2) stattfinden können.

So genannte Denitrifikanten (z. B. *Pseudomonas denitrificans*, *Enterobacter aerogenes*) nutzen Nitrat als Elektronenakzeptor für ihre Stoffwechselprozesse. Bei der Nitrat-Atmung werden zwei Typen unterschieden

- *Denitrifikation*: über die Zwischenstufe Nitrit (NO_2) werden reiner Stickstoff (N_2) und Wasser gebildet
- *Nitrat-Ammonifikation*: über die Zwischenstufen Nitrit (NO_2) und Ammoniak (NH_3) entstehen Ammonium (NH_4) und Wasser

Ist ausreichend Nitrat vorhanden, verschiebt sich die Zusammensetzung der Bakterienpopulation stark in Richtung der Denitrifikanten und die Schwefelwasserstoffbildung wird weitestgehend unterbunden. Deshalb muss bei der Nitratzugabe eine permanente Grunddosierung erfolgen (s. hierzu Hinweise im Kap. 3.7.3).

ZUGABEFORM

- Punktuell oder linear

ERFORDERNISSE

- Standort unter Berücksichtigung einer Reaktionszeit von > 40 Minuten
- Möglichkeit der Zudosierung
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)
- Wasseranschluss für Reinigung

HANDHABUNG

- WGK 1
- pH-Wert ca. 5 bis pH-Wert ca. 7; kein Gefahrgut; Produkt „reizend“
- Gefahrenpotential vernachlässigbar; Verweis auf Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- In der Übergangszeit von anaeroben Milieuverhältnissen zu anoxischen Milieuverhältnissen kann die Erhöhung der biologischen Aktivität im Kanal zum zusätzlichen Verbrauch von organischen Kohlenstoffquellen führen.

7.6 Zugabe von Oxidationsmitteln

Oxidationsmittel dienen dazu, bereits vorhandene Sulfide zu oxidieren. Voraussetzung für diese gewünschte Reaktion ist, dass die Veratmung von Sulfat zu Sulfid weitgehend abgeschlossen ist. Neben Sulfid werden auch andere Abwasserinhaltsstoffe und Geruchsstoffe oxidiert.

7.6.1 Wasserstoffperoxid-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

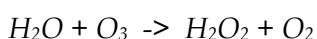
Wasserstoffperoxid (H₂O₂) ist ein starkes Oxidationsmittel, welches neben Sulfid auch andere Geruchsstoffe oxidiert. Das Produkt wird in flüssiger Form in den Abwasserstrom gegeben. Durch die schnelle Reaktion kann die Zugabe direkt am Problempunkt erfolgen. Weitere Hinweise zur Wirkungsweise, Zugabeform, Erfordernisse, Handhabung und Problemen finden sich im Kapitel 7.5.3.

7.6.2 Ozon-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Ozon (O₃) ist ein giftiges, farbloses und wasserlösliches Gas, das auch im Bereich der Trink- und Brauchwasseraufbereitung als Desinfektionsmittel eingesetzt wird. Es handelt sich hierbei um ein schnell reagierendes Mittel, das neben Sulfiden auch andere Abwasserinhaltsstoffe (z. B. Metalle, Ammoniak und Geruchsstoffe) im Abwasser oxidiert. Dieser Effekt ist bei der Ermittlung der Dosiermenge zu berücksichtigen, da ein hoher Produktbedarf entsteht. Das Gas ist instabil, so dass eine Erzeugung aus staubfreier, trockener Luft oder aus Reinsauerstoff erforderlich wird. Das Produkt zerfällt zu Sauerstoff. Bei Raumtemperatur liegt die Halbwertszeit bei 20 h bis 100 h.

Im Abwasser zerfällt Ozon zu Wasserstoffperoxid und elementarem Sauerstoff:



Gl. 7.3

Das bei der Reaktion gebildete Wasserstoffperoxid wirkt wie unter Kapitel 7.6.1 beschrieben.

ZUGABEFORM

- Punktuell oder linear

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Ozonisorator zur Erzeugung des Produktes
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)

HANDHABUNG

- Brandförderndes, hochexplosives Gas
- WGK 1
- Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

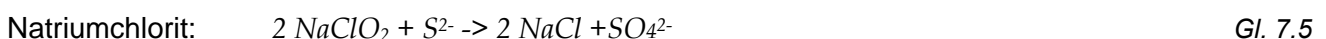
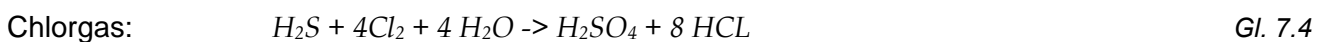
- Brandförderndes, hochexplosives Gas

7.6.3 Chlor-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Chlor (Cl₂) wirkt sowohl als Oxidationsmittel als auch als Desinfektionsmittel. Während die Dosierung von Chlor gasförmig erfolgt, werden z. B. die Chlorverbindungen Chlorkalk (CaCl₂) oder Natriumchlorit (NaClO₂) als wässrige Lösungen zugegeben. Das Chlor reagiert mit reduzierten Schwefelverbindungen aber auch mit anderen anorganischen und organischen Verbindungen. Hierdurch kann ein höherer Chlorbedarf als stöchiometrisch ermittelt erforderlich werden.

Das Chlorgas bzw. die Chlorverbindung reagiert nach folgender Gleichung:



ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Strom
- Platz für Dosieranlage

HANDHABUNG

- WGK 2
- Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

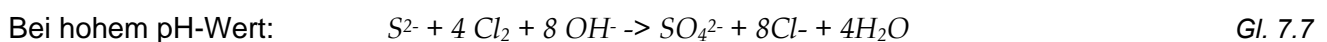
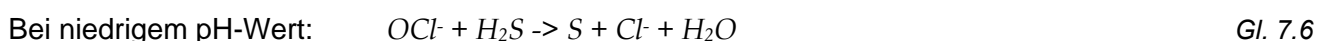
PROBLEME

- Mit zunehmender Chlorkonzentration kommt es zur Bildung von Organochlorverbindungen, wie z. B. Chloroform, Chlorphenole, Chloramine, Bromdichlormethan, die den Anteil von adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen erhöhen. Eine Chlor-Dosierung ist damit nicht empfehlenswert.
- Bei einer Überdosierung können Mikroorganismen in den Abwasseranlagen beeinträchtigt werden.
- Die bei der Reaktion entstehende Säure senkt das Puffervermögen des Abwassers.
- Es kann zu Korrosionseffekten in der Kanalisation kommen.
- Chlor kann bei einer Ausgasung zu Geruchsbelästigungen führen.

7.6.4 Hypochlorit-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Hypochlorit (OCl^-) ist eine Chlorverbindung und weist die bereits unter Chlor dargelegten Wirkungen auf. Das Hypochlorit reagiert in Abhängigkeit vom pH-Wert nach folgender Gleichung:



ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Möglichkeit der Zudosierung
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)

HANDHABUNG

- WGK 1
- Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- Da es sich hierbei um eine Chlorverbindung handelt, gelten die unter Kapitel 7.6.3 genannten Probleme gleichermaßen.

7.6.5 Kaliumpermanganat-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Durch die Dosierung von Kaliumpermanganat (KMnO_4) werden Sulfide und andere organische Verbindungen im Abwasser oxidiert. Die Dosierung ruft eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes hervor und läuft in Abhängigkeit von dem im Abwasser vorliegenden pH-Wert nach folgender Gleichung ab:



ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Möglichkeit der Zudosierung
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)

HANDHABUNG

- WGK 1
- Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- Im Umgang ist aufgrund der ätzenden und kanzerogenen Eigenschaften dieses Produktes besondere Vorsicht geboten.

7.6.6 OXIDAT-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Über das so genannte ECA-Verfahren (Elektro-Chemische-Aktivierung, auch als Diaphragmalyse bezeichnet), wird das OXIDAT gewonnen. Über eine elektrochemische Aktivierung von Wasser und Kochsalz werden die Eingabestoffe Wasser und Salz in zwei durch ein Diaphragma voneinander getrennten Kammern (Anoden- und Kathodenkammer) temporär zerlegt. Das hierbei entstandene OXIDAT besitzt desinfizierende Wirkung. Über das OXIDAT sollen die Oxidationsmittel freies Chlor, Ozon, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff vereint werden.

ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Möglichkeit der Zudosierung
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)
- Wasseranschluss
- Entlüftung des Lagerortes

HANDHABUNG

- WGK 1
- Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- Wasserstoffperoxid ist brandfördernd

7.7 Zugabe von Eisenverbindungen zur Adsorption und Fällung

Mit Hilfe von Eisenverbindungen erfolgt eine Adsorption und Fällung des Schwefels als Sulfid (S^{2-}), wodurch eine Bildung von gasförmigem H_2S verhindert wird. Als Eisenverbindungen können Eisensalze (z. B. $FeCl_2$, $FeSO_4$, $FeClSO_4$; Kap. 7.7.1) oder Eisenhydroxid ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$) Kap. 7.7.2) verwendet werden.

Die Reaktionen der Sulfidfällung unter anaeroben Milieubedingungen lassen sich allgemein beschreiben über:



Jedoch ist zu beachten, dass bei einem Einsatz von dreiwertigem Eisen lediglich Fe^{2+} eine Sulfidfällung hervorruft.

Das bei der Fällung entstehende Eisensulfid (FeS) ist ein schwarzer, schwerlöslicher, im Abwasserstrom fein verteilter Feststoff.

7.7.1 Eisensalz-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Selektives, chemisches Verfahren. Unmittelbar nach der Bildung werden Sulfide chemisch gebunden.

Organische Schwefelverbindungen bleiben weitestgehend unberührt.

Eisensalze können in fester oder flüssiger Form eingesetzt werden. Üblicherweise finden Eisen(II)-Chlorid (FeCl_2), Eisen(II)-Sulfat (FeSO_4) und Eisen(III)-Chlorid-Sulfat (FeClSO_4) Verwendung. Die Sulfidfällung findet dann gemäß folgenden Reaktionsgleichungen statt:



ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Ort der Dosierung dort, wo noch kein Schwefelwasserstoff in der Kanalatmosphäre vorliegt
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)
- Wasseranschluss für Reinigung

HANDHABUNG

- WGK 1
- pH-Wert = 1; Produkt „ätzend“; Gefahrgut
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt

PROBLEME

- Die durch die Eisensalz-Lösung hervorgerufenen Fällungsreaktionen können Ablagerungen in der Kanalisation hervorrufen. Die Pufferkapazität des Abwassers wird gesenkt, wodurch der pH-Wert im Abwasser reduziert werden kann. Eine Förderung der Versäuerung kann die Folge sein, wodurch z. B. das Ausstrippen von H₂S sowie organischen Geruchsstoffen begünstigt werden kann.
- Die Anwendung von Eisenverbindungen zur Sulfidfällung setzt einen pH-Wert > 6 voraus. Ansonsten können die in Bindung gegangenen Eisensulfide wieder chemisch gelöst werden.

7.7.2 Eisenhydroxid-Dosierung

WIRKUNGSWEISE

Es handelt sich hierbei um ein rein chemisches Verfahren. Das im Abwasser vorhandene Sulfid wird durch das in Wasserwerksrückständen (Eisenhydroxidsuspensionen) enthaltene Eisen chemisch gebunden.

Organische Schwefelverbindungen bleiben weitgehend unberührt.

ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Keine besondere Standortwahl, da keine Berücksichtigung einer Reaktionszeit erforderlich
- Ort der Dosierung dort, wo noch kein Schwefelwasserstoff in der Kanalatmosphäre vorliegt
- Möglichkeit der Zudosierung
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)
- Wasseranschluss für Reinigung

HANDHABUNG

- Nicht wassergefährdend
- Gefahrenpotential ist vernachlässigbar
- Einhaltung gesetzlicher Vorschriften bei Umgang mit dem Produkt
- Für eine homogene Suspension ist der Eisenhydroxidschlamm permanent umzurühren

PROBLEME

- Bei einer Verwendung von Wasserwerksschlämmen aus näherer Umgebung des Einsatzortes ist ein kontinuierlicher Anfall des Schlammes notwendig. Steht in näherer Umgebung kein Wasserwerksschlamm zur Verfügung ist infolge der anfallenden Transportkosten die Wirtschaftlichkeit zu prüfen.
- In den Wintermonaten besteht aus Gründen des im Eisenhydroxidschlamm enthaltenen hohen Anteils an Wasser Frostgefahr. Ggf. ist der Tank durch Dämmung gegen Kälte zu schützen.

7.8 Zugabe von Stoffen zur Adsorption geruchsbildender Substanzen

7.8.1 Lignin

WIRKUNGSWEISE

Produkte auf Ligninbasis sind natürliche Adsorptionsmittel. Diese Mittel enthalten aktive und reaktive Sammelstellen, die wie makromolekulare Schwämme funktionieren sollen. Diese Sammelstellen sollen Gase wie H₂S, Mercaptane und weitere potenzielle Geruchsverbindungen absorbieren.

ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Reaktionszeit ist nicht bekannt
- Strom
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt)
- Wasseranschluss für Reinigung

HANDHABUNG

- Nach Herstellerangaben sind keine besonderen Aspekte zu berücksichtigen

PROBLEME

- nicht bekannt

7.9 Zugabe biologischer Substanzen

Bei diesen Verfahren werden dem Abwasserstrom bestimmte Mikroorganismen zugegeben oder die Biozönose wird dahingehend beeinflusst, dass die biochemischen Reaktionen, als deren Ergebnis die geruchsbildenden Stoffe entstehen, unterdrückt werden. Die Verfahren stellen nach derzeitigem Kenntnisstand und derzeitigen Praxiserfahrungen den Stand der Wissenschaft dar.

7.9.1 Bakterizide Enzyme

WIRKUNGSWEISE

Durch Einbringung von einem im Komplex enthaltenen, speziellen bioorganischen Katalysator (z. B. CD NEOZYME, FA. CLEMENS UND DUPONT) soll die Sauerstoffverfügbarkeit im Abwasser erhöht werden. Der durch die Wasseroberfläche eingetragene Sauerstoff wird in Mikroblasen umgewandelt. Die vielen kleinen Gasblasen haben einen geringen Auftrieb und können sich so länger im Abwasser halten. Durch eine somit verstärkte Einleitung von aeroben (geruchsarmen) Abbauvorgängen im Abwasser wird der für die Geruchsemissionen (Entstehung von Schwefelwasserstoff) verantwortlichen anaeroben Biologie der Lebensraum genommen. Die Anwendung des Verfahrens setzt voraus, dass im zu behandelnden Abwasser noch keine Faulungsprozesse stattgefunden haben.

Ein weiteres Produkt stellt ein in die Kanalisation eingebrachter universeller, biologischer Nährboden dar, auf dem sich die verschiedenen Bakterienstämme vermehren können. Dabei sollen leistungsstarke Mikroorganismen aktiviert werden, die geruchsverursachende Prozesse verhindern.

ZUGABEFORM

- Punktuell

ERFORDERNISSE

- Reaktionszeit ist nicht bekannt
- Platz für Dosieranlage (Flüssigprodukt) im Kanalschacht

HANDHABUNG

- Bei einer Zugabe von bestimmten Mikroorganismen müssen diese immer wieder neu dem Abwasserstrom zugegeben bzw. die in den Abwasserstrom eingehängten Kassetten in bestimmten Zeitabständen erneuert werden.
- Nach Herstellerangaben sind keine besonderen Aspekte zu berücksichtigen.

PROBLEME

- Bei einer Zugabe von aeroben Mikroorganismen sollte beachtet werden, dass diese unter anaeroben Milieubedingungen ihren Stoffwechsel nicht durchführen können und ggf. weiterhin anaerobe Stoffwechselreaktionen stattfinden.

7.9.2 Tenside

Recherchen haben keine verfügbaren Kenntnisse über marktgängige Produkte ergeben. Über die Wirkungsweise, Erfordernisse, Handhabung und Probleme von Tensiden als Zugabestoff in die fließende Abwasserwelle zur Geruchsbekämpfung liegen keine Informationen vor.

7.10 Konsequenzen für die großtechnisch durchzuführenden Untersuchungen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens galt es u. a. Verfahren und Methoden zur Minimierung von Geruchsentwicklungen in Freispiegelkanälen zu untersuchen. Durch intensive Vorarbeiten wurden für die Erfordernisse der Großstadt Köln, geeignete Maßnahmen zur Geruchsbekämpfung durch Behandlung des Abwasserstromes identifiziert.

Alkalisierungmaßnahmen wie z. B. die Zugabe von Laugen- oder Kalkdosierung zur pH-Wertanhebung wurden nicht weiter untersucht, da hier keine Verhinderung, sondern lediglich eine Unterdrückung der H₂S-Ausgasung stattfindet. Die Sulfide werden nicht entfernt, sondern lediglich inaktiviert. Durch nachfolgende Zuläufe in den Abwasserkanal kann der pH-Wert des Abwassers wieder herabgesetzt werden und ein erneutes Sulfidproblem entstehen. Der Geruchsort wird in diesem Fall verlagert, wodurch weitere Maßnahmen notwendig würden.

Wasserstoffperoxid weist ein starkes Oxidationsverhalten auf, wodurch der betriebliche Umgang ggf. als schwierig eingeschätzt werden kann. Die mit dieser Chemikalie verbundenen ätzenden Eigenschaften und die beim Handling eventuell auftretenden gesundheitlichen Gefahren und hohen Kosten ließen dieses Verfahren bei der Festlegung geeigneter Verfahren zur Geruchsbekämpfung in Köln als zu aufwendig erscheinen. Aus Gründen des Platzbedarfes für die Dosiereinrichtung sowie der Notwendigkeit einer direkt am Entstehungsort befindlichen Dosierung wäre nur an wenigen ausgewählten Punkten innerhalb der Bebauung der Stadt Köln ein Einsatz des Verfahrens möglich gewesen. Die Besichtigung einer bereits seit Jahren erfolgreich eingesetzten bestehenden Dosieranlage an einer Teststrecke in Mönchengladbach (s. hierzu Hinweise im Kap. 8) zeigte, dass eine Anwendung dieses Oxidationsmittels ein einfaches Handling, einen geringen Energieverbrauch sowie einen geringen Wartungsaufwand im wöchentlichen Rhythmus mit sich bringen kann. Zudem kann dieses Verfahren aufgrund der schnellen Reaktionszeit des Produktes flexibel eingesetzt werden. Die Effizienz dieses Verfahrens wurde von der Universität Kassel, zeitgleich zu den an der Teststrecke in Köln-Ensen getesteten Verfahren, an einer Teststrecke in Mönchengladbach hinsichtlich der geruchsminimierenden Wirkung beurteilt. Hinweise sowie Ergebnisse hierzu finden sich im Kapitel 8.

Das Oxidationsmittel Ozon scheidet aufgrund der gerätetechnischen, wirtschaftlichen und den Sicherheitsgründen aus. Eine Zudosierung von Chlor wird wegen der wahrscheinlichen Bildung adsorbierbarer organischer Halogenverbindungen nicht weiter verfolgt.

Die Belüftung des Abwasserstromes durch die Zugabe von Sauerstoff in Form von Luft oder flüssigem Reinsauerstoff erfordert bei einer Anwendung in Freispiegelkanälen eine Sauerstoffzugabe an mehreren Punkten entlang der Kanalstrecke. Die Belüftung des Abwassers mit Sauerstoff benötigt ausreichend Platz für die Lagerung der für die Dosierung notwendigen Druckbehälter bzw. für die Aufstellung von Kompressoren. Diese ist jedoch nur an wenigen ausgewählten Punkten innerhalb der Bebauung der Stadt Köln möglich. In der Regel ist eine Installation entsprechender Anlagen in den vorhandenen Pumpwerken, die für die Dosierung der Sammler genutzt werden, nicht möglich. Zudem ist, wie in manchen Betrieben üblich, die Zugabe von Sauerstoff über eine Behandlung im Nebenstrom und deren Wiedereinleitung in den Hauptstrom im Bereich der Abwasserableitung von Freispiegelkanälen kaum umsetzbar. Hinzu kommt, dass die Dosierstrategie u. -menge vom Betreiber selbst zu entwickeln und umzusetzen ist. Das Produkt wird lediglich angeliefert. Aufgrund der zu geringen vorherrschenden Wassertiefe (< 30 cm) an der Teststrecke Köln-Ensen ist der Wirkungsgrad dieses Verfahrens zu gering und damit als unwirtschaftlich einzuschätzen. Durch die geringe Wassertiefe wird der zugegebene Sauerstoff wieder ausgegast und kann durch die Strippeffekte zusätzliche Geruchsbelästigungen hervorrufen.

Biologische Verfahren oder die Zugabe zur Adsorption geruchsbildender Substanzen stehen derzeit in der Fachwelt in der Diskussion und sind hinsichtlich ihrer Wirkung bisher nicht hinreichend genau untersucht worden. Die Verfahren stellen nach derzeitigem Kenntnisstand und Praxiserfahrungen den Stand der Wissenschaft dar. Daher werden Maßnahmen dieser Kategorie im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht berücksichtigt.

In Bezug auf die für das Untersuchungsgebiet als geeignet eingestuften Verfahren, werden für die großtechnische Anwendung eines Verfahrens aus dem Bereich Sauerstoffspender, die

- **Dosierung einer Nitratlösung** und zur Untersuchung eines Verfahrens zur Bindung von Sulfid im Abwasser, die
- **Dosierung von Eisensalzen** untersucht.

8 Beurteilung der Effizienz einer Wasserstoffperoxid dosierung hinsichtlich der geruchsreduzierenden Wirkung

8.1 Allgemeine Hinweise

Zeitgleich zu den Untersuchungen an der Teststrecke in Köln-Ensen untersuchte die Universität Kassel stichprobenartig ein weiteres viel versprechendes Verfahren zur Geruchsbekämpfung, die Dosierung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2), an einer Teststrecke in Mönchengladbach.

Die Dosierung von H_2O_2 wurde, da dieses Verfahren die Erfordernisse der Großstadt Köln nicht erfüllte, an der Teststrecke Köln-Ensen nicht untersucht. Da H_2O_2 nach Einmischung zu H_2O und O_2 umgesetzt wird, ist kein Einfluss auf Kläranlagen und Gewässer zu erwarten.

Für die Darstellung der stofflichen Ausgangssituation an der Teststrecke wurden von der Universität Kassel in Eigenleistung zusätzlich stichprobenartig ausgewählte Abwasserparameter bestimmt. Von der NVV AG erfolgten in Eigenleistung vor Ort stichprobenartig an ausgewählten Probenahmetagen Messungen der Sulfidkonzentration.

Die erzielten Ergebnisse zeigen die folgenden Kapitel auf.

Eine ausführliche Daten- sowie Bilderdokumentation über die Probenahmen, GEP-Messdaten sowie den wichtigsten Ergebnissen der gasanalytischen Messungen sind auf beigefügter CD unter *Kap_12 > Kap_12_06 > Ergebnisse_Geruchsmessungen_Einzelmesstage.pdf* zu finden.

8.2 Beschreibung der Kanal-Teststrecke – Mönchengladbach

8.2.1 Örtliche Situation

Bei der Kanal-Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder handelt es sich um einen Schmutzwasserkanal. Die Teststrecke beginnt auf dem Gelände des Pumpwerkes „Genhodder“. Das dem Pumpwerk zufließende Schmutzwasser aus dem Stadtteil Rheindahlen, den umliegenden Ortschaften sowie dem Royal Air Force-Hauptquartier und dem Hospital wird über eine Druckleitung und der nachgeschalteten Freispiegelleitung zum Gruppenklärwerk Neuwerk transportiert. Die vom Pumpwerk in die Druckleitung täglich abgegebene Abwassermenge beträgt ca. 3.000 m³. An die Druckleitung schließt sich die Freispiegelleitung I an, die in einem Düker mündet. Danach fließt das Abwasser im freien Gefälle in einer Freispiegelleitung II zum Klärwerk (s. Tab. 8.1, Abb. 8.1).

Tab. 8.1: Durchmesser und Kanallängen – Teststrecke Mönchengladbach - Genhodder

Druckleitung (DL) Freispiegelleitung (FL)	DN [mm]	Kanallänge [km]
DK	500	3,2
FL I	600	3
Autobahndüker	600	1,2
FL II	600-1600	8,5

Das in das Pumpwerk „Genhodder“ geleitete Abwasser setzt sich aus drei Zuläufen zusammen, von denen ein Zulauf überwiegend häusliches Abwasser, ein zweiter – bedingt durch lange Standzeiten – stark angefaultes häusliches Abwasser und ein dritter eine vergleichsweise geringe Menge an Krankenhausabwasser zuführt.

In Absprache mit der NVV AG wurden geeignete Messschächte für die Untersuchungen festgelegt. Abb. 8.1 zeigt einen Lageplan der Teststrecke – Genhodder und der Messpunkte auf.



Legende:

- 1: PW Genhodder
(Dosierstation: $Fe(III)ClSO_4$)
- 2: Übergabeschacht
DK/FL
- 3: Vorster Strasse
(Dosierstation: H_2O_2)
- 4: Venner Busch

Abb. 8.1: Messschächte an der Kanal-Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder (Quelle Kartenhintergrund: STADT MÖNCHENGLADBACH, FACHBEREICH VERMESSUNG UND KATASTER, GEODATENZENTRUM)

Der Übergabevorgang an den Übergabestellen Druckleitung/Freispiegelleitung I und Autobahndüker/Freispiegelleitung II ist turbulent und führt zu Geruchsbelästigungen und infolge dessen zu massiven Anwohnerbeschwerden. Darüber hinaus tritt biogene Schwefelsäurekorrosion auf (VIETEN, 2005).

8.2.2 Hydraulische Ausgangssituation

Das dem Pumpwerk „Genhodder“ aus den drei Zuläufen zugeführte Abwasser weist die in der Tab. 8.2 aufgeführten Zulaufmengen auf.

Tab. 8.2: *Zuläufe und deren Zuflussmengen zum Pumpwerk Genhodder – Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder*

Zuläufe PW Genhodder	Zufluss [l/s]		
	<i>min</i>	<i>mittel</i>	<i>max</i>
Rheindahlen	10	34	130
Hauptquartier	6	25	80
Hospital	0	--	13

Das Abwasser wird im Pumpwerk durch zwei im Wechsel geschaltete Pumpen mit einer jeweiligen Förderleistung von etwa 170 l/s und einer Förderhöhe von 20 m kontinuierlich in eine Druckleitung abgegeben.

Die Gesamtteststreckenlänge beträgt 6.357 m mit einer durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit von 0,5 m/s.

Zur Bestimmung der Fließzeiten während der Versuchsphase in der Freispiegelleitung I wurden dem Abwasserstrom an Trockenwettertagen Schwimmkörper (Styroporstücke) zugegeben. Die hierüber abgeschätzten hydraulischen Randbedingungen zeigt die Tab. 8.3.

Tab. 8.3: *Hydraulische Randbedingungen bei Trockenwetter- Teststrecke Mönchengladbach*

Messstelle	Kanal	Kanallänge [m]	DN [mm]	Fließzeit [min]
I nach II	DL	2.200	600	70
II nach III	FL	2.234	600	40
III nach IV	FL	1.923	600	25

8.2.3 Stoffliche Ausgangssituation

Für die Darstellung der stofflichen Ausgangssituation an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder standen, neben den von der Universität Kassel durchgeführten Analysen, weitere Daten aus stichprobenartig durchgeführten Untersuchungen der NVV AG im April bis Juni des Jahres 2004 zur Verfügung. Im Rahmen getätigter Messungen der NVV AG sollten die Auswirkungen der Eisen(III)-Chloridsulfat sowie der Eisenschlamm dosierung im Kanalverlauf des Pumpwerkes untersucht werden. Ergebnisse aus den Abwasseranalysen der drei Zuläufe zum Pumpwerk Genhodder zeigt Tab. 8.4.

Tab. 8.4: Ergebnisse von Abwasseranalysen der NVV AG an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder (Datenquelle: VIETEN, 2005)

Probenahme	Datum	pH-Wert [-]	Leitfähigkeit [µS/cm]	O ₂ -Gehalt [mg/l]	*S ²⁻ [mg/l]	T _{Abwasser} [°C]	T _{Außenluft} [°C]	NO ₂ -Gehalt [mg/l]
Zulauf Rheindahlen								
Minimalwert		8,20	930	0,90	0,00	14,00	11,00	<NWG
Arith. Mittelwert		8,44	1081	1,17	0,01	15,88	20,00	<NWG
Maximalwert		8,60	1190	1,60	0,05	17,00	33,00	<NWG
Zulauf Hauptquartier								
Minimalwert		7,90	680	1,30	0,00	13,00	11,00	0,00
Arith. Mittelwert		8,16	831	2,05	0,45	15,13	20,00	3,63
Maximalwert		8,50	1060	2,60	2,50	17,00	33,00	10,00
Zulauf Lazarett								
Minimalwert		7,50	230	0,70	5,00	9,00	13,00	<NWG
Arith. Mittelwert		7,83	767	1,36	14,23	12,75	20,50	<NWG
Maximalwert		8,30	1000	2,64	25,00	16,00	33,00	<NWG

* = Messung mittels Teststäbchen

Auffallend sind die hohen Sulfidbelastungen, die über die Einleitungen des Hospitals in die Schmutzwasserkanalisation eingeleitet werden.

Laut Entwässerungssatzung der Stadt Mönchengladbach ist ein Einleitungsgrenzwert für Sulfid von 2 mg/l festgelegt. Dieser Grenzwert wird durch die Einleitungen des Hospitals deutlich überschritten. Die Konzentration an leichtfreisetzbarem Sulfid betrug bis zu 25 mg/l. Nach Auskunft der NVV AG wurden hier bereits entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet. Es gilt jedoch darauf hinzuweisen, dass das leicht freisetzbare Sulfid im Abwasser von der NVV AG über Teststäbchen ermittelt wurde und zur Abschätzung der Sulfidkonzentration im Abwasser genutzt wird. Der Messbereich ist auf 5 mg/l Sulfid begrenzt.

An den Übergabestellen Druckleitung/Freispiegelleitung I und Autobahndüker/Freispiegelleitung II ist das Abwasser anaerob.

Aus Untersuchungen der NVV AG zeigte sich, dass sich jeweils bis zu 5 mg leichtfreisetzbares Sulfid pro l Abwasser in der Druckleitung sowie im Düker bildeten und der Gesamtsulfidgehalt somit bis zu 10 mg/l betrug. Die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre betrug ohne Dosierung von Chemikalien nach dem Auslauf der Druckleitung 21 ppm (85-Perzentil). Zu Beginn der Freispiegelleitung I betrug das 85-Perzentil 26 ppm H₂S (Maximalwert: 60 ppm H₂S), der sich vermutlich infolge von Ausstrippereffekten im weiteren Verlauf der Freispiegelleitung am MP3 auf 14 ppm H₂S in der Kanalatmosphäre verringerte. Am MP4 wurden noch bis zu 2,5 mg/l leicht freisetzbares Sulfid im Abwasser analysiert.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zur Darstellung der stofflichen Ausgangssituation Abwasseranalysen zu ausgewählten Abwasserparametern durchgeführt. Die Abwasserproben wurden an den jeweiligen Probenahmetagen als Stichprobe gezogen und hinsichtlich der Parameter CSB, BSB₅, NO₃-N, S²⁻ analysiert. Darüber hinaus wurden in der Abwasserprobe Abwassertemperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit gemessen.

Die an den Probenahmetagen ohne Dosierung im Rahmen des Versuchsprogramms der Universität Kassel analysierten Parameter zeigt Tab. 8.5. Zusätzlich aufgeführt ist die an diesen Tagen in der Kanalatmosphäre gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration.

Der entlang der Teststrecke gemessene CSB-Wert wies eine Spannweite von etwa 440 mg/l bis 750 mg/l sowie der BSB₅-Wert einen Bereich von etwa 76 mg/l bis 365 mg/l auf.

Tab. 8.5: Ergebnisse von Abwasseranalysen der Universität Kassel von der Teststrecke Mönchengladbach aus dem Jahr 2004 ohne Dosierung von geruchsminimierenden Substanzen

Datum	Messpunkt Nr.	*S ²⁻ [mg/l]	S ²⁻ [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	O ₂ mg/l	Leitf. µS/cm	ph [-]	T Abwasser [°C]	H ₂ S (85-Perc.) [ppm]
04.08.2004	1	n.g.	0,40	<0,23	4,05	1064	7,78	18,00	n.g.
	2	n.g.	4,45	0,27	0,80	1117	7,41	18,00	0,30
	3	n.g.	3,06	0,24	0,74	1138	7,22	18,80	9,08
	4	n.g.	4,33	0,29	0,87	1135	7,29	18,70	0,00
02.09.2004	1	0,00	0,13	0,27	3,98	1089	8,02	17,60	n.g.
	2	5,00	4,39	0,36	0,50	1138	7,44	18,70	7,61
	3	5,00	5,11	0,38	0,41	1163	7,62	19,10	4,93
	4	5,00	3,77	0,38	0,30	1148	7,49	19,10	0,61

* = Messungen des NVV AG

Infolge des Zusammenfließens der drei Zuläufe am Pumpwerk Genhodder entstehen Turbulenzen, wodurch das Abwasser zusätzlich mit Sauerstoff angereichert wird. Dieser Sauerstoff wird in der Druckleitung durch mikrobiologische Prozesse gezehrt. In der Freispiegelleitung bleibt der Sauerstoffgehalt im Bereich anaerober Milieuverhältnisse (s. hierzu Abb. 16.12).

Der Sulfidgehalt übersteigt die Grenzwertfestlegung der Stadt Mönchengladbach. Messungen des NVV AG im Rahmen des Versuchsprogramms ergaben entlang der gesamten Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder eine Gesamtsulfidkonzentration von > 5 mg/l.

Der Schwefelwasserstoffgehalt in der Kanalatmosphäre betrug bezogen auf den gesamten Versuchszeitraum am Messpunkt 2 bis zu 170 ppm H₂S.

Die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, NO₃-N und Temperatur blieben unauffällig.

8.2.4 Dosierstrategie und Dosiermengen

Zur Geruchsbekämpfung wird das Abwasser im Pumpwerk mit Eisenhydroxidschlamm bzw. mit Eisen-III-Chlorid-Sulfat behandelt. Hierzu wird im Saugraum des Pumpwerkes alle fünf bis zehn Minuten dem aus allen drei Zuläufen ankommenden Abwasser Eisenhydroxidschlamm zugegeben. Der hierfür eingesetzte Eisenhydroxidschlamm stammt aus der Enteisungsanlage für Frischwasser des von der NVV AG betriebenen Wasserwerkes. Der innerbetrieblich anfallende Schlamm kann somit für die Geruchsbekämpfung genutzt werden. Die für eine effektive Geruchsbekämpfung notwendige Einsatzmenge kann jedoch nicht alleinig über diese Quelle gedeckt werden. Ein zusätzlicher Anfall an Wasserwerksschlamm durch die umliegenden Gemeinden ist nicht gegeben. Der aus dem RWE Braunkohletagebau anfallende Schlamm könnte genutzt werden, jedoch ist diese Variante durch den kostenintensiven Transport nicht wirtschaftlich, so dass auf eine zusätzliche Dosierung von Eisen-III-

Chlorid-Sulfat zurückgegriffen werden musste. Pro Jahr werden in der Summe etwa zehn Monate Eisen(III)-Chloridsulfat sowie etwa zwei Monate Eisenhydroxid in den Abwasserstrom zugegeben.

In den Wintermonaten wird ersatzweise Eisen-III-Chlorid-Sulfat zugeführt, da Eisenhydroxidschlamm zu 90% aus Wasser besteht und somit gefrieren kann.

Neben einer Eisendosierung wird zusätzlich kurz vor dem Düker das Abwasser mit Wasserstoffperoxid versetzt.

Hinweise zu den grundsätzlichen Wirkungsmechanismen deren Handhabung sowie weiteren Aspekten der untersuchten Produktstoffe gibt das Kapitel 7.

Tab. 8.6: Dosierströme an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder (Datenquelle: VIETEN, 2005)

Datum	Dosiermittel	Dosierströme [l/d]
19.07.2004	Fe(III)ClSO ₄	216
29.07.2004	Fe(III)ClSO ₄	216
04.08.2004	--	0
11.08.2004	H ₂ O ₂	120
19.08.2004	H ₂ O ₂	120
02.09.2004	--	0

Die zudosierten Mengen zeigt Tab. 8.6. Die Zugabemengen werden nicht gesteuert, sondern sind fest eingestellt und werden nicht an sich ändernde Wassermengen angepasst. Es werden zudem keine H₂S-Online-Messungen durchgeführt. Gegebenenfalls wird manuell nachgeregelt. Aus statischen Gründen schwanken die Dosierströme um etwa 3% bis 5%.

Die Eisendosierung wird fernüberwacht. Die Dosierung des Wasserstoffperoxids wird nicht kontrolliert.

Die Dosierung von Eisenhydroxidschlamm konnte aus zeitlichen Gründen im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht untersucht werden und ist daher nicht Bestandteil aller weiteren Ergebnisdarstellungen.

8.3 Messkonzept für die Geruchsuntersuchungen

Tab. 8.7 gibt einen Überblick über die Parameter des Messprogramms sowie deren Bestimmungsmethoden.

Tab. 8.7: Parameter des Messprogramms und ihre Bedeutung – Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder

Parameter			Bedeutung für die Messphase
Abwassertemperatur	T_{aq}	[°C]	• DIN 38404 C4
Leicht freisetzbares Sulfid	S^{2-}	[mg/l]	• DIN 38405 D27
pH-Wert	pH	[-]	• DIN 38404 C5
Geruchsart		[-]	• Probandenbefragung während der Olfaktometrie
Geruchsstoffemissionspotential	GEP	[GE_E/m^3 Abwasser]	• nach FRECHEN UND KÖSTER (1998)
Geruchsstoffkonzentration	GE	[GE_E/m^3 Luft]	• DIN EN 13725 (2003)
Schwefelwasserstoff (Kanalluft, GEP-Messung)	H_2S	[ppm]; [GE_E/m^3 Abwasser]	• Online-Messgerät (inkl. Kanallufttemperaturmessung) • Dräger-Prüfröhrchen
Temperatur T (Umgebungsluft)	T	[°C]	• Online-Messgerät zur Erfassung von H_2S

8.4 Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder

8.4.1 Vorbemerkungen – Zeitraum und Wetterbedingungen

Die Geruchsmessungen wurden bis auf einen Probenahmetag an Trockenwettertagen durchgeführt. Der eng gesetzte Zeitplan machte es jedoch erforderlich eine Geruchsmessung (19.08.2004) auch unter Regeneinfluss durchzuführen.

Die Abwassertemperatur schwankte am Messpunkt 2 zwischen 18 °C und 19 °C.

8.4.2 Geruchsreduzierende Wirkung

Die Abb. 8.2 zeigt die Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen der durchgeführten Versuchsphasen. Abb. 16.13 bis Abb. 16.18 zeigen die Ergebnisse der kontinuierlichen H_2S -Messungen in der Kanalatmosphäre.

Im Folgenden werden kurz die wesentlichen Erkenntnisse aus den erzielten Ergebnissen dargestellt.

8.4.2.1 Ist-Zustand ohne Dosierung geruchsreduzierender Produkte

Ohne Dosierung der Chemikalien zeigt sich folgendes Geruchsbelastungsbild an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder:

- In der Druckleitung zwischen den Messschächten MP1 und MP2 wurde ein deutlicher Anstieg der untersuchten Parameter festgestellt.
- Entlang der Freispiegelleitung zwischen den Messschächten MP2 und MP3 kam es vermutlich zu Ausstrippeffekten der in der Druckleitung gebildeten Geruchsstoffe.
- Diskontinuierliche Einleitungen eines Hospitals beeinflussten erheblich die Geruchsstoffbelastung an der Teststrecke.
- Das am 02.09.2004 am MP2 gemessene GEP von 6.230.000 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ lässt auf eine Einleitung des Hospitals schließen.
- Entlang der Freispiegelleitung zwischen den Messschächten MP3 und MP4 kam es vermutlich zu Ausstrippeffekten von Geruchsstoffen. Das GEP betrug am MP4 bis zu 1.210.000 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ und ist damit als sehr hoch einzustufen.
- In der der GEP-Abluft konnte eine H_2S -Konzentration von bis zu 40 ppm festgestellt werden. Die Sulfidkonzentration im Abwasser betrug bis zu 3,77 $\text{mg S}^2/\text{l}$.
- Die Ergebnisse der Online-Messung der H_2S -Konzentration sowie der Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre ergaben widersprüchliche Aussagen (s. Abb. 16.13 bis Abb. 16.18).

8.4.2.2 Dosierung von Eisenchloridsulfat am PW Genhodder (MP1)

In dem Saugraum des Pumpwerkes Genhodder werden pro Tag 216 Liter Eisenchloridsulfat zugegeben. Die Dosierung zeigte folgende wesentliche Auswirkungen auf die Geruchsstoffbelastung der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder:

- Das GEP des Abwassers wurde um 50% reduziert, betrug jedoch dennoch bis zu 690.000 $\text{GE}_E / \text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ am MP2 und stieg bis zum MP4 auf 1.020.000 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ an.
- Die H_2S -Konzentration, gemessen in der nach 1,5 Minuten entnommenen GEP-Abluftprobe, konnte im Vergleich zum Ist-Zustand (ohne Dosierung) deutlich reduziert werden.
- Es konnte am MP2, bezogen auf das 85-Perzentil, kein H_2S in der Kanalatmosphäre über die Online-Messungen festgestellt werden. Am 19.07.2004 sank die H_2S -Konzentration von 4 ppm gemessen am MP3 auf 0,1 ppm am MP4. Am MP4 stieg am 29.07.2004 wiederum die H_2S -Konzentration von 0 ppm am MP3 bis zum MP4 auf 1,57 ppm an (s. Abb. 16.13 bis Abb. 16.18).
- Die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre war entlang der gesamten Teststrecke niedrig. Ggf. kann dies mit den für diese Messung ungeeigneten Luftstromverhältnisses innerhalb der Messschächte zusammenhängen.
- Der Gesamtsulfidgehalt konnte auf eine für Geruchsstoffemissionen unbedenkliche Konzentration in Höhe von 0,48 $\text{mg S}^2/\text{l}$ reduziert werden.

Fazit: Ein gutes Ergebnis konnte hinsichtlich der Reduktion der Sulfidkonzentration erzielt werden. Das GEP ließ im Vergleich zur Nullmessung am 04.08.2004 geringe Reduktionen erkennen. Es wurden bedenklich hohe GEP festgestellt. Das geometrische Mittel betrug $571.300 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ am MP2 und $757.800 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ am MP4 .

8.4.2.3 Dosierung von Wasserstoffperoxid am MP3

Dem Abwasserstrom am Messschacht MP3 werden pro Tag 120 Liter H_2O_2 zugegeben.

Die Dosierung zeigte folgende wesentliche Auswirkungen auf die Geruchsstoffentwicklung entlang der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder:

- Zwischen den Messschächten MP3 und MP4 konnte im Abwasser eine deutliche Verringerung des GEP, z. B. von $1.360.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ auf $247.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$, festgestellt werden.
- Die Sulfidkonzentration zwischen den Messschächten MP3 und MP4 konnte von z. B. 5 mg/l auf 0,54 mg/l reduziert werden.
- Die H_2S -Konzentration betrug am 11.08.2004 sowohl in der Abluft der GEP als auch in der Kanalatmosphäre nahe 0 ppm (s. a. Abb. 16.13 bis Abb. 16.18). Am 19.08.2004 wurden am MP2 12,4 ppm H_2S (85-Perzentil), am MP2 3 ppm H_2S und stieg bis zum MP 4 auf 10 ppm H_2S an.
- Bei den Messungen der Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre zeigten sich, wie bei der Versuchsphase „Eisenchloridsulfat“, widersprüchliche Aussagen.

Fazit: Ein gutes Ergebnis konnte hinsichtlich der Reduktion der H_2S -Konzentration in der Kanalatmosphäre sowie der Sulfidkonzentration im Abwasser erzielt werden. Jedoch traten an einem der beiden Messtage sehr widersprüchliche Aussagen bei den online gemessenen H_2S -Konzentrationen in der Kanalatmosphäre auf. Das GEP des Abwassers konnte entlang der Freispiegelleitung II (MP3 bis MP4) deutlich reduziert werden, so dass am MP4 für das GEP das geometrisch Mittel $199.420 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ betrug. Infolge des nicht behandelten Abwassers in der Druckleitung betrug am MP2 in dieser Versuchsphase das GEP $932.720 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$.

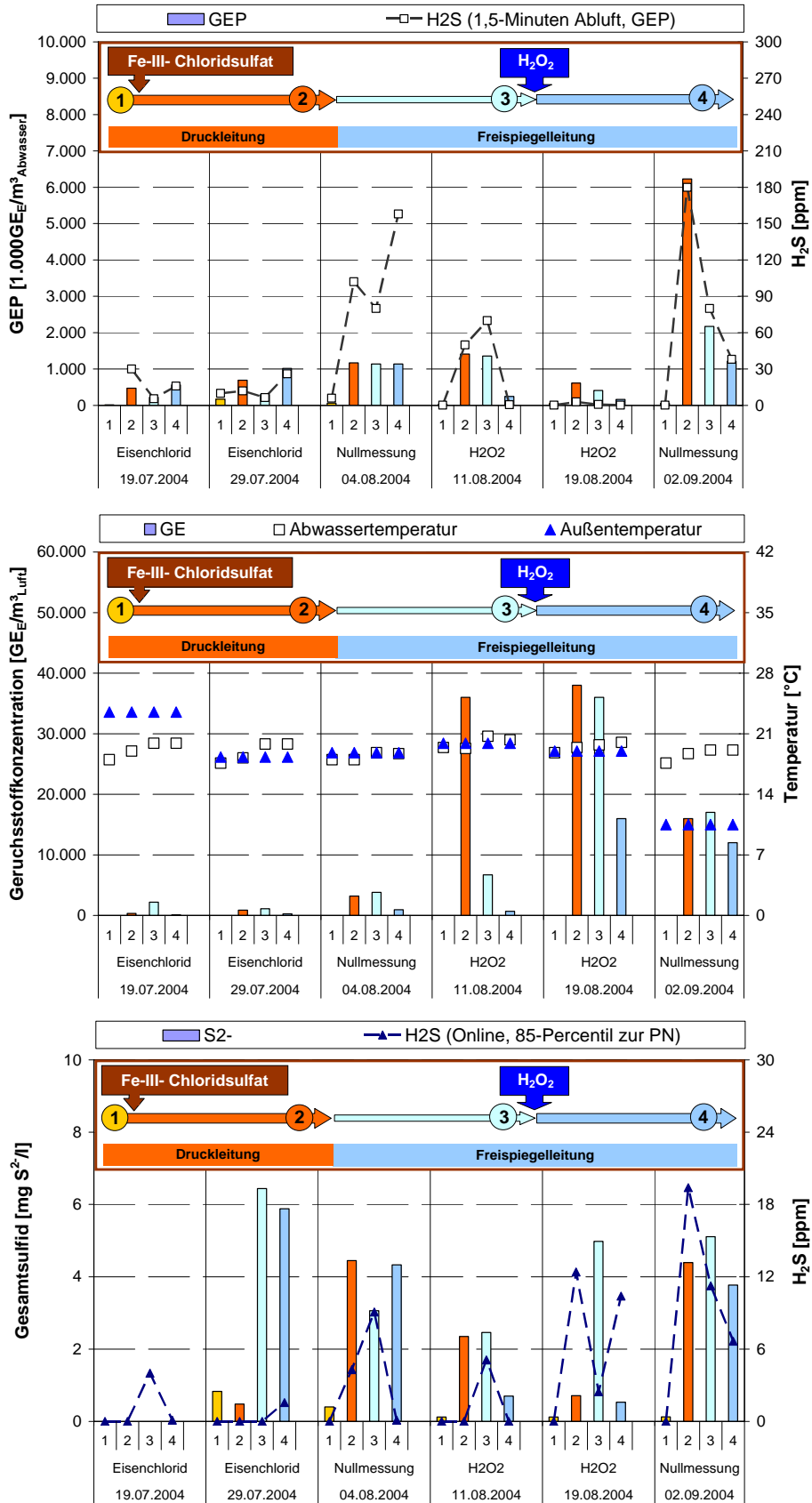


Abb. 8.2: Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder

8.4.3 Vergleich der Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen

An der Teststrecke konnten im Rahmen der durchgeführten Geruchsuntersuchungen ohne Zugabe von Chemikalien entlang der gesamten Teststrecke sehr hohe Konzentrationen an GEP festgestellt werden. Die festgestellten Geruchsbelastungen wurden stark durch diskontinuierliche Einleitungen des Hospitals beeinflusst.

Die zuvor dargelegten Einzelergebnisse aus den Geruchsmessungen an der Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder haben gezeigt, dass eine Abschätzung der Effizienz der untersuchten geruchsmindernden Verfahren über die Messung des GEP möglich ist. Die olfaktometrischen Messungen der Geruchsproben aus der Kanalatmosphäre hingegen zeigten zum Teil widersprüchliche Aussagen zur Wirksamkeit auf, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Messungen der Volumenstromverhältnisse an den Messschächten könnten hier weiteren Aufschluss geben.

Abb. 8.3 zeigt die Ergebnisse der GEP-Messungen sowie die der Online-Messungen der H₂S-Konzentration in der Kanalatmosphäre zum Probenahmezeitpunkt aus beiden Versuchsphasen.

Für die durchgeführten Versuchsphasen kann zusammenfassend unter Berücksichtigung der festgestellten Spitzenbelastungen bei diskontinuierlichen Einleitungen durch das Hospital, folgendes festgehalten werden:

- Die Dosierung der Chemikalien führt zu deutlichen Reduktionen des GEP an der Teststrecke.
- Eine alleinige Dosierung von Eisenchloridsulfat bzw. H₂O₂ wird nach diesen ersten Versuchen als nicht ausreichend beurteilt.
- Trotz Dosierung von Eisenchloridsulfat und/oder H₂O₂ traten vereinzelt hohe H₂S-Konzentrationspitzen von bis zu 50 ppm auf (s. Abb. 16.13 bis Abb. 16.18). Dieser Effekt trat stets dann auf, wenn am MP1 hohe H₂S-Belastungen gemessen wurden. Die Ursache konnte im Rahmen dieses Messprogramms nicht geklärt werden.

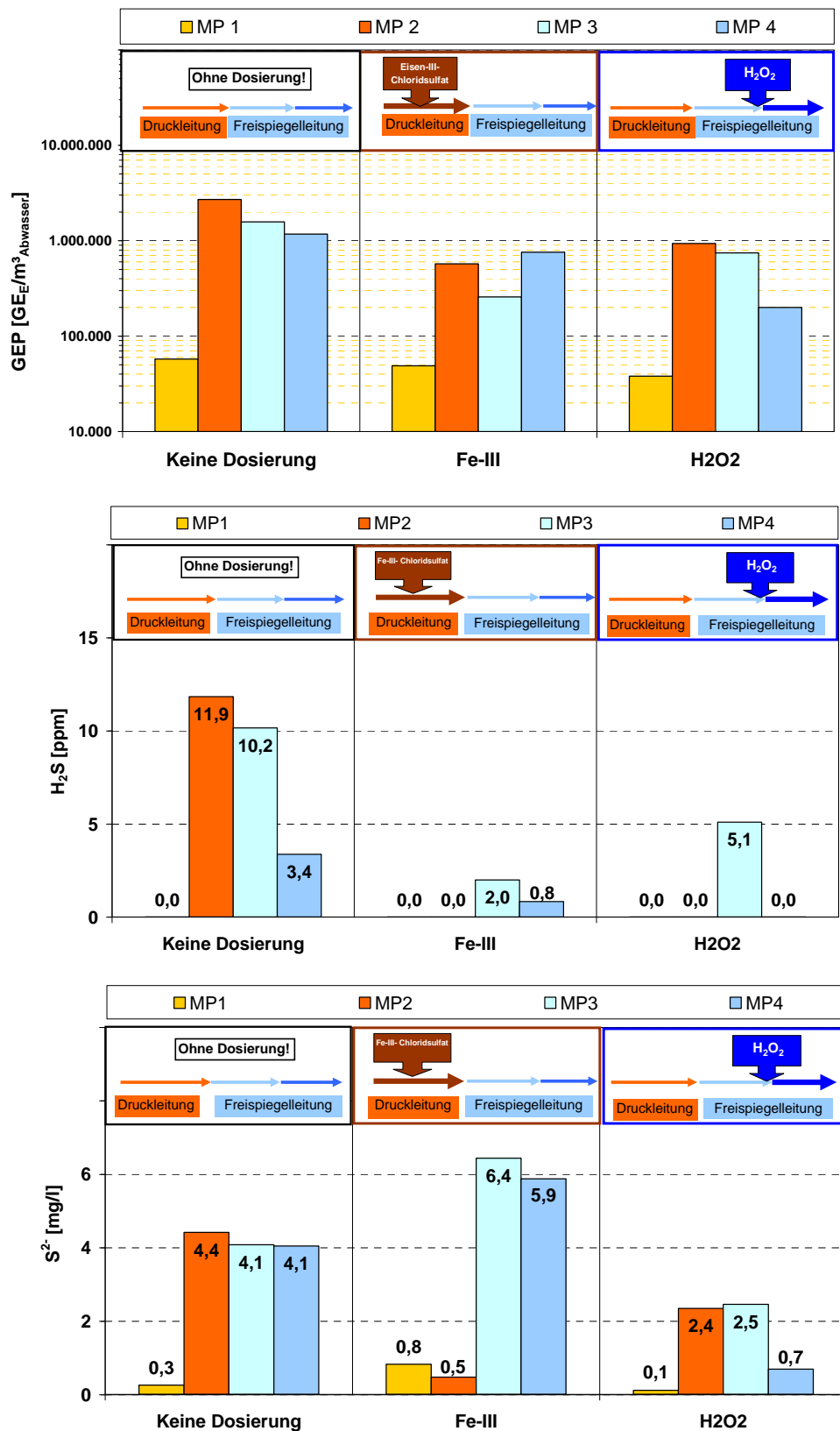


Abb. 8.3: Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen in den Versuchsphasen

9 Zusammensetzung von NUTRIOX und KRONOFLOC und stoffliche Umsetzung in der Kanalisation

Die vorliegende Untersuchung analysiert die Wirkung folgender Substanzen:

- NUTRIOX (Calciumnitrat-Lösung, FA. YARA INDUSTRIAL GMBH)
- KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid-Lösung, FA. KRONOS INTERNATIONAL, INC.)

In diesem Kapitel werden die stofflichen Zusammensetzungen der beiden o. g. Substanzen dargestellt und die im Hinblick auf die Abwasserreinigung sowie den Gewässerschutz relevanten Umsetzungsprozesse *in der Kanalisation* näher beschrieben. Die Bedeutung der Einzelstoffe dieser Substanzen und ihrer relevanten Umsetzungsprodukte für die *Abwasserreinigung sowie für die Gewässerqualität* erläutert Kapitel 10.

Im Hinblick auf eine Geruchsminimierung ist es Zweck der Substanzen, im anaeroben Milieu der Kanalisation die Bildung von Geruchsstoffen wie z. B. Schwefelwasserstoff (H_2S) zu unterbinden bzw. den Gehalt an bereits vorhandenem Schwefelwasserstoff zu vermindern. Eine detaillierte Beschreibung der *Einsatzweise* sowie der *geruchsreduzierenden Wirkungsmechanismen der Substanzen* ist Kapitel 7 zu entnehmen.

9.1 NUTRIOX

9.1.1 Stoffliche Zusammensetzung

NUTRIOX (Calciumnitrat; $Ca(NO_3)_2$) wird als farblose, 45%-ige Lösung geliefert. Nach Herstellerangaben beträgt die Dichte der Lösung $\rho=1,425$ g/ml, der pH-Wert ca. 7. Tab. 9.1 gibt die stoffliche Zusammensetzung des Produktes wieder. Neben den Angaben des Herstellers über die typische Zusammensetzung der Substanz enthält die Tabelle Analyseergebnisse des Abwasserinstituts der STEB KÖLN AÖR für Produktmuster aus den Jahren 2002/2003.

Den größten Massenanteil nehmen Calcium und Nitrat ein, die übrigen Stoffe kommen nur in geringen Konzentrationen bzw. in Spuren vor. Die wesentlichen Umsetzungsprozesse in der Kanalisation werden in Kapitel 9.1.2 dargestellt. Eine Betrachtung der Stoffe im Hinblick auf die Abwasserreinigung auf Kläranlagen sowie auf die Gewässerqualität erfolgt in Kapitel 10.

Tab. 9.1: Stoffliche Zusammensetzung von NUTRIOX (YARA, 2003; Analyseergebnisse des Abwasserinstituts der STEB KÖLN AÖR für Produktmuster)

Parameter		Übliche Zusammensetzung gem. Herstellerangaben				mittlere Zusammensetzung von Produktmuster aus den Jahren 2002/2003			
		Massenanteil		Konzentration		Massenanteil		Konzentration	
Nitrat-Stickstoff	$\text{NO}_3\text{-N}$	7,65	%	109.013	mg/l	7,87	%	112.131	mg/l
Nitrit-Stickstoff	$\text{NO}_2\text{-N}$	k.A.	%	k.A.	mg/l	n.a.		n.a.	mg/l
Ammonium-Stickstoff	$\text{NH}_4\text{-N}$	< 0,002	%	< 28,5	mg/l	n.a.	%	n.a.	mg/l
Calcium	Ca	10,9	%	155.325	mg/l	11,1	%	158.333	mg/l
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	< 10	ppm	< 14.300	µg/l	n.a.	ppm	n.a.	µg/l
Phosphor	P	< 1	ppm	< 1.430	µg/l	0,65	ppm	920	µg/l
Blei	Pb	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,006	ppm	8,3	µg/l
Cadmium	Cd	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,005	ppm	7,6	µg/l
Chrom	Cr	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,13	ppm	180	µg/l
Kupfer	Cu	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,07	ppm	96	µg/l
Nickel	Ni	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,10	ppm	140	µg/l
Quecksilber	Hg	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	n.a.	ppm	n.a.	µg/l
Zink	Zn	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,09	ppm	130	µg/l
Adsorbierbare organische Halogene	AOX	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	< 0,14	ppm	< 200	µg/l

Hinweise:

<: kleiner als Bestimmungsgrenze

k.A.: keine Angabe

n.a.: nicht analysiert

9.1.2 Stoffliche Umsetzungsprozesse in der Kanalisation

Die geruchsreduzierende Wirkung von Calciumnitrat ist in erster Linie auf den im Nitrat (NO_3^-) gebundenen Sauerstoff zurückzuführen. Nitrat diffundiert in Sichelhaut und Ablagerungen und soll hier, aber auch im Abwasser, ein anoxisches Milieu stabilisieren und anaerobe Verhältnisse abwenden. Ziel ist es, durch ausreichende Nitrat-Zugabe die Geruchsstoff- bzw. Sulfidbildung durch Anaerobier zu vermeiden und die Bakterien-Population in Richtung der *Denitrifikanten* (s. u.) zu verschieben. Dadurch können weder *Desulfurikation* (Sulfatatmung) noch *Desulfuration* stattfinden und die Bildung von Geruchsstoffen bzw. Schwefelwasserstoff (H_2S) wird unterbunden.

Freier Sauerstoff kann von den Mikroorganismen am leichtesten veratmet werden, gefolgt von Nitrat und schließlich Sulfat (MEYER UND KREBS, 2005). Ist Nitrat in ausreichender Menge vorhanden, findet keine Sulfatatmung statt und die Sulfid- und damit Schwefelwasserstoffbildung, aber auch die Bildung anderer Geruchsstoffe ist unterbunden.

NUTRIOX, d. h. Calciumnitrat, entfaltet seine geruchsvermeidende Wirkung nicht unmittelbar, sondern es bedarf in Abhängigkeit von der Abwassermatrix einer längeren Reaktionszeit. Der Standort der Dosierstelle ist dementsprechend zu wählen. Beim erstmaligen Einsatz des Dosiermittels ist eine gewisse Anlaufzeit für die Anpassung der Bakterienpopulation an das geänderte Milieu erforderlich.

Stickstoffkreislauf, Denitrifikation, Nitrat-Ammonifikation

Die Umsetzung des zugeführten Nitrats kann unter den bei Geruchsproblemen vorauszusetzenden *anaeroben* Bedingungen (< 1 mg O₂/l) durch zwei Arten der *Nitrat-Atmung* erfolgen (vgl. Abb. 9.1):

- Denitrifikation
- Nitrat-Ammonifikation

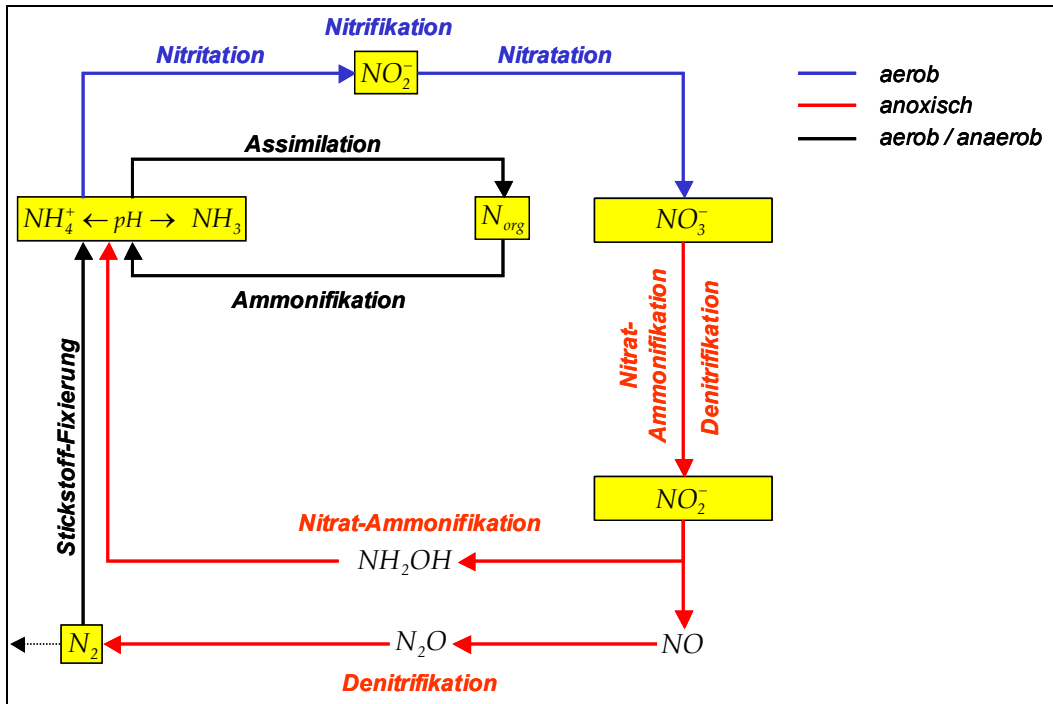
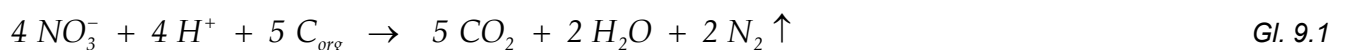


Abb. 9.1: Stickstoffkreislauf

Bei der *Denitrifikation* wandeln *Denitrifikanten* unter anoxischen Bedingungen Nitrat und organischen Kohlenstoff um in Kohlendioxid, Wasser und elementaren Stickstoff (N₂), der in die Atmosphäre ausgasst und damit den Stickstoffgehalt des Abwassers reduziert:



Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass bei der Denitrifikation H⁺-Ionen, d. h. Säure, verbraucht werden. Dies wäre auch bei einer Desulfurikation der Fall gewesen (SCHLEGEL, 1992), die allerdings mit der Zugabe des Nitrats unterdrückt wird (s. o.).

Denitrifikanten können eine Vielzahl fakultativ anaerober heterotropher Bakterien sein. Obligate Anaerobier kommen unter den Denitrifikanten anscheinend nicht vor (SCHLEGEL, 1992).

Die Geschwindigkeit der Denitrifikation wird im wesentlichen von folgenden Faktoren bestimmt, die im Anschluss erläutert werden:

- Gehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen und ihre Abbaubarkeit
- Nitratgehalt
- Abwassertemperatur
- pH-Wert des Abwassers
- Sauerstoffgehalt des Abwassers
- Vorhandensein von Hemmstoffen

Je höher der Gehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen ist, desto höher ist der Sauerstoffbedarf und desto höher ist dann auch die Denitrifikationsgeschwindigkeit. Günstig im Hinblick auf die Nutzbarkeit ist es, wenn das Verhältnis $BSB_{5, \text{gelöst}} / BSB_{5, \text{gesamt}}$ groß ist (BEVER ET AL., 1993). In Denitrifikationsbecken von Kläranlagen kann unabhängig von der Beckengröße eine spontane Anfangsabnahme des Nitrates festgestellt werden, die als Sauerstoff ausgedrückt, dem $BSB_{5, \text{gelöst}}$ entspricht. Nach ATV (1997) lässt sich diese Anfangsabnahme quantifizieren über:

$$\frac{NO_3 - N_D}{BSB_{5, \text{gesamt}}} = \frac{C_1}{2,9} \cdot 0,56 \cdot \frac{BSB_{5, \text{gelöst}}}{BSB_{5, \text{gesamt}}} \quad \text{mit: } C_1=0,9 \text{ (ERMEL, 1983)} \quad \text{Gl. 9.2}$$

Inwieweit dieser Ansatz auf die spontane Denitrifikation in der Kanalisation übertragen werden kann, ist unklar.

Der Einfluss des Nitratgehaltes wird, solange die Denitrifikation nicht durch mangelnde Verfügbarkeit von Kohlenstoff limitiert ist, am besten nach der Reaktionskinetik von MICHAELIS UND MENTEN (1913) beschrieben:

$$v = \frac{dC}{dt} = v_{\text{max}} \cdot \frac{C}{K_M + C} \quad \text{Gl. 9.3}$$

- mit: C [mg/l] Substratkonzentration
 v_{max} [mg/(l h)] max. Umsatzgeschwindigkeit
 K_M [mg/l] Halbwerts-Konstante („MICHAELIS-Konstante“)

Mit steigender Abwassertemperatur nimmt die Denitrifikationsgeschwindigkeit zu. Das Temperaturoptimum für die Denitrifikanten liegt bei 40 °C (CHRISTENSEN UND HARREMOES, 1977). Bei Temperaturen unter 10° C kann es zu einer erheblichen Einschränkung der Denitrifikationsleistung kommen (BEVER ET AL., 1993). Sinkt die Temperatur auf 5 °C ab, geht die Denitrifikationsrate auf etwa 20 % der bei 20 °C ermittelten zurück (SUTTON ET AL., 1978). Bei niedrigen Temperaturen wird die Nitrit-Reduktion langsamer als die Nitrat-Reduktion, wodurch die Gefahr der Akkumulation von Nitrit steigt (RHEINHEIMER ET AL, 1988).

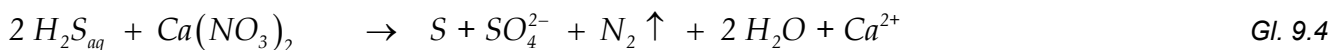
Als einen für die Denitrifikation optimalen pH-Wert-Bereich nennen RHEINHEIMER ET AL. (1988) oder SOCHER UND GLÄSER (1992) ein Spektrum von 7,0 bis 8,0. Nach RHEINHEIMER ET AL. kann auch bei pH-Werten zwischen 5,8 und 9,2 nach SOCHER UND GLÄSER zwischen 6,2 und 10,2 denitrifiziert werden. Ein hoher pH-Wert begünstigt die Nitrit-Akkumulation (ABELING, 1994).

Wird auf dem Fließweg gelöster Sauerstoff in das Abwasser eingetragen, so wird die Denitrifikation gehemmt. Er wirkt nicht toxisch auf die Organismen selbst, da es sich in der Regel um fakultative Organismen handelt. Da jedoch bei der Sauerstoff-Atmung der Energiegewinn etwas höher ist als bei der Nitrat-Atmung, stellen die Organismen ihren Stoffwechsel in der Regel erst bei Abwesenheit von Sauerstoff um. Bei suspendierten Organismen wird die Denitrifikation bereits bei Sauerstoff-Konzentrationen von 0,5 mg/l gehemmt, bei Biofilmen kann eine ungehinderte Denitrifikation noch bei Sauerstoff-Konzentrationen von 1 bis 2 mg/l stattfinden. Einige Bakterien können auch bei 4 mg/l Sauerstoff noch denitrifizieren (RHEINHEIMER ET AL., 1988).

Als Hemmstoffe der Denitrifikation sind vor allem Sauerstoff (s. o.) und Nitrit zu nennen. Darüber hinaus wirken nach RHEINHEIMER ET AL. (1988) aber auch Cyanid, Sulfid und organische Quecksilber-Verbindungen hemmend.

Neben der Denitrifikation besteht nach Abb. 9.1 die Möglichkeit der *Nitrat-Ammonifikation*. Sie kann durch mehrere fakultativ oder obligat anaerobe Bakterien vollzogen werden. Im Gegensatz zur Denitrifikation ist nicht elementarer Stickstoff, sondern Ammonium (NH_4^+) das Endprodukt, so dass sich der Stickstoffgehalt des Abwassers nicht reduziert. Das entstandene Ammonium kann in organische Stickstoffverbindungen (N_{org}) umgewandelt werden (vgl. Abb. 9.1). Allerdings sind zur Nitrat-Ammonifikation anscheinend viel weniger Bakterien befähigt als zur Denitrifikation (RHEINHEIMER, 1991), so dass dieser Prozess im Vergleich zur Denitrifikation untergeordnete Bedeutung besitzt.

Neben der Abwendung anaerober Verhältnisse besteht mit der Dosierung von Calciumnitrat auch die Möglichkeit, bereits im Abwasser gelösten Schwefelwasserstoff ($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$) umzuwandeln in Schwefel (S) und Sulfat (SO_4^{2-}) (SCHLEGEL, 1992):



Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen im Abwasser

Mit der Dosierung von Nitrat wird dem Abwasser in gebundener Form Sauerstoff zugeführt. Hierdurch wird der für die biochemischen Umsetzungsprozesse benötigte, im Sulfat gebundene Sauerstoff substituiert und eine Sulfatatmung vermieden.

Im Gegensatz zu den sulfatreduzierenden Mikroorganismen, bevorzugen die das Nitrat veratmenden Bakterien die leichter abbaubaren Kohlenstoffverbindungen. Daher ist bei Nitratdosierung von einer Reduzierung des BSB_5 gelöst und einer Erhöhung des CSB/ BSB_5 -Verhältnisses auszugehen.

Andererseits kann nach Angaben des Herstellers von NUTRIOX durch die bessere Energiebilanz nitratreduzierender Bakterien im Vergleich zu sulfatreduzierenden Bakterien die Biomassenproduktion in Siedhaut und Suspension vergrößert sein, was sich in einer Erhöhung des partikulären BSB₅ (BSB_{5part}) ausdrückt. Der Hersteller verweist diesbezüglich auf HENZE ET AL. (1995), die unter anoxischen Bedingungen Wachstumsraten für suspendierte Bakterien angeben, welche ca. 3- bis 10-mal höher sind als unter anaeroben Bedingungen.

Erhöhung der Calcium-Konzentration und damit der Gesamthärte des Abwassers

Calcium-Ionen (Ca²⁺) bestimmen, gemeinsam mit Magnesium-Ionen, die Gesamthärte des Wassers. Abgesehen von weichen Wässern sind sie im Abwasser stets ausreichend vorhanden (vgl. Kap. 10.2.6.1). Mit der Erhöhung der Gesamthärte durch die Dosierung von Calcium erhöht sich auch die Säurepufferkapazität.

Fällungsreaktionen

Bei erhöhtem pH-Wert des Abwassers kann zudosiertes Calcium in die Calciumcarbonatbildung und die Calciumphosphatfällung eingebunden sein. Ab einem pH-Wert von 9 (ATV-DVWK, 2004 A) ist mit der Bildung von Calciumcarbonat (CaCO₃) zu rechnen, welches unlöslich ist, ausfällt und zu einer Krustenbildung in der Kanalisation führen kann (Abb. 9.2):

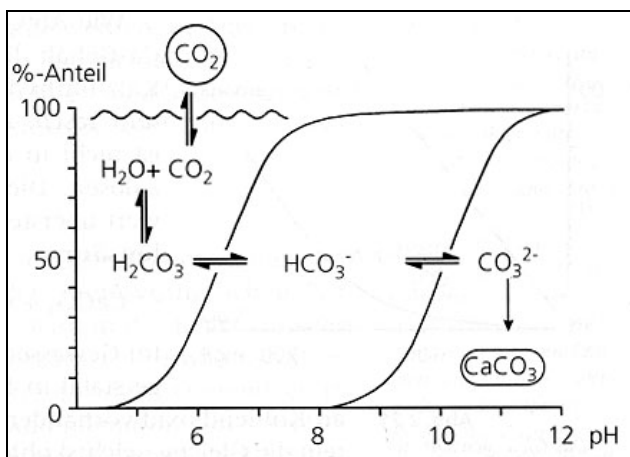


Abb. 9.2: Zustandsformen des anorganischen Kohlenstoffs in Abhängigkeit vom pH-Wert des Wassers (aus: UHLMANN UND HORN, 2001; verändert)

Die insbesondere bei alkalischen pH-Werten ablaufende Phosphorfällung durch Bildung verschiedener Calciumphosphate läuft für das wichtigste Fällungsprodukt, Hydroxylapatit, in etwa wie folgt ab (BEVER ET AL., 1993):



Die in NUTRIOX enthaltenen Schwermetalle (Me^{2+}) können mit dem im Wasser gelösten Sulfid (S^{2-}) zu Metallsulfiden (MeS) reagieren und je nach Löslichkeit ausfallen (vgl. Kap. 9.2.2). Aufgrund des geringen Schwermetallgehaltes von NUTRIOX (vgl. Tab. 9.1) spielt dieser Prozess nur eine untergeordnete Rolle.

Bei Fällungsreaktionen werden i. d. R. suspendierte Stoffe, die als organische Belastung in Form von CSB und BSB_5 gemessen werden, mit gefällt.

9.2 KRONOFLOC

9.2.1 Stoffliche Zusammensetzung

KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid; FeCl_2) wird als grün-farbige, 20%-ige Lösung geliefert. Nach Herstellerangaben beträgt die Dichte der Lösung $\rho=1,365$ g/ml, der pH-Wert ist < 1 . Tab. 9.2 gibt die stoffliche Zusammensetzung des Produktes wieder. Neben den Angaben des Herstellers über die typische Zusammensetzung der Substanz enthält die Tabelle auch Analyseergebnisse des Abwasserinstituts der STEB KÖLN AÖR für ein Produktmuster aus dem Jahr 2004.

Den größten Massenanteil nehmen Chlorid und Eisen ein, gefolgt von Calcium, Mangan, Magnesium und Salzsäure. Die übrigen Stoffe treten in nur geringer Konzentration bzw. in Spuren auf. Die wesentlichen Umsetzungsprozesse in der Kanalisation werden in Kapitel 9.2.2 dargestellt. Eine nähere Betrachtung sämtlicher Stoffe im Hinblick auf die Abwasserreinigung auf Kläranlagen sowie auf die Gewässerqualität erfolgt in Kapitel 10.

Tab. 9.2: Stoffliche Zusammensetzung von KRONOFLOC (KRONOS, 2002 A; KRONOS, 2005; Analyseergebnisse des Abwasserinstituts der STEB KÖLN AöR für ein Produktmuster)

Parameter		Übliche Zusammensetzung gem. Herstellerangaben			Zusammensetzung des Produktmusters v. 05.11.2004		
		Massenanteil	Konzentration		Massenanteil	Konzentration	
Eisen	Fe ²⁺	8,7 %	118.755	mg/l	9,5 %	130.000	mg/l
Chlorid	Cl ⁻	19,2 %	262.000	mg/l	15,4 %	210.000	mg/l
Calcium	Ca	2,5 %	34.125	mg/l	2,8 %	38.000	mg/l
Mangan	Mn	1,4 %	19.110	mg/l	1,5 %	20.000	mg/l
Magnesium	Mg	0,6 %	8.190	mg/l	0,7 %	9.100	mg/l
Salzsäure	HCl	0,3 %	4.095	mg/l	k.A.	%	k.A.
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	< 10	ppm	< 13.650	µg/l	k.A.	ppm
Phosphor	P	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,59	ppm
Blei	Pb	9	ppm	12.285	µg/l	0,08	ppm
Cadmium	Cd	< 0,1	ppm	< 137	µg/l	0,005	ppm
Chrom	Cr	3	ppm	4.095	µg/l	5,3	ppm
Kupfer	Cu	0,3	ppm	410	µg/l	< 0,015	ppm
Nickel	Ni	< 5	ppm	< 6.825	µg/l	1,6	ppm
Quecksilber	Hg	< 0,01	ppm	< 14	µg/l	< 0,0001	ppm
Zink	Zn	11	ppm	15.015	µg/l	6,3	ppm
Adsorbierbare organische Halogene	AOX	< 2	ppm	< 2.730	µg/l	< 7,3	ppm

Hinweise:

<: kleiner als Bestimmungsgrenze

k.A.: keine Angabe

9.2.2 Stoffliche Umsetzungsprozesse in der Kanalisation

Die geruchsreduzierende Wirkung von Eisen(II)chlorid (FeCl₂) ist auf das gelöst vorliegende Eisen(II) zurückzuführen, das eine Fällung von Sulfid (S²⁻) bewirkt, wodurch die Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff (H₂S) verhindert wird:



Die Anwendung von Eisen(II) zur Geruchsbekämpfung in der Kanalisation erfolgt grundsätzlich in anaerobem Milieu. Wird Eisen(II) in aeroben Kanalstrecken zu Eisen(III) oxidiert, kann aber unter Bildung von Schwefel ebenfalls eine Sulfid-Fällung stattfinden:



Das bei der Fällung entstehende Eisen(II)sulfid (FeS) ist ein schwarzer, schwerlöslicher, im Abwasserstrom fein verteilter Feststoff. Aufgrund der schlechten Absetzeigenschaften von Eisen(II)sulfid kann bei den in der Kanalisationen üblicherweise herrschenden Turbulenzgraden der Strömung grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass es nicht zur Ablagerung kommt. In ohnehin ablageungsgefährdeten Kanalstrecken (Fließgeschwindigkeiten < 0,5 m/s; Fließtiefen < 0,05 m; BWK,

2003) und in strömungsberuhigten Bereichen (z. B. vor Pump- und Hebewerken) ist im Einzelfall jedoch eine Überprüfung angebracht. Eine Beeinträchtigung von Einrichtungen zur Pumpensteuerung (z. B. Höhenstandsmessung) muss ausgeschlossen sein.

Die Reaktionszeit zur Eisen(II)sulfid-Bildung hängt von der Abwassermatrix ab, dauert in der Regel aber nur wenige Minuten. Die Zugabe von Eisen(II)chlorid muss an einer Stelle erfolgen, an der noch kein Schwefelwasserstoff in die Gasphase übergegangen ist.

Fällungsprozesse

Im Zusammenhang mit der KRONOFLOC-Dosierung können, neben der Bildung von Eisen(II)sulfid, grundsätzlich auch folgende Fällungsreaktionen stattfinden (Tab. 9.3):

- Bildung von Metallsulfiden mit anderen, im Dosiermittel enthaltenen Schwermetallen analog Gl. 9.7; aufgrund ihrer gegenüber FeS deutlich niedrigeren Löslichkeit fallen sie – bis auf MnS – eher aus als FeS.
- Zunehmende Ausfällung von Orthophosphat als Eisen(II)phosphat ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) und anderer Eisensalze mit steigender Eisen(II)-Zugabe (ZIETZ, 1979; RIES ET AL., 1992).
- Bildung von Eisen(II)carbonat (FeCO_3).
- Bildung von Eisen(II)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), allerdings erst ab pH-Werten über ca. 8,3 (JANDER UND BLASIUS, 1985).
- Bildung von Eisen(III)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), allerdings nur in *aerobem Milieu* bei entsprechend positiver Redoxspannung.

Verbindung	Löslichkeit [mol/l]	Temperatur [°C]
HgS	$1,7 \cdot 10^{-27}$	25
CuS	$2,0 \cdot 10^{-14}$	25
CdS	$1,1 \cdot 10^{-14}$	25
PbS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	25
NiS	$1,1 \cdot 10^{-13}$	20
ZnS	$1,1 \cdot 10^{-12}$	25
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$9,9 \cdot 10^{-11}$	25
FeS	$6,3 \cdot 10^{-10}$	25
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	k. A.
MnS	$3,2 \cdot 10^{-8}$	18
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	25
FeCO_3	$5,5 \cdot 10^{-6}$	25

Tab. 9.3: Löslichkeit der mit der KRONOFLOC-Dosierung im Zusammenhang stehenden Verbindungen (JANDER UND BLASIUS, 1985; KÜSTER UND THIEL, 1982; WEAST, 1988)
(*kursiv*: keine Sulfidverbindungen)

ZIETZ (1979) ermittelt Fällungskurven für die Ausfällung von Eisen(II)-Verbindungen aus einem kommunalen Abwasser mit folgenden Anionenkonzentrationen: 4,0 mg S^{2-}/l , 162 mg $\text{CO}_3^{2-}/\text{l}$ und 32 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$. Danach wird bei kontinuierlicher Erhöhung der Eisen(II)-Ionenkonzentration in dem für kommunales Abwasser interessanten Bereich von pH 6,5 bis 9,5 folgende Fällungsreihenfolge eingehalten:

1. *Sulfidfällung:* $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$
2. *Carbonatfällung:* $Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$
3. *Phosphatfällung:* $3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$

Die Sulfidfällung beginnt deutlich vor den anderen. Bei einem pH-Wert von 8 ergibt sich z. B. folgendes Bild:

- $> 1 \cdot 10^{-11}$ mol Fe^{2+}/l : Fällung von Eisen(II)sulfid
- $> 5 \cdot 10^{-6}$ mol Fe^{2+}/l : Fällung von Eisen(II)carbonat
- $> 1 \cdot 10^{-5}$ mol Fe^{2+}/l : Fällung von Eisen(II)phosphat

Auch bei einer von ZIETZ ergänzend untersuchten, geringen Sulfidkonzentration von 0,1 mg S^{2-}/l fällt unabhängig vom pH-Wert zuerst Eisensulfid aus.

Mit KRONOFLOC werden auch Calcium- und Magnesium-Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) eingetragen. Sie erhöhen die Wasserhärte (vgl. Kap. 10.2.6.1). Grundsätzlich könnte es bei erhöhten pH-Werten zu einer Fällung von Calciumphosphat oder Calciumcarbonat kommen (vgl. Kap. 9.1.2). Da die Eisen(II)chlorid-Dosierung tendenziell den pH-Wert reduziert (Reduzierung der Säurepufferkapazität), werden diese Fällungsprozesse als unbedeutend eingestuft.

Bei Fällungsreaktionen werden i. d. R. suspendierte Stoffe, die als organische Belastung in Form von CSB und BSB₅ gemessen werden, mit ausgeflockt.

Reduzierung der Säurekapazität

Durch die Zugabe von Eisen(II)chlorid ($FeCl_2$) kommt es neben der bereits beschriebenen Bildung von Eisensulfid (FeS) auch zur Freisetzung von Salzsäure (HCl). Pro Mol $FeCl_2$ werden 2 Mol HCl gebildet, wodurch sich die Säurekapazität (vgl. Kap. 10.2.4) des Abwassers verringert:



Die Fällmittellösung enthält in geringem Umfang auch freie Salzsäure, die eine weitere Reduzierung der Säurekapazität bewirkt.

Aufsalzung

Durch Dissoziation der Salzsäure kommt es durch die Chlorid-Ionen (Cl^-) zu einer Aufsalzung des bereits mit Chlorid vorbelasteten Abwassers (vgl. Kap. 10.2.3).

Chlorid ist gut wasserlöslich. Es erfährt in der Kanalisation keine feststellbare Veränderung seiner chemischen Bindungsform. Auch unterliegt es keiner Sorption oder Kumulierung im biologischen Material.

10 Bedeutung von NUTRIOX und KRONOFLOC für Kläranlagen und Gewässer

Nachdem in Kapitel 9 die stoffliche Zusammensetzung der Substanzen NUTRIOX und KRONOFLOC und die mit ihrer Dosierung verbundenen, relevanten Umsetzungsprozesse *in der Kanalisation* beschrieben wurden, betrachtet dieses Kapitel die Bedeutung der Einzelstoffe dieser Substanzen und ihrer relevanten Umsetzungsprodukte für die Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen sowie für die Gewässerqualität.

Im Hinblick auf die Beeinflussung der Gewässerqualität sind zuvor die möglichen Eintragspfade der Stoffe in die Gewässer näher zu beleuchten.

10.1 Eintragspfade in die Gewässer

Geruchsreduzierende Substanzen werden verwendet in Schmutz- oder Mischwasserkanälen. In Schmutzwasserkanäle eingebracht, können sie grundsätzlich über folgende Pfade in Gewässer eintreten:

1. Kläranlagenablauf \Rightarrow oberirdische Gewässer
2. landwirtschaftlich verwerteter Klärschlamm \Rightarrow Grundwasser, oberirdische Gewässer
3. undichte Kanäle \Rightarrow Grundwasser

Der Luftpfad (z. B. Ausstrippen von Gasen, Lösung im Niederschlag, Belastung der Gewässer) wird nicht betrachtet.

Werden die Stoffe in Mischwasserkanäle eingebracht, ist ein weiterer Pfad zu berücksichtigen:

4. Entlastungsbauwerke \Rightarrow oberirdische Gewässer

Während Stofffrachten, die Abwasseranlagen über die Pfade „Kläranlagenablauf“ und „Klärschlamm“ verlassen, relativ gut kontrollierbar und quantifizierbar sind (Jahresschmutzwassermenge, Ablaufwerte, Klärschlammmenge und -analysewerte), können die über die Pfade „Undichtigkeiten“ und „Entlastungsbauwerke“ austretenden Frachten i. a. nur grob abgeschätzt werden. Für die Beeinträchtigung des Grundwassers durch Undichtigkeiten ist auch zu berücksichtigen, dass Böden die austretenden Stoffe z. T. binden und damit das Grundwasser vor Verunreinigung schützen können; das Wirkungsgefüge ist dabei sehr vielschichtig.

In Vorbereitung auf die in Kapitel 13 durchgeführte Abschätzung der Gewässergefährdung durch Stoffdosierung in der Kanalisation werden die Pfade „Undichtigkeiten“ und „Entlastungsbauwerke“ nachfolgend näher betrachtet.

10.1.1 Austritt aus undichten Kanalisationen

Die Exfiltration des Abwassers aus einem Kanal hängt zum einen ab von der Höhe des Grundwasserstandes in Bezug zur Kanalsohle, der Wassertiefe im Kanalrohr und der Größe des Kanalrohrs. Weiterhin ist die Durchlässigkeit des Kanalrohres und des umgebenden Bodens von Bedeutung, die über einen spezifischen Leakage-Faktor angegeben werden kann (KARPF UND KREBS, 2004; modifiziert):

$$Q_{\text{Exfiltration}} = k_{L,\text{Exfiltration}} \cdot \sum_i A_i \cdot (h_{S,i} - h_{G,i}) \quad \text{mit } h_{S,i} > h_{G,i} > h_{P,i} \quad \text{Gl. 10.1}$$

$$Q_{\text{Exfiltration}} = k_{L,\text{Exfiltration}} \cdot \sum_i A_i \cdot (h_{S,i} - h_{P,i}) \quad \text{mit } h_{P,i} > h_{G,i} \quad \text{Gl. 10.2}$$

mit:	$Q_{\text{Exfiltration}}$	Exfiltrationsrate
	i	Nummer eines Kanalrohrs
	A_i	von Abwasser benetzte Innenfläche des Kanalrohrs i
	$h_{G,i}$	Höhe des Grundwasserspiegels am Kanalrohr i
	$h_{S,i}$	Höhe des Wasserspiegels im Kanalrohr i
	$h_{P,i}$	Höhe der Sohle im Kanalrohr i
	$k_{L,\text{Exfiltration}}$	mittlerer spezifischer Leakage-Faktor für die Exfiltration

Der Gleichung 10.1 ist insbesondere zu entnehmen, dass eine Exfiltration nur dann stattfinden kann, wenn der Abwasserspiegel im Kanal über dem Grundwasserspiegel liegt. Aus Gleichung 10.2 geht hervor, dass die Exfiltrationsrate mit der Fließtiefe im Kanal steigt (erhöhter Druck). Demnach ist die Exfiltrationsrate eines Mischwasserkanals bei Regenwasserabfluss größer als bei Trockenwetterabfluss. Der für die vorliegende Untersuchung relevante Abflusszustand ist der Trockenwetterabfluss (vgl. Kap. 10.1.2).

Die Exfiltration aus Kanälen verläuft langsamer als die Infiltration von Grundwasser in die Kanäle. Gründe hierfür sind die Kanalsedimente, die Verstopfung der Hohlräume des umgebenden Bodens mit partikulären Abwasserinhaltsstoffen und die geringere Durchlässigkeit des ungesättigten Bodens (RICE, 1974; RAUCH UND STEGNER, 1994; DOHMANN ET AL., 1999; ELLIS ET AL., 2003; VOLLERTSEN UND HVITVET-JACOBSEN, 2002).

In den vergangenen Jahren wurden mehrere Studien zur Exfiltration aus Kanalisationen durchgeführt, und zwar im Labormaßstab, durch Untersuchungen vor Ort oder durch Simulationsrechnungen.

DOHMANN ET AL. (1999) haben experimentell ermittelte, schadensspezifische Exfiltrationsraten mit statistischen Angaben zur Schadenshäufigkeit kombiniert und darauf basierend eine Bandbreite der zu erwartenden Exfiltrationsmengen angegeben. Demnach ist bei Schmutzwasserkanälen mit einer durchschnittlichen Schadenshäufigkeit von Rissen, Muffenschäden und Anschlusschäden von Exfiltrationsraten zwischen 170 und 650 l/(d·km) auszugehen. Bei Untersuchungen an Versuchsanlagen in

Dänemark wurden Exfiltrationsraten in einer ähnlichen Größenordnung bei vergleichbaren Schäden und vergleichbarem hydraulischen Druck gefunden (VOLLERTSEN UND HVITVED-JACOBSEN, 2002). Anhand dieser Angaben kann man annehmen, dass im Durchschnitt nicht mehr als etwa 1 % des Schmutzwassers exfiltriert.

FENZ ET AL. (2005) bestimmten für das Stadtgebiet von Linz die Exfiltration auf Grundlage von Tracermessungen. Die Messungen ergaben, dass über das gesamte Stadtgebiet gesehen nicht mehr als 1 % des Schmutzwassers exfiltriert, obwohl der Untergrund überwiegend gut durchlässig ist. Im Bereich einer als sanierungsbedürftig eingestuften Kanalstrecke lagen die Exfiltrationsraten allerdings deutlich höher. Erhöhte, aus der Grundwasserqualität rückgerechnete Exfiltrationsraten sind auch aus Studien in Rastatt (1.200 l/(d·km); EISWIRTH UND HÖTZL, 1997) und Hannover (17.300 l/(d·km); HÄRIG UND MULL, 1992) bekannt. Trifft letzterer Wert zu, exfiltrieren einige Prozente des Schmutzwassers aus der Kanalisation.

KARPF UND KREBS (2004) ermittelten mit Hilfe von Simulationsrechnungen die Exfiltrationsrate für einen Teil der Dresdener Kanalisation. Danach exfiltrieren im Untersuchungsgebiet im Mittel 2,8 % des Trockenwetterabflusses bei einem Wertebereich zwischen 1,3 % und 3,8 %.

Die Mobilität der exfiltrierten Abwasserinhaltsstoffe im Boden ist sehr unterschiedlich. Aus Kanalisationen exfiltriertes Chlorid wird im Bodenkörper kaum zurückgehalten und kann mit dem Sickerwasser nahezu vollständig in das Grundwasser gelangen. Exfiltrierte Schwermetalle und Phosphorverbindungen können im Vergleich zu Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen deutlich besser an Bodenpartikel gebunden werden (GIESE UND GLÖCKNER, 2004).

Die Bindung der verschiedenen Schwermetalle ist in den Böden unterschiedlich stark. Sie erfolgt durch Adsorption, chemische Fällung nach Reaktion mit bodeneigenen Stoffen oder durch organische Bindung. Die Bindung ist stark abhängig von dem pH-Wert der Bodenlösung und bei neutraler Bodenreaktion deutlich intensiver als bei stark saurer. Tab. 10.1 ist der Grenz-pH-Wert zu entnehmen, oberhalb dessen eine starke Bindung der Schwermetalle im Boden erfolgt.

Tab. 10.1: Grenz-pH-Wert für Schwermetalle, oberhalb dessen eine starke Bindung im Boden erfolgt (DVWK, 1988)

Grenz-pH-Wert [-]								
Fe(III)	Mn	Pb	Cd	Cr(III)	Cu	Ni	Hg	Zn
3,5	5,5	4	6	4,5	4,5	5,5	4	5,5

Der pH-Wert des exfiltrierenden Abwassers liegt i. a. im neutralen bis basischen Bereich. Das Bodenwasser selbst zeigt Tendenz zur pH-Wert-Abnahme aufgrund des sauren Niederschlags und der Bildung von Säuren im Boden (DVWK, 1988).

Auch die Redoxspannung der Bodenlösung beeinflusst stark die Bindung der Metalle. Ein sauerstoffreicher Boden besitzt i. a. eine hohe Redoxspannung von > 400 mV, ein sauerstoffarmer bis -freier Boden eine niedrige bis negative Spannung. Vor allem die Löslichkeit von Eisen und Mangan, die im

Boden in unterschiedlicher Wertigkeit auftreten können, ist stark spannungsabhängig. Nur die höheren Oxidationsstufen Fe(III), Mn(III) bzw. Mn(IV), die erst oberhalb bestimmter Redoxspannungen vorkommen, neigen zur Bildung wenig löslicher Hydroxide. Mangan liegt bereits in Böden mit mittlerem Sauerstoffgehalt (+400 mV) als Mn(II) vor und ist dann sehr mobil, Eisen liegt erst in sauerstoffarmem Boden (+150 mV) als mobiles Fe(II) vor. Bei negativen Redoxspannungen (0 bis – 200 mV), d. h. fehlendem Sauerstoff, bilden viele Schwermetalle schwer lösliche Sulfide, die zu einer festen Metallbindung im Boden führen.

Gelöste Schwermetalle können mit dem exfiltrierten Wasser und dem übrigen Sickerwasser in tiefere Bodenschichten verlagert werden. Das Gefährdungspotenzial für das Grundwasser hängt neben dem Rückhaltevermögen des Bodens und der Sickerwasserrate auch von der Filterstrecke bis zum Grundwasserspiegel ab.

10.1.2 Austritt aus Entlastungsbauwerken der Mischwasserkanalisation

Bei Regenwetterabfluss ist die Geruchsbelästigung durch das Kanalabwasser so stark vermindert, dass Beschwerden über Geruchsbelästigung i. a. nicht zu befürchten sind. Gründe sind vor allem:

- reduzierte Konzentration geruchsbildender Substanzen (Verdünnungseffekt),
- reduzierte Konzentration von CSB, BSB₅,
- reduzierte Aufenthaltszeit des Abwassers in der Kanalisation,
- erhöhter Sauerstoffeintrag in das Abwasser u. a. infolge größerer Turbulenzen und durch das Niederschlagswasser,
- reduzierte Abwassertemperatur.

Die Notwendigkeit, geruchsreduzierende Substanzen zu dosieren, besteht somit nur bei Trockenwetterabfluss. Durch eine Abflussregelung der Dosiereinrichtung ist daher sicherzustellen, dass dem Regenwasserabfluss keine Substanzen zugegeben werden. Der Abschlag der Substanzen über Entlastungsbauwerke der Mischwasserkanalisation kann dann nur unter folgenden Bedingungen eintreten:

- Sedimentation von Inhaltsstoffen der Dosiermittel, Ablagerung im Sediment der Kanalisation, Remobilisierung dieses Sediments bei Regenwasserabfluss und Entlastung in Gewässer.
- Ausfall der Dosiersteuerung, Dotierung des Regenwassers und Entlastung des dotierten Regenwassers in Gewässer.

Nach den bisherigen Erfahrungen der Hersteller von Eisen(II)chlorid und Calciumnitrat sind bei Verwendung dieser Dosiermittel keine Ablagerungen zu befürchten. Insbesondere für Eisen(II)chlorid, welches Fällungsreaktionen in der Kanalisation einleitet, wird dies im Rahmen dieser Untersuchung zu überprüfen sein (vgl. Kap. 12). Für den Fall, dass sich Bestandteile eines Dosiermittels durch Sedimentation im Kanalsediment anreichern, ist eine Quantifizierung des damit verbundenen Stoffausstrags aus der Kanalisation bei Regenwetter *nicht möglich*. Hierzu wären nähere Kenntnisse des Sedi-

mentationsverhaltens der Einzelstoffe, Angaben zur Akkumulationsdauer während der Trockenwetterphase und zur Erodierbarkeit sowie zum Transportverhalten des Sedimentes erforderlich. Allenfalls Modellrechnungen für Worst-Case-Szenarien sind denkbar.

Ob bei unbeabsichtigter Dosierung im Regenwetterfall die zugeführten Stoffe in ein Gewässer entlasten, hängt ab von der Lage der Dosierstelle (D, Abb. 10.1). In vielen Mischsystemen ist unmittelbar vor der Kläranlage ein RÜB angeordnet, so dass der Dosiermittelstrom zumindest ein Entlastungsbauwerk durchläuft. Geruchsbelastete Kanalstrecken liegen, bedingt durch längere Fließzeiten, häufig in den Endsträngen der Kanalnetze. Es ist nicht einfach, geeignete Dosierstellen zu finden, da insbesondere Lagerfläche verfügbar und die Dosierstelle absperrbar sein muss. Auch die Reaktionszeit des geruchreduzierenden Mittels ist bei der Planung der Dosierstelle zu berücksichtigen. In vielen Fällen verbleiben als mögliche Standorte nur die Betriebsbereiche von Sonderbauwerken (Pumpwerke, Entlastungsanlagen etc.). Wird die Dosierung auf dem Gelände eines Entlastungsbauwerkes vorgenommen, so ist sie nach der Entlastung vorzusehen (Fall 1, Abb. 10.1)

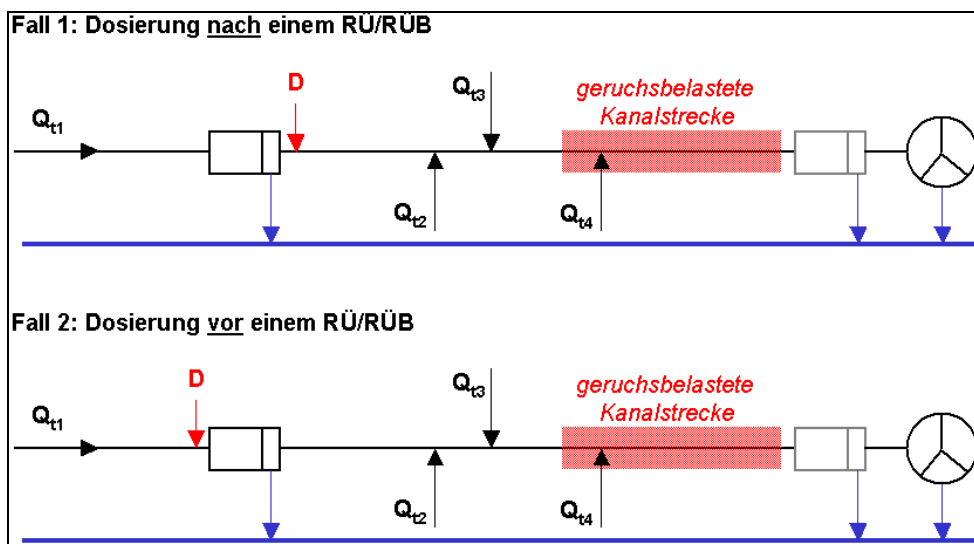


Abb. 10.1:
Anordnung der Dosierstelle in Bezug auf RÜ bzw. RÜB

Die Stärke der Dosierung ist auszulegen auf die Verhältnisse in der geruchsbelasteten Strecke. Maßgebend ist die Konzentration geruchsbildender Stoffe sowie der zu behandelnde Abwasserstrom (Summe Q_{t1} bis Q_{t4} , Abb. 10.1). Treten unterhalb der Dosierstelle größere Teilströme mit geruchsbildenden Stoffen hinzu (Q_{t2} bis Q_{t4} , Abb. 10.1), so muss die Dosierung entsprechend erhöht werden, um in der geruchsbelasteten Strecke wirksam werden zu können. Bezogen auf Q_{t1} kann auf diese Weise eine erhebliche Überdosierung erforderlich werden.

Zur Abschätzung der durch Dosierung erzeugten Stoffkonzentrationen im Überlaufwasser ist folgende Gleichung anzusetzen:

$$C_{e,i} = \frac{C_{t,zu,i}}{m+1} \quad \text{Gl. 10.3}$$

mit: $C_{e,i}$ [mg/l] Konzentration des Stoffes i im Überlaufwasser des RÜ / RÜB
 $C_{t,zu,i}$ [mg/l] Konzentration des Stoffes i im Zulauf zum RÜ / RÜB bei Trockenwetterabfluss
 m [-] Mischverhältnis zwischen Regen- und Trockenwetterabfluss

Als Mischverhältnis m wird das im ATV-Arbeitsblatt A128 (1992) für die Bemessung von RÜ bzw. RÜB geforderte Mindestmischverhältnis $m = 7$ zugrunde gelegt. Die Berechnung der Trockenwetterabfluss-Konzentration $C_{t,zu,i}$ im Zulauf des RÜ bzw. RÜB erfolgt über

$$C_{t,zu,i} = X_D \cdot C_{i,D} \cdot \frac{\sum Q_t}{Q_{t,zu,i}} \quad \text{Gl. 10.4}$$

mit: X_D [l/m³] erforderliche Dosiermittelmenge (in l) bezogen auf die behandlungsbedürftige Abwassermenge (in m³)
 $C_{i,D}$ [g/l] Konzentration des Stoffes i im Dosiermittel
 $\sum Q_t$ [m³/s] behandlungsbedürftiger Abwasserstrom

Eine Reduzierung der Stoffkonzentrationen im Überlaufwasser durch Sedimentation im RÜB bleibt dabei unberücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass die zugeführten Stoffe bzw. ihre Umsetzungsprodukte in Lösung bleiben bzw. nur schwer absetzbar sind. Auch eine mögliche Sorption an leichter absetzbare Stofffraktionen wird nicht betrachtet.

Eine grobe Abschätzung des mittleren ereignisbezogenen Entlastungsvolumens ist aufgrund der von PECHER (1988) für RÜ und RÜB durchgeführten Auswertungen möglich. Maßgebend sind dabei RÜB, da sie im Vergleich zu RÜ deutlich höhere Entlastungsraten aufweisen. RÜ besitzen eine hohe Fortleitungskapazität welche sicherstellt, dass nur wenige Niederschlagsereignisse zur Entlastung führen (PECHER, 1988). So liegt die mittlere Entlastungsrate (Quotient aus der im Jahresmittel entlasteten Mischwassermenge und der Regenabflusssumme) von RÜ im Mittel zwischen 5 bis 10 %, während sie für RÜB zwischen 30 und 50 % liegt (BWK, 2003).

Der Abschätzung des mittleren ereignisbezogenen Entlastungsvolumens nach PECHER (1988) können folgende Werte zugrundegelegt werden, wobei die Parameter Fließzeit (t_f) und Regenabflussspende (q_r) zu variieren sind:

- Mittlere Jahresniederschlagshöhe: $N_a = 800 \text{ mm/a}$
- Jahresabflussbeiwert: $\Psi_a = 0,70$
- Spezifisches RÜB-Volumen: $V_s = 20 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{red}}$ (BWK, 2003: 15 – 30 m³/ha_{red})
- reduzierte Einzugsgebietsfläche (A_{red}): gem. örtlichen Verhältnissen

10.2 Bedeutung der Inhaltsstoffe

Betrachtet werden die in den Produktspezifikationen angegebenen Inhaltsstoffe von KRONOFLOC und NUTRIOX (vgl. Kap. 9), ggf. ergänzt um relevante Umsetzungsprodukte. Dargestellt sind das übliche Vorkommen der Inhaltsstoffe in Gewässern und Abwasser, mögliche Schadwirkungen und Einflüsse.

Darüber hinaus sind für die jeweiligen Stoffe Grenz-, Richt- und Orientierungswerte zusammengestellt, anhand derer eine Beurteilung der stofflichen Relevanz für Kläranlagen und Gewässer durchgeführt werden kann. Eine Übersicht über die in die Betrachtung einbezogenen Quellen enthält Tab. 10.2.

10.2.1 Stickstoff

Der Stickstoffgehalt der untersuchten Dosiermittel beträgt:

- KRONOFLOC: kein Stickstoff
- NUTRIOX: 109.013 mg NO₃-N /l (Nitrat-Stickstoff)
< 28,5 mg NH₄-N /l (Ammonium-Stickstoff)

Da im Zuge stofflicher Umsetzungsprozesse auch das für aquatische Lebensgemeinschaften relevante Nitrit entstehen kann (Stickstoffkreislauf, vgl. Abb. 9.1), wird dies in die Betrachtung einbezogen.

Nachfolgend sind Werte sowohl für Ammonium, Nitrit und Nitrat angegeben, als auch für ihre jeweiligen Stickstoffanteile. Eine Umrechnung ist wie folgt möglich:

- Nitrat → Nitrat-Stickstoff: 1 mg NO₃⁻ entspricht 0,226 mg NO₃⁻-N
- Ammonium → Ammonium-Stickstoff: 1 mg NH₄⁺ entspricht 0,778 mg NH₄⁺-N
- Nitrit → Nitrit-Stickstoff: 1 mg NO₂⁻ entspricht 0,304 mg NO₂⁻-N

10.2.1.1 Ammonium

Ammonium im Gewässer

Ammonium ist in allen seinen Verbindungen gut wasserlöslich. In Gewässern wird es von natürlich entstandener Biomasse ständig freigesetzt, entsteht aber auch beim biochemischen Abbau eingeleiteter stickstoffhaltiger Substanzen (z. B. Proteine, Harnstoff, Aminosäuren); auch Niederschläge enthalten Ammonium ebenso wie Grundwässer mit niedriger Redoxspannung (Grundwassermessstellen NRW: 0,49 mg NH₄⁺/l (90%-Perzentil); MUNLV NRW, 2000). In Oberflächengewässern ist es i. a. in geringen Mengen enthalten, der Gehalt kann aber infolge Stoßbelastungen aus Regenentlastungsanlagen und Kläranlagen stark schwanken (0,1 – 20 mg NH₄⁺/l; DVWK, 1993). Hohe Ammonium-Konzentrationen werden durch landwirtschaftliche, kommunale oder industrielle Abwässer verursacht.

Tab. 10.2 Übersicht über die berücksichtigten relevanten bzw. hilfreichen Quellen für Beurteilungsmaßstäbe
(kursiv: Quelle ist verbindlich, enthält aber keine Wertangabe für die betrachteten Stoffe;
Graudruck: Quelle ist nicht verbindlich, jedoch hilfreich für die Beurteilung)

Standards für das Einleiten von Abwasser in Gewässer	
Abwasserverordnung des Bundes	AbwV (2004)
Abwasserabgabengesetz des Bundes	AbwAG (1976)
Gewässerschutzrichtlinie ¹ 76/464/EWG der EU mit ihren Tochterrichtlinien	EG (1976 A)
- 86/280/EWG Grenzwerte und Qualitätsziele für die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe	EG (1986 A)
- 84/156/EWG Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilbereinleitungen (mit Ausnahme des Industriezweiges Alkalichloridelektrolyse)	EG (1984)
- 83/513/EWG Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmiumableitungen	EG (1983)
Kommunalabwasserrichtlinie ² 91/271/EWG der EU	EG (1991)
IVU-Richtlinie 96/61/EG der EU i. V. m. dem	EG (1996)
- Europäisches Schadstoff-Emissionsregister (EPER) für Einzeleinleitungen nach der IVU-Richtlinie ³	EG (2000)
Standards für die Qualität von Wasser	
Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) 2000/60/EG der EU i. V. m.	EG (2000 A)
- Entscheidung 2455/2001/EG zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe	EG (2001)
Fischgewässerverordnung NRW ⁴	FISCHGEWV (1997)
Allgemeine Güteanforderungen (AGA) für Fließgewässer	LWA NRW (1991)
Anforderungen an Wasser zur Beregnung	LWA NRW (1991)
Anforderungen an Fließgewässer bei Nutzung zur Trinkwasserversorgung	DVGW (1996)
Trinkwasserverordnung ⁵ des Bundes	TRINKWV (2001)
Chemische Gewässergüteklassifikation von Fließgewässern	LAWA (1998)
Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink	LAWA (1998 A)
Gewässerqualitätsverordnung NRW	GEWQV (2001)
Badegewässerrichtlinie 76/160/EWG der EU sowie	EG (1976)
Entwurf einer Neufassung der Badegewässerrichtlinie der EU	EG (2002)
Grundwasserverordnung ⁶ des Bundes sowie	(GRUNDWV, 1997)
Entwurf einer Grundwasserrichtlinie der EU	EG (2003)
Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser	LAWA (2004)
Standards für die Indirekteinleitung von Abwasser	
Merkblatt DWA-M 115-2	DWA (2005)
Standards für die Reinheit von Fällmitteln	
Arbeitsblatt A 202	ATV-DVWK (2004 A)
Standards für die Qualität von Klärschlamm	
Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG der EU sowie	EG (1986)
Arbeitspapier der EU zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie	EU (2000)
Klärschlammverordnung des Bundes sowie	ABFKLÄRV (1992)
Neue Grenzwertvorschläge gem. BMU/BMVEL-Vorschlag „Gute Qualität und sichere Erträge“	(BMU/BMVEL, 2002)

¹ Ist durch WRRL abgelöst, gilt aber noch bis 2013 weiter.

² Bleibt neben der WRRL bestehen.

³ Kommunale Kläranlagen und Regenwasserentlastungen sind keine meldepflichtigen Anlagen nach der IVU-Richtlinie. Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potentielle Gewässerbelastung gewertet werden, so dass sie z. B. als Beurteilungsmaßstab bei der Bestandsaufnahme gem. WRRL herangezogen werden (z. B. STUA SIEGEN, 2004).

⁴ Konform mit Fischgewässerrichtlinie der EU (EG, 1978)

⁵ Konform mit Trinkwasserrichtlinie der EU (EG, 1998)

⁶ Konform mit Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG der EU (EG, 1980) die von WRRL abgelöst ist, aber noch bis 2013 weiter gilt.

In Fließgewässern liegt der geogen bedingte Hintergrundwert für Ammonium unter 0,05 mg NH_4^+ /l. Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von < 0,39 mg NH_4^+ /l eingestuft (LAWA, 1998).

In der Regel wird Ammonium in Gewässern durch Mikroorganismen (Nitrifikanten) über Nitrit zu Nitrat oxidiert, wodurch der Sauerstoffhaushalt spürbar belastet wird. Bei schwachen Vorflutern oder niedrigen Sauerstoffgehalten im Gewässer können durch diese Vorgänge kritische Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff unterschritten werden, so dass die Biozönose im Gewässer gestört wird (Fischsterben).

Im anaeroben Milieu, wie es im Gewässersediment auftritt, kann Ammonium über die Nitratammonifikation aus Nitrat entstehen.

Ammonium steht zu dem toxischen Ammoniak (NH_3) in einem Gleichgewichtsverhältnis: bei einem pH-Wert über 7 und steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von Ammoniak. Die ökotoxikologische Schädwirkung ist ganz entscheidend vom pH-Wert des Wassers/Abwassers/Gewässers abhängig, d. h. ob freies Ammoniak oder Ammonium-Ionen vorliegen.

Richtwerte für die Schädwirkung von Ammoniak (DVWK, 1993):

- Schäden bei Fischbrut und empfindlichen Fischarten ab etwa 0,01 mg NH_3 /l
- Letale Wirkung für Fischbrut bei etwa 0,2 mg NH_3 /l
- Letale Wirkung für Forellen bei etwa 0,6 mg NH_3 /l

Richtwert für die Schädwirkung von Ammonium (Ammoniumsulfat; KOPPE UND STOZEK, 1999):

- Letale Wirkung (24h-LC₁₀₀) für Goldorfen bei 500 mg NH_4^+ /l (LC₀: 250 mg NH_4^+ /l)

In unbelastetem Grundwasser ist Ammonium i. a. nicht oder nur in geringen Spuren enthalten. In sauerstoffhaltigen Grundwässern sind NH_4 -Konzentrationen >0,2 mg/l meist ein Hinweis auf anthropogene Verunreinigungen. In sauerstoffarmen, eisen- und manganhaltigen Grundwässern kann Ammonium durch Reduzierung von Nitrat über Nitrit entstehen. In Tiefengrundwässern sind 4 bis 50 mg NH_4 /l gemessen worden.

Ammonium im Abwasser

Wesentliche Stickstoffquelle im häuslichen Abwasser sind die vom Menschen mit der Nahrung aufgenommenen Proteine, die größtenteils als Harnstoff in das Abwasser gelangen. Daneben fallen noch verschiedene andere organische Stickstoffverbindungen im häuslichen Abwasser an. Harnstoff wird im Kanalnetz rasch zu Ammonium umgewandelt, auch organische Stickstoffverbindungen werden von Bakterien z. T. hydrolysiert und so ebenfalls zu Ammonium zersetzt (Ammonifikation).

Der in organischen Verbindungen gebundene Stickstoff (N_{org}) und der Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) werden als KJELDAHL-Stickstoff (TKN) erfasst. KOPPE UND STOZEK (1999) geben eine einwohnerspezifische Tagesfracht von 13,5 g TKN/(E d) an. Aus Fremdwasser und abfließendem Niederschlag (bei

Mischkanalisationen) stammen nur geringe TKN-Frachten: i. M. ca. 0,2 g TKN/(E d) (Fremdwasser) und i. M. ca. 0,2 g TKN/(E d) (abfließender Niederschlag). Im Zulauf zur Kläranlagen beträgt das Verhältnis der Konzentrationen $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{N}_{\text{org}}$ i. M. 2:1, da der größte Teil des Harnstoffs bereits in der Kanalisation ammonifiziert werden kann. Typische Verhältnisse des TKN zu den organischen Summenparametern TOC und CSB liegen im Zulauf zur Kläranlage bei $\text{TKN}/\text{TOC} = 1:3$ und $\text{TKN}/\text{CSB} = 1:8$ (KOPPE UND STOZEK, 1999). Deutliche Verschiebungen können sich durch gewerbliche oder industrielle Einleitungen ergeben.

Auf der Kläranlage findet zunächst mit der Nitrifikation eine oxidative Umwandlung von Ammonium über Nitrit zu Nitrat statt, anschließend die Denitrifikation von Nitrat über Nitrit zu elementarem Stickstoff, der aus dem System gasförmig entweicht.

Tab. 10.3 stellt statistische Werte gemessener $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -Konzentrationen in Misch- und Trennsystemen einander gegenüber.

Tab. 10.3: Ammonium-Stickstoff-Konzentration in Abflüssen des Misch- und Trennsystems: Werte für Zentral-Europa (BROMBACH UND FUCHS, 2001)

Abwasserart	Anzahl Messungen	Ammonium-Stickstoff-Konzentration [mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{l}$]				
		Minimum	Maximum	Mittelwert	Std.Abw.	Median
RW-Abfluss (Trennsystem)	30	0,20	21,93	1,81	3,89	0,92
TW-Abfluss (Mischsystem)	26	4,60	65,50	25,05	16,93	20,40
MW-Abfluss (Mischsystem)	18	1,40	24,00	7,07	5,37	5,99
Entlastung (Mischsystem)	22	0,30	8,48	2,39	1,92	1,79

10.2.1.2 Nitrit

Nitrit im Gewässer

Nitrit (NO_2^-) ist das Anion der salpetrigen Säure (HNO_2), seine Verbindungen sind gut wasserlöslich. Nitrit ist ein Zwischenprodukt bei der mikrobiellen Oxidation des Ammoniums zu Nitrat (Nitrifikation) bzw. der Reduktion des Nitrats zu Ammonium (Denitrifikation), vgl. Abb. 9.1. Die Reduktion des Nitrats über das Nitrit zu Ammonium (Nitratammonifikation) ist als Nitritquelle unbedeutend (DVWK, 1993). Neben den Abläufen der kommunalen und industriellen Kläranlagen liefert das behandelte oder abgeschlagene Niederschlagswasser aus Trenn- und Mischkanalisationen Nitrit. Die Nitritkonzentrationen liegen allerdings nur bei etwa 1 – 10 % der eingeleiteten Nitratgehalte. Für eine erhöhte Nitritbildung im Gewässer sind im wesentlichen Ammoniumeinleitungen verantwortlich (ATV, 1994 B).

In Fließgewässern unterliegen die Nitritgehalte aufgrund der Temperturabhängigkeit der Nitrifikation einer großen jahreszeitlichen Dynamik (z. B. Frühjahrserwärmung). Belastungsmaxima sind in den Sommermonaten zu messen. Maximalwerte großer Gewässer liegen im Bereich von 0,3 - 0,5 mg NO_2^-/l (ATV, 1994 B). Die geogen bedingte Hintergrundwertkonzentration liegt unter 0,03 mg NO_2^-/l .

Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von $< 0,33 \text{ mg NO}_2^-/\text{l}$ eingestuft (LAWA, 1998).

Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Konzentration von $0,07 \text{ mg NO}_2^-/\text{l}$ (90%-Perzentil der Grundwassermessstellen) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

In der Regel wird das im Zuge der Nitrifikation gebildete Nitrit sehr schnell zu Nitrat weiteroxidiert, sofern keine störenden Stoffe oder Prozesse hemmend wirken. Solange sich diese Prozesse bei mäßigem NH_4^+ -Gehalt im Gleichgewicht befinden, ist die Konzentration dieses Zwischenproduktes sehr klein (ca. $0,02 \text{ mg NO}_2^- \text{-N}$) und hat keinen Einfluss auf die Gewässergüte.

Fische sind die auf Nitrit am empfindlichsten reagierenden Wasserorganismen (HAMM ET AL., 1991), wobei Fische mit hohem Sauerstoffanspruch durch Nitrit besonders beeinträchtigt werden. Bei sprunghaft ansteigender NH_4^+ -Konzentration und/oder erhöhtem pH-Wert sowie erhöhter Temperatur kann die Nitrifikation so schnell ablaufen, dass fischtoxische Nitrit-Konzentrationen erreicht werden. Konzentrationen von $0,03 \text{ mg NO}_2^- \text{-N /l}$ führen bei Salmoniden bereits zu Vergiftungserscheinungen (REINCKE ET AL., 2000). Chlorid setzt die Nitrittoxizität für Fische herab (HAMM ET AL., 1991).

Dabei ist - ähnlich wie bei Ammonium und Ammoniak - nicht NO_2^- an sich giftig, sondern HNO_2 (salpetrige Säure), mit der NO_2^- im Wasser im Gleichgewicht steht: Bereits Konzentrationen von $0,01 \text{ mg HNO}_2/\text{l}$ wirken als starkes Fischgift. Das Gleichgewicht zwischen NO_2^- und HNO_2 ist wiederum vom pH-Wert abhängig: Je höher der pH-Wert, desto geringer ist der Anteil an HNO_2 . D. h. Nitrit wirkt bei niedrigem pH-Wert toxisch.

Nitrit fördert die Bildung von Nitrosaminen und Nitrosamiden (krebserregend) wenn außer Nitrit noch organische Stickstoffverbindungen und Ammonium vorhanden sind und belastet den Sauerstoffhaushalt des Wassers.

Nitrit im Abwasser

Häusliches Abwasser weist i. d. R. keinen oder einen nur geringen Nitrit-Gehalt auf. Kommt es aufgrund industrieller oder gewerblicher Einleitungen zu hohen Nitritkonzentrationen, können in saurem Milieu hochgiftige nitrose Gase entstehen.

10.2.1.3 Nitrat

Nitrat (NO_3^-) ist das Anion der Salpetersäure (HNO_3). Nitratverbindungen sind gut wasserlöslich. In Fließgewässern ist Nitrat meist als natürliches Stoffwechselprodukt der Nitrifikation in mäßiger Konzentration vorhanden. Hauptquellen der Nitratbelastung sind i. a. die Auswaschung von Düngemittel aus landwirtschaftlich genutzten Böden (z. B. ca. $12 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ für das Einzugsgebiet der Ruhr; KOPPE UND STOZEK, 1999). Auch über den fallenden Niederschlag (ca. $5 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$; KOPPE UND STOZEK, 1999; bei Gewitter bis zu $20 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$, KNOCH, 1991) und aus Kläranlagen gelangt Nitrat in die Ge-

wässer. Kurzfristige Schwankungen werden von Stoßbelastungen aus Regenüberläufen hervorgerufen.

In Fließgewässern liegt der geogen bedingte Hintergrundwert für Nitrat unter 4,4 mg NO₃⁻/l. Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von < 11 mg NO₃⁻/l eingestuft (LAWA, 1998).

Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Konzentration von 21,7 mg NO₃⁻/l (Median der Grundwassermessstellen; 90%-Perzentil: 95,7 mg NO₃⁻/l) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

Nitrat ist ein wichtiger Nährstoff für die Wasserpflanzen und i. d. R. so reichlich vorhanden, dass er bei der Eutrophierung nicht als limitierender Faktor wirkt. Eine signifikante Abnahme der Nitratkonzentration im Verlauf eines Fließgewässers ist nur während der Vegetationszeit gegeben, woran meist auch die Denitrifikationsprozesse an der Sedimentoberfläche beteiligt sind.

Nitrat im Abwasser

Bereits das Trinkwasser weist als Grundsubstanz des häuslichen Abwassers einen nicht unbedeutenden Anteil auf. Im bundesweiten Durchschnitt beträgt die Nitrat-Konzentration 14 mg NO₃⁻/l (AURAND ET AL., 1980).

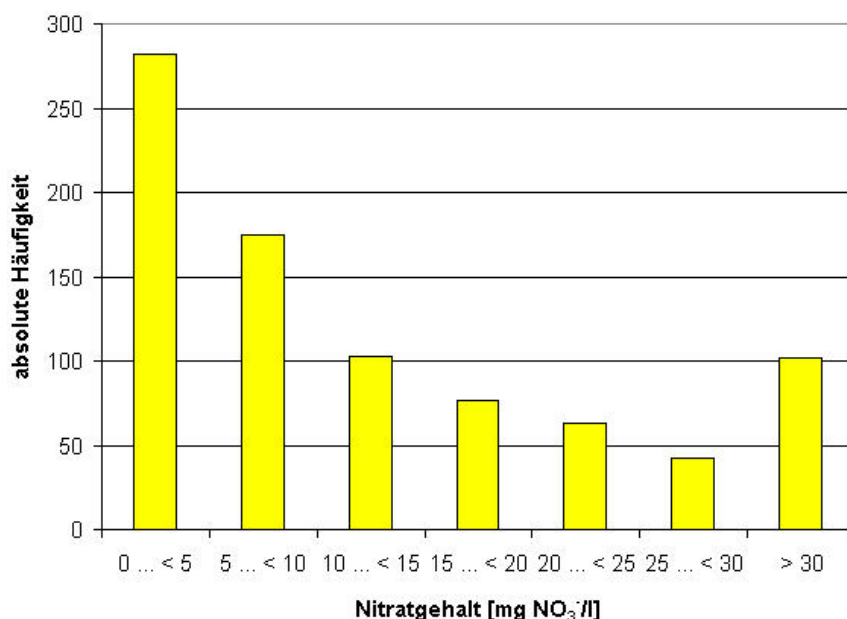


Abb. 10.2:
Nitratgehalt im Trinkwasser nach Häufigkeitsklassen (nach Daten von AURAND ET AL., 1980)

Durch Reduktion in der Kanalisation und in der Vorklärung geht die Konzentration an Nitrat praktisch auf Null zurück. Es diffundiert teilweise in die Sielhaut und auch in Schlammablagerungen und wird dort unter lokalen anoxischen Bedingungen zu elementarem Stickstoff reduziert. Bei langen Fließzeiten und/oder Temperaturen über 20 °C und fehlenden Strömungsturbulenzen findet im Abwasserstrom ein Übergang des Schmutzwassers vom aeroben in den anaeroben Zustand statt, nachdem das Nitrat vollständig zu elementarem Stickstoff reduziert worden ist.

Werden im Schmutzwasser Nitratkonzentrationen über 10 mg NO₃⁻/l gemessen, so gehen sie i. d. R. auf die Einleitung konzentrierter Industrieabwässer zurück (KOPPE UND STOZEK, 1999). Signifikante

Nitratgehalte im Trockenwetterabfluss sind ein Indikator für erhöhten Fremdwasserzufluss. Im Misch- und Regenwasserabfluss sind Nitratgehalte auf die Nitratbelastung des Niederschlagswassers zurückzuführen. Tab. 10.4 stellt statistische Werte gemessener NO_3^- -N-Konzentrationen in Misch- und Trennsystemen einander gegenüber.

Tab. 10.4: Nitrat-Stickstoff-Konzentration in Abflüssen des Mischsystems (MS) und Trennsystems (TS): Werte für Zentral-Europa (BROMBACH UND FUCHS, 2001)

Abwasserart	Anzahl Messungen	Nitrat-Stickstoff-Konzentration [mg NO_3^- -N/l]				
		Minimum	Maximum	Mittelwert	Standardabw.	Median
RW-Abfluss (TS)	29	0,20	12,83	2,39	2,77	1,40
TW-Abfluss (MS)	15	0,03	3,2	1,18	2,28	1,16
MW-Abfluss (MS)	16	0,10	8,45	3,24	1,25	3,50
Entlastung (MS)	13	0,03	4,07	1,47	0,75	1,11

10.2.1.4 Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Stickstoff

 Tab. 10.5: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Stickstoff
 (Graudruck: Quelle ist nicht verbindlich, jedoch hilfreich für die Beurteilung)

Quelle	Werttyp	Einheit	Parameter				
			N_{ges}	NH_3-N	NH_4-N	NO_2-N	NO_3-N
Standards für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer							
ABWV (2004), ANH. 1	Überwachungswert	mg/l	18/13 ¹⁾	-	10	-	-
ABWAG (1976)	Schwellenwert	mg/l	5	-	-	-	-
		kg/a	125	-	-	-	-
EPER (EG, 2000) ²⁾	Schwellenwert	kg/a	50.000	-	-	-	-
Standards für die Qualität von Wasser							
FISCHGEWV (1997)	Richtwert	mg/l	-	0,004	0,03/0,16 ³⁾	0,003/0,009 ³⁾	-
	Grenzwert	mg/l	-	0,02	0,78	-	-
TRINKWV (2001)	Grenzwert	mg/l	-	-	0,5	0,5 ⁴⁾	50 ⁵⁾
Trinkwasserversorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	mg/l	-	-	0,2	-	25 ⁶⁾
	Mindestanforderung	mg/l	-	-	0,4	-	40 ⁶⁾
Allgemeine Güteanforderungen (LWA NRW, 1991)	Allgemeine Güteanforderung	mg/l	-	-	1	-	8
Chemische Gewässergüteklassifikation (LAWA, 1998)	Zielvorgabe	mg/l	3 ⁷⁾	-	0,3 ⁷⁾	0,1 ⁷⁾	2,5 ⁷⁾
Entwurf Grundwasserrichtlinie (EG, 2003)	Qualitätsnorm	mg/l	-	-	-	-	50 ⁶⁾
Standards für die Indirekteinleitung von Abwasser							
DWA-M 115-2 (DWA, 2005)	Richtwert	mg/l	-	100 / 200 ⁸⁾		10	

Bemerkungen:

- 1) Der maßgebende Wert ist abhängig von der Größenklasse der kommunalen Kläranlage
- 2) EPER: Europäisches Schadstoff-Emissionsregister (EG, 2000); für Einzeleinleitungen gem. IVU-Richtlinie (EG, 1996); kommunale Kläranlagen sind keine meldepflichtigen Anlagen nach der IVU-Richtlinie. Die Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potentielle Gewässerbelastung gewertet werden.
- 3) Salmonidengewässer / Cyprinidengewässer
- 4) NO_2^- statt NO_2-N ; einzuhalten: Nitratkonzentration [mg/l]/50 + Nitritkonzentration [mg/l]/3 \leq 1; am Ausgang des Wasserwerks darf Wert von 0,1 mg/l nicht überschritten werden
- 5) NO_3^- statt NO_3-N ; einzuhalten: Nitratkonzentration [mg/l]/50 + Nitritkonzentration [mg/l]/3 \leq 1
- 6) NO_3^- statt NO_3-N
- 7) Vergleichswert ist der 90%-Perzentilwert.
- 8) Werte für \leq 5.000 EW / $>$ 5.000 EW

10.2.2 Phosphor

Der Phosphorgehalt der untersuchten Dosiermittel beträgt:

- KRONOFLOC: 0,8 mg P_{ges}/l
- NUTRIOX: 0,92 mg P_{ges}/l

Phosphor im Gewässer

Phosphor liegt in Oberflächengewässern als Orthophosphat, Polyphosphat und in gelösten sowie partikulären organischen Phosphorverbindungen vor. Im allgemeinen ist er der limitierende Faktor für das Pflanzenwachstum.

Phosphat ist i. a. der gelöste Teil des Gesamtphosphor-Gehaltes, d. h. der unmittelbar pflanzenverfügbare. Es liegt im Wasser gelöst in vier Formen im Gleichgewicht vor (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$, H_3PO_4), wobei das Gleichgewicht bei neutralem pH-Wert zu den ersteren beiden Formen hin verschoben ist. Anthropogene Quellen für Phosphate sind Auswaschungen aus überdüngten landwirtschaftlichen Nutzflächen sowie mit Waschmitteln belastete häusliche und industrielle Abwässer. Phosphat bildet nicht nur mit Eisen, sondern u. a. auch mit Calcium Verbindungen, die mehr oder weniger unlöslich sind.

Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Phosphat-Konzentration von 0,09 mg PO_4^{3-} /l (Median der Grundwassermessstellen; 90%-Perzentil: 0,52 mg PO_4^{3-} /l) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

In Fließgewässern liegt der geogen bedingte Hintergrundwert von Orthophosphat-Phosphor unter 0,02 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ /l. Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von < 0,1 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ /l eingestuft (LAWA, 1998).

Der Gesamtphosphor-Gehalt umfasst sowohl die gelösten als auch die partikulär gebundenen Phosphorverbindungen eines Gewässers, d. h. die Summe aller Phosphorverbindungen im Wasser. Schwankungen im Gesamtphosphor-Gehalt können u. a. durch unterschiedliche Schwebstoff-Gehalte in den Wasserproben bedingt sein.

In Fließgewässern liegt der geogen bedingte Hintergrundwert für Gesamtphosphor unter 0,05 mg P/l. Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von < 0,15 mg P/l eingestuft (LAWA, 1998).

Phosphor im Abwasser

Bei einer einwohnerspezifischen Phosphor-Tagesfracht von 2 g P/(E d) (KOPPE UND STOZEK, 1999) und einem einwohnerspezifischen Wasserverbrauch von 130 l/(E d) beträgt die mittlere Phosphor-Konzentration des häuslichen Abwassers 15,4 mg/l. Der Phosphorgehalt im Trockenwetterabfluss beträgt nach ATV-DVWK (2004 A) je nach Abwasseranfall und Fremdwasseranteil 5 - 20 mg P/l.

Tab. 10.6 stellt statistische Werte gemessener Phosphor-Konzentrationen in Misch- und Trennsystemen einander gegenüber.

Tab. 10.6: Phosphor-Konzentration in Abflüssen des Mischsystems (MS) und Trennsystems (TS): Werte für Zentral-Europa (BROMBACH UND FUCHS, 2001)

Abwasserart	Anzahl Messungen	Phosphor-Konzentration [mg/l]				
		Minimum	Maximum	Mittelwert	Standardabw.	Median
RW-Abfluss (TS)	34	0,08	11,58	1,08	1,99	0,51
TW-Abfluss (MS)	25	0,95	27,00	7,13	6,20	6,57
MW-Abfluss (MS)	19	0,90	8,30	3,01	2,45	1,96
Entlastung (MS)	21	0,07	5,00	1,53	1,54	1,00

Auf der Fließstrecke zwischen Haushalt und Kläranlage erfährt das kommunale Schmutzwasser im Hinblick auf die löslichen Phosphor-Verbindungen weder qualitativ noch quantitativ eine Änderung seiner Beschaffenheit.

Die Elimination von Phosphor erfolgt auf der Kläranlage i. a. mit Hilfe der Fällung.

Negative Wirkungen des Phosphors auf den aeroben und anaeroben Reinigungsprozess in einer Kläranlage können ausgeschlossen werden.

Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Phosphor

Tab. 10.7: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Phosphor
(Graudruck: Quelle ist nicht verbindlich, jedoch hilfreich für die Beurteilung)

Quelle	Werttyp	Einheit	Parameter	
			P_{ges}	PO_4-P
Standards für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer				
ABVV (2004), ANH. 1	Grenzwert	mg/l	2 / 1 ¹⁾	-
ABWAG (1976)	Schwellenwert	mg/l	0,1	-
		kg/a	15	-
EPER (EG, 2000) ²⁾	Schwellenwert	kg/a	5.000	-
Standards für die Qualität von Wasser				
Trinkwasserversorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	mg/l	-	0,15
	Mindestanforderung	mg/l	-	0,5
Allgemeine Güteanforderungen (LWA NRW, 1991)	Allgem. Güteanforderung	mg/l	0,3	-
Chemische Gewässergüteklassifikation (LAWA, 1998)	Zielvorgabe	mg/l	0,15 ³⁾	0,1 ³⁾
Standards für die Indirekteinleitung von Abwasser				
DWA-M 115-2 (DWA, 2005) ⁴⁾	Richtwert	mg/l	50	-

Bemerkungen:

- 1) Der maßgebende Wert ist abhängig von der Größenklasse der kommunalen Kläranlage.
- 2) EPER: Europäisches Schadstoff-Emissionsregister (EG, 2000); für Einzeleinleitungen gem. IVU-Richtlinie (EG, 1996); kommunale Kläranlagen sind keine meldepflichtigen Anlagen nach der IVU-Richtlinie. Die Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potentielle Gewässerbelastung gewertet werden.
- 3) Vergleichswert ist der 90%-Perzentilwert.
- 4) In Einzelfällen können höhere Werte zugelassen werden, soweit der Betrieb es zulässt.

10.2.3 Chlorid

Der Chloridgehalt der untersuchten Dosiermittel beträgt:

- KRONOFLOC: 262.000 mg Cl⁻/l
- NUTRIOX: kein Chlorid

Chlorid im Gewässer

Chloride (Cl⁻) sind die Salze der Salzsäure (HCl) und gut wasserlöslich. Alle natürlichen Wasser enthalten Chlorid. Es entsteht durch die Reaktion des Wassers mit den Bodenmineralien. Hinzu kommt, dass Chloride vielfältig genutzt werden, z. B. als Düngemittel, Streusalze und im Haushalt. Sie gelangen im wesentlichen aus industriellen (Kaliindustrie) und häuslichen Abwässern sowie durch Abschwemmung von Straßen und landwirtschaftlichen Flächen in die Oberflächengewässer. Hohe Chloridkonzentrationen enthalten auch die Sumpfungswässer des Bergbaus. Die Chloridkonzentration im Niederschlag liegt in einer Größenordnung von 3 mg/l, in Küstennähe naturgemäß höher (KOPPE UND STOZEK, 1999).

In Fließgewässern liegt der geogen bedingte Hintergrundwert für Chlorid unter 25 mg/l. Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von < 100 mg/l eingestuft (LAWA, 1998).

Reines Grundwasser enthält 10 – 30 mg Cl⁻/l. An Meeresküsten und in der Nähe von Salzlagerstätten erhöhen sich die Chlorid-Konzentrationen auf mehrere 100 mg/l (DVWK, 1996).

Im Grundwasser sind Chloridgehalte unter 10 mg/l (aus kristallinem Gestein, aus Tertiär und aus Kalkschotter), unter 20 mg/l (aus Gipskeuper) bis ca. 50 mg/l (aus Sandstein) üblich. In der Umgebung von Salzlagerstätten können Konzentrationen von mehreren 100 mg/l auftreten.

Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Konzentration von 40 mg Cl⁻/l (Median der Grundwassermessstellen; 90%-Perzentil: 100 mg Cl⁻/l) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

Chlorid wird bei den natürlichen Selbstreinigungsprozessen der Oberflächengewässer chemisch nicht verändert und wird beim Eintritt in das Grundwasser kaum adsorbiert. Eine Reduzierung der Chloridkonzentration kann im aquatischen System nur durch Verdünnung erreicht werden (DVWK, 1996).

Die Schädwirkungen von Chlorid lassen sich wie folgt zusammenfassen (DVWK, 1996):

- Chloridgehalte über 250 mg/l führen zu einem salzigen Geschmack des Wassers, gesundheitlich bedenklich sind höhere Konzentrationen aber nicht (MUTSCHMANN UND STIMMELMAYR, 1999).
- Ab Konzentrationen von 250 mg Cl⁻/l ist mit einer Beeinträchtigung der Fauna zu rechnen (Aufnahme über die Wurzeln; Bewässerung; REINCKE ET AL, 1998).
- Ab Chloridgehalten von 200 bis ca. 400 mg/l kann eine biologische Beeinträchtigung empfindlicher Organismen einsetzen.
- Ein deutlicher Rückgang auch weniger empfindlicher Arten sowie das Auftreten salztoleranter Arten ist zwischen 400 und 2.000 mg Cl⁻/l zu erwarten.
- Nach Massenentwicklungen salztoleranter Organismen kommt es bei Werten über 5.000 mg/l teilweise zu einer biologischen Verödung.

Chlorid im Abwasser

Im häuslichen Abwasser entstammt Chlorid vorwiegend dem Küchenabwasser sowie dem Harn, Fäzes und Schweiß des Menschen. In abfließendes Niederschlagswasser wird Chlorid periodisch während der Wintermonate über Streusalz eingetragen.

Chlorid im häuslichen Abwasser entstammt im wesentlichen dem Kochsalz (Natriumchlorid, NaCl) und Nahrungsmitteln (Früchte, Gemüse, Milch und Milchprodukte, Fisch etc.). 80-95 % des zugeführten Chlorids werden mit dem Harn wieder ausgeschieden. Der einwohnerspezifische Chlorid-Ausstoß aus Harn (6,5 g/(E d)), Fäzes (0,1 g/(E d)), Schweiß (1,0 g/(E d)) beträgt insgesamt 7,6 g/(E d), was bezogen auf einen einwohnerspezifischen Wasserverbrauch von 130 l/(E d) zu einer Konzentration im Rohabwasser von 58 mg/l führt. Die Chlorid-Konzentration des Küchenabwassers hängt von den

Lebens- und Essgewohnheiten der Menschen ab. Schätzungsweise werden hier ca. 2 g/(E d) zugeführt, entsprechend 15 mg/l.

Die Vorbelastung des Trinkwassers durch Chlorid-Ionen beträgt im bundesweiten Durchschnitt 35 mg/l (AURAND ET AL., 1980) und liegt überwiegend innerhalb einer Spannweite von 25-100 mg/l.

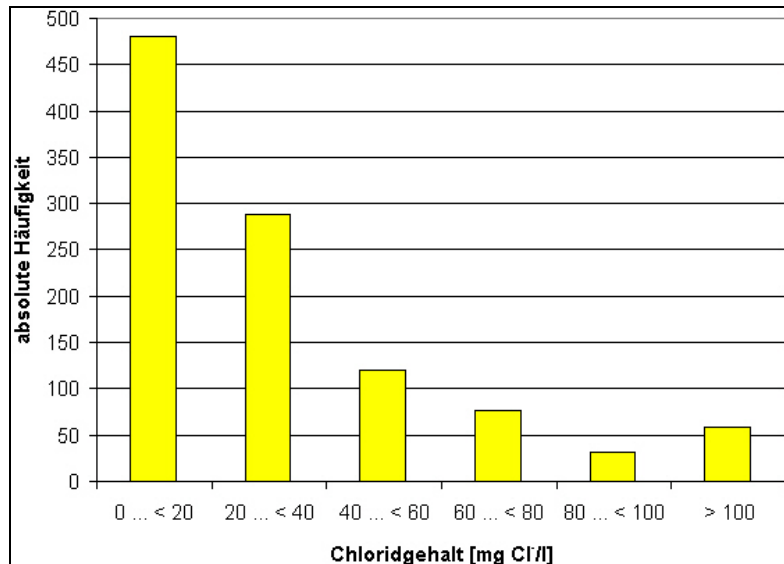


Abb. 10.3:
Chloridgehalt im Trinkwasser nach Häufigkeitsklassen (nach Daten von AURAND ET AL., 1980)

Unter Berücksichtigung dieser Vorbelastung liegt die mittlere Chlorid-Konzentration des häuslichen Schmutzwassers in einer Größe von ca. 100 – 110 mg/l.

Chlorid erfährt im kommunalen Schmutzwasser üblicher Zusammensetzung weder in der Kanalisation noch beim Durchgang durch die Behandlungsstufen einer kommunalen Kläranlage irgendeine feststellbare Veränderung seiner chemischen Bindungsform. Es unterliegt bei den dort ablaufenden Hydrolyse- und Oxidationsprozessen auch keiner Sorption und keiner Kumulierung im biologischen Material. Dieses nahezu vollständig inerte Verhalten des Chlorids führt demzufolge auch meist zu keinen negativen Wirkungen des praktischen Klärbetriebes.

In hohen Konzentrationen können Chloride die mechanische Reinigung aufgrund von Dichteunterschieden beeinträchtigen. Ferner fördern sie wegen des meist sauren pH-Wertes ihrer Lösungen die Korrosion von Beton, Eisen und Aluminium.

KOPPE UND STOZEK (1999) machen hinsichtlich der Wirkung unterschiedlicher Chloridgehalte folgende Angaben:

- Bei Konzentrationen über 100 mg/l sind verstärkte Korrosionen festzustellen.
- Ab Konzentrationen über 2.000 mg/l finden eine Umstellung der Biozönose in den biologischen Stufen und gelegentlich Dichteschichtungen statt, welche das wirksame Absetzvolumen verringern.
- Ein negativer Einfluss auf die biologische Behandlung wurde bis zu einer Konzentration von 5.000 mg/l nicht beobachtet.

Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Chlorid

Tab. 10.8: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Chlorid
(Graudruck: Quelle ist nicht verbindlich, jedoch hilfreich für die Beurteilung)

Quelle	Werttyp	Einheit	Cl ⁻
Standards für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer			
EPER (EG, 2000) ¹⁾	Schwellenwert	kg/a	2.000.000
Standards für die Qualität von Wasser			
TRINKWV (2001)	Grenzwert	mg/l	250
Trinkwasserversorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	mg/l	100
	Mindestanforderung	mg/l	200
Wasser zur Beregnung (LWA NRW, 1991)	Richtwert	mg/l	200
Chemische Gewässergüteklassifikation (LAWA, 1998)	Zielvorgabe	mg/l	100
Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser (LAWA, 2004)	Geringfügigkeitsschwellenwert	mg/l	250

Bemerkungen:

- 1) EPER: Europäisches Schadstoff-Emissionsregister (EG, 2000); für Einzeleinleitungen gem. IVU-Richtlinie (EG, 1996); kommunale Kläranlagen sind keine meldepflichtigen Anlagen nach der IVU-Richtlinie. Die Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potentielle Gewässerbelastung gewertet werden.

10.2.4 pH-Wert und Säurekapazität

Bei Dosierung von KRONOFLOC werden pro Mol FeCl₂ 2 Mol Salzsäure (HCl) gebildet und dem Abwasser in geringem Umfang auch freie Salzsäure zugeführt.

Sind im Wasser Hydrogencarbonat-Ionen (HCO₃⁻) und Carbonat-Ionen (CO₃²⁻) vorhanden, so reagiert es gegenüber Säure- und Laugenzugabe unempfindlich, d. h. die erwartete pH-Verschiebung ist sehr gering. Diese Eigenschaft wird als Pufferkapazität bezeichnet. Sie beruht auf dem Abfangen von H⁺ - bzw. OH⁻ -Ionen unter Bildung schwacher und wenig protolysierter Säuren bzw. Basen. Unterschieden werden:

- Säurekapazität (K_S): Vermögen der Inhaltsstoffe einer Stoffportion Wasser, H⁺-Ionen bis zum Erreichen bestimmter pH-Werte aufzunehmen.
- Basekapazität (K_B): Vermögen der Inhaltsstoffe einer Stoffportion Wasser, OH⁻-Ionen bis zum Erreichen bestimmter pH-Werte aufzunehmen.

Gewässer

Der pH-Wert von Gewässern wird im wesentlichen durch Carbonat-Pufferung (s. o.), aber auch vom Gehalt an Huminstoffen und Mineralsalzen beeinflusst. Darüber hinaus wird er durch Abwassereinleitungen und Luftverunreinigungen (saurer Regen) verändert. Großen Einfluss haben auch Makro- und Mikrophyten, die bei starkem Wachstum zu erheblichen Tagesschwankungen des pH-Wertes führen können. Der pH-Wert natürlicher Wässer liegt zwischen 6,5 und 8,5 (DVWK, 1993).

Als für die meisten Organismen auf Dauer verträglich gilt ein pH-Wertbereich des Wassers von 6 bis 9. Bei Unter- bzw. Überschreitung dieser Werte werden in den Gewässern die Stoffwechselforgänge

gestört und die Selbstreinigungsprozesse gehemmt. Bei pH-Werten $< 5,5$ werden Kleinlebewesen größtenteils geschädigt oder getötet. Als Grenzwerte, die tödlich für alle heimischen Fischarten sind, gelten Werte < 4 bzw. $> 10,8$ (DVWK, 1993). Auch die Schadwirkung bzw. die biologische Verfügbarkeit vieler Stoffe ist abhängig vom pH-Wert (z. B. Anteil des freien Ammoniaks am Ammoniumgehalt, Löslichkeit von Metallsalzen etc.).

Abwasser

Der mittlere pH-Wert von kommunalem Abwasser liegt bei 7,6. pH-Werte um 6,6 sind als gering, pH-Werte um 8,6 sind als hoch einzustufen (ATV, 1983).

Für die biologischen Reinigungsprozesse auf der Kläranlage ist neben dem pH-Wert auch die Säurekapazität K_S relevant. Während die Säurekapazität für Trinkwasser bei etwa 1,5 mmol HCl/l liegt und im wesentlichen durch die Carbonat-Härte bestimmt wird, beträgt sie in ungereinigtem kommunalen Schmutzwasser im Mittel ca. 5,0 mmol HCl/l. Zurückzuführen ist diese Differenz von 3,5 mmol HCl/l (KOPPE UND STOZEK, 1999) weitgehend auf den Ammoniumgehalt des Abwassers.

Am empfindlichsten auf pH-Wert und Säurekapazität reagiert die Nitrifikation, für die der optimale pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5 liegt. Für eine ungehemmte Nitrifikation sind pH-Werte $> 6,6$ und eine Säurekapazität $> 1,5$ mmol/l sicherzustellen (BEVER ET AL., 1993).

Durch die Abwasserreinigung verändern sich pH-Wert und Säurekapazität wie folgt:

- pH-Wert und Säurekapazität werden abgesenkt durch Nitrifikation und die Stickstoff-Inkorporation in den Klärschlamm; sie werden angehoben durch Ammonifikation und Denitrifikation.
- pH-Wert und Säurekapazität werden bei der chemischen Phosphat-Elimination gesenkt durch sauer reagierende Fällmittel (z. B. Metallsalze) und erhöht bei Verwendung von alkalisch reagierenden Fällmitteln (z. B. Kalkmilch).

Insgesamt wird die Pufferkapazität des Abwassers durch die biologische Reinigung deutlich reduziert.

Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für den pH-Wert

Tab. 10.9: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für den pH-Wert

Quelle	Werttyp	Einheit	pH
Standards für die Qualität von Wasser			
FISCHGEWV (1997)	Richtwert	-	-
	Grenzwert	-	6 - 9
Trinkwasserversorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	-	6,5 – 8,5
	Mindestanforderung	-	5,5 - 9
Allgemeine Güteanforderungen (LWA NRW, 1991)	Allgemeine Güteanforderung	-	6,5 – 8,5
Wasser zur Beregnung (LWA NRW, 1991)	Richtwert	-	5 – 8,5
Standards für die Indirekteinleitung von Abwasser			
DWA-M 115-2 (DWA, 2005)	Richtwert	-	6,5 - 10

10.2.5 Adsorbierbare organische Halogene

Der AOX-Gehalt der untersuchten Dosiermittel beträgt:

- KRONOFLOC: < 2,7 mg AOX/l
- NUTRIOX: < 0,2 mg AOX/l

AOX im Gewässer

Mit dem Summenparameter „adsorbierbare organische Halogenverbindungen“ (AOX) werden alle organischen Halogenverbindungen erfasst, die an Aktivkohle adsorbierbar sind. Der AOX umfasst sowohl die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) als auch schwerflüchtige organische Halogenverbindungen. Die AOX-Belastung von Oberflächengewässern beruht auf Einleitungen von kommunalen und industriellen Abwässern sowie von Sickerwasser aus Deponien, durch das auch das Grundwasser belastet werden kann.

Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Konzentration von 23 µg AOX/l (90%-Perzentil der Grundwassermessstellen) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

Der AOX-Gehalt in Fließgewässern liegt im Bereich von 10-100 µg/l (KOPPE UND STOZEK, 1999). Als mäßig belastet werden Gewässer mit einer Konzentration von < 25 µg AOX/l eingestuft (LAWA, 1998).

Schadwirkungen von AOX auf das aquatische System sind nicht quantifizierbar, weil dieser Summenparameter Einzelsubstanzen unterschiedlicher Toxizität erfasst (ATV, 1993).

AOX im Abwasser

Im häuslichen Schmutzwasser liegt die übliche AOX-Konzentration im Bereich von 50-100 µg AOX/l. Ein Teil davon ist bereits im Trinkwasser enthalten (5 - 100 µg AOX/l). Betriebliches Abwasser kann

Konzentrationen über 100.000 µg AOX/l aufweisen (z. B. Kfz-Werkstätten, Krankenhäuser, Lack- und Farbenbetriebe). Messungen im Ruhrgebiet weisen im Regenwasser Konzentrationen von i. M. 10 µg AOX/l und im Regenwasserabfluss (Messung in Regenwasserkanälen) i. M. 80 µg AOX/l auf (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Im Ablauf von Kläranlagen des Ruhrverbandes wurde ein Median von 45 µg AOX/l gemessen (KOPPE UND STOZEK, 1999). Daraus lässt sich ableiten, dass der durchschnittliche Eliminationsgrad für AOX in mechanisch-biologischen Kläranlagen ca. 50 % beträgt. 10-30% des AOX im Zulauf werden gestrippt, 5-25 % des AOX im Zulauf werden abgebaut, der Rest sorbiert an den Belebtschlammflocken. Der AOX-Gehalt des Faulschlammes beträgt ca. 200 – 400 mg AOX/kg m_T (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für AOX

Tab. 10.10: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für AOX
(Graudruck: Quelle ist nicht verbindlich, jedoch hilfreich für die Beurteilung)

Quelle	Werttyp	Einheit	AOX
Standards für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer			
AbwAG (1976)	Schwellenwert	µg/l	100
		kg/a	10
EPER (EG, 2000) ¹⁾	Schwellenwert	kg/a	1.000
Standards für die Qualität von Wasser			
Trinkwasserversorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	µg/l	30
	Mindestanforderung	µg/l	60
Allgemeine Güteanforderungen (LWA NRW, 1991)	Allgem. Güteanforderung	µg/l	40
Chemische Gewässergüteklassifikation (LAWA, 1998)	Zielvorgabe	µg/l	25 ²⁾
Standards für die Indirekteinleitung von Abwasser			
DWA-M 115-2 (DWA, 2005)	Richtwert	µg/l	1.000
Standards für die Reinheit von Fällmitteln			
ATV-DVWK A 202 (2004 A)	Richtwert	mg / kg Fe	100
Standards für die Qualität von Klärschlamm			
ABFKLÄRV (1992)	Grenzwert	mg / kg m _T	500
Arbeitspapier zur Novellierung der Klärschlammrichtlinie (EU, 2000)	Grenzwert	mg / kg m _T	500

Bemerkungen:

- 1) EPER: Europäisches Schadstoff-Emissionsregister (EG, 2000); für Einzeleinleitungen gem. IVU-Richtlinie (EG, 1996); kommunale Kläranlagen sind keine meldepflichtigen Anlagen nach der IVU-Richtlinie. Die Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potentielle Gewässerbelastung gewertet werden.
- 2) Vergleichswert ist der 90%-Perzentilwert.

10.2.6 Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium

Der Calcium- und Magnesiumgehalt der untersuchten Dosiermittel beträgt:

- KRONOFLOC: Ca : 34.125 mg Ca/l ; Mg: 8.190 mg Mg/l
- NUTRIOX: Ca : 155.325 mg Ca/l ; kein Magnesium

Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) sind in der Erdkruste stark vertretene Elemente (Ca: 3,6 %; Mg: 2,1 %). Aufgrund ihrer geringen Dichte werden sie den Leichtmetallen zugeordnet. Sie gehören zur Gruppe der Erdalkalimetalle und sind nur in zweiwertiger Form anzutreffen. Calcium- und Magnesium-Kationen entstehen beim Auflösengang von Karbonaten. Die Konzentrationen an Ca^{2+} und Mg^{2+} bestimmt die *Gesamthärte* des Wassers.

Für die Lebensvorgänge von Pflanze, Tier und Mensch haben beide Erdalkalimetalle hohe Bedeutung (Ca: z. B. Aufbau Knochen und Zähne; Mg: z. B. Aufbau Knochen und Zellen, Enzyme, Chlorophyll). Sowohl öko- als auch humantoxikologisch sind sie unbedenklich. Aus gesundheitlichen Gründen sollten man eher einem harten als einem weichen Wasser den Vorzug geben (HÖLL, 1986).

10.2.6.1 Calcium

Calcium im Gewässer

Der Calciumgehalt der Oberflächengewässer ist überwiegend geogen bedingt und über das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat CaCO_3 mit dem CO_2 -Gleichgewicht und dem pH-Wert verknüpft (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bzw. Calcit-Sättigung). Anthropogen erhöhte Calciumkonzentrationen können infolge von Einleitungen calciumhaltiger Abwässer (z. B. Kaliwerke, Baustoffindustrie) oder durch Auswaschung von mit Calciumsalzen (Kalkstickstoff, Kalk) gedüngten Flächen auftreten.

In Oberflächengewässern können je nach geologischem Aufbau des Einzugsgebietes zwischen < 10 und 150 mg Ca/l gefunden werden (DVGW, 1996). Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Konzentration von 90 mg Ca/l (Median der Grundwassermessstellen; 90%-Perzentil: 172 mg Ca/l) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

Calcium im Abwasser

Calcium liegt in gelöster Form auch im Trinkwasser vor. Bei einer Schwankungsbreite von 10 – 135 mg Ca/l liegt der Median für nordrhein-westfälische Kommunen bei ca. 57 mg Ca/l (Auswertung von im Internet veröffentlichten Daten für ca. 30 Versorgungsgebiete).

Häusliches Schmutzwasser hat einen Calcium-Gehalt von 60 – 80 mg Ca/l (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Auf einigen Kläranlagen wird zur chemischen Phosphorelimination Calcium in Form von Kalkhydrat eingesetzt (Calciumphosphatfällung). Allerdings ist für den Erfolg der Fällung nicht die zugegebene Kalkmenge ausschlaggebend, sondern die erreichbare pH-Wert-Erhöhung. Da Calcium – abgesehen

von weichen Wässern – stets ausreichend vorhanden ist, wird bei der Fällung durch Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) primär nicht eine Zugabe von Calcium-Ionen Ca^{2+} sondern vielmehr eine Erhöhung des pH-Wertes durch die OH^- -Ionen bezweckt. Während bei der Fällung mit Kalkhydrat bei weichen Wässern (geringer Gehalt an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen) nur eine geringe Kalkhydratmenge erforderlich ist, um hohe pH-Werte zu erreichen, benötigen stark gepufferte Abwässer höhere Mengen an Kalkhydrat. Hier kann eine gleichzeitig auftretende Fällung von Calciumcarbonat (CaCO_3) bei pH-Werten über 9 zu einer Krustenbildung und damit zu erheblichen betrieblichen Schwierigkeiten führen. Deshalb kann bei Wässern höherer Härte die Calciumphosphatfällung auch nach Zugabe einer anderen Lauge durchgeführt werden (ATV-DVWK, 2004 A).

Der durchschnittliche Calciumgehalt von Klärschlamm beträgt 80.000 mg Ca/kg m_T . Durch Zusatz von Kalk in der Klärschlammmentwässerung können die Kalkgehalte bis zu etwa 40 % Ca in der Trockenmasse ansteigen (ATV, 1996). Der Anreicherungsfaktor von Calcium liegt bei 600 l/kg (Verhältnis des Gehaltes in der Trockenmasse des Schlammes (mg/kg m_T) zur Konzentration im Rohabwasser (mg/l)) (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Ein erhöhter Calcium-Gehalt wirkt sich günstig auf den Düngewert von Klärschlamm aus.

10.2.6.2 Magnesium

Magnesium im Gewässer

Der Gehalt an Magnesium in Oberflächengewässern ist im wesentlichen geogen bedingt. Die Konzentrationen bewegen sich normalerweise zwischen 5 und 30 mg Mg/l, können aber durch Abwässereinleitungen oder durch Abschwemmung von Magnesium enthaltenden Düngemitteln erhöht werden (DVGW, 1996). Im nordrhein-westfälischen Grundwasser wurde eine Konzentration von 11 mg Mg/l (Median der Grundwassermessstellen; 90%-Perzentil: 25 mg Mg/l) gemessen (MUNLV NRW, 2000).

Magnesium im Abwasser

Die Magnesiumgehalte im Trinkwasser schwanken bei nordrhein-westfälischen Kommunen im Bereich von 2 – 30 mg Mg/l, der Median liegt bei ca. 8 mg Mg/l (Auswertung von im Internet veröffentlichten Daten für ca. 30 Versorgungsgebiete).

Häusliches Schmutzwasser hat einen Magnesium-Gehalt von 12 – 15 mg Mg/l (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Der Anteil von Magnesium in kommunalem Klärschlamm beträgt im Mittel ca. 5.000 mg Mg/kg m_T (ATV, 1996); der Anreicherungsfaktor (s. o.) 300 l/kg (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Positiv für den Düngewert von Klärschlamm ist, dass die Magnesium-Verluste durch Ernteentzug und Auswaschung teilweise ersetzt werden können.

10.2.6.3 Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Calcium und Magnesium

Tab. 10.11: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Calcium und Magnesium

Quelle	Werttyp	Einheit	Parameter	
			Ca	Mg
Standards für die Qualität von Wasser				
Trinkwasserversorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	mg/l	100 ¹⁾	30 ¹⁾
	Mindestanforderung	mg/l	-	-

Bemerkungen:

1) gelöst

Im Gegensatz zur alten Fassung enthält die aktuelle Trinkwasserverordnung (TRINKWV, 2001) keinen Grenzwert für den Calciumgehalt.

 10.2.7 Schwermetalle
Vorkommen und Bedeutung

Das Vorkommen der Schwermetalle (Dichte > 5 g/cm³) in der Erdkruste ist sehr unterschiedlich (Tab. 10.12). Eisen ist mit einem Anteil von ca. 5 %, das vierthäufigste Element, welches am Aufbau der Erdkruste beteiligt ist. Dadurch wird auch seine Allgegenwart im aquatischen System erklärt. Am seltensten anzutreffen sind Quecksilber und Cadmium.

Element	Symbol	Dichte [g/cm ³]	mittl. Gehalt der Erdkruste [mg/kg]	essentielles Spurenelement	toxisch
Eisen	Fe	7,9	50.000	ja	nein
Mangan	Mn	7,3	750	ja	nein
Blei	Pb	11,3	20	nein	ja
Cadmium	Cd	8,7	0,3	nein	ja
Chrom	Cr	7,1	200	ja	ja
Kupfer	Cu	8,9	70	ja	ja
Nickel	Ni	8,8	150	ja	ja
Quecksilber	Hg	13,6	0,05	nein	ja
Zink	Zn	7,1	30	ja	ja

Tab. 10.12: Eigenschaften der Schwermetalle

Fe, Mn, Cr, Cu, Ni und Zn sind essentielle Spurenelemente, d. h. in geringen Mengen lebensnotwendig, wobei Cr, Cu, Ni und Zn mit steigender Konzentration schnell eine giftige Wirkung für Mensch, Tier und Pflanze entfalten. Im Gegensatz dazu besitzen Fe und Mn in den üblicherweise im Wasser auftretenden Konzentrationen keine Toxizität. Pb, Cd und Hg besitzen keine erkennbar lebensnotwendige Funktion und wirken bereits in geringen Konzentrationen giftig. Manche Schwermetalle wirken in ihrer toxischen Wirkung antagonistisch (z. B. Cd, Zn), manche synergistisch (z. B. Cd, Pb).

Bindungsform und Bioverfügbarkeit im aquatischen Milieu

Schwermetalle kommen im aquatischen Milieu vor als freie Ionen, gelöste anorganische oder organische Verbindungen/Komplexe oder adsorbiert an suspendierte Partikel. Welche Form jeweils dominiert, ist abhängig von bestimmten chemisch-physikalischen Eigenschaften der Metalle und des sie umgebenden aquatischen Milieus. Schwermetalle in Oberflächengewässern sind häufig zum überwiegenden Teil an anorganische und organische Schwebstoffe gebunden.

Die Bindungsform, mit der das jeweilige Metall im Wasser vorliegt, ist neben der Konzentration von größter Bedeutung, da die Metalle in ihren unterschiedlichen Bindungsformen unterschiedlich toxisch sind und auch eine unterschiedliche Bioverfügbarkeit besitzen. Abhängig ist die Bindungsform im wesentlichen von folgenden Parametern:

- **pH-Wert**

Freie Metall-Ionen haben die größte ökotoxikologische Bedeutung. Der pH-Wert steuert ihre Bindung an Komplexbildner (z. B. Chlorid, Hydrogencarbonat etc.), wodurch sich ihre Bioverfügbarkeit vermindert. Ein niedriger pH-Wert führt i. a. zu einer stärkeren Dissoziation von Metallverbindungen, d. h. die Verbindungen lösen sich und die Zahl freier Metall-Ionen steigt an. Somit sollten auch die Bioverfügbarkeit und die Toxizität steigen. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, da die Metall-Ionen z. B. mit den bei niedrigen pH-Werten ebenfalls in großer Zahl vorhandenen Protonen um Bindungsstellen an der Zellmembran konkurrieren. Je nach „Durchsetzungsvermögen“ wird das Metall also bei niedrigen pH-Werten toxischer (z. B. Pb(II), Hg(II)) oder aber seine Toxizität verringert sich (z. B. Zn(II), Cu(II), Cd(II)). Da sich der pH-Wert auch auf zahlreiche biologische Prozesse auswirkt, kann er zudem indirekt eine Veränderung der Metalltoxizität bewirken.

- **Wasserhärte**

Bedingt durch die Konzentration der Ca- und Mg-Ionen bzw. des Carbonats und Hydrogencarbonats bilden sich schlecht oder nicht verfügbare Komplexe und die Toxizität der Metalle sinkt mit zunehmender Wasserhärte.

- **Salzgehalt**

Bei z. B. größeren Chlorid-Konzentrationen vermindert sich die Toxizität von Cd stark durch Bildung des schlechter verfügbaren CdCl₂.

- **Gehalt an natürlichen oder synthetischen organischen Komplexbildnern**

Sie bewirken eine Komplexierung, die die Verfügbarkeit der Metalle reduziert, so dass bestimmte Metalle bei höheren Gehalten an organischer Substanz im Wasser weniger toxisch sind.

- **Konzentration konkurrierender Stoffe**

Schwermetalle reichern sich aufgrund ihrer individuellen Löslichkeits- und Adsorptionseigenschaften unterschiedlich im Sediment an. Die relative Anreicherung der Metalle im Sediment ist, bezogen auf Blei als Metall mit der geringsten Anreicherung, in Tab. 10.13 wiedergegeben.

Tab. 10.13: *Mittlere metallspezifische Schwermetallanreicherung [%] im Sediment, bezogen auf Blei (PINNEKAMP UND LINDNER, 2005, basierend auf FUCHS ET AL. 2002)*

Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
100,0	200,0	106,7	200,0	113,3	260,0	220

Schädlichkeit und Ökotoxizität im aquatischen Milieu

Eisen und Mangan gelten, im Gegensatz zu den übrigen in Tab. 10.12 aufgeführten Schwermetallen, als nicht toxisch.

Eisen konnte in Untersuchungen zwar keine direkte toxische Wirkung zugewiesen werden, für sensible aquatische Fauna kann es aber mit folgenden Wirkungen verbunden sein (MÜLLER, 1997):

- Tödliche Wirkung für Fische durch Oxidation von gelöstem Fe(II) zum unlöslichen Fe(III) → Ansammlung von Fe(III)-Oxiden auf Kiemen von Fischen → mechanische Blockierung der Kiemen → Tod; Letale Konzentration für Trompetenfische: 24-h-LC₅₀ bei 16,7 mg Fe/l (20° C), keine Mortalität bei 8 mg Fe/l; bei begrenzter Dauer hoher Eisenkonzentrationen können sich Fische von Kiemen-schäden erholen (FRANCESCONI UND EMONDS, 1995). Bei pH-Werten zwischen 6,5 und 7,5 können für Fische 0,95 mg Fe/l als gelöstes Eisen tödlich sein (DVWK, 1996).
- Tödliche Wirkung für benthische Organismen bei massenhafter Ausfällung von Eisen als Fe(OH)₃ und Fe₂O₃ → Teppich auf Gewässersohle → Ersticken benthischer Organismen (TRAIN, 1979).

Für die meisten Invertebraten ist Eisen mindergiftig. Allerdings nimmt seine Toxizität mit abnehmendem pH-Wert zu.

Für Mangan sind folgende Schädwirkungen bekannt:

- Mangansalze wirken ab 0,5 mg Mn/l auf Fische als Nervengift (DVWK, 1996)
- Die letalen Konzentrationen für Fische liegen im Bereich von 75 – 1.200 mg Mn/l (KOPPE UND STOEZK, 1999)

Für die übrigen in Tab. 10.12 aufgeführten Metalle ist die direkte Toxizität für Mensch, Tier und Pflanze erwiesen. Ihre Ökotoxizität im aquatischen Lebensraum wird in Tab. 10.14 charakterisiert (ATV, 1999; DVGW, 1996; DVWK, 1993; MOORE, 1991; REINCKE ET AL., 2000).

Tab. 10.14: Ökotoxizität von Schwermetallen im aquatischen Lebensraum

Metall	Ökotoxizität
Pb	Gehemmte biochemische Oxidation org. Substanzen ab 0,1 mg/l Akut letale Wirkung gegenüber Algen, Wasserflöhen und Fischen ab 0,2 mg/l Letal für Forellen und Weißfische bei 0,3 mg/l Gehemmte Nitrifikation ab 0,5 mg/l Organische Bleiverbindungen sind wesentlich toxischer als anorganische (bei Fischen: 10-100fach)
Cd	Schädigende Wirkung auf niedere Wasserorganismen ab 0,0002 mg/l Letale Wirkungen auf bestimmte niedere Wasserorganismen ab 0,002 mg/l Hemmung der Selbstreinigungskraft der Gewässer ab 0,1 mg/l Akut letal für Fische in Konzentrationen von 0,1 – 20 mg/l
Cr	Gehemmtes Algenwachstum bei 0,03 – 0,3 mg/l Schädliche Wirkungen auf niedere Wasserorganismen bei 0,1 mg/l Toxizität von Cr(VI) 100-1.000-fach größer als Cr(III) Toxische Wirkung von Cr(VI) für Pflanzen ab 0,5 mg/l
Cu	Eines der am stärksten toxischen Schwermetalle für Fische Hochtoxisch für Invertebraten und für die meisten Wasserpflanzen (Einsatz als Herbizid und Algizid) Akute Toxizität gegenüber Bakterien, Viren, Algen ab 0,1 mg/l Toxisch für empfindliche Fische (z. B. Forellen) ab 0,1 mg/l
Ni	Toxizität für ausgewachsene Fische relativ gering Für Invertebraten eines der am wenigsten toxischen Schwermetalle Für Pflanzen mittel- bis hochtoxisch Nahezu unbeeinträchtigte Reproduktion der meisten aquatischen Organismen unter 0,01 mg/l Schädigung niederer Wasserorganismen ab 0,1 mg/l Beeinträchtigung biologischer Prozesse bei der Wasseraufbereitung ab 2,5 mg/l
Hg	Hemmt die Stoffwechselfähigkeit von Mikroorganismen Beeinträchtigung der Selbstreinigungskraft von Gewässern ab 0,018 mg/l Wirksamkeit gegenüber Wasserflöhen bei 0,001 – 0,01 mg/l Schädigungen bei Regenbogenforellen bei 0,002 mg/l Letal für Fische bereits in Konzentrationen < 0,1 mg/l Mögliche Bildung von hochgiftigem, ausgasendem Methyl-Quecksilber in verunreinigtem Wasser aus anorganischen Quecksilberverbindungen durch Mikroorganismen
Zn	Letal für Wasserflöhe bei 0,04 – 0,5 mg/l Letal für Forellen bei 0,15 mg/l

Schwermetallgehalte in Oberflächengewässern

Die Belastung der Oberflächengewässer mit Schwermetallen wird im wesentlichen bestimmt durch die geogene Vorbelastung der Quellwässer, durch Einträge aus häuslichen und betrieblichen Abwässern sowie durch diffuse Einträge. Die Frachtanteile aus den diffusen Einträgen gewinnen i. a. mit steigenden Abflüssen an Bedeutung. Bei sehr hohen Abflüssen kann es zur Remobilisierung des Fließgewässersedimentes kommen, welches bei starker Belastung auch die Schwermetallkonzentrationen in der fließenden Welle bestimmen kann.

Tab. 10.15 gibt Schwankungsbreiten gemessener Schwermetall-Gesamtkonzentrationen (gelöste und partikulär gebundene Schwermetalle) in deutschen Fließgewässern wieder und vergleicht sie mit mittleren Hintergrund-Gesamtkonzentrationen anthropogen unbelasteter deutscher Gewässer. Eine auf die Schwermetallgehalte im Schwebstoff bezogene Gegenüberstellung gibt Tab. 10.16.

Metall	Mittlere Hintergrund-gesamtkonzentration [µg/l]	Schwankungsbreite gemessener Gesamtkonzentrationen [µg/l]
Fe	k. A.	2 – 2.000
Mn	k. A.	0,02 - 130
Pb	0,85	0,1 - 62
Cd	0,02	< 0,06 – 1,5
Cr	2,5	< 0,2 - 11
Cu	1	0,5 - 35
Ni	1,1	0,3 - 22
Hg	0,01	< 0,01
Zn	3,5	1 - 100

Tab. 10.15: Mittlere Schwermetall-Hintergrundkonzentration anthropogen unbelasteter Fließgewässer (UBA, 1997 A) im Vergleich zu gemessenen Gesamtkonzentrationen (DVWK, 1993; DVGW, 1996; REINCKE ET AL., 2000; ATV, 1999)

Metall	Mittlerer Hintergrund-gehalt im Schwebstoff [mg/kg m₇]	Schwankungsbreite gemessener Gehalte im Schwebstoff [mg/kg m₇]
Fe	k. A.	k. A.
Mn	k. A.	k. A.
Pb	25	40 - 160
Cd	0,3	0,5 – 9,2
Cr	80	39 - 120
Cu	20	43 - 120
Ni	30	35 - 66
Hg	0,2	0,13 – 3,6
Zn	100	273 – 1.300

Tab. 10.16: Mittlerer Schwermetall-Hintergrundgehalt anthropogen unbelasteter Fließgewässer (UBA, 1997 A) im Vergleich zu gemessenen Schwermetallgehalten (Median größerer Gewässer, Stand: 1999; BMU, 2001)

Schwermetallgehalte im Grundwasser

Die Gehalte an Schwermetallen in den Grundwässern sind überwiegend geogener Herkunft. Höhere Konzentrationen von Blei, Kupfer, Nickel und Zink finden sich häufig in Wässern aus Buntsandsteingebirgen. Insgesamt zeigen die Grundwässer regionaltypische Unterschiede. Lokal begrenzte Grundwasserbelastungen werden durch Altlasten, Deponien und Leckagen verursacht.

In NRW liegt der Median der Eisenkonzentration in Grundwassermessstellen bei 0,06 mg Fe/l (in sauerstoffarmen Tiefenwässern sind bis zu 10 mg Fe/l möglich, MUTSCHMANN UND STIMMELMAYR, 1999) und der Median der Mangankonzentration bei 0,02 mg Mn/l (Median; MUNLV NRW, 2000). Für die übrigen Schwermetalle liegen die Konzentrationen in den Grundwassermessstellen i. d. R. unter den Bestimmungsgrenzen. Emittentenmessstellen weisen im Grundwasser Zinkkonzentrationen um 20 µg/l auf (Median, MUNLV NRW, 2000).

Schwermetallgehalte in kommunalem Abwasser

Tab. 10.17 stellt Schwermetallgehalte in kommunalem Abwasser zusammen. Für häusliches Abwasser wurden die Daten aus ATV (1999) sowie KOPPE UND STOZEK (1999) verwendet. Aus BROMBACH UND FUCHS (2001) entstammen die Werte für den Regenwasserabfluss im Regenwasserkanal der Trennkanalisation, für den Trockenwetterabfluss im Mischwasserkanal, den Mischwasserabfluss im Mischwasserkanal und das Überlaufwasser aus dem Mischwasserkanal; verwendet wurde jeweils der Median für Zentraleuropa. Die Werte für den Kläranlagenablauf entstammen BÖHM ET AL. (2001) und gelten für die alten Bundesländer.

Tab. 10.17: Mittlere Schwermetallgehalte in kommunalem Abwasser

Metall	Schwermetallgehalt [µg/l] (gemessener Wertebereich bzw. Durchschnitt)					
	häusliches Schmutzwasser	RW-Abfluss im RW-Kan.	TW-Abfluss im MW-Kan.	MW-Abfluss im MW-Kan.	ÜW aus MW-Kanal	Kläranlagenablauf
Fe	3.000	3.800	k. A.	1.200	k. A.	k. A.
Mn	200	110 - 670	k. A.	10 – 260	k. A.	k. A.
Pb	100	95	20	126	55	3,44
Cd	3	2,4	1,4	2,23	1,2	0,25
Cr	30	16	24	k. A.	21	4,53
Cu	150	65	68	125	90	11,78
Ni	40	29	k. A.	74	12	8,12
Hg	1	0,4	k. A.	k. A.	0,02	0,29
Zn	500	430	232	721	387	66,25

Ursache für die Schwermetallgehalte des häuslichen Schmutzwassers sind i. d. R. Reinigungswässer (Spülwasser, Putzwasser, Waschlauge etc.) (KOPPE UND STOZEK, 1999).

Das Verhalten der Schwermetalle bei der aeroben biologischen Abwasserreinigung, aber auch bei der anaeroben Schlammbehandlung hängt sehr stark von der Bindungsform ab. Die Toxizität gegenüber Mikroorganismen ist im gelösten Zustand meist höher als im ungelösten. Metallorganische Verbindungen wiederum wirken i. d. R. toxischer als Metallkationen. Im kommunalen Abwasser liegen die Metalle üblicherweise sowohl gelöst als auch ungelöst vor. Die Relation zwischen gelöst und ungelöst wird für das jeweilige Metall durch die Abwassermatrix, wie z. B. auch den pH beeinflusst.

In Tab. 10.18 sind die Toxizitäten der in Tab. 10.12 als giftig eingestuften Schwermetalle gegenüber den Kohlenstoffverbindungen abbauenden, den nitrifizierenden und den anaeroben Bakterien in ihrer Größenordnung angegeben (ANTHONY UND BREIMHURST, 1981; SCHERB UND STEINER, 1982; in: ATV, 1999). Die Nitrifikanten reagieren i. a. am empfindlichsten, die anaeroben Bakterien am unempfindlichsten. Bei den anaeroben Bakterien kommt hinzu, dass bei der Klärschlammfäulung die Schwermetalle nahezu vollständig in ungelöster Form vorliegen (z. B. als Sulfide) und damit noch weniger toxisch sind.

Metall	Toxische Konzentrationen [mg/l]		
	Aerober Abbau	Nitrifikation	Anaerober Abbau
Pb	1 – 20	0,5 – 2	Ca. 300
Cd	0,01 – 10	5 – 40	0,02 – 600
Cr	15 – 50	Ca. 0,3	50 – 500
Cu	1 – 20	0,005 – 0,5	1 – 250
Ni	1 – 2,5	0,1 – 0,5	10 – 300
Hg	0,1 – 5	1 – 80	Ca. 50
Zn	0,3 - 10	0,08 - 23	5 - 400

Tab. 10.18:
Bakterientoxizität von gelösten Schwermetallen

Schwermetall im Klärschlamm

Im Abwasser kommen die Schwermetalle im gelösten und ungelösten Zustand vor. Die ungelösten Verbindungen werden zum größten Teil schon in der Vorklärung abgeschieden und gelangen ggf. mit dem Primärschlamm in den Faulbehälter. Die gelösten Metallverbindungen werden z. T. von der Biomasse der biologischen Stufe sorbiert und gelangen mit dem Überschussschlamm in den Klärschlamm. Die auf diese Weise eliminierten Schwermetallanteile schwanken beträchtlich. Tab. 10.19 gibt mittlere Anreicherungsfaktoren (mg/kg Metall in der Trockenmasse bezogen auf mg/l Metall im Rohabwasser), Retentionsraten sowie durchschnittliche Schwermetallbelastungen kommunaler Klärschlämme an (ATV, 1999; KOPPE UND STOZEK, 1999).

Metall	Anreicherungsfaktor [l/kg]	Retentionsrate [%]	Mittlerer Metallgehalt [mg/kg m_T]
Fe	6.000	89 ^{*)}	16.000
Mn	-	50	300
Pb	5.000	80	63
Cd	4.000	50	1,4
Cr	3.000	60	46
Cu	3.000	50	274
Ni	2.000	40	23
Hg	5.000	80	1
Zn	3.000	50	809

Tab. 10.19:
Anreicherungsfaktoren, Retentionsraten und mittlere Gehalte für Schwermetalle in kommunalen Klärschlämmen (ATV, 1999; KOPPE UND STOZEK, 1999;
^{*)} ergänzt nach Angaben des Ruhrverbandes)

In den nachfolgenden Kapiteln werden weitere Charakteristiken der betrachteten Schwermetalle dargestellt. Etwas differenzierter wird dabei auf Eisen und Mangan eingegangen, da es mit der Substanz Eisen(II)-Chlorid in größeren Mengen dem Abwasser zugeführt wird.

10.2.7.1 Eisen

Eisen im Gewässer

Eisen ist aufgrund seines mit 5 % großen Anteils an der Erdkruste ubiquitär. Neben der Verwitterung eisenhaltigen Gesteins gelangt es über den Regen (z. B. Essen: 0,38 mg Fe/l; KOPPE UND STOZEK, 1999) und über Abwasser in die Gewässer. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit kommt es in Oberflächengewässern i. a. nur in geringen Mengen in gelöster Form vor. Hohe Gehalte an gelöstem Eisen findet man in Moorgewässern sowie in den nicht durchlichteten Tiefenschichten von Seen und Talsperren, besonders solcher mit kalkarmem Wasser (UHLMANN UND HORN, 2001). Auch Grundwasser kann gelöstes Eisen in einer Konzentration von mehreren mg/l enthalten.

Die Löslichkeit, d. h. die Mobilität und Stabilität von Eisen in Gewässern, wird in erster Linie vom vorherrschenden pH-Wert und der Redoxspannung bestimmt (Abb. 10.4, links). Nur in der reduzierten Form, als Eisen(II), das häufig als Eisenhydrogencarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ vorliegt, in Form von organischen Komplexen oder bei sehr niedrigem pH-Wert ist Eisen gut löslich. Die Freisetzung von Eisen(II), erfolgt unter schwach oxidierenden bzw. reduzierenden (anaeroben) Bedingungen sowie im sauren Milieu. Nach SCHWOERBEL (1993) bleibt es unter folgenden Bedingungen in Lösung: Sauerstoffsättigung < 50 %, Vorhandensein von abbaubarem organischem Material, hoher Gehalt an freiem CO_2 , pH-Wert < 7,5. In Oberflächengewässern findet man diese Bedingungen vor allem im Hypolimnion eutropher Seen während der Sommerstagnation und in gestauten Fließgewässern.

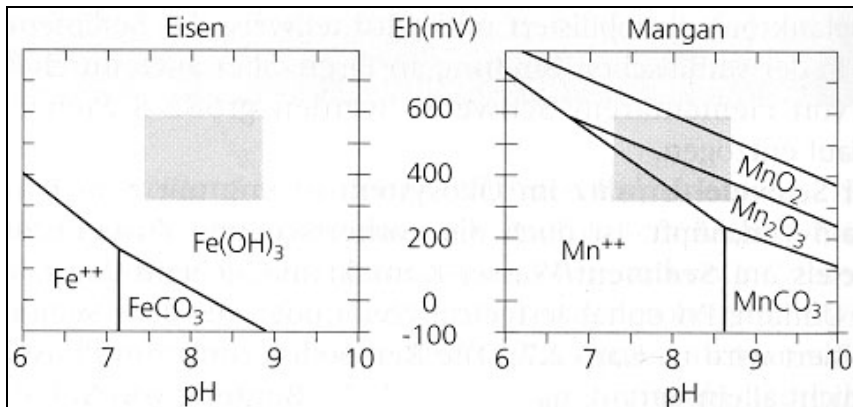


Abb. 10.4:
Zustandsformen des Eisens und Mangans in Binnengewässern in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Redoxspannung (graue Fläche: Freiwasserregion eines kalkreichen Sees)
(aus: UHLMANN UND HORN, 2001)

Bei Erhöhung von pH-Wert und Redoxspannung wird Eisen(II) leicht zu Eisen(III) oxidiert, das als schwerlösliches braunes Eisenhydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ („Eisenerocker“) ausfällt und sedimentiert (Abb. 10.4, links). Dabei können Schwermetalle und Nährstoffe (z. B. Phosphat) mit ausgefällt werden. Mit der Fällung sind die in Kapitel 10.2.7 beschriebenen Schädwirkungen verbunden (Kiemenschäden, „Teppichbildung“).

Die Anwesenheit von Huminsäuren (braune Gewässer) verhindert über eine Komplexbildung die Ausfällung von Eisen.

Eisen hat auf die Qualität stehender Gewässer deutlich größeren Einfluss als auf die Qualität von Fließgewässern. Zurückzuführen ist dies auf die beruhigten Strömungsverhältnisse in Standgewässern, die zum einen die Sedimentation partikulärer Stoffe erleichtern, zum anderen den Sauerstoffeintrag reduzieren. Seen - aber auch angestaute Fließgewässer - wirken i. a. als „Eisenfallen“.

Für die Pufferung und Freisetzung von Eisenverbindungen sind die Verhältnisse im Sediment und in der Kontaktzone zwischen Sediment und Wasserkörper bedeutsam (Abb. 10.5; UHLMANN UND HORN, 2001). In bis zur Sohle mit Sauerstoff versorgten Seen befindet sich auf der Sohle eine aus schwerlöslichen Eisen(III)-Verbindungen aufgebaute Sperrschicht (sedimentierte Verbindungen). Sie schützt den Wasserkörper vor einem Rücktransport des im darunter liegenden, anaeroben Sediment gelösten Phosphors (Abb. 10.5, links). In der Kontaktzone zwischen Wasserkörper und Sediment, können sich bei erhöhtem mikrobiellen Abbau organischen Materials anaerobe Verhältnisse einstellen (Abb. 10.5, rechts). Durch diese sogenannte mikrobielle Reduktion werden Eisen(III)-Verbindungen aus dem Sediment rückgelöst und es findet eine Reduktion zu Eisen(II) statt. Im Tiefenwasser (Hypolimnion) mesotropher Seen können hierdurch Eisen(II)-Konzentrationen von über 50 mg Fe/l auftreten (UHLMANN UND HORN, 2001). Im Tiefenwasser eutropher Seen hingegen ist die Eisen(II)-Konzentration oftmals gering, weil das gelöste Eisen(II) durch die Fällung mit Sulfid im Sediment gebunden ist. Eisensulfidschlamm ist übelriechend und kann sich in abwasserbelasteten Seen so stark anreichern, dass er beseitigt werden muss (RHEINHEIMER, 1991).

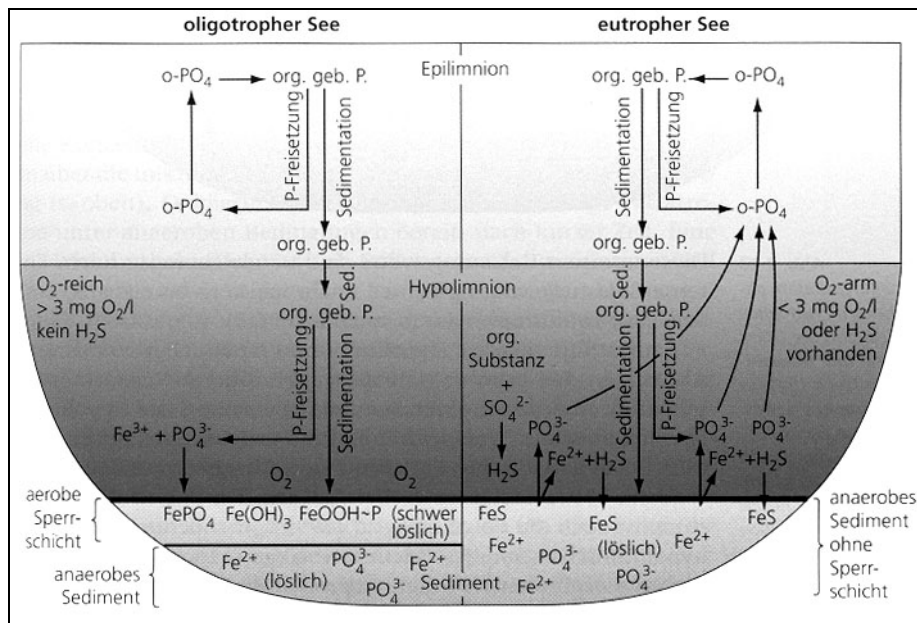


Abb. 10.5: Eisen im Sediment und in der Kontaktzone zwischen Sediment und Wasserkörper eines Sees (aus: UHLMANN UND HORN, 2001)

Im Sediment selbst herrschen Bedingungen, die zu einer Bildung reduzierter Eisen(II)-Verbindungen führen. Von diesen Verbindungen sind Eisen(II)carbonat (FeCO_3), Eisen(II)phosphat ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) und Eisen(II)sulfid (FeS) schwer löslich. U. U. wird zweiwertiges Eisen in Form von $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ an den Wasserkörper abgegeben; es wird aber bei Kontakt mit Sauerstoff rasch oxidiert. Die in der oberflächennahen Schicht (Epilimnion) eines Sees herrschenden Bedingungen bewirken daher immer wieder ein Ausfällen von Eisen(III) (UHLMANN UND HORN, 2001).

Die beschriebenen Prozesse unterliegen aufgrund der Zirkulationsperioden in Standgewässern einem jahreszeitlichen Redoxkreislauf. Dieser Kreislauf ist im Zusammenhang mit der hohen Affinität von Eisenoxiden und -hydroxiden auch für andere Metalle von Bedeutung. Eisenhydroxide können aufgelöst und damit andere Schwermetalle freigesetzt werden. Dadurch können sich Schwermetallkonzentrationen abrupt erhöhen und erhebliche Vergiftungserscheinungen im aquatischen System bewirken (KEMPF, 1987).

Eisen ist für Menschen, Tiere und Pflanzen in Spuren essentiell, kaum direkt toxisch, steuert in Gewässern aber die Verfügbarkeit von anderen, toxischeren Schwermetallen.

Eisen im Abwasser

Das im häuslichen Schmutzwasser vorhandene Eisen entstammt u. a. Waschlaugen, Ausscheidungen und dem Abrieb von Haushaltsgeräten. Weiterhin wird Eisen dem kommunalen Abwasser über betriebliche Einleitungen zugeführt. Im Abwasserkanal können signifikant erhöhte Eisengehalte zu einer Fällung von Abwasserinhaltsstoffen führen, so dass sich bei unzureichenden Fließgeschwindigkeiten Kanalablagerungen bilden können.

In Kläranlagen werden Fe(II) und Fe(III) zur Phosphat-Fällung eingesetzt (ATV-DVWK, 2004 A). Sie werden als Salze, Lösungen oder Suspensionen solcher Salze angewandt und als „sauer reagierende Fällmittel“ bezeichnet. Der fällungsrelevante Bestandteil der Metallsalze sind die Metallionen.

Fe(II) kann nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn es in sauerstoffhaltigem Wasser zu Fe(III) oxidiert wird.

Signifikante Eisengehalte beeinflussen die mechanische und biologische Reinigungsstufe von Kläranlagen. Auch Einflüsse auf die Schlammfäulung sowie die Schlammmentwässerung und -entsorgung sind möglich. Einzelheiten werden in Kapitel 13 diskutiert.

Im Ablauf von Kläranlagen liegt Eisen i. a. als schwer lösliches Phosphat und Hydroxid und damit in suspendierter Form vor. Der in den Kläranlagenablauf gelangende Eisenanteil hängt somit im wesentlichen von der Effektivität der Abtrennung der suspendierten Stoffe aus dem Abwasser ab.

10.2.7.2 Mangan

Mangan kommt in der Erdkruste mit einem Anteil von 0,075 % deutlich seltener vor als Eisen. Es tritt im Gewässer i. a. gemeinsam mit Eisen auf und verhält sich auch ähnlich. Seine Löslichkeit wird vorwiegend durch pH-Wert und Redoxspannung bestimmt (Abb. 10.4, rechts). Mangan ist leichter reduzierbar, aber schwerer oxidierbar als Eisen. Aufgrund seiner im Vergleich zu Eisen wesentlich besseren Löslichkeit kann es trotz des geringeren Vorkommens im Gewässer in höheren Konzentrationen als Eisen auftreten.

Charakteristisch für Mangan ist, dass es in den Wertigkeitsstufen I-VII auftreten kann, wobei es in Gewässern vorzugsweise als Mangan(II) und Mangan(IV) vorliegt. Unter reduzierenden Bedingungen liegt Mangan(II) vor und ist i. d. R. gelöst, unter oxidierenden Bedingungen bilden sich schwerlösliche, partikuläre Mangan(IV)-Verbindungen. Wie das Eisen so kann auch das Mangan in beträchtlichen Mengen mit absinkenden Partikeln sedimentieren und im Sediment festgelegt werden.

Mangan unterliegt in Standgewässern einem ähnlichen Redoxkreislauf wie Eisen, nur dass das schwer lösliche Mangan(IV) schon bei höheren Redoxspannungen zu Mangan(II) reduziert wird, d. h. zum Teil schon in der Wassersäule und nicht erst im Bereich des Sediments (MOORE, 1991). Aus Sedimenten wird Mangan bereits bei Sauerstoffgehalten von 3,5 - 4,5 mg/l freigesetzt (SCHWOERBEL, 1993). Wie beim Eisen können hierdurch auch in erheblichem Maße andere, toxischere Schwermetalle remobilisiert werden.

Mangan(II) wird, im Gegensatz zu Eisen(II), bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nicht als Sulfid ausgefällt. In kalkreichen Gewässern ist eine Ausfällung von $MnCO_3$ möglich, eventuell auch gemeinsam mit $CaCO_3$. Da es auch erst bei höheren Redoxspannungen immobilisiert wird, reichert sich Mangan in gelöster Form im Tiefenwasser von Seen an, wenn dieses kein O_2 enthält. Ins Tiefenwasser absinkende Eisen(III)-Partikel adsorbieren, soweit gelöster Sauerstoff vorhanden ist, gelöstes Mangan. Dieses wird dadurch teilweise oxidiert, dagegen eine äquivalente Menge an Eisen(III) reduziert (UHLMANN UND HORN, 2001).

Für die Umsetzung von Mangan sind auch mikrobielle Prozesse relevant (Eisenbakterien).

Mangan ist essentiell für Pflanzen und Tiere.

Mangan im Abwasser

Die Mangan-Gehalte im kommunalen Schmutzwasser sind i. d. R. gering. Konzentrationen $> 0,3$ mg Mn/l (KOPPE UND STOZEK, 1999) deuten auf einen gewerblichen Einfluss hin (z. B. Stahlverarbeitung).

Bei der Abwasserreinigung werden im wesentlichen nur die ungelösten Manganverbindungen entfernt. Ob und unter welchen Bedingungen des Klärprozesses auch gelöste Mangan(II)-Verbindungen entfernt werden ist z. Zt. noch unbekannt (KOPPE UND STOZEK, 1999).

10.2.7.3 Blei

Der Anteil von Blei an der Erdkruste beträgt 0,002 %. Es gelangt über Niederschläge (Ruhrgebiet: 0,03 mg Pb/l im fallenden Niederschlag; KOPPE UND STOZEK, 1999) und Abwässer in die Oberflächengewässer, sorbiert an Schwebstoffen, lagert sich im Gewässersediment ab und kann dort remobilisiert werden. Blei wird bei pH-Werten im Neutralbereich an Sedimente und Schwebstoffe adsorbiert und hat eine starke Affinität zu organischer Substanz mit der es stabile Komplexe bildet. Außerdem lagert es sich an Eisenhydroxide an. In Gewässern liegt Blei zu etwa 75 % in Suspension vor.

Blei liegt in Gewässern in den Oxidationsstufen Pb(II) und Pb(IV) vor, wobei bei anorganischen Verbindungen das Pb(II) überwiegt. Die organischen Bleiverbindungen leiten sich i. a. vom Pb(IV) ab und sind stabiler als die des Pb(II).

Blei ist kein essentielles Spurenelement.

10.2.7.4 Cadmium

Cadmium ist ein Begleitelement des Zinks im Erz. Es kommt mit 0,00003 % in der Erdkruste in viel niedrigerer Menge vor als Zink (0,003 %). Cadmium wird in Oberflächenwässer direkt über Niederschläge und Abwässer eingetragen oder indirekt über die Verwitterung von Gesteinen und Böden oder aus diffusen anthropogenen Quellen. Der Großteil (2/3 bis 3/4) des Cadmiums sorbiert an Schwebstoffen und lagert sich im Gewässersediment ab, wo es remobilisiert werden kann. Außer den anorganischen Verbindungen geht Cadmium auch mit organischen Substanzen, insbesondere mit Huminstoffen, Komplexe ein, die gut an die Feststoffe in Fließgewässern adsorbiert werden können.

Cadmium kommt nur als zweiwertige Verbindung vor.

Cadmium ist kein essentielles Spurenelement. Es zählt gemeinsam mit Quecksilber zu den am stärksten toxischen Schwermetallen.

10.2.7.5 Chrom

Chrom kommt mit einem Anteil von 0,02 % relativ häufig in der Erdkruste vor. In Gewässer gelangen Chrom und seine Verbindungen überwiegend durch betriebliche Abwassereinleitungen (Galvanisierung, Lederindustrie).

Es kann, ähnlich wie Mangan, in den verschiedenfarbigen Oxidationsstufen (I)-(VI) auftreten. Im Gewässer kommt es aber nur vor als Cr(III) (Chromit) und Cr(VI) (Chromat). Cr(VI) ist gut wasserlöslich, wird jedoch in Gegenwart organischen, oxidierbaren Materials zu Cr(III) reduziert. Die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) ist temperaturabhängig und verläuft langsam, wobei die Anwesenheit von Ca- und Mg- Verbindungen den Prozess durch Sorption von Cr(III) noch weiter verlangsamt.

Cr(III) hat eine große Affinität zu Tonmineralen, Fe-Hydroxid und Fe-/Mn-Oxiden. Für die Bindung von Cr(VI) spielen diese Parameter eine untergeordnete Rolle.

Chrom(III) ist ein essentielles Spurenelement. Chrom(VI) ist toxischer als Chrom(III).

Das Auftreten von gelösten Chromaten ist ein Zeichen massiver Verschmutzungen durch betriebliche Abwässer (metallverarbeitende Industrie).

10.2.7.6 Kupfer

Die obere Erdkruste enthält ca. 0,007 % Kupfer. Es tritt ein- und zweiwertig auf. Kupfer-Gehalte in Gewässern sind kaum natürlicher Herkunft. Sie stammen aus industriellen Abwässern, Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln oder aus durch Korrosion in Leitungen und Armaturen entstandenen Verbindungen.

In Gewässern liegt Kupfer z. T. zu über 90 % an Huminsäuren (gelöste organische Substanz) gebunden vor. Ferner hat Kupfer eine hohe Affinität zu Tonmineralien, Fe- und Mn-Oxiden und -Hydroxiden sowie Carbonaten. Daher sind die Kupfer-Gehalte in Sedimenten über 100 mal so hoch wie in der Wassersäule. Außerdem kann die Bindung an Tonpartikel zu einem beträchtlichen Transport von Kupfer führen.

Kupfer ist ein essentielles Spurenelement.

10.2.7.7 Nickel

Der Anteil von Nickel an der Erdkruste beträgt ca. 0,015 %. Nickel gelangt über Bodenabtrag und Niederschläge (3 µg/l; KOPPE UND STOZEK, 1999) in die Gewässer. Erhöhte Nickelgehalte in Oberflächengewässern deuten auf industriebedingte Zufuhren hin. Im Trinkwasser ist Nickel u. a. auf das Leitungsmaterial zurückzuführen.

In seinen Verbindungen ist Nickel überwiegend zweiwertig.

Durch seine Affinität zu Tonpartikeln und Mangan-Verbindungen ist Nickel im Wasser überwiegend an Schwebstoffe gebunden.

Für einige Organismen ist Nickel ein essentielles Element. Für den Menschen ist dies nicht erwiesen. Vergiftungen bei oraler Aufnahme von Nickel sind bisher nicht bekannt.

10.2.7.8 Quecksilber

Quecksilber hat von allen betrachteten Schwermetallen den geringsten Anteil an der Erdkruste. Es ist leichtflüchtig und verdampft bereits bei Zimmertemperatur. Aufgrund seiner Flüchtigkeit tritt es in geringen Konzentrationen ubiquitär auf. In Gewässern kann Quecksilber elementar oder in zweiwertiger Form vorliegen. In sauerstoffhaltigen Wässern liegt überwiegend die zweiwertige anorganische Form vor, unter reduzierenden Bedingungen bei einem pH-Wert > 5 hauptsächlich die metallische Form.

Quecksilber ist kein essentielles Spurenelement. Es zählt gemeinsam mit Cadmium zu den am stärksten toxischen Schwermetallen. Die Toxizität hängt von der chemischen Form ab. In der Regel sind Hg(II)-Verbindungen giftiger als einwertige und organische toxischer als anorganische Verbindungen.

Hauptquelle für Quecksilber im Abwasser sind gewerbliche und industrielle Einleitungen sowie die Quecksilber-Silber-Amalgame der Zahnplomben.

10.2.7.9 Zink

Die oberste Erdkruste enthält ca. 0,003 % Zink. Es kommt nur als zweiwertige Verbindung vor, in der Natur immer in Verbindung mit Blei und Cadmium. Erhöhte Konzentrationen in Oberflächengewässern sind auf die Einleitung von Abwasser aus der Metallverarbeitung zurückzuführen. Im Trinkwasser entstammt Zink insbesondere dem Leitungsmaterial. Bei Gehalten ab ca. 3 mg/l im Wasser wird es geschmacklich spürbar.

Zink ist ein essentielles Spurenelement.

10.2.7.10 Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Schwermetalle

Die für die betrachteten Schwermetalle einschlägigen Grenz-, Richt- und Orientierungswerte sind in Tab. 10.20 zusammengestellt.

Cadmium und Quecksilber gehören gem. EG (2001) bislang zur Gruppe der „prioritär gefährlichen Stoffe“ nach der Wasserrahmenrichtlinie (EG, 2000 A). Ableitungen, Emissionen und Freisetzungen dieser Stoffe sind innerhalb von 20 Jahren ab Zustimmung des Europaparlaments und des Rates zu beenden oder schrittweise einzustellen.

Tab. 10.20: Grenz-, Richt- und Orientierungswerte für Schwermetalle
 (Graudruck: Quelle ist nicht verbindlich, jedoch hilfreich für die Beurteilung)

Quelle	Werttyp	Einheit	Parameter								
			Fe	Mn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Standards für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer											
ABWAG (1976)	Schwellenwert	µg/l	-	-	50	5	50	100	50	1	-
		kg/a	-	-	2,5	0,5	2,5	5	2,5	0,1	-
Cadmiumrichtlinie (EG, 1983)	Grenzwert	µg/l	-	-	-	500	-	-	-	-	-
Quecksilberrichtlinie (EG, 1984)	Grenzwert	µg/l	-	-	-	-	-	-	-	50	-
EPER (EG, 2000) ¹⁾	Schwellenwert	kg/a	-	-	20	5	50	50	20	1	100
Standards für die Qualität von Wasser											
FISCHGEWV (1997)	Richtwert	µg/l	-	-	-	-	-	40 ²⁾³⁾	-	-	-
	Grenzwert	µg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	30 / 1.000 ³⁾⁴⁾
TRINKWV (2001)	Grenzwert	µg/l	200	50	10	5	50	2.000	20	1	-
TW-Versorgung aus Fließgewässern (DVGW, 1996)	Normalanforderung	µg/l	200 ²⁾	30 ²⁾	10	1	30 ²⁾	20	30	0,5	100 ²⁾
	Mindestanforderung	µg/l	1.000 ²⁾	250 ²⁾	20	2	50 ²⁾	50	40	1	300 ²⁾
Allgemeine Güteanforderungen (LWA NRW, 1991)	Allgemeine Güteanforderungen	µg/l	2.000	-	20	1	30	40	30	0,5	300
Wasser zur Beregnung (LWA NRW, 1991)	Richtwert	µg/l	2.000	2.000	50	6	10	20	10	4	2.000
Zielvorgaben oberirdische Gewässer (LAWA, 1998 A)	Zielvorgabe für aquat. Lebensgemeinschaften	µg/l	-	-	3,4	0,07	10	4	4,4	0,04	14
	Zielvorgabe für Schwebstoffe/Sediment	µg/l	-	-	3,4	0,09	3,1	3	1,8	0,05	7
	Zielvorgabe für Trinkwasserversorgung	µg/l	-	-	50	1	50	20	50	0,5	500
	Zielvorgabe für Fischerei	µg/l	-	-	5	1	-	-	-	0,1	-
	Zielvorgabe für Bewässerung	µg/l	-	-	50	5	50	50	50	1	1.000
Geringfügigkeits-schwellenwerte für Grundwasser (LAWA, 2004)	Geringfügigkeits-schwellenwert	µg/l	-	-	7	0,5	7 ⁸⁾	14	14	0,2	58
Standards für die Indirekteinleitung von Abwasser											
DWA-M 115-2 (2005)	Richtwert	µg/l	-	-	1.000	500	1.000	1.000	1.000	100	5.000
Standards für die Reinheit von Fällmitteln											
ATV-DVWK A 202 (2004 A)	Richtwert	mg / kg Fe	-	-	260	2,9	260	230	58	2,3	720

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tabelle

Quelle	Werttyp	Einheit	Parameter								
			Fe	Mn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Standards für die Qualität von Klärschlamm											
Klärschlammrichtlinie (EG, 1986)	Grenzwert	mg / kg m _T	-	-	750 – 1.200	20 – 40	-	1.000 – 1.750	300 – 400	16 – 25	2.500 – 4.000
ABFKLÄRV (1992)	Grenzwert	mg / kg m _T	-	-	900	10 / 5 ⁵⁾ 2 ⁶⁾	900	800	200	8	2.500 / 2.000 ⁵⁾
Arbeitspapier EU (EU, 2000)	Grenzwertvorschlag	mg / kg m _T	-	-	750/ 500/ 200 ⁶⁾	10/ 5/ 2 ⁶⁾	1.000/ 800/ 600 ⁶⁾	1.000/ 800/ 600 ⁶⁾	300/ 100/ 100 ⁶⁾	10/ 5/ 2 ⁶⁾	2.500/ 2.000/ 1.500 ⁶⁾
BMU/BMVEL (2002)	Grenzwertvorschlag	mg / kg m _T	-	-	80/ 60/ 40 ⁷⁾	1,4/ 0,9/ 0,5 ⁷⁾	75/ 45/ 25 ⁷⁾	80/ 70/ 50 ⁷⁾	60/ 45/ 25 ⁷⁾	0,8/ 0,5/ 0,2 ⁷⁾	450/ 390/ 330 ⁷⁾

Bemerkungen:

- 1) EPER: Europäisches Schadstoff-Emissionsregister (EG, 2000); für Einzeleinleitungen gem. IVU-Richtlinie (EG, 1996); kommunale Kläranlagen sind keine meldepflichtigen Anlagen nach der IVU-Richtlinie. Die Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potentielle Gewässerbelastung gewertet werden.
- 2) gelöst
- 3) Gestaffelte Werte für Kupfer und Zink nach Wasserhärtegraden; Angaben beziehen sich auf 100 mg CaCO₃/l
- 4) Salmonidengewässer / Cyprinidengewässer
- 5) je nach Boden
- 6) bis zum Jahr 2005 / bis zum Jahr 2015 / bis zum Jahr 2025
- 7) Tonböden / Lehm Böden / Sandböden
- 8) Chrom(III)

11 Auswirkungen der NUTRIOX-Dosierung im linksrheinischen Einzugsgebiet des GWK Köln-Stammheim

11.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

Im linksrheinischen (Lrh.) Kölner Stadtteil Niehl vereinigen sich fünf Mischwassersammler zur weiteren Ableitung über einen rd. 550 m langen Rheindüker zum Großklärwerk (GWK) Köln-Stammheim (Abb. 11.1).

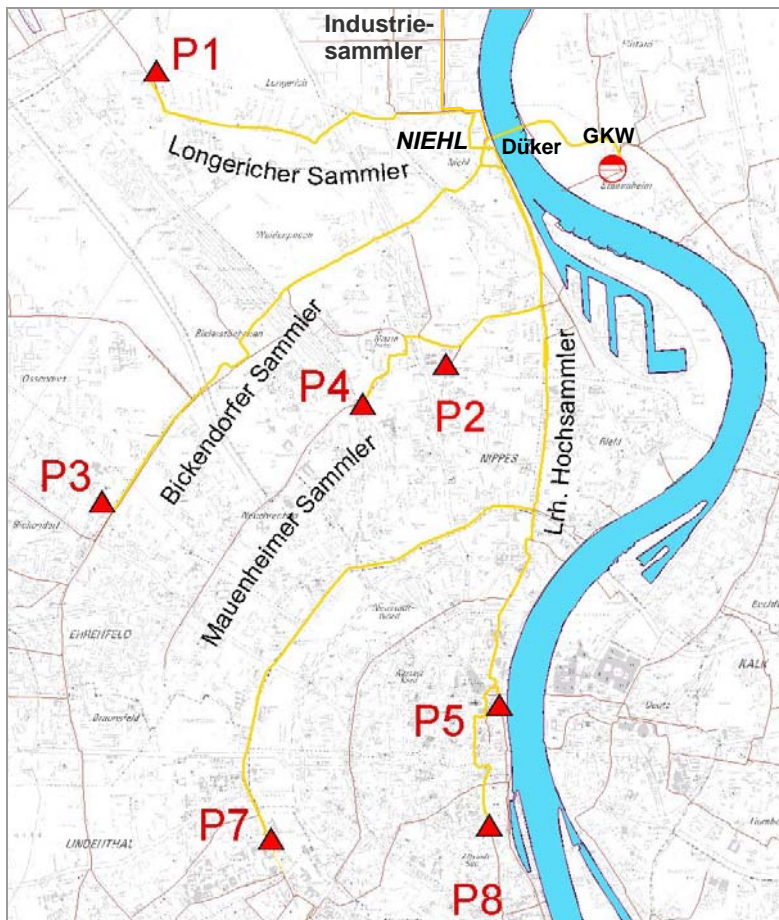


Abb. 11.1: Lrh. Sammler, rechtsrheinisches GWK Köln-Stammheim und Lage der Lrh. NUTRIOX-Dosierstellen P1-P5, P7, P8 (STEB KÖLN AÖR; Quelle Kartenhintergrund: STADT KÖLN, AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN, VERMESSUNG UND KATASTER)

Lage der Dosierstellen:

- P1: PW Mercatorstraße
- P2: PW Niehler Kirchweg
- P3: PW Teichstraße
- P4: PW Etzelstraße
- P5: PW Rheingarten
- P6: PW Kasernenstraße (rechtsrheinisch; nicht dargestellt)
- P7: PW Universitätsstraße
- P8: PW Im Sionstal

Mitte der 90er Jahre häuften sich in Niehl während der warmen Sommermonate die Bürgerbeschwerden über verstärkte Geruchsemissionen aus der Kanalisation. Als Ursache hierfür wurde die aufgrund der flachen Kanalisation bis zu 14 h lange Fließzeit des typisch kommunalen Abwassers ausgemacht, die zu einem anaeroben Abwassermilieu führte. Die seinerzeit zur Bekämpfung von Geruchsemissionen bekannten Verfahren wurden 1996 hinsichtlich der Anwendbarkeit, der Wirkung und Einflüsse auf die Kanalisation, Arbeitssicherheit, Handhabbarkeit und Auswirkungen auf den Klärwerksbetrieb geprüft. Unter den vorhandenen Gegebenheiten erschien die Dosierung von Nitrat als am besten geeignet.

Seit 1997 dosieren die STEB KÖLN AÖR die Calciumnitrat-Lösung NUTRIOX (vgl. Kap. 9.1) an sieben Stellen im lrh. Kanalnetz des GWK Stammheim (Abb. 11.1). Nach mehrjähriger Anwendung kann festgehalten werden, dass die Geruchsbeschwerden im Problembereich kontinuierlich abnahmen. Von anfänglich 60 Beschwerden pro Jahr ging letztlich nur noch eine Beschwerde ein.

In den Jahren vor und während der Dosierung wurden an verschiedenen Stellen im lrh. Kanalnetz, im lrh. Zulauf des GWK Köln-Stammheim und im GWK Abwasserproben genommen und analysiert. Anhand der verfügbaren Daten ist zu prüfen, ob und ggf. in welchem Maße durch die Zugabe von NUTRIOX eine Veränderung relevanter Abwasserparameter in der Kanalisation stattgefunden hat. Für den Fall, dass im Zulauf des GWK Köln-Stammheim signifikante Veränderungen der Abwasserbeschaffenheit infolge der NUTRIOX-Dosierung erkennbar sein sollten, ist zu untersuchen, in welchem Umfang sich durch die Zugabe von NUTRIOX Veränderungen der Reinigungsleistung des GWK Köln-Stammheim ergeben haben.

11.2 Dosierung von NUTRIOX

Die Dosierstellen liegen an verkehrsgünstig anzufahrenden Pumpwerken (Abb. 11.1), die Schutz vor Vandalismus bieten und über Platz für Lagertanks und einen Wasseranschluss verfügen. Alle Stellen sind mehrere Kilometer vom eigentlichen Emissionsschwerpunkt im Bereich des Dükers entfernt, so dass die Fließzeit zwischen den Dosierstellen und dem Düker jeweils > 1 h beträgt (Fließwege und Fließzeiten bei Trockenwetter vgl. Kap. 11.4.3). Erste Dosierungen an Stellen, von denen aus die Fließzeit bis zum Düker 30 min beträgt, brachten nicht den gewünschten geruchsreduzierenden Erfolg.

Die Dosieranlagen bestehen jeweils aus Dosiermitteltank, regelbaren Pumpen (Grund- und Regeldosierpumpe), Dosiermittelschläuchen und Kontrolleinrichtungen. Die Zugabe des Mittels erfolgt über einen Schlauch unmittelbar in einen Schacht des jeweiligen Sammlers.

Bei der Dosierung wird unterschieden in eine Grund- und eine Regeldosierung. Die Grunddosierung erfolgt von Anfang/Mitte März bis Anfang/Mitte November durchgängig auf konstantem, niedrigem Niveau. Die zusätzliche Regeldosierung wird in Abhängigkeit von den Parametern H_2S -Gehalt der Kanalluft (H_2S), Abwassertemperatur (T_{aq}), Außentemperatur (T) und Abfluss (Q) nach folgenden Grundsätzen hinzugeschaltet:

- **H_2S :** Regeldosierung setzt ab H_2S – Konzentrationen > 2 ppm ein oder
- **T_{aq} :** Regeldosierung, ausgehend von mittlerer Abwassertemperatur je Erhöhung um 1 °C oder
- **T :** Regeldosierung setzt zwischen $17 - 20$ °C ein.
- **Q :** Regeldosierung schaltet sich bei Regenereignissen aus (Rückgang H_2S – Bildung wegen Verdünnung und Sauerstoffzufuhr und ggf. Absinken der Abwassertemperatur); Steuerung über die Pumpenlaufzeiten.

Details der Dosierregeln sind Betriebsgeheimnis der Herstellerfirma des Dosiermittels. Aus diesem Grund liegen auch keine Ganglinien der Dosierströme vor.

Mit der Dosierung von NUTRIOX wurde 1997 begonnen. Abb. 11.2 zeigt den Gesamt-Jahresverbrauch aller Irh. Dosierstellen im Einzugsgebiet des GWK Stammheim in den Jahren 1997-2003. Nach einer anfänglichen Optimierung ist der Verbrauch in den Jahren 2001-2003 relativ konstant.

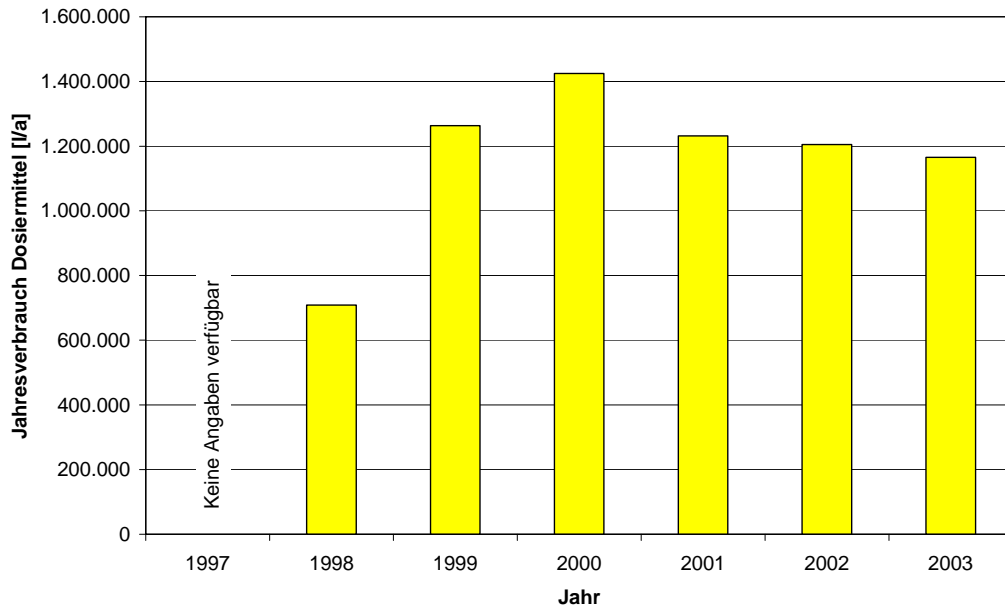


Abb. 11.2: Gesamt-Jahresverbrauch von NUTRIOX aller Dosierstellen im Irh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim in den Jahren 1997-2003 (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FA. YARA)

Eine nach Dosierstellen aufgeschlüsselte Angabe der Jahresverbrauchsmengen ist nur für den Zeitraum 2001 bis 2003 möglich. Abb. 11.3 veranschaulicht für diese Phase, dass sich die Jahresdosiermengen der Dosierstellen erheblich unterscheiden. Auch wird deutlich, dass die an einzelnen Dosierstellen verbrauchte Menge über die Jahre aufgrund unterschiedlicher Regulationsbedingungen (H_2S , T_{aq} , T , Q) schwankt.

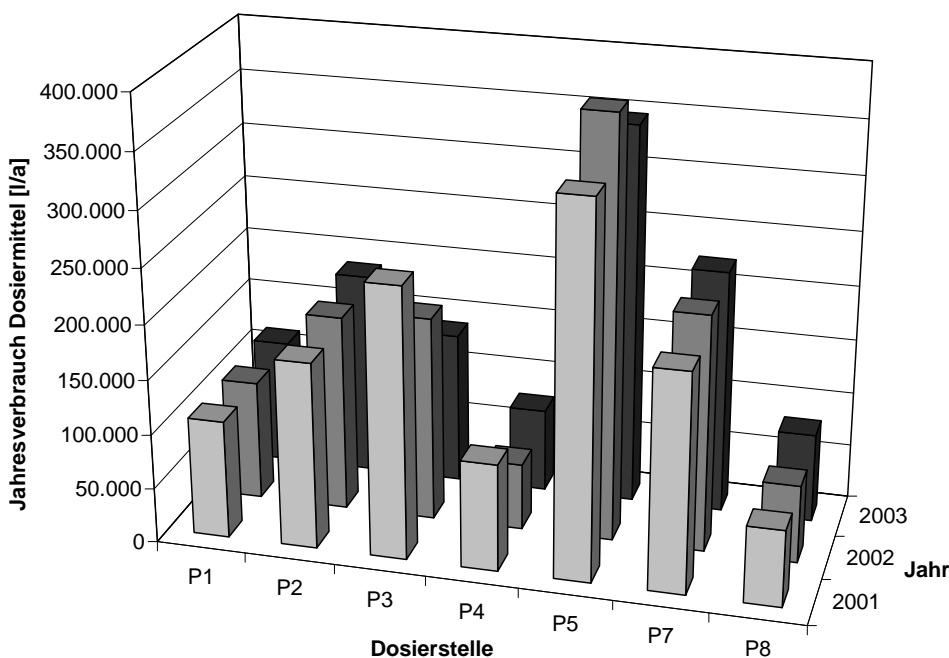


Abb. 11.3: Jahresverbrauch von NUTRIOX in den Dosierstellen im Irh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim in den Jahren 2001-2003 (Datenquelle: FA. YARA)

Tab. 11.1 differenziert die Dosierung in den Jahren 2001 bis 2003 in die Phase, in der sowohl Grund- als auch Regeldosierung stattfindet und in die restliche Jahresphase. Deutlich wird, dass jährlich 95,2 bis 98,7 % im Zeitraum 15. März bis 15. November dosiert werden. Je nach Dosierstelle schwankt dieser Anteil zwischen 90,0 % und 99,7 %.

Tab. 11.1: Jahresverbrauch von NUTRIOX in den Dosierstellen im Irh. Kanalnetz des GWK Stammheim in den Jahren 2001-2003, differenziert in die Phase der Grund- und Regeldosierung (15.3.-15.11.) und die restliche Jahresphase (Datenquelle: FA. YARA)

Jahr		Longericher Sammler	Bickendorfer Sammler	Mauenheimer Sammler		linksrheinischer Hochsammler			Summe	
		P1	P3	P2	P4	P5	P7	P8	[l/a]	[%]
		[l/a]	[l/a]	[l/a]	[l/a]	[l/a]	[l/a]	[l/a]	[l/a]	[l/a]
2001	15.3.-15.11.	107.123	232.492	164.893	95.795	306.194	197.395	69.038	1.172.930	95,2
	restl. Jahr	869	14.995	5.788	2.144	32.170	2.177	725	58.868	4,8
2002	15.3.-15.11.	105.203	170.732	178.555	58.989	344.025	207.868	67.345	1.132.717	94,0
	restl. Jahr	3.956	16.157	682	1.695	38.188	8.012	3.835	72.525	6,0
2003	15.3.-15.11.	113.595	138.085	184.967	75.756	334.108	222.177	81.037	1.149.725	98,7
	restl. Jahr	366	486	1.088	185	12.511	804	246	15.686	1,3

Die Ganglinien des wöchentlichen Dosiermittelverbrauchs in den Jahren 2001 bis 2003 gibt Abb. 11.4 wieder. Gut erkennbar ist der Einfluss der im Zeitraum von Anfang/Mitte März bis Anfang/Mitte November hinzugegebenen Grunddosierung. Der Zeitraum mit dem höchsten Dosiermittelverbrauch liegt 2001 bis 2003 jeweils etwa zwischen KW 30 und KW 34 (Juli/August). Ein Vergleich mit dem in Abb. 11.5 dargestellten Temperaturverlauf verdeutlicht, dass in dieser Phase auch die höchsten Lufttemperaturen herrschen.

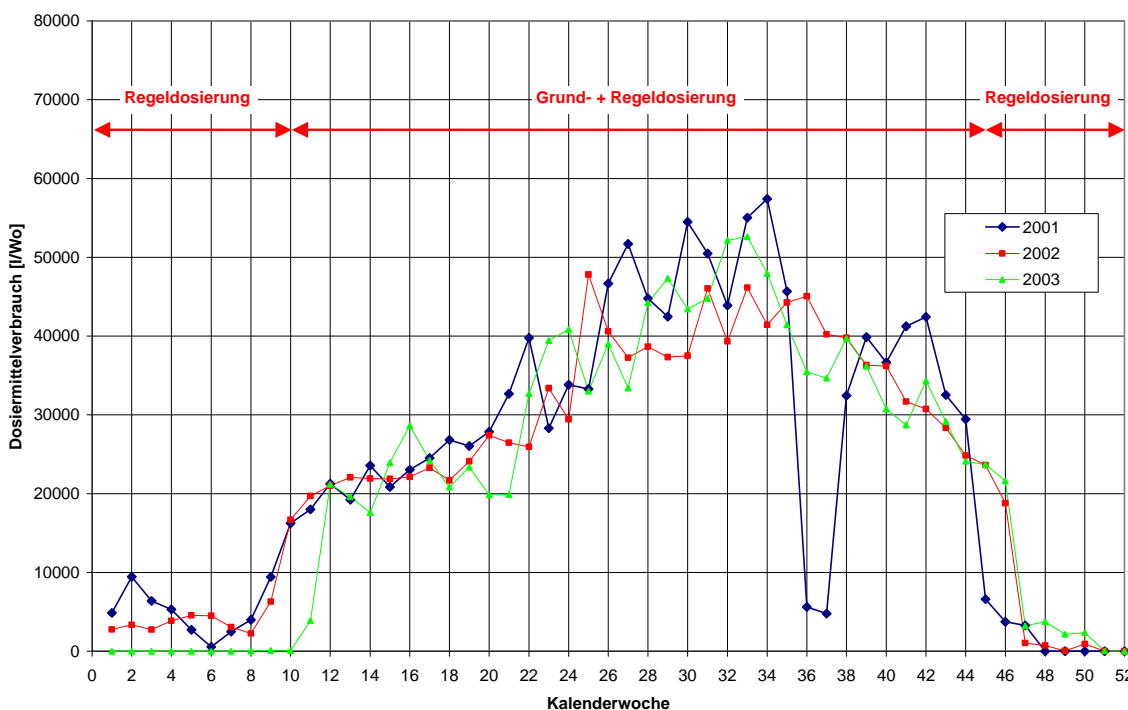


Abb. 11.4: Ganglinien des wöchentlichen Dosiermittelverbrauchs im Irh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim in den Jahren 2001 – 2003 (Datenquelle: FA. YARA)

(Daten s. CD; Datei Kap_11 > Kap_11_02 > Wochenmengen_NUTRIOX_2001-2003.xls)

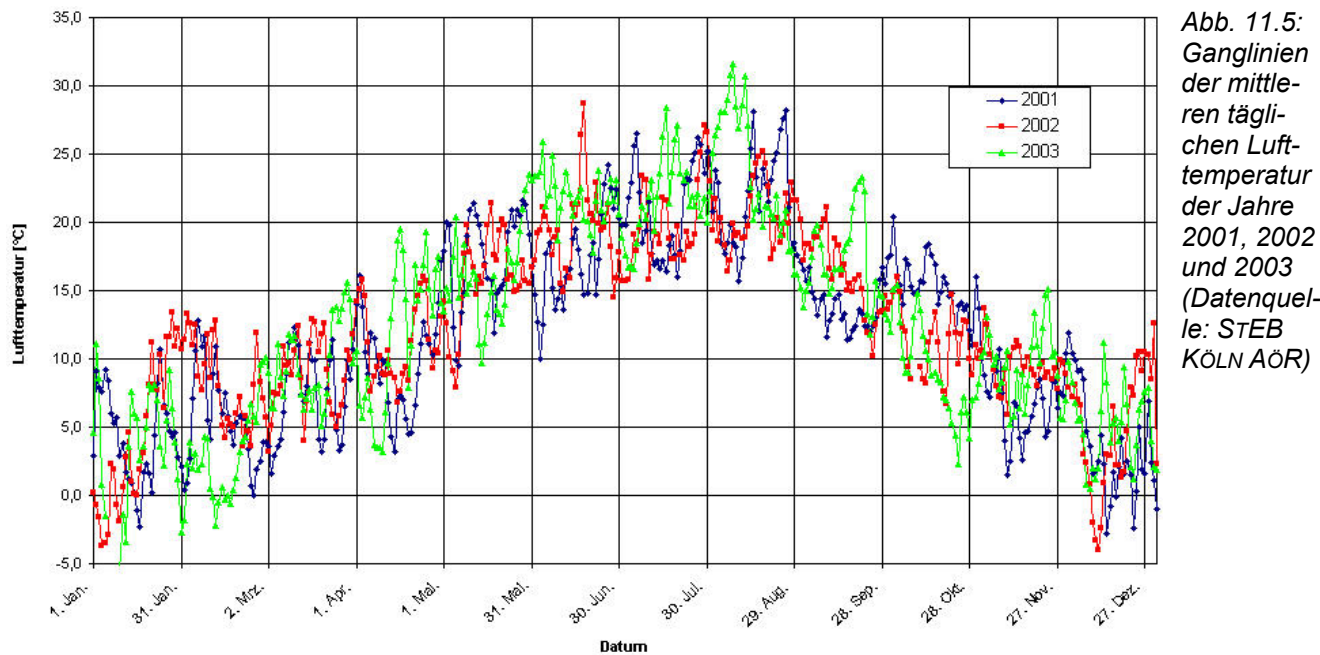


Abb. 11.5: Ganglinien der mittleren täglichen Lufttemperatur der Jahre 2001, 2002 und 2003 (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

Hauptbestandteile des Dosiermittels NUTRIOX sind Calcium (Ca) und Nitrat (NO_3^-) (vgl. Kap. 9.1.1). Mit den Tabellen Tab. 11.2 und Tab. 11.3 wird abgeschätzt, um welches Maß sich die Konzentrationen dieser beiden Stoffe im Abwasserstrom der Hauptsammler durch die Zugabe des Dosiermittels erhöhen. Tab. 11.2 gibt, bezogen auf den Zeitraum mit Grunddosierung, die mittleren wöchentlichen Bedingungen an, Tab. 11.3 die maximalen stündlichen (Angaben: FA. YARA). Betrachtungspunkte sind jeweils die Enden der Sammler.

Folgende vereinfachende Annahmen liegen diesen Abschätzungen zugrunde:

- Als Trockenwetterabfluss des lrh. Einzugsgebietes wird der von PECHER (1998) bestimmte mittlere Trockenwetterabfluss von $Q_{t24}=1.368 \text{ l/s}$ angesetzt. Die Aufteilung dieses Abflusses auf die Hauptsammler erfolgt entsprechend der Grunddaten der Kanalnetzberechnung von PECHER (1987), die allerdings von deutlich höheren Trockenwetterabflüssen ausgeht (vgl. Kap. 11.4.2).
- In der Kanalisation findet keine Umsetzung und Sedimentation der zugeführten Stoffe statt.
- Nur für Tab. 11.2: Die Dosierung erfolgt über die gesamte Woche in konstanter Höhe.

Unter diesen Annahmen liegt die zusätzliche mittlere $\text{NO}_3\text{-N-Konzentration}$ infolge Dosierung im Zulauf zum GWK Stammheim bei $4,3 \text{ mg/l}$ (*maximal*: $10,3 \text{ mg/l}$) und am Ende der Hauptsammler zwischen ca. 3 und 10 mg/l (*maximal*: ca. $8 - 27 \text{ mg/l}$). Die zusätzliche mittlere Ca-Konzentration liegt im Zulauf zum GWK Stammheim bei $6,2 \text{ mg/l}$ (*maximal*: $10,3 \text{ mg/l}$) und am Ende der Hauptsammler zwischen ca. $5 - 14 \text{ mg/l}$ (*maximal*: $12 - 38 \text{ mg/l}$).

Stichprobenhaft wurden von der FA. YARA für verschiedene PN-Zeiten die korrespondierenden Dosierströme der Dosierstellen im Zeitraum 2001 bis 2003 bereitgestellt. Die zeitlichen Verschiebungen aufgrund der Fließzeiten zwischen Dosier- und PN-Stellen (vgl. Kap. 11.4.3) wurden berücksichtigt. In den Haupt-PN-Phasen (vgl. Kap. 11.3) beträgt danach die rechnerische Erhöhung der $\text{NO}_3\text{-N-Konzentration}$ am Ende der Hauptsammler i. M. 10 mg/l (Longericher Sammler), 6 mg/l (Bickendorfer

Sammler), 13 mg/l (Mauenheimer Sammler) und 3 mg/l (Irh. Hochsammler). Ein Vergleich mit Tab. 11.2 zeigt, dass diese Werte ähnliche Größe haben, wie die rechnerische Erhöhung der NO₃-N-Konzentration bei Ansatz des mittleren wöchentlichen NUTRIOX-Verbrauchs.

Tab. 11.2: Mittlerer wöchentlicher NUTRIOX-Verbrauch im Zeitraum 2001-2003, dadurch zugeführte mittlere Frachten (B) und entsprechende zusätzliche mittlere Konzentrationen (C) im mittleren Trockenwetterabfluss (Q_{t24}) am Ende der Hauptsammler

Hauptsammler	zugehörige Dosierstellen	mittl. Ca(NO ₃) ₂ -Verbrauch		zus. mittl. B _{NO₃-N} ¹⁾	zus. mittl. B _{Ca} ²⁾	Q _{t24}		zus. mittl. C _{NO₃-N}	zus. mittl. C _{Ca}
		[l/Wo]	[%]	[g/s]	[g/s]	[l/s]	[%]	[mg/l]	[mg/l]
Industriesammler	-	-	-	-	-	64	4,7	-	-
Longericher Sammler	P1	3.066	9,4	0,56	0,80	57	4,2	9,8	14,0
Bickendorfer Sammler	P3	5.105	15,7	0,93	1,33	279	20,4	3,3	4,7
Mauenheimer Sammler	P2, P4	7.009	21,6	1,27	1,82	126	9,2	10,1	14,4
Linksrheinischer Hochsammler	P5, P7, P8	17.286	53,2	3,14	4,49	842	61,6	3,7	5,3
Summe bzw. Mittelwert:		32.466	100,0	5,90	8,43	1.368	100	4,3	6,2

Hinweise:

¹⁾ 1 l Ca(NO₃)₂ enthält 110 g NO₃-N

²⁾ 1 l Ca(NO₃)₂ enthält 157 g Ca

Tab. 11.3: Maximaler stündlicher NUTRIOX-Verbrauch im Zeitraum 2001-2003, dadurch zugeführte maximale Frachten (B) und entsprechende zusätzliche maximale Konzentrationen (C) im mittleren Trockenwetterabfluss (Q_{t24}) am Ende der Hauptsammler (Datenquelle max. NUTRIOX-Verbrauch: FA. YA-RA)

Hauptsammler	zugehörige Dosierstellen	max. Ca(NO ₃) ₂ -Verbrauch		zus. max. B _{NO₃-N} ¹⁾	zus. max. B _{Ca} ²⁾	Q _{t24}		zus. max. C _{NO₃-N}	zus. max. C _{Ca}
		[l/h]	[%]	[g/s]	[g/s]	[l/s]	[%]	[mg/l]	[mg/l]
Industriesammler	-	-	-	-	-	64	4,7	-	-
Longericher Sammler	P1	50	10,8	1,53	2,18	57	4,2	26,8	38,3
Bickendorfer Sammler	P3	75	16,2	2,29	3,27	279	20,4	8,2	11,7
Mauenheimer Sammler	P2, P4	82	17,7	2,51	3,58	126	9,2	19,9	28,4
Linksrheinischer Hochsammler	P5, P7, P8	255	55,2	7,79	11,12	842	61,6	9,3	13,2
Summe bzw. Mittelwert:		462	100,0	14,12	20,15	1.368	100	10,3	14,7

Hinweise:

¹⁾ 1 l Ca(NO₃)₂ enthält 110 g NO₃-N

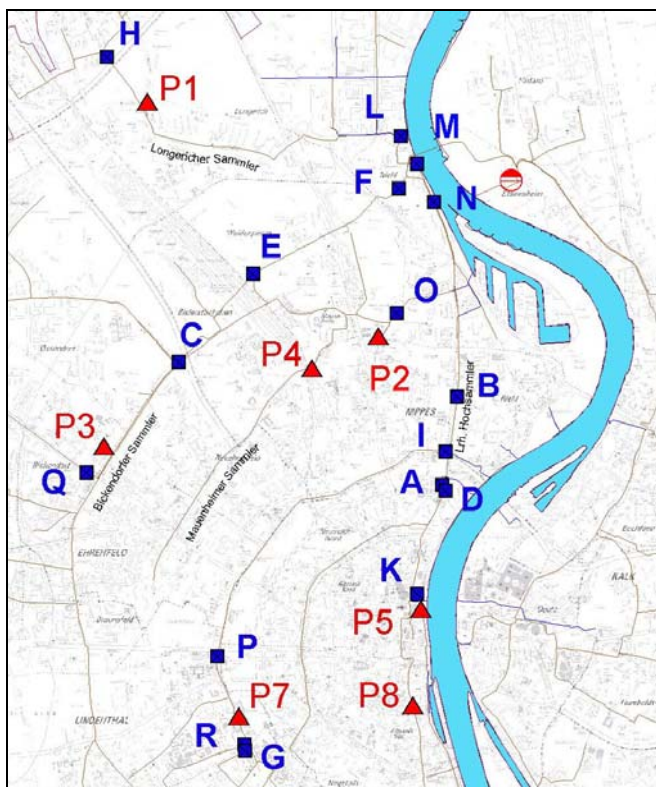
²⁾ 1 l Ca(NO₃)₂ enthält 157 g Ca

11.3 Probenahme

Abwasserstichproben wurden an folgenden Probenahmestellen (PN-Stellen) erfasst:

- PN-Stellen im lrh. Kanalnetz des GWK Stammheim (Tab. 11.4; Graudruck: Stellen mit einem nur geringen Stichprobenumfang $n < 50$)
- PN-Stellen GWK Stammheim (Abb. 11.6): Zulauf lrh. (1995-2003; $n=439$), Ablauf Zwischenklärung (1994-2003; $n=1.582$), Ablauf Filterstufe (1994-2003; $n=1.545$)

Tab. 11.4: PN-Stellen im lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, Quelle Kartenhintergrund: STADT KÖLN, AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN, VERMESSUNG UND KATASTER)



Probenahmestelle	Ort	Zeitraum Stichproben	Anzahl Stichproben
A	Älvenslebenstr.	1997-2003	9
B	Amsterdamer Str.	1997	4
C	Äußere Kanalstr.	1995-2003	89
D	Clever Str.	1997-2003	8
E	Etzelstr.	1997-2003	39
F	Feldgärtenstr.	1995-2003	953
G	Kerpener Str.	1997-2003	12
H	Heimersdorfer Str.	1995-2003	89
I	Innere Kanalstr.	1996-2003	8
K	Kostgasse	1997-2003	12
L	Merkenicher Str.	1995-2003	1.001
M	Niehler Damm 213	1995-2003	923
N	Niehler Damm 135	1997-2003	911
O	Niehler Kirchweg	1995-2003	139
P	Universitätsstr.	1997-2003	10
Q	Venloer Str.	1996-2003	11
R	Zülpicher Str.	1997-2003	10

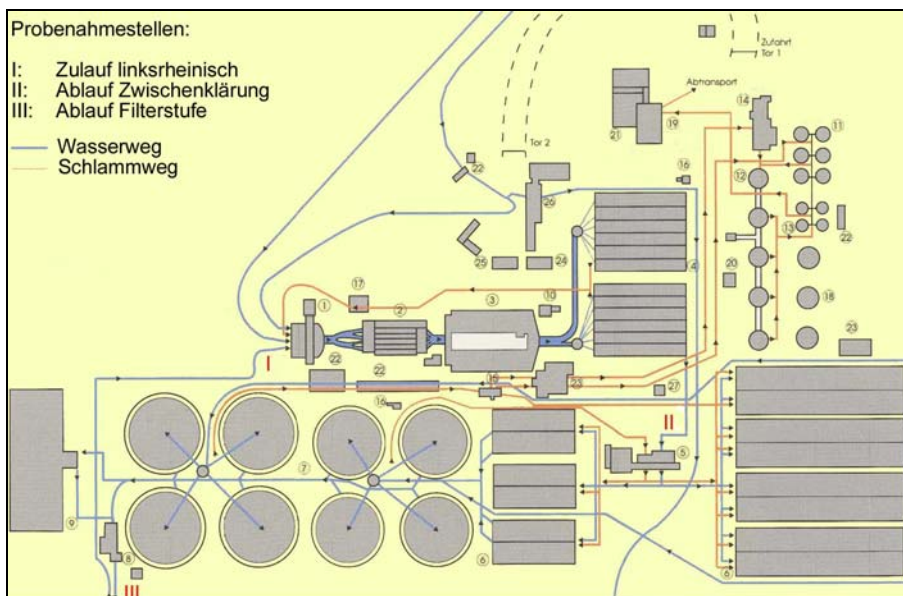


Abb. 11.6: PN-Stellen auf dem GWK Köln-Stammheim (Quelle: STEB KÖLN AÖR)

Die Abwasserstichproben wurden von den STEB KÖLN AÖR zur niederschlagsfreien Zeit dem Trockenwetterabfluss entnommen. Da es sich um eine Mischkanalisation handelt, kann eine Beeinflussung durch stark verzögert eingeleitetes *Regenwasser* (z. B. Pumpwerke) *nicht ausgeschlossen* werden.

Die PN-Zeitpunkte an den PN-Stellen waren nicht auf den Wellenablauf des Abwasserstroms abgestimmt. Daher bestand bei der Datenauswertung keine Möglichkeit, die Analyseergebnisse zeitlich miteinander in Bezug zu setzen.

Die PN-Zeitpunkte sind von Bedeutung, da die Dosierstärke in Abhängigkeit von den in Kap. 11.2 genannten Parametern geregelt wird. Angaben zur Dosierstrategie unterliegen dem Betriebsgeheimnis der FA. YARA. Aus den Untersuchungen an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Kap. 12) kann aber geschlossen werden, dass der Dosierstrom während des Nachtabflusses deutlich reduziert wird (Abb. 12.10, 4:00 – 6:00 h) und in den darauf folgenden Morgenstunden stark zunimmt. Eine Übertragbarkeit der in Abb. 12.12 dargestellten Verhältnisse ist nicht gegeben, da die Dosierstrategie u. a. von den Fließzeiten zwischen der Dosierstelle und dem jeweiligen Geruchsschwerpunkt abhängt.

Die nachfolgenden Abb. 11.7 bis Abb. 11.9 zeigen für PN-Stellen, die in Fließrichtung unterhalb der Dosierstelle liegen, d. h. für die durch Dosierung beeinflussten Stellen, die Häufigkeitsverteilung der PN-Zeitpunkte. Nicht dargestellt sind PN-Stellen, in denen nur wenige PN stattfanden (vgl. Tab. 11.4). Erkennbar ist, dass in den Kanal-PN-Stellen sowohl in den Vormittags- als auch in den Abendstunden beprobt wurde, vielfach am jeweils gleichen Tag. Allerdings fand diese Doppelbeprobung nur in den Jahren 1995 – 1999 statt. In den darauf folgenden Jahren 2000 – 2003 beschränkte sich die PN auf den Vormittag. Im Irh. Zufluss des GWK Stammheim wurde i. d. R. täglich 1x in den Vormittags- oder frühen Nachmittagsstunden beprobt.

Aus den Abb. 11.7 bis Abb. 11.9 lassen sich die zeitlichen Schwerpunkte der PN in den Kanal-PN-Stellen ablesen. Mit Hilfe der in Kap. 11.4.3 abgeschätzten Fließzeiten des Trockenwetterabflusses zwischen den Dosier- und PN-Stellen können die korrespondierenden Dosierphasen ermittelt werden, die in Tab. 11.5 aufgeführt sind.

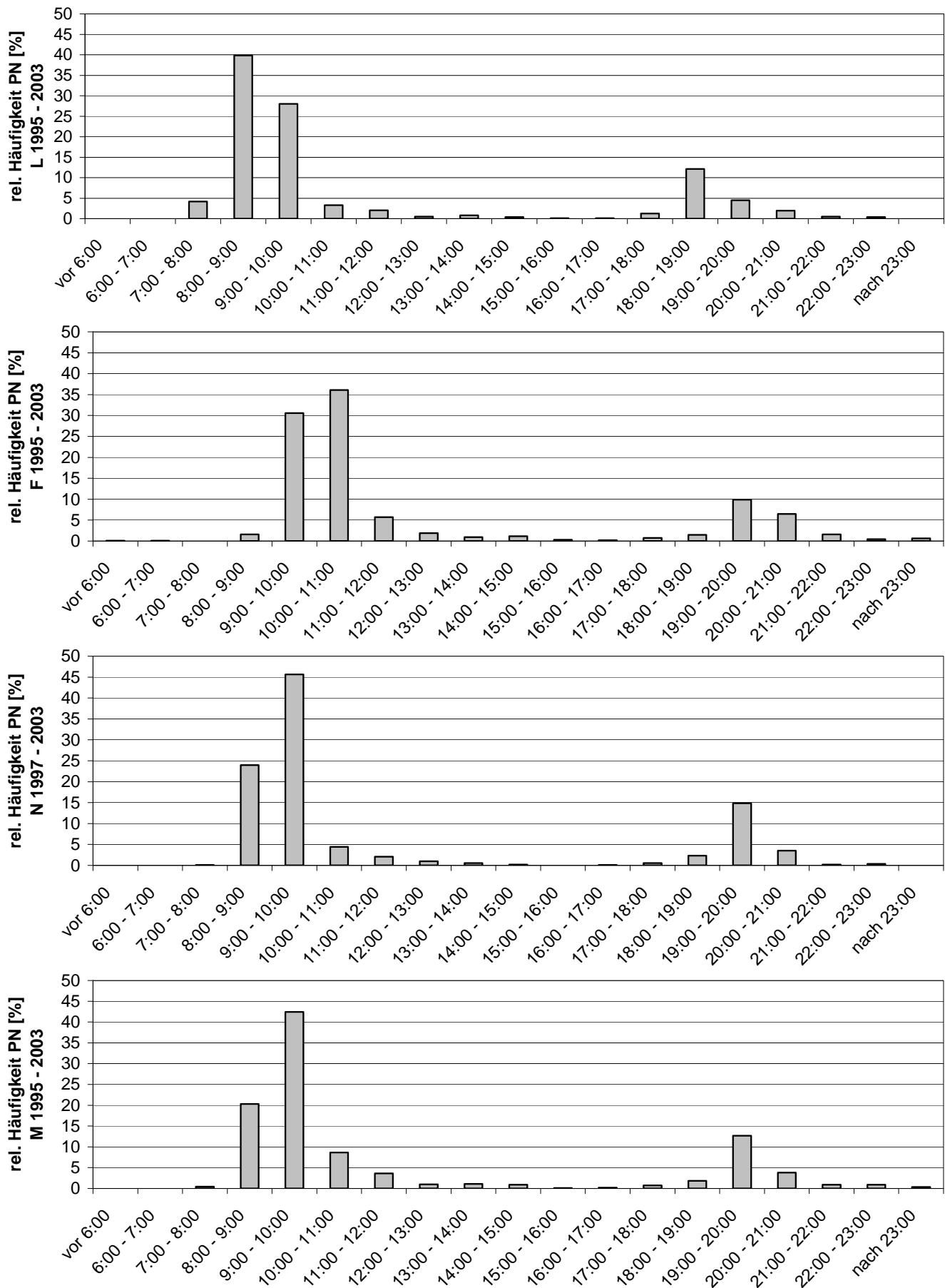


Abb. 11.7: Relative Häufigkeit der PN-Zeitpunkte für die am Ende der Hauptsammler gelegenen PN-Stellen L, F, N und M im Zeitraum 1995/1997 – 2003 (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

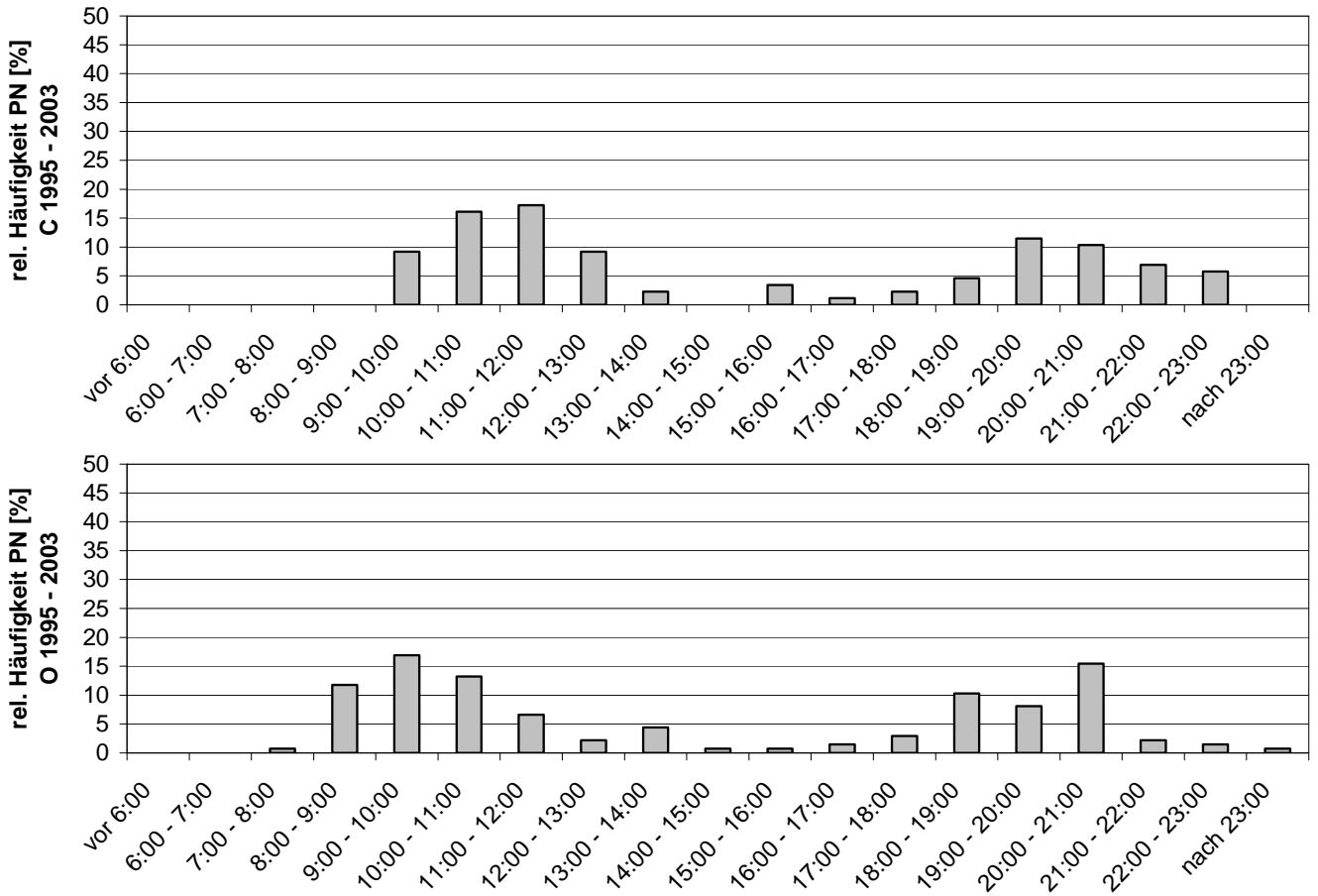


Abb. 11.8: Relative Häufigkeit der PN-Zeitpunkte für die in geringer Entfernung zur Dosierstelle gelegenen PN-Stellen C und O im Zeitraum 1995 – 2003 (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

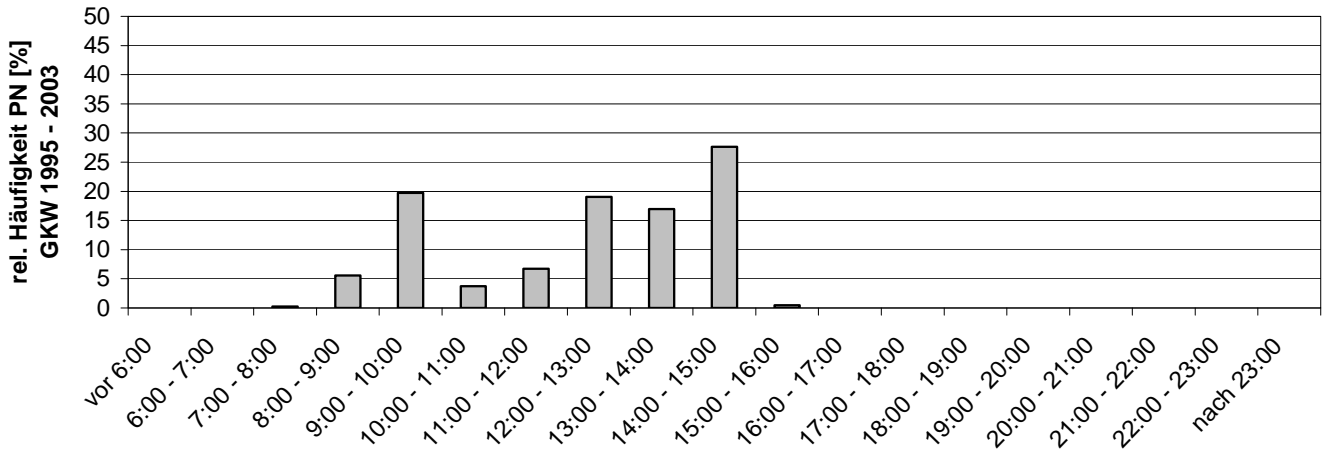


Abb. 11.9: Relative Häufigkeit der PN-Zeitpunkte im Irh. Zulauf zum GWK Stammheim im Zeitraum 1995 – 2003 (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

Tab. 11.5: Abschätzung der mit den Haupt-PN-Phasen korrespondierenden Dosierphasen

Hauptsammler	PN-Stelle	PN-Phase	Fließzeit bei Q_t [h]	Dosierstelle	Dosierphasen (ca.)
Longericher Sammler	L	8:00 – 10:00	2,7	P1 Mercatorstr.	5:20 – 7:20
Bickendorfer Sammler	F	9:00 – 11:00	2,7	P3 Teichstr.	6:20 – 8:20
	C	9:00 – 13:00	0,8		8:10 – 12:10
Mauenheimer Sammler	N	8:00 – 10:00	1,4	P2 Niehler Kirchweg	6:30 – 8:30
			2,1	P4 Etzelstr.	6:00 – 8:00
	O	8:00 – 12:00	0,3	P2 Niehler Kirchweg	7:40 – 11:40
			1,0	P4 Etzelstr.	7:00 – 11:00
Linksrheinischer Hochsammler	M	8:00 – 10:00	3,4	P7 Universitätsstr.	4:30 – 6:30
			2,7	P8 Im Sionstal	5:20 – 7:20
			2,0	P5 Rheingarten	6:00 – 8:00

11.4 Verfügbare Daten

11.4.1 Abwasserbeschaffenheit

Tab. 11.6 zeigt, auf welche Parameter die Abwasserstichproben im lrh. Kanalnetz bzw. vor oder auf dem GWK Stammheim analysiert worden waren.

Tab. 11.6: Analysierte chemisch-physikalische Abwasserparameter der Abwasserstichproben (X: analysiert; n. a.: nicht analysiert)

Parameter			Davon analysiert für Probenahmestellen	
			im lrh. Kanalnetz des GWK Stammheim	im Zulauf bzw. auf GWK Stammheim
T_{aq}	[° C]	Temperatur	X	X
pH	[-]	pH-Wert	X	X
LF	[mS/cm]	Leitfähigkeit	X	X
CSB	[mg O ₂ /l]	Chemischer Sauerstoffbedarf	X	X
BSB ₅	[mg O ₂ /l]	Biochem. Sauerstoffbedarf	n. a.	X
NH ₄ -N	[mg N/l]	Ammonium-Stickstoff	X	X
NO ₃ -N	[mg N/l]	Nitrat-Stickstoff	X	X
N _{org}	[mg N/l]	Organischer Stickstoff	n. a.	X ^{*)}
P _{ges}	[mg/l]	Gesamter Phosphor	n. a.	X
SO ₄ ³⁻	[mg/l]	Sulfat	X	X
S ²⁻	[mg/l]	Sulfid	X	X

^{*)} bzw. Berechnung von N_{org} aus gemessenem TKN: N_{org} = TKN – NH₄-N

Die beigefügte CD enthält unter dem Dateiordner *Kap_11 > Kap_11_04* die Analyseergebnisse der o. g. Abwasserstichproben.

11.4.2 Trockenwetterabflüsse

Für keine der in Kapitel 11.3 aufgeführten PN-Stellen liegen Messergebnisse für den Trockenwetterabfluss vor. Zurückgegriffen wird daher auf den von PECHER (1998) bestimmten *l_{rh}. Trockenwetterzufluss zum GWK Stammheim*: das Tagesmittel beträgt $Q_{t24}=1.368$ l/s. Zur Abschätzung, wie sich dieser Betrag auf die fünf l_{rh}. Hauptsammler (vgl. Abb. 11.1) aufteilt, werden die Daten der hydraulischen Kanalnetzberechnung von PECHER (1987) zugrundegelegt; die 1987 angesetzten Trockenwetterabflüsse sind jedoch zu hoch, da nach Angaben der STEB KÖLN AÖR zum damaligen Zeitpunkt u. a. von einem häuslichen Schmutzwasseranfall von $q_h=170$ l/(E d) ausgegangen wurde, derzeit jedoch nach Angaben der STEB KÖLN AÖR eher von $q_h=130$ l/(E d) auszugehen ist.

Tab. 11.7 gibt jeweils für das Ende der Hauptsammler den mittleren Trockenwetterabfluss an. Aus den Daten gem. PECHER (1987) ergibt sich die prozentuale Aufteilung des Trockenwetterabflusses auf die Hauptsammler. Unter der Annahme, dass diese Aufteilung unverändert bleibt, wird der 1998 von PECHER ermittelte Trockenwetterabfluss von $Q_{t24}=1.368$ l/s auf die Hauptsammler verteilt.

Tab. 11.7: *Mittlere Trockenwetterabflüsse am Ende der jeweiligen Hauptsammler ($Q_{t24,alt}$ auf Grundlage von PECHER, 1987 nach Angaben von SCHUBERT, 2004)*

Hauptsammler	$Q_{t24,alt}$ PECHER (1987)		Q_{t24} (reduziert)	
	[l/s]	[%]	[l/s]	[%]
Industriesammler	143	4,7	64	4,7
Longericher Sammler	128	4,2	57	4,2
Bickendorfer Sammler	623	20,4	279	20,4
Mauenheimer Sammler	280	9,2	126	9,2
Linksrheinischer Hochsammler	1.879	61,6	842	61,6
Summe:	3.053	100	1.368	100

11.4.3 Fließwege und Fließzeiten bei Trockenwetter

Tab. 11.8 macht Angaben zu den Fließwegen und Fließzeiten zwischen den Dosierstellen und den dazu nächstgelegenen PN-Stellen (vgl. Tab. 11.4). Für den Longericher Sammler wird keine PN-Stelle aufgeführt, da die nächstgelegene PN-Stelle sich am Sammlerende befindet und daher Tab. 11.9 zuzuordnen ist.

Tab. 11.8: Fließwege und abgeschätzte Fließzeiten zwischen den Dosier- und den dazu nächstgelegenen PN-Stellen C, O, P und K (Fließwege nach Angaben der STEB KÖLN AÖR auf Grundlage digitaler Kanalbestandspläne; mittlere Geschwindigkeiten abgeschätzt auf Grundlage von PECHER, 1987 nach Angaben von SCHUBERT, 2004)

Hauptsammler	von Dosierstelle	bis PN-Stelle	Länge Fließweg [m]	Mittl. Geschwindigkeit bei Q_{t24} [m/s]	Fließzeit bei Q_{t24} [h]
Longericher Sammler	P1 Mercatorstr.	-	-	-	-
Bickendorfer Sammler	P3 Teichstr.	C	1.605	≈ 0,6	0,8
Mauenheimer Sammler	P2 Niehler Kirchweg	O	450	≈ 0,5	0,3
	P4 Etzelstr.		1.725	≈ 0,5	1,0
Linksrheinischer Hochsammler	P7 Universitätsstr.	P	850	≈ 0,4	0,6
	P8 Im Sionstal	K	1.870	≈ 0,7	0,7
	P5 Rheingarten		220	≈ 0,6	0,1

Tab. 11.9 nennt die Fließwege und Fließzeiten zwischen den Dosierstellen und PN-Stellen an den Enden der Hauptsammler. Der Industriesammler ist ohne Dosierung und wird daher nicht aufgeführt.

Tab. 11.9: Fließwege und abgeschätzte Fließzeiten zwischen den Dosier- und PN-Stellen an den Enden der Hauptsammler (Fließwege nach Angaben der STEB KÖLN AÖR auf Grundlage digitaler Kanalbestandspläne; mittlere Geschwindigkeiten abgeschätzt auf Grundlage von PECHER, 1987 nach Angaben von SCHUBERT, 2004)

Hauptsammler	von Dosierstelle	bis PN-Stelle	Länge Fließweg [m]	Mittl. Geschwindigkeit bei Q_{t24} [m/s]	Fließzeit bei Q_{t24} [h]
Longericher Sammler	P1 Mercatorstr.	L	3.910	≈ 0,4	2,7
Bickendorfer Sammler	P3 Teichstr.	F	5.690	≈ 0,6	2,7
Mauenheimer Sammler	P2 Niehler Kirchweg	N	2.480	≈ 0,5	1,4
	P4 Etzelstr.		3.755	≈ 0,5	2,1
Linksrheinischer Hochsammler	P7 Universitätsstr.	M	9.140	0,4 – 1,0	3,4
	P8 Im Sionstal		7.785	0,7 – 1,0	2,7
	P5 Rheingarten		6.135	0,6 – 1,0	2,0

Die den angegebenen Fließzeiten zugrunde liegenden Trockenwetterabflüsse sind zu hoch (vgl. Kap. 11.4.2), so dass die tatsächlichen Fließzeiten etwas größer sind, die Abweichung von den genannten Werten jedoch im tolerierbaren Rahmen bleibt.

Die Fließzeiten zwischen den in Tab. 11.9 genannten PN-Stellen am Ende der Sammler und dem Irh. Zulauf zum GWK Stammheim betragen zwischen 1,0 und 1,25 h (vgl. Kap. 16.10.1).

11.5 Datenauswertung

11.5.1 Zu klärende Fragestellungen und Hinweise zur Datenauswertung

11.5.1.1 Zu klärende Fragestellungen

In Kapitel 9.1.2 wurden die mit der NUTRIOX-Dosierung verbundenen Wirkungen dargestellt. In den nachfolgenden Kapiteln 11.5.2 bis 11.5.4 sollen auf Grundlage der im lrh. Kanalnetz und im Bereich des GWK Stammheim verfügbaren Analyseergebnisse folgende Aspekte betrachtet werden:

1. Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, vorzugsweise durch Denitrifikation
2. Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen infolge Dosierung
3. Wirkung der Dosierung auf den Sulfid-Gehalt des Abwassers

Aufgrund mangelnder Datenverfügbarkeit können nicht betrachtet werden:

- Erhöhung der Calcium-Konzentration infolge Dosierung
- Fällungsreaktionen infolge Dosierung

11.5.1.2 Hinweise zur Datenauswertung

Bei der Datenauswertung sind statistische Kenngrößen u. a. für Konzentrationen zu ermitteln. Dabei werden Konzentrationen, die unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, wie folgt einbezogen:

1. wenn $>10\%$ der Stichprobenwerte $> BG$: Berücksichtigung aller Messwerte $< BG$ mit $0,5 \cdot BG$
2. sonst: Berücksichtigung aller Messwerte $< BG$ mit „0“

Dies entspricht der Empfehlung des LAWA-Ausschusses „Anlagenbezogener Gewässerschutz“ (LAWA, 2003) zur Berücksichtigung von Konzentrationen bei der Frachtberechnung. Dabei ist zu beachten, dass die BG für einen Parameter keine feste Größe ist, sondern von der Probenmatrix und den davon abhängigen Analysenbedingungen abhängt. So liegt die BG z. B. für den Parameter $\text{NO}_3\text{-N}$ zwischen $0,2 \text{ mg/l}$ und $5,6 \text{ mg/l}$.

Die aus den Analysedaten gebildeten Stichproben werden bereinigt, indem jeweils 5% der Randwerte der nach Größe sortierten Stichproben abgeschnitten werden (Bildung des 5% - und 95% -Perzentils). Das arithmetische Mittel der bereinigten Stichprobe wird als „Gestütztes Mittel“ bezeichnet.

Kern der Datenauswertung ist der Vergleich der Abwasserbeschaffenheit aufgrund von Stichproben mit und ohne NUTRIOX-Dosierung. Die von der NUTRIOX-Dosierung *unbeeinflusste* Abwasserbeschaffenheit (Referenz-Zustand; Zustand „ohne Dosierung“) wird auf Grundlage folgender Stichproben ermittelt (vgl. Abb. 11.10):

- Analysedaten aus den Jahren 1995 und 1996 (beide ohne NUTRIOX-Dosierung) für alle PN-Stellen im Kanalnetz und die PN-Stelle im Zulauf zum GWK.

- Analysedaten für PN-Stellen, die in Fließrichtung vor den Dosierstellen liegen und daher über den gesamten Betrachtungszeitraum 1995-2003 von der NUTRIOX-Dosierung unbeeinflusst sind. Dies sind die PN-Stellen H, Q, G und R.
- Analysedaten für PN-Stellen, die in Fließrichtung hinter den Dosierstellen liegen für Zeiträume *ohne* Grunddosierung. Die Verwendung der Daten ist vertretbar, da in diesen Phasen nur kleine NUTRIOX-Mengen zugegeben wurden (vgl. Tab. 11.1). Aufgrund der Unsicherheit über den tatsächlichen Beginn/Ende der Grunddosierung wird der Betrachtungszeitraum auf die Monate Dezember bis Februar eingeschränkt. Unter dieser Vorgabe werden die PN-Stellen L, C-E-F, O-N, P-I-B-M und K-D-A im Kanalnetz und die PN-Stelle im Zulauf zum GWK betrachtet.

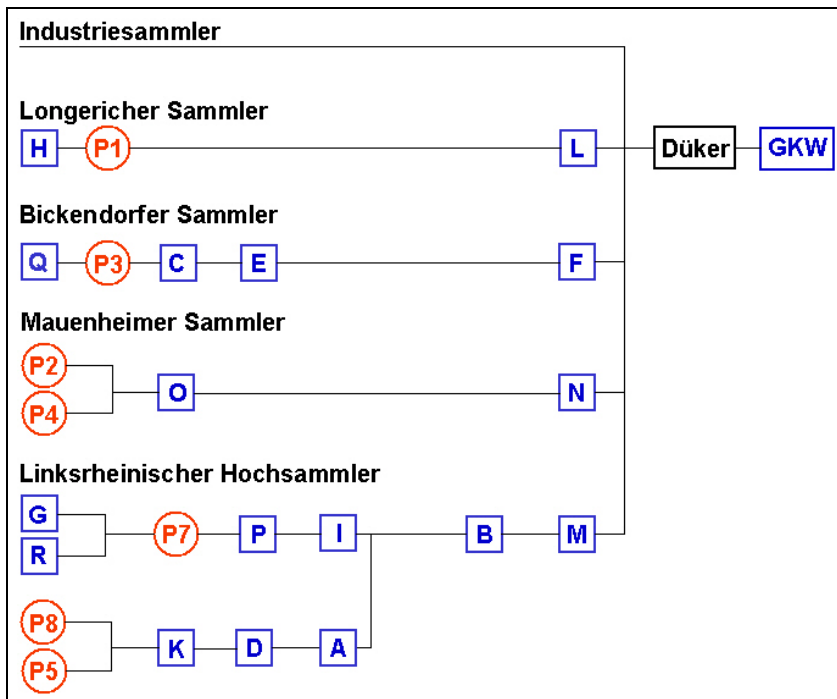


Abb. 11.10:
Schematisierte Darstellung der Lage der Dosier- (rot) und PN-Stellen (blau) in den Hauptsammlern und vor dem GWK Stammheim (vgl. Tab. 11.4 und Abb. 11.6)

Die Auswertung der Analysedaten erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln in Fließrichtung, d. h. (vgl. Abb. 11.10)

- zunächst für die den Dosierstellen am nächsten gelegenen PN-Stellen C, O, P und K,
- gefolgt von den an den Sammlerenden liegenden PN-Stellen L, F, N und M
- und schließlich im lrh. Zulauf zum GWK Stammheim (Zulauf GWK).

Größte Bedeutung bei der Datenauswertung besitzen die an den Sammlerenden, ca. 1,0 bis 1,25 h Fließzeit vor dem GWK Stammheim gelegenen PN-Stellen L, F, N und M, da hier die mit Abstand meisten Proben genommen wurden (vgl. Tab. 11.4). Allerdings wurde die PN vorwiegend in Phasen mit Dosierung durchgeführt, so dass die Größe der Stichprobe ohne Dosierung relativ klein ist (vgl. Tab. 11.12).

Das Abwasser des Industriesammlers (vgl. Abb. 11.1, Abb. 11.10) wird nicht weiter betrachtet, da hier kein NUTRIOX dosiert wurde. Es entstammt vorwiegend Industriebetrieben. Im Vergleich zu dem

Abwasser der übrigen Sammler weist das Abwasser des Industriesammlers im $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt signifikante Unterschiede auf (Tab. 11.10). Für die Auswertung der Daten im lrh. Zulauf zum GWK Stammheim ist dies irrelevant, da der Abflussanteil des Industriesammlers an diesem Zulauf nur 4,7 % (vgl. Tab. 11.7) beträgt.

Tab. 11.10: *Eigenschaften (gest. Mittelwerte) der Trockenwetterabflüsse an der PN-Stelle S im Industriesammler und den PN-Stellen L, F, N und M sowie im lrh. Zulauf zum GWK Stammheim (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)*

Sammler	PN-Ort	pH [-]	CSB [mg O ₂ /l]	BSB ₅ [mg O ₂ /l]	CSB/BSB ₅ [-]	TKN [mg N/l]	NH ₄ -N [mg N/l]	NO ₃ -N [mg N/l]	Sulfat [mg/l]	Sulfid [mg/l]
Industriesammler ^{*)}	S	7,5	688	251	2,74	46	14	0,3	101	0,9
Longericher Sammler	L	8,0	662	-	-	-	50	0,6	107	2,7
Bickendorfer Sammler	F	7,7	664	-	-	-	40	0,3	122	2,2
Mauenheimer Sammler	N	8,1	638	-	-	-	53	0,1	102	1,0
lrh. Hochsammler	M	7,8	821	-	-	-	40	0,3	99	1,8

zum Vergleich

lrh. Zulauf zum GWK	GWK	8,1	681	334	2,04	57	33	0,9	118	0,4
---------------------	-----	-----	-----	-----	------	----	----	-----	-----	-----

^{*)} Sammler führt betriebliches Abwasser

11.5.2 Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs

PN-Stellen C, O, P und K (Abb. 11.10)

Daten liegen vor für die Stickstoff-Parameter NO₃-N und NH₄-N (vgl. Tab. 11.6).

Tab. 11.11 fasst die wesentlichen Informationen zu den Analysedaten für den Nitrat-Stickstoff in den PN-Stellen C, O, P und K zusammen. Erkennbar ist, dass für P und K keine belastbaren Aussagen getroffen werden können, da zu wenig Proben genommen wurden. Aus diesem Grund werden diese beiden PN-Stellen im weiteren nicht betrachtet.

Der überwiegende Teil der in C und O gemessenen Konzentrationen liegt sowohl mit als auch ohne Dosierung unter der BG (Bestimmungsgrenze). In der Phase mit NUTRIOX-Dosierung ist nur eine leichte Erhöhung der mittleren Nitrat-Stickstoff-Konzentration gegenüber der Phase ohne NUTRIOX-Dosierung festzustellen. Zur angemessenen Beurteilung der als gestütztes Mittel angegebenen Konzentrationen ist die in Kap. 11.5.1.2 getroffene Regelung zum Umgang mit Messwerten < BG zu berücksichtigen, die im Falle, dass > 10 % der Messwerte über BG liegen, zu einem gewissen Offset führt, der von der Größe der BG abhängt (Beispiel PN-Stelle P gem. Tab. 11.11: gemessen wurde 1 über der BG liegender Analysewert von 1,3 mg NO₃-N/l; die restlichen Werte liegen unter den von der jeweiligen Probenmatrix abhängigen BG'n, d. h. wurden nach der chemischen Analyse mit „<0,2 mg NO₃-N/l“ bzw. „<2,8 mg NO₃-N/l“ eingestuft und werden mit der Hälfte, d. h. 0,1 bzw. 1,4 mg NO₃-N/l in die Mittelwertberechnung einbezogen, die 0,93 mg NO₃-N/l zum Ergebnis hat). Demnach ist bei Konzentrationen geringer Größe den Konzentrationsdifferenzen zwischen den Zuständen mit und oh-

ne Dosierung keine erhöhte Bedeutung beizumessen. Relevant ist lediglich, ob eine Tendenz zu erkennen ist.

Interpretiert man die Analysedaten dahingehend, dass der dosierte Nitrat-Stickstoff (vgl. Tab. 11.2) zum Großteil umgewandelt wurde, so muss diese Umwandlung zügig abgelaufen sein. Nach Tab. 11.8 liegen die zur Umsetzung verfügbaren Fließzeiten zwischen Dosier- und PN-Stellen im Bereich von ca. 0,3 h und 1 h. Eine mangelhafte Vermischung mit der damit verbundenen Gefahr einer Probenahme außerhalb der NUTRIOX-Fahne kann bei den 450 bis 1.870 m langen Strecken (vgl. Tab. 11.8) mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

In der PN-Stelle O waren im Zeitraum *ohne Dosierung* unter den Analysen mit NO₃-N-Gehalten > BG auch zwei Maximalwerte um ca. 40 mg NO₃-N/l (18./22.01.1998) zu verzeichnen, die auf temporäre Einflüsse aus Industrie und Gewerbe hindeuten.

Tab. 11.11: Nitrat-Stickstoff in C, O, P, K (1995-2003; Konzentr.: gest. Mittel; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

Sammler	Dosier- stelle	PN- Ort	OHNE Dosierung				MIT Dosierung			
			Anzahl Analysen			mittlere Konzentration	Anzahl Analysen			mittlere Konzentration
			ins- gesamt	davon > BG		NO ₃ -N [mg N/l]	ins- gesamt	davon > BG		NO ₃ -N [mg N/l]
				[-]	[%]			[-]	[%]	
Bickendorfer Sammler	P3	C	27	3	11	0,30	24	3	13	0,80
Mauenheimer Sammler	P2 + P4	O	76	12	16	0,20	25	2	8	0,40
linksrheinischer Hochsammler	P7	P	3	0	0	0,00	6	1	17	0,93
	P5 + P8	K	4	0	0	0,00	8	0	0	0,00

Die Analysedaten für den Ammonium-Stickstoff liegen *ohne Dosierung* i. M. bei 40 bis 50 mg NH₄-N/l, *mit Dosierung* leicht darunter. Ein Anstieg von NH₄-N infolge Ammonifikation des dosierten Nitrat-Stickstoffs ist demnach nicht zu erkennen.

PN-Stellen L, F, N und M (Abb. 11.10)

Daten liegen vor für die Stickstoff-Parameter NO₃-N und NH₄-N (vgl. Tab. 11.6).

Tab. 11.12 geht auf die Nitrat-Stickstoff-Analysen ein. Erkennbar ist zunächst, dass der Stichprobenumfang für die Phase ohne Dosierung deutlich kleiner ist als für die Phase mit Dosierung. Weiterhin ist festzuhalten, dass mit der Dosierung von NUTRIOX keine systematische Erhöhung des Anteils der Analysen mit Werten > BG zu erkennen ist. Bis auf die PN-Stelle N reduzieren sich diese Anteile in den Phasen mit Dosierung. Die mittleren NO₃-N-Konzentrationen in der Phase mit Dosierung liegen im Vergleich zur Phase ohne Dosierung höher. Da, bis auf die PN-Stelle N, mit Dosierung zwar der Anteil der Werte > BG sinkt, die Konzentrationen i. M. aber steigen, muss in den Phasen mit Dosierung die Bestimmungsgrenze BG deutlich überschritten worden sein.

Tab. 11.12: Nitrat-Stickstoff in L, F, N, M (1995-2003; Konzentr.: gest. Mittel; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

Sammler	Dosier- stelle	PN- Ort	OHNE Dosierung				MIT Dosierung			
			Anzahl Analysen		mittlere Konzentration		Anzahl Analysen		mittlere Konzentration	
			ins- gesamt	davon > BG	NO ₃ -N [mg N/l]	ins- gesamt	davon > BG	NO ₃ -N [mg N/l]		
				[-]			[%]		[-]	[%]
Longericher Sammler	P1	L	24	10	42	0,60	749	193	26	2,10
Bickendorfer Sammler	P3	F	55	12	22	0,34	674	78	12	0,77
Mauenheimer Sammler	P2+P4	N	92	13	14	0,14	642	139	22	1,39
linksrheinischer Hochsammler	P5+P7+P8	M	48	9	19	0,27	662	83	13	0,83

Abb. 11.11 zeigt die gemessenen Nitrat-Stickstoffkonzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 bis Ende 2003 in L, F, N und M. In L und N auftretende Extremwerte > 120 mg NO₃-N/l wurden im Hinblick auf den Maßstab der Darstellung abgetrennt (PN-Stelle L: 1. Max: 805 mg/l, 2. Max: 794 mg/l, 3. Max: 245 mg/l; PN-Stelle N: 1. Max: 355 mg/l). Rot umrahmt sind die Phasen, in denen sowohl eine Grund- als auch eine Regeldosierung erfolgte (vgl. Kap. 11.2).

Die Abbildung bringt erneut zum Ausdruck, dass für die Phase ohne NUTRIOX-Dosierung nur wenig Analysedaten vorliegen. Weiterhin ist zu erkennen, dass in den betrachteten PN-Stellen die gemessenen NO₃-N-Konzentrationen in den Jahren 2001 bis 2003 im Vergleich zu den Vorjahren wesentlich stärker streuen, mit Ausnahme der Daten der PN-Stelle L (Longericher Sammler), die durchweg ein sehr heterogenes Bild aufweisen. In den Jahren 2001 bis 2003 wurden gegenüber den Vorjahren weder die PN-Termine verdichtet bzw. maßgeblich verändert noch die Stichprobenzahlen erhöht, so dass diese Aspekte als Begründung für die erhöhten Schwankungen ausgeschlossen werden können.

Insbesondere in L (Longericher Sammler) und N (Mauenheimer Sammler) nimmt der Nitrat-Stickstoffgehalt in manchen Jahren – nicht in allen – z. T. sehr hohe Werte an und streut erheblich. Die hohen Konzentrationen treten in Phasen mit Grund- und Regeldosierung auf, in denen allerdings im Vergleich zur dosierfreien Phase auch eine deutlich intensivere Beprobung erfolgte (s. o.). Zwar sind im Longericher Sammler und Mauenheimer Sammler infolge NUTRIOX-Dosierung rechnerisch die größten Nitrat-Stickstoffkonzentrationen zu erwarten, jedoch liegen die gemessenen NO₃-N-Gehalte (Abb. 11.11) in vielen Fällen um ein mehrfaches höher, als dies auf Basis der Maximaldosierungen gem. Tab. 11.3 möglich ist: Unter den der Tab. 11.3 zugrundeliegenden Annahmen sind maximale NO₃-N-Konzentrationen in L in der Größenordnung von ca. 30 mg/l und in N von ca. 20 mg/l plausibel. Im Mittel dürften die Konzentrationserhöhungen gem. Kap. 11.2 am Ende des Longericher Sammlers (L) bei 10 mg NO₃-N/l und am Ende des Mauenheimer Sammlers (N) bei 13 mg NO₃-N/l liegen. Und auch die extremen, tagesweisen Schwankungen lassen sich, einen geregelten Dosierbetrieb vorausgesetzt, nicht auf die NUTRIOX-Zugabe zurückführen.

Die Schwankungen der Nitrat-Stickstoffkonzentrationen in der PN-Stelle L (Abb. 11.11 oben) sind u. U. auf die temporäre Akkumulation des Dosiermittels im Longericher Sammler zurückzuführen. So

fanden sich hier nach Aussagen der STEB KÖLN AÖR aufgrund niedriger Fließgeschwindigkeiten (vgl. Tab. 11.9) Ablagerungen, zwischen denen bei geringen Abflüssen die Bildung von Totwasserzonen möglich ist. Hier kann es zu einer Anreicherung des Dosiermittels kommen. Erfolgte die Probenahme in einer Totwasserzone, ist die Probe als nicht repräsentativ einzustufen. Darüber hinaus sind, und dies gilt auch für die PN-Stelle N (Mauenheimer Sammler), Einflüsse betrieblichen Abwassers oder Regenwassers auf den $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalt aber auch Überdosierungen infolge Störungen im Betrieb der Dosiereinrichtungen nicht auszuschließen. Für die in den Jahren 2001 bis 2003 im Vergleich zu den Vorjahren in allen PN-Stellen festzustellende, erhöhte Streuung der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Werte lässt sich, auf Grundlage der verfügbaren Daten, keine Ursachenforschung betreiben.

Berechnet man für die Phasen mit NUTRIOX-Dosierung die mittleren $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen getrennt nach Jahren, so ergeben sich die in Abb. 11.12 dargestellten Werte. Abgesehen von der aufgrund von Ablagerungen kritisch zu beurteilende PN-Stelle L (s. o.), wurden signifikante Nitrat-Gehalte nur in den Jahren 2001- 2003 gemessen.

In den Jahren 2001 – 2003 sind die höchsten Mittelwerte an der PN-Stelle N, d. h. im Mauenheimer Sammler zu verzeichnen. Vergleicht man diese Mittelwerte (2001: 2,5 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$; 2002: 7,7 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$; 2003: 4,3 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$) mit der mittleren rechnerischen Konzentrationserhöhung von ca. 13 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ infolge NUTRIOX-Dosierung (von der FA. YARA für die Jahre 2001 bis 2003 stichprobenhaft angegebene Dosierströme, vgl. Kap. 11.2), so baut sich die Nitrat-Stickstoffkonzentration während einer Fließzeit von 1,4 bzw. 2,1 h (vgl. Tab. 11.9) um 5,3 bis 10,5 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ ab.

Die ohne NUTRIOX-Dosierung am 18./22.01.1998 gemessene $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen von ca. 40 mg/l in O (s. o.) und die mit Datum vom 21.01.1998 in das gleiche Zeitfenster fallende $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration von 110 mg/l in der PN-Stelle N (vgl. Abb. 11.11) stützen die Vermutung, dass der Mauenheimer Sammler temporär auch ohne Dosierung mit größeren Nitrat-Frachten beaufschlagt wird.

Im Bickendorfer Sammler (PN-Stelle F) und im linksrheinischen Hochsammler (PN-Stelle M), die über 80% des o. g. Zuflusses liefern, liegen die gemessenen mittleren $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen in den Jahren 2001 bis 2003 zwischen 0,1 und 2,8 mg $\text{NO}_3\text{-N /l}$. Im Vergleich zur rechnerischen Konzentrationserhöhung auf Grundlage der für den Zeitraum 2001 bis 2003 stichprobenhaft verfügbaren Dosierströme (s.o.) in Höhe von 6 mg $\text{NO}_3\text{-N /l}$ (PN-Stelle F) bzw. 3 mg $\text{NO}_3\text{-N /l}$ (PN-Stelle M) ist die einem Abbau zuzuschreibende Reduzierung gering. Angesichts der zur Verfügung stehenden Umsetzungszeiten von 2,0 bis 3,4 h (vgl. Tab. 11.9) wäre angesichts der zuvor dokumentierten Ergebnisse ein stärkerer Abbau zu erwarten gewesen.

Die Messergebnisse der Jahre 1997 bis 2000 erwecken den Eindruck, dass keine Dosierung stattgefunden hat, was jedoch durch die in Abb. 11.2 aufgeführten NUTRIOX-Verbräuche widerlegt wird. Besonders auffällig ist das Jahr 2000: Nach Abb. 11.2 war der NUTRIOX-Verbrauch in diesem Jahr am höchsten, jedoch lag in den PN-Stellen L, F, N und M an den Sammlerenden von insgesamt 384 Analysewerten nur 1 $\text{NO}_3\text{-N}$ -Wert über der BG (vgl. Abb. 11.11).

Die Konzentration des Ammonium-Stickstoffs bleibt in der Phase mit Dosierung auf gleichem Niveau wie in der Phase ohne Dosierung bzw. ist leicht reduziert. Lediglich in der durch Ablagerungen beeinflussten Messstelle L wurde ein gegenüber der Phase ohne Dosierung erhöhter Wert festgestellt (Erhöhung von i. M. 50 mg NH₄-N/l auf 58 mg NH₄-N/l).

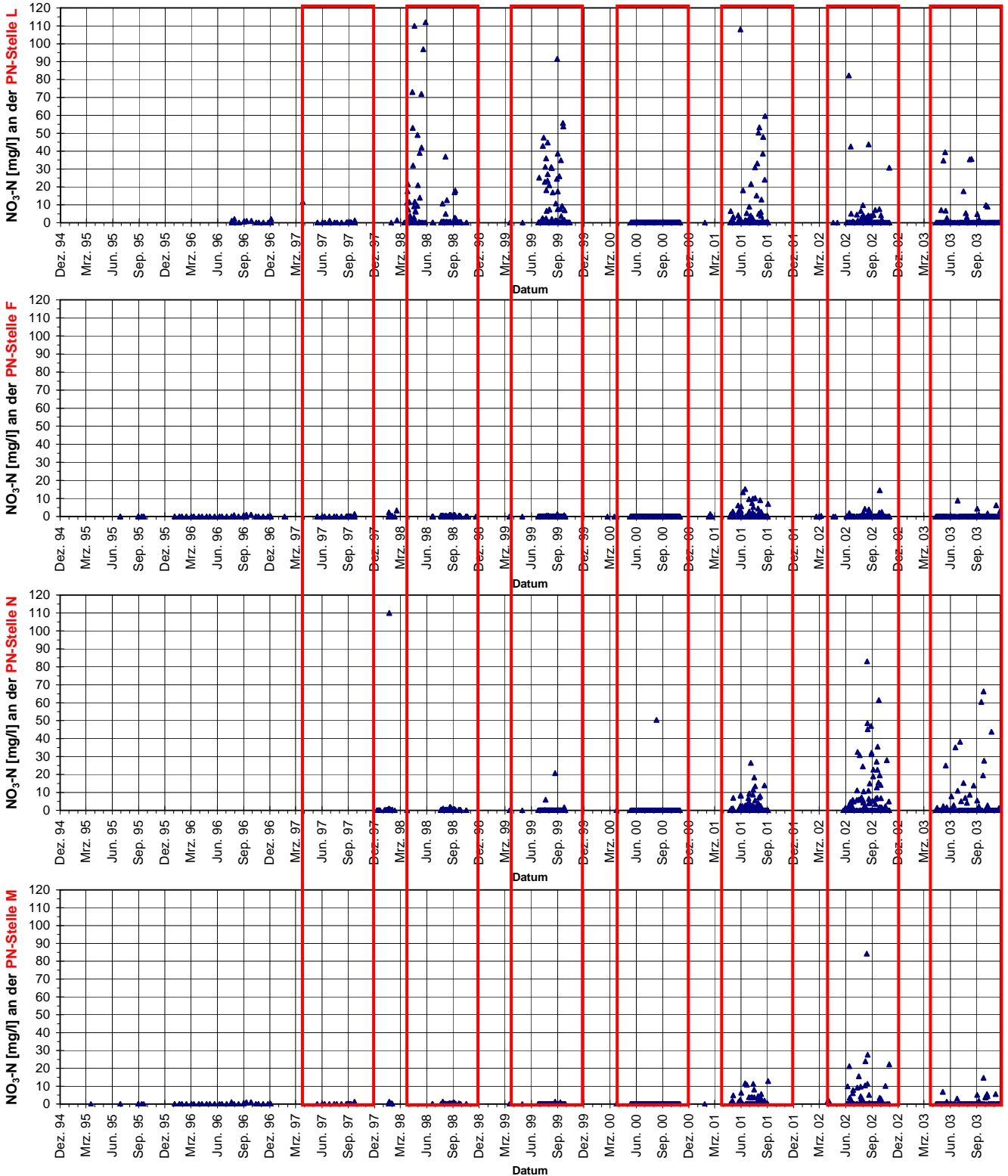


Abb. 11.11: NO₃-N-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995-Ende 2003 an den PN-Stellen L, F, N und M (rot umrahmt: Phasen mit Grund- und Regeldosierung; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

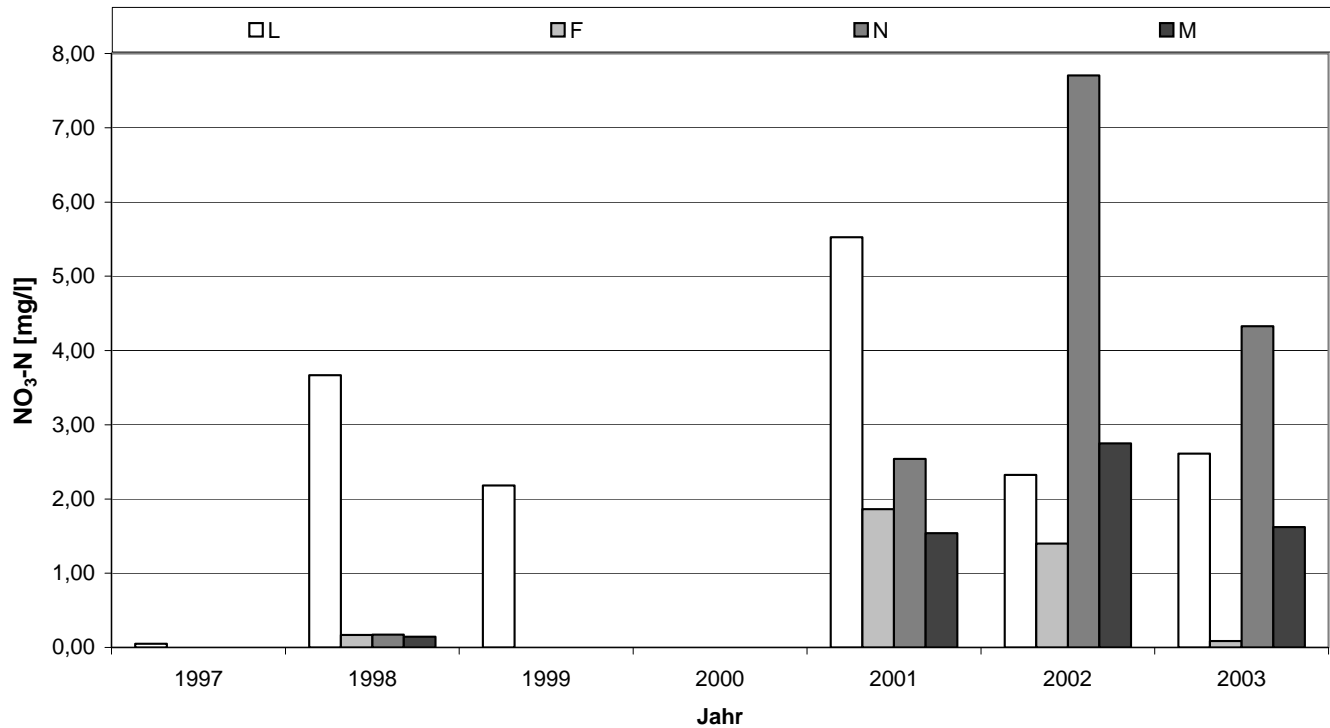


Abb. 11.12: Mittlere $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen in den Phasen mit NUTRIOX-Dosierung getrennt nach Jahren an den PN-Stellen L, F, N und M (gestütztes Mittel); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

PN-Stelle Zulauf GWK (Abb. 11.10)

Daten liegen vor für die Stickstoff-Parameter $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ und N_{org} (vgl. Tab. 11.6).

Abb. 11.13 zeigt die erfassten $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 bis Ende 2003. Die überwiegende Zahl der Messwerte sind $< \text{BG}$. Vor Beginn der NUTRIOX-Dosierung (Anfang 1997) schwanken die Werte $> \text{BG}$ im wesentlichen innerhalb des Wertekorridors 0 bis 2 mg/l. Dies ändert sich auch durch die Dosierung nicht. Ab Mitte August 2000 streuen die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen stärker. Dies steht im Einklang mit den in den PN-Stellen L, F, N und M gemachten Beobachtungen (s. o.).

Abb. 11.13 zeigt weiterhin, dass erhöhte $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen und -schwankungen im Zulauf zum GWK Stammheim aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf die NUTRIOX-Dosierung sondern auf andere Quellen zurückzuführen sind. So wurden im Dezember 2001 an mehreren Tagen Konzentrationen bis zu einer Größe von 12,9 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ (Höchstwert im Betrachtungszeitraum) festgestellt. Aus Abb. 11.4 geht jedoch hervor, dass im Dezember 2001 kein NUTRIOX dosiert wurde.

Insgesamt gesehen ist ein leicht steigender Trend in der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration zu erkennen, jedoch keine systematische Erhöhung infolge Dosierung.

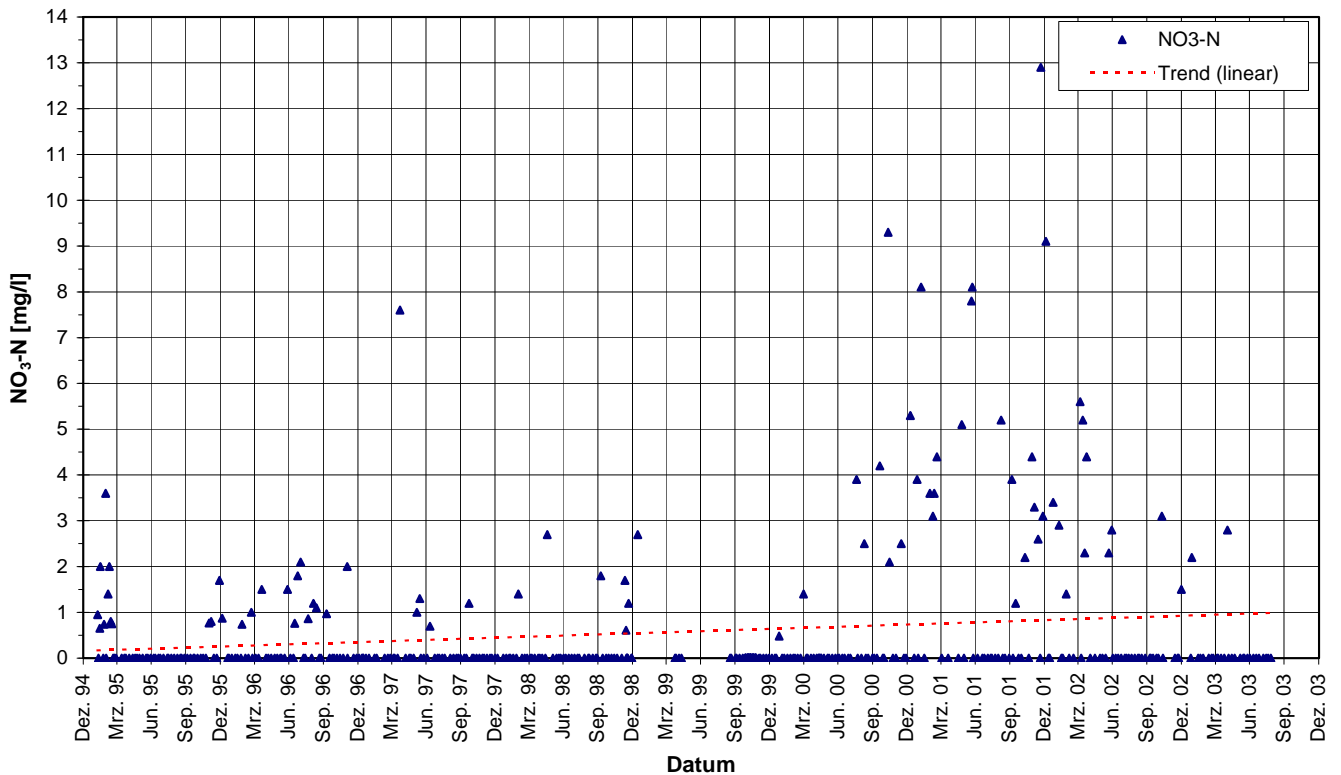
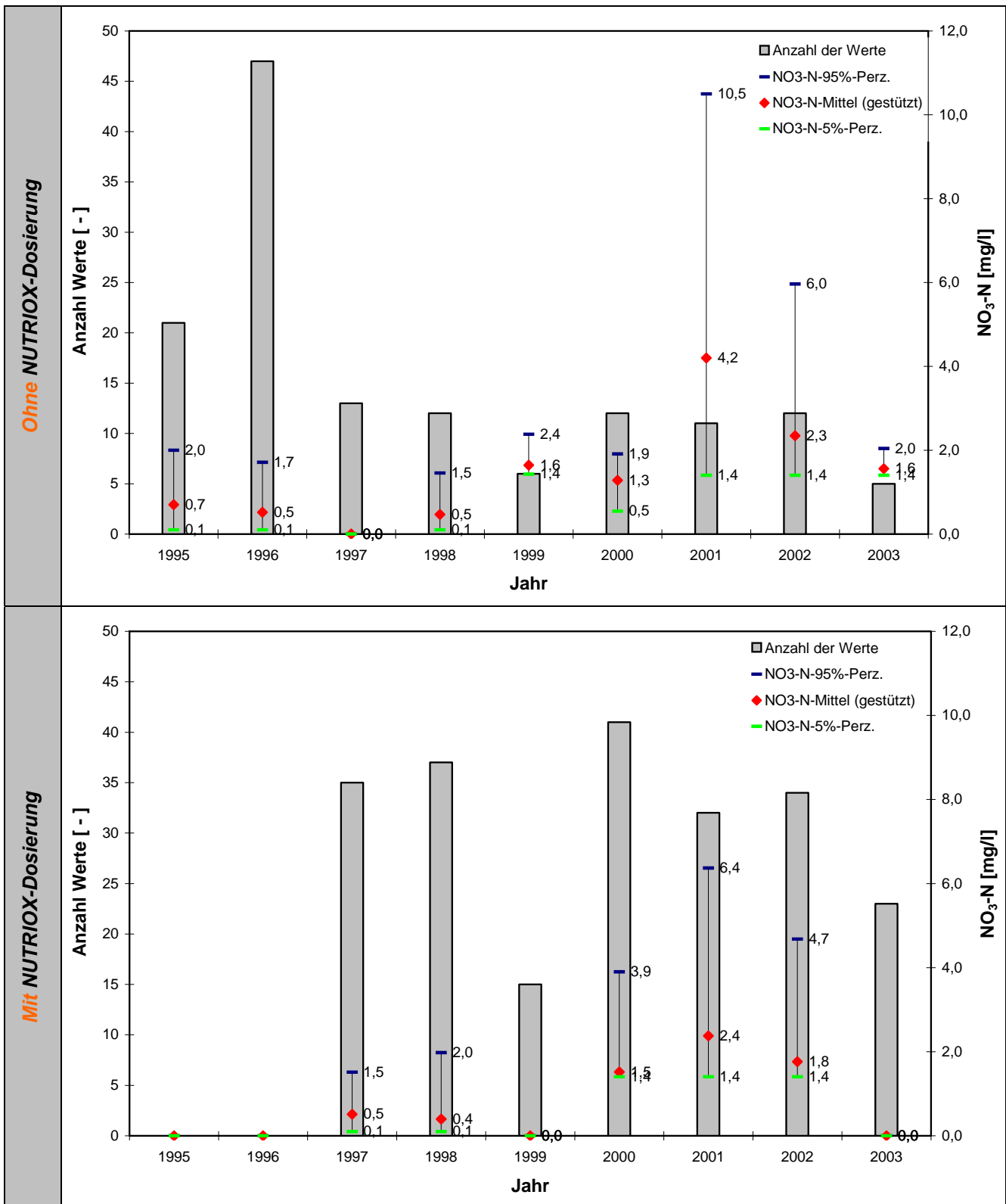


Abb. 11.13: NO₃-N-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 – Ende 2003 (Werte < BG auf Null gesetzt; ohne Maximum v. 24.11.1998: 26,8 mg/l; PN-Stelle: Irh. Zulauf zum GWK Stammheim; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

Tab. 11.13 vergleicht den Gehalt an Nitrat-Stickstoff der Stichproben mit und ohne NUTRIOX-Dosierung getrennt nach Jahren. In der Grafik ist neben dem 5%- und 95%-Perzentil sowie dem gestützten Mittel auch der jeweils zugrundeliegende Stichprobenumfang dargestellt.

Im Jahresvergleich (z. B. 1998 mit/ohne Dosierung) wird deutlich, dass es nicht zu einer systematischen Erhöhung des NO₃-N-Gehaltes infolge NUTRIOX-Dosierung kommt. Schließt man die Jahre mit den größten Streuungen der NO₃-N-Konzentrationen aus (2001, 2002), so bewegt sich das gestützte Mittel *ohne Dosierung* im Intervall 0 bis 1,6 mg/l, *mit Dosierung* zwischen 0 und 1,5 mg/l.

Tab. 11.13: $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen für Abwasserproben ohne und mit NUTRIOX-Dosierung für die Jahre 1995-2003 (PN-Stelle: Irh. Zulauf zum GWK Stammheim; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)



Zum Abschluss der Betrachtung des Parameters $\text{NO}_3\text{-N}$ sollen Analyseergebnisse der PN-Stellen am Ende der Hauptsammler mit Konzentrationen im Irh. Zulauf zum GWK in Beziehung gesetzt werden. Durch Vergleich der PN-Zeitpunkte in L, F, N und M mit denen im Zulauf zum GWK wurden Proben gefiltert, die zeitlich miteinander in Bezug gesetzt werden können. Relevant sind die Proben die in-

nerhalb eines Zeitfensters von 2 Stunden Dauer genommen worden sind. Wird dieses Kriterium zugrunde gelegt, so verbleiben die in Tab. 11.14 zusammengestellten fünf PN-Termine.

Über eine Mischungsrechnung wird die mittlere NO₃-N-Konzentration nach Vereinigung der Haupt-sammler ermittelt („Bilanz vor Düker“). Da die zeitlich zuzuordnenden NO₃-N-Konzentrationen im Zu-lauf zum GWK unter der Bestimmungsgrenze liegen, ist davon auszugehen, dass vor dem Düker bi-lanzierte NO₃-N-Konzentrationen zwischen ca. 1 und 10 mg/l innerhalb einer Fließzeit von 1,0 h und 1,25 h (vgl. Kap. 11.4.3) umgewandelt wurden.

Tab. 11.14: NO₃-N-Konzentrationen und Frachten von zeitlich miteinander in Bezug stehenden Proben (zu Grunde gelegte Durchflüsse: reduzierte Q_{t24} gem. Tab. 11.7); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

PN-Datum	PN-Stelle L		PN-Stelle F		PN-Stelle N		PN-Stelle M		Bilanz vor Düker		Zul. GWK
	Konz. NO ₃ -N [mg N/l]	Fracht NO ₃ -N [mg N/s]	Konz. NO ₃ -N [mg N/l]	Fracht NO ₃ -N [mg N/s]	Konz. NO ₃ -N [mg N/l]	Fracht NO ₃ -N [mg N/s]	Konz. NO ₃ -N [mg N/l]	Fracht NO ₃ -N [mg N/s]	Fracht-Summe [mg/s]	Konz. NO ₃ -N [mg N/l]	Konz. NO ₃ -N [mg N/l]
24.04.2001	245,0	13.965	-	-	-	-	-	-	13.965	10,2	<BG
06.07.2001	-	-	-	-	-	-	3,7	3.115	3.115	2,3	<BG
10.08.2001	12,9	735	2,6	725	-	-	5,6	4.715	6.176	4,5	<BG
23.07.2002	6,6	376	-	-	6,5	819	4,4	3.705	4.900	3,6	<BG
02.08.2002	-	-	-	-	10,6	1.336	-	-	1.336	1,0	<BG

Die NH₄-N- und N_{org}-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 – Ende 2003 sind Abb. 11.14 und Abb. 11.15 zu entnehmen. Die NH₄-N-Konzentration zeigt im Betrachtungszeitraum einen leicht steigenden Trend; ein Einfluss der Dosierung ist nicht zu erkennen. Die N_{org}-Konzentration bleibt auf gleichem Niveau.

Tab. 11.15 vergleicht den Gehalt von Ammonium-Stickstoff sowie organischem Stickstoff der Stichproben mit und ohne NUTRIOX-Dosierung über den gesamten PN-Zeitraum Anfang 1995 bis Ende 2003. Deutlich wird, dass die NUTRIOX-Dosierung bei keinem der beiden Parameter eine signifikante Konzentrationserhöhung bewirkt. Da weder ein Anstieg des Ammonium-Stickstoffs noch des organischen Stickstoffs zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs durch Denitrifikation erfolgte (vgl. Kap. 9.1.2).

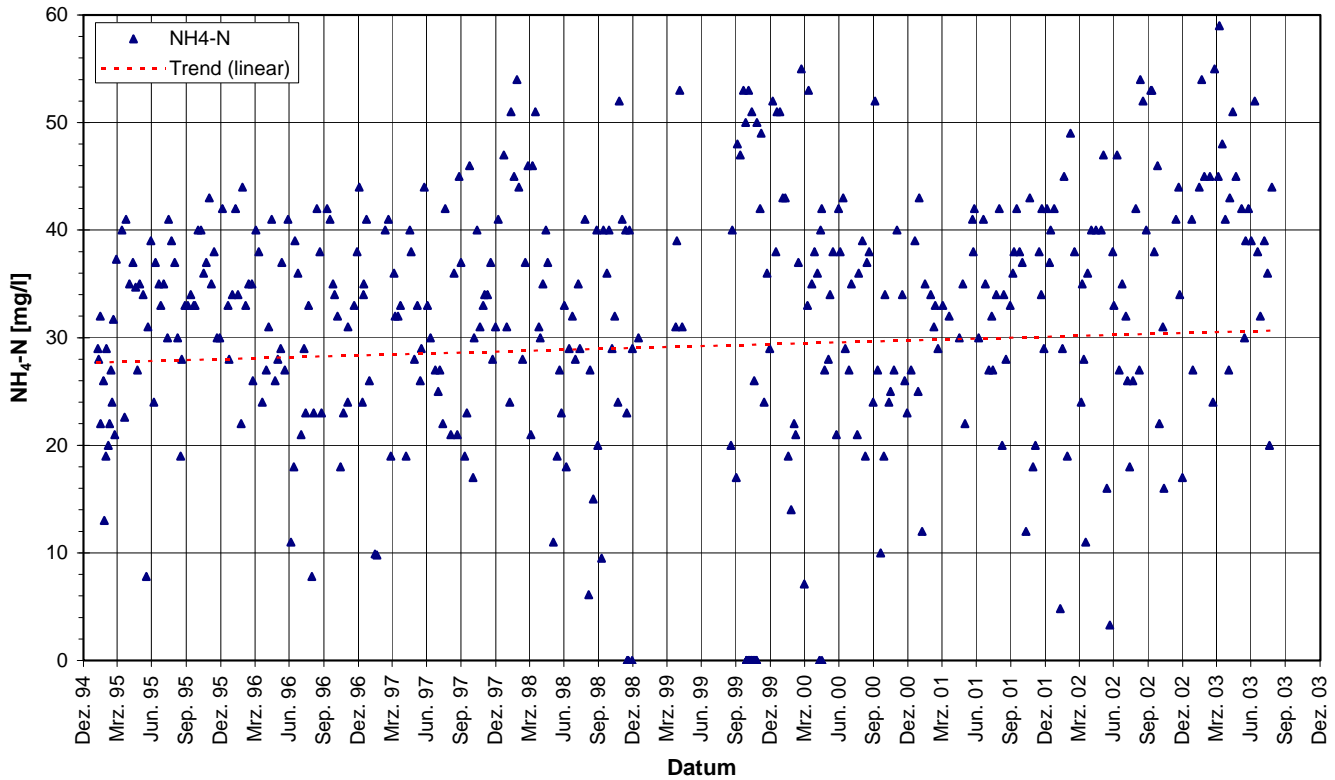


Abb. 11.14: NH₄-N-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 – Ende 2003 (PN-Stelle: lrh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

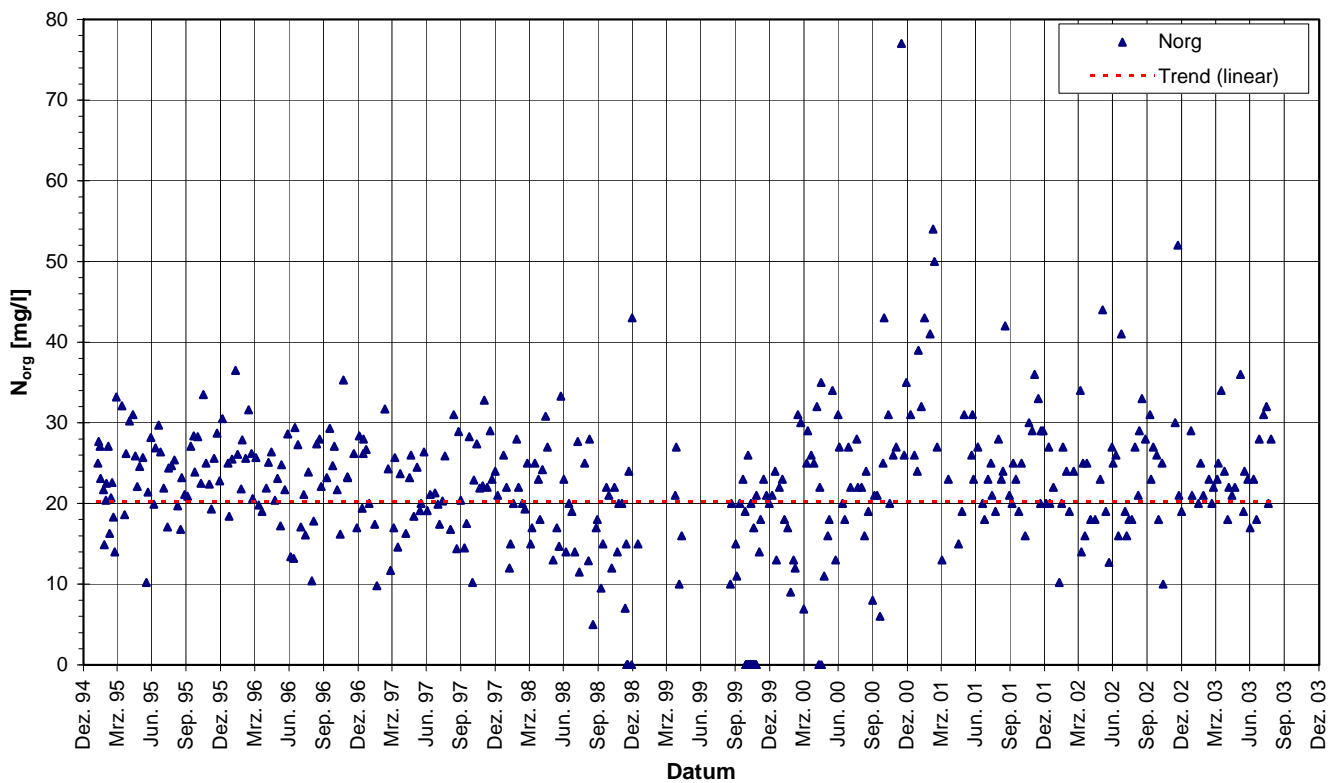
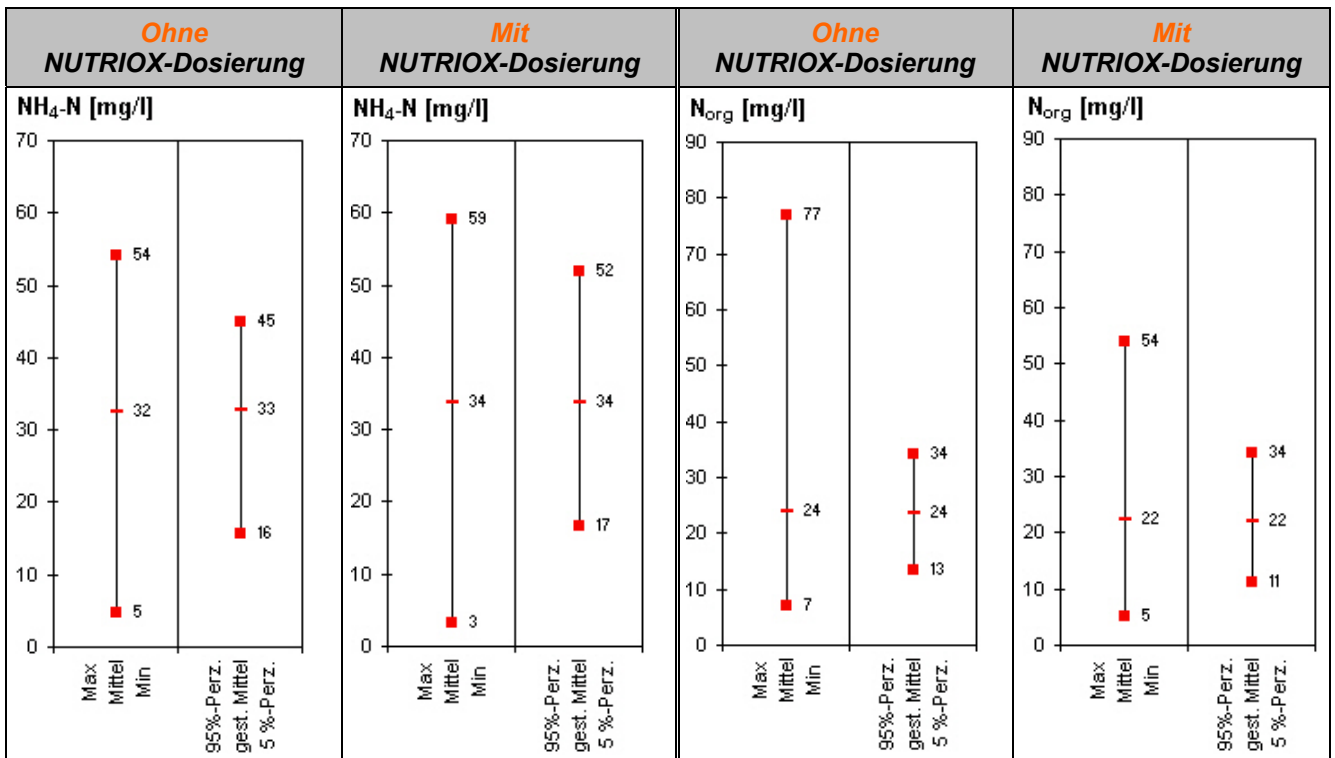


Abb. 11.15: N_{org}-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995- Ende 2003 (PN-Stelle: lrh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Tab. 11.15: $\text{NH}_4\text{-N}$ - und N_{org} -Konzentrationen für Abwasserproben ohne und mit NUTRIOX-Dosierung (PN-Stelle: Irh. Zulauf zum GWK Stammheim, 1995-2003); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR



Fazit:

- Sowohl mit als auch ohne Dosierung werden z. T. erhebliche Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen gemessen. Die vermuteten Gründe sind: Einfluss aus betrieblichem Abwasser und Regenwasser sowie Unzulänglichkeiten einer PN-Stelle infolge Ablagerungen. Aber auch Störungen in den NUTRIOX-Dosiereinrichtungen die zu einer deutlichen Überdosierung führen, können mangels genauerer Informationen nicht ausgeschlossen werden.
- Bereits nach Fließzeiten von ca. 0,3 - 1 h zwischen den Dosierstellen und den PN-Stellen C, O werden auch mit NUTRIOX-Dosierung nur in wenigen Fällen Konzentrationen > BG festgestellt; die Mittelwerte der Konzentrationen liegen in jeder der o. g. Messstellen < 1 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$. Unter der Voraussetzung, dass die Dosieranlagen in den für die PN-Zeitpunkte relevanten Phasen regulär arbeiteten, kann geschlossen, dass der zugeführte Nitrat-Stickstoff zum Großteil abgebaut wurde. Allerdings beruht diese Aussage auf einer relativ geringen Datengrundlage.
- Nach einer Fließzeit zwischen 2,1 – 3,4 h ist in den PN-Stellen L, F, N und M die zudosierte Nitrat-Fracht (Dosierung schätzungsweise zwischen ca. 0,03 und 0,09 l NUTRIOX pro m^3 behandlungsbedürftigen Abwassers am Ende der Hauptsammler; Grundlage: Daten gem. Tab. 11.2) vollständig umgewandelt. Die Aussage stützt sich auf Analyseergebnisse der Jahre 1997 bis 2000 mit einem ausreichend großen Stichprobenumfang. Für die Jahre 2001 bis 2003 ist dies ebenfalls zu vermuten, lässt sich aber aufgrund überprägender Schwankungen des Nitrat-Stickstoff-Gehaltes, die aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf die NUTRIOX-Dosierung zurückzuführen sind (gem. Auswertung für den Zulauf zum GWK Stammheim), zahlenmäßig nicht belegen.

- Nach einer Fließzeit von 2,7 – 4,4 h ist auch im lrh. Zulauf zum GWK Stammheim kein Einfluss der Dosierung zu erkennen. Da weder auf die Dosierung zurückzuführende, erhöhte Nitrat-Stickstoffkonzentrationen auszumachen sind, noch erhöhte Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff sowie organischem Stickstoff, ist davon auszugehen, dass der zudosierte Nitrat-Stickstoff weitestgehend durch Denitrifikation in elementaren Stickstoff umgewandelt wurde, der in die Atmosphäre ausgegast ist.

11.5.3 Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen infolge Dosierung

Infolge NUTRIOX-Dosierung ist gem. Kap. 9.1.2 von einem erhöhten Abbau leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen auszugehen. Hierdurch wird der BSB₅ im Vergleich zum CSB stärker gesenkt, so dass sich das CSB/BSB₅-Verhältnis erhöht. Dies soll anhand vorliegender Daten überprüft werden.

In den PN-Stellen, die den Dosierstellen am nächsten gelegen sind (C, O, P und K, vgl. Abb. 11.10) sowie in den PN-Stellen an den Sammlerenden (L, F, N und M) liegen nur Daten für den CSB vor, so dass eine mögliche Auswirkung der NUTRIOX-Dosierung auf das CSB/BSB₅-Verhältnis für diese PN-Stellen nicht untersucht werden kann.

PN-Stelle Zulauf GWK (Abb. 11.10)

Im Zeitraum Anfang 1995 bis Ende 2003 zeigen sowohl die CSB- (Abb. 11.16) als auch die BSB₅-Konzentrationen (Abb. 11.17) einen fallenden Trend. Die Reduzierung des CSB-Gehaltes ist stärker, so dass sich das CSB/BSB₅-Verhältnis über den Betrachtungszeitraum reduziert (Abb. 11.18). Ein bei Dosierbeginn (Anfang 1997) auftretender Sprung im CSB/BSB₅-Verhältnis ist nicht zu erkennen.

In Tab. 11.16 sind die BSB₅-Konzentrationen mit und ohne NUTRIOX-Dosierung getrennt nach Jahren dargestellt. Ohne Dosierung streut der mittlere BSB₅-Gehalt zwischen 288 und 381 mg/l, mit Dosierung zwischen 276 und 331 mg/l, d. h. innerhalb eines niedrigeren Wertebereiches. Im Jahresvergleich wird aber deutlich, dass mit der NUTRIOX-Dosierung keine systematische Reduzierung des BSB₅-Gehaltes stattfindet. So ist der mittlere BSB₅-Gehalt in den Jahren 1999 und 2002 mit Dosierung höher als ohne.

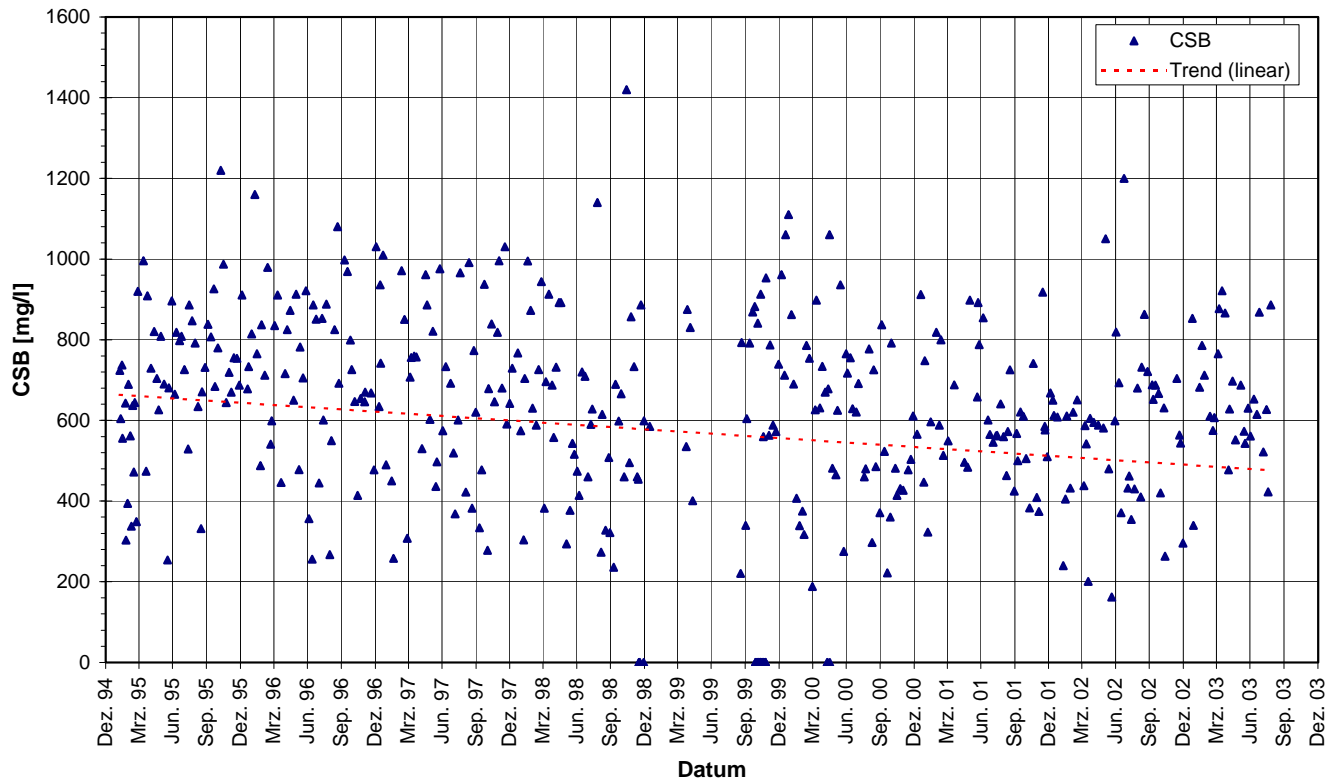


Abb. 11.16: CSB-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 – Ende 2003
(PN-Stelle: Irh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

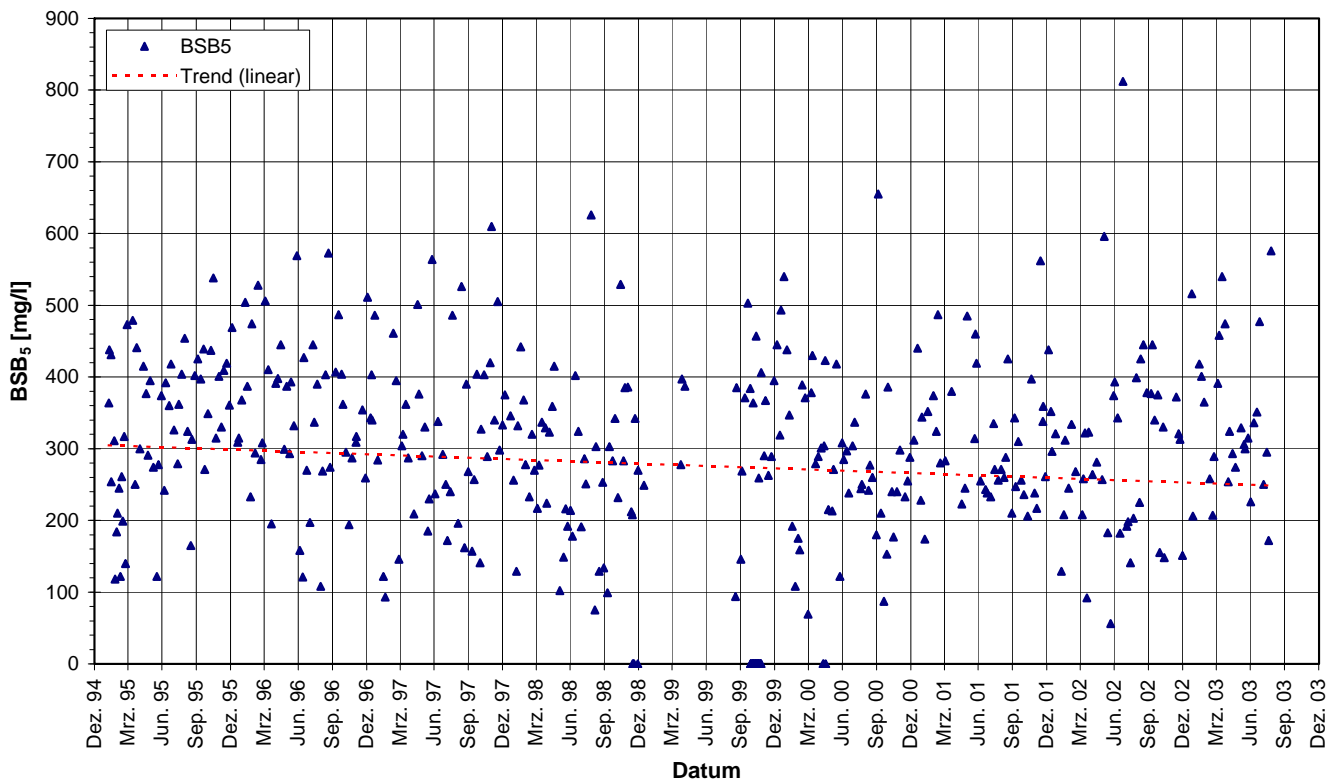


Abb. 11.17: BSB₅-Konzentrationen im Zeitraum Anfang 1995 – Ende 2003
(PN-Stelle: Irh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

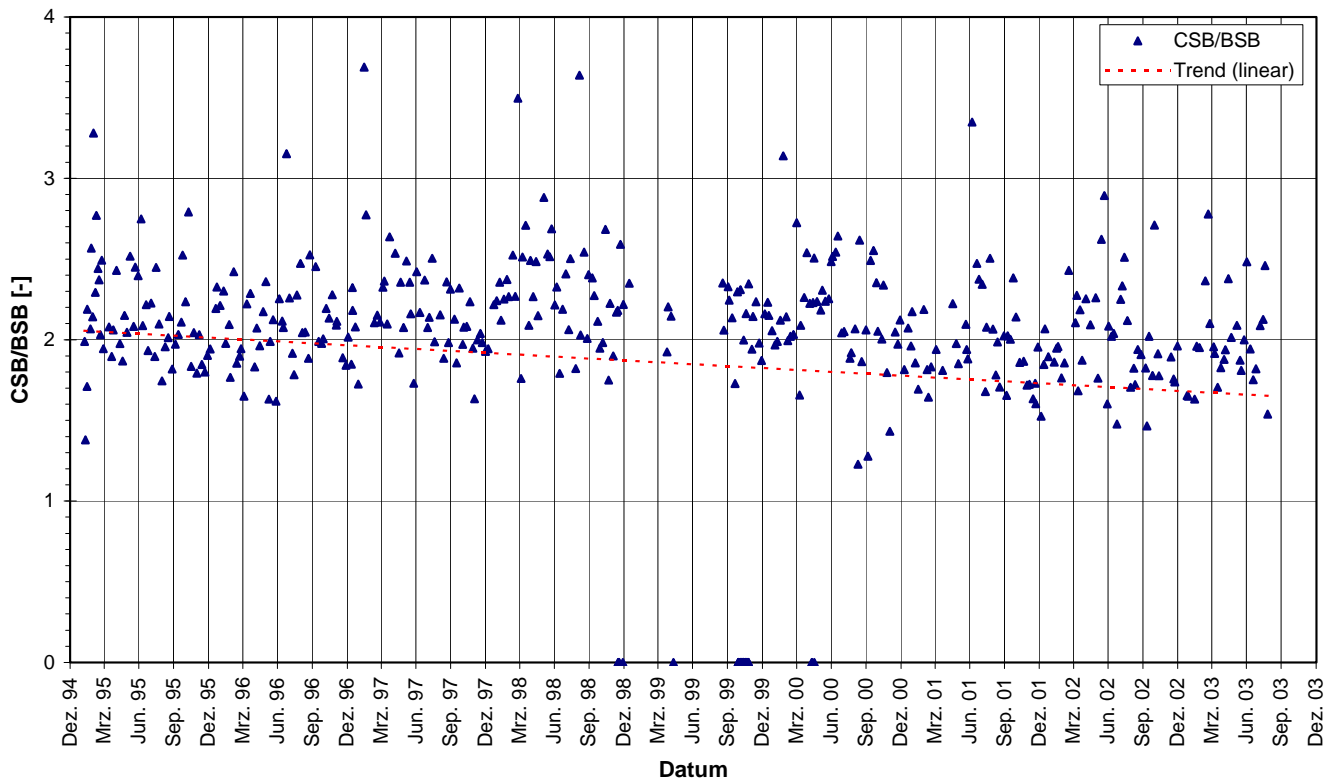


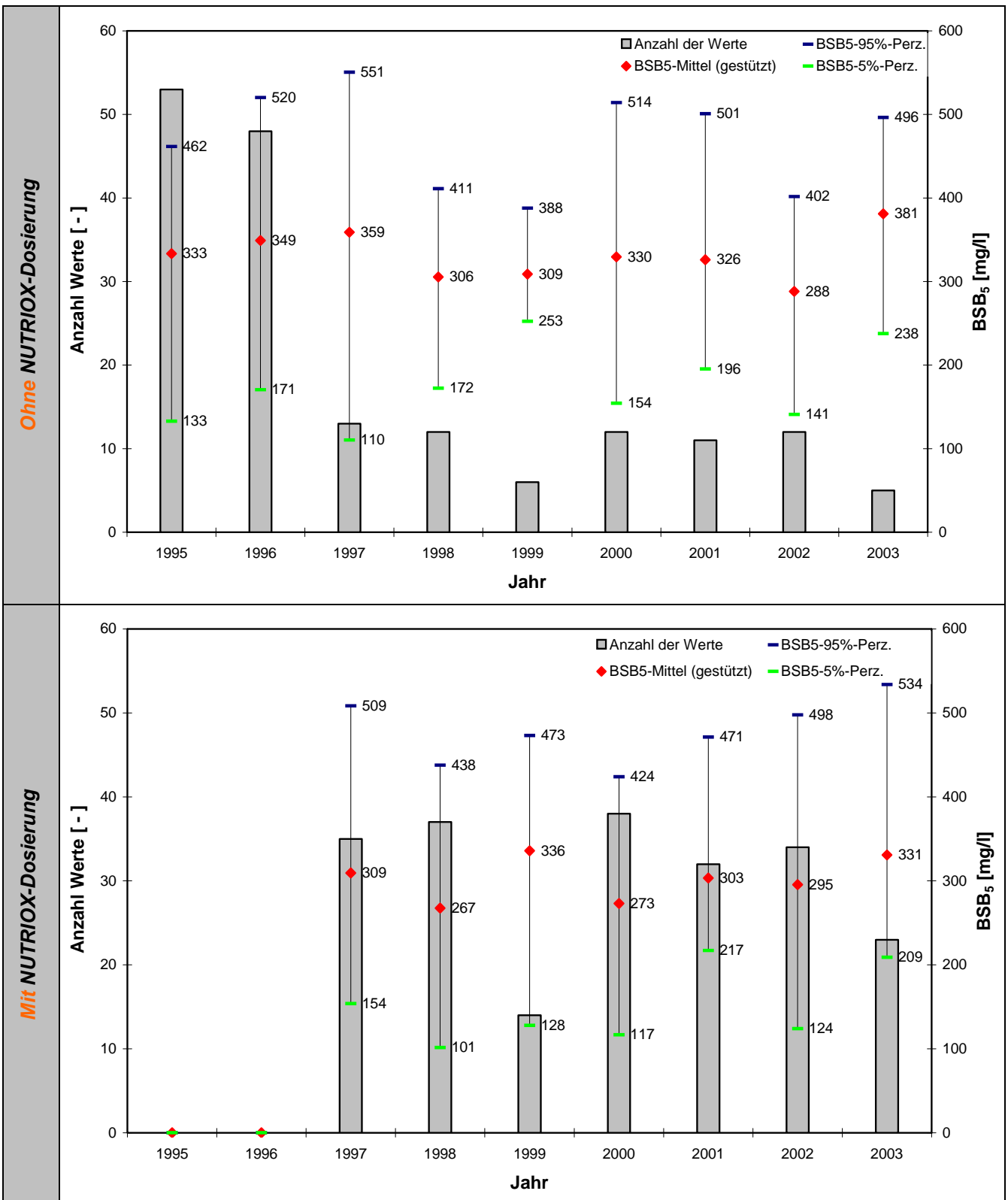
Abb. 11.18: CSB/BSB₅-Verhältnis im Zeitraum Anfang 1995 – Ende 2003 (PN-Stelle: lrh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Um abzuschätzen, in welchem Umfang der BSB₅-Gehalt durch die vollständige Denitrifikation des durch NUTRIOX zugeführten Nitrates vermindert werden kann, wird eine vereinfachte Modellrechnung auf Grundlage des NUTRIOX-Verbrauches im Jahr 2003 durchgeführt (vgl. Kap. 16.10.2). Dabei wird vernachlässigt, dass auch bei der durch Nitrat-Zugabe substituierten Sulfatatmung der BSB₅-Gehalt reduziert werden kann und infolge der Dosierung u. U. der BSB_{5part} erhöht wird (vgl. Kap. 9.1.2). Die Modellrechnung wird daher die BSB₅-Verminderung überschätzen.

Ergebnis der rein stöchiometrischen Modellrechnung ist, dass sich der BSB₅-Gehalt infolge NUTRIOX-Dosierung um ca. 3 % reduzieren kann, die im Jahr 2003 gemessene Reduzierung beträgt hingegen 13 %. D. h., dass die auf Grundlage der gemessenen Werte festgestellte Verringerung des BSB₅-Gehaltes in erster Linie auf die Schwankungsbreite dieses Parameters zurückzuführen ist und weniger auf die NUTRIOX-Dosierung.

Abb. 11.19 gibt das Verhältnis von CSB/BSB₅ mit und ohne NUTRIOX-Dosierung wieder, wobei nach Jahren differenziert wird. Im Jahresvergleich ist der bereits in Abb. 11.17 verzeichnete Trend fallender CSB/BSB₅-Werte zu erkennen. Ein Vergleich der Phasen mit und ohne Dosierung zeigt: Mit Ausnahme des Jahres 1999 ist das CSB/BSB₅-Verhältnis in der Phase mit NUTRIOX-Dosierung angestiegen, und zwar zwischen 3,3 % (1998) und 12,4 % (2003). Ein Zusammenhang mit dem Gesamt-Jahresverbrauch von NUTRIOX (vgl. Abb. 11.2) ist aber nicht erkennbar.

Tab. 11.16: BSB₅-Konzentrationen für Abwasserproben ohne und mit NUTRIOX-Dosierung für die Jahre 1995-2003 (PN-Stelle: Irh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR



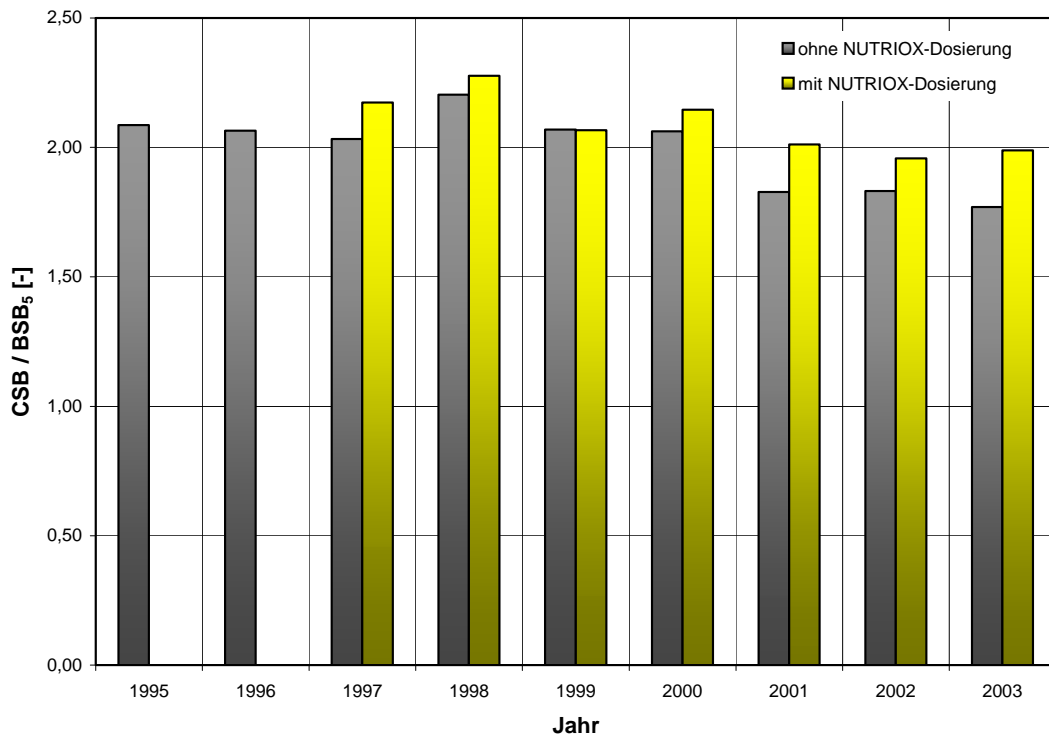


Abb. 11.19: CSB/BSB₅-Verhältnis für Abwasserproben ohne und mit NUTRIOX-Dosierung für die Jahre 1995-2003 (PN-Stelle: lrh. Zulauf zum GWK Stammheim); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Fazit: Sowohl der BSB₅- als auch der CSB-Gehalt schwanken über die Jahre stark, was für ein Entwässerungssystem der betrachteten Größe und mit der Vielzahl unterschiedlicher Einleiter nicht anders zu erwarten ist. Eine verstärkte Reduzierung des BSB₅-Gehaltes infolge Denitrifikation des zugeführten Nitrates, die z. B. für das Jahr 2003 mit 3 % abgeschätzt wird, wird durch die starken Schwankungen des Parameters überlagert und ist daher als solche nicht erkennbar. Gleiches gilt für den Anstieg des Verhältnisses CSB/BSB₅.

11.5.4 Wirkung der Dosierung auf den Sulfid-Gehalt des Abwassers

Der Sulfidgehalt des Abwassers wird in der Praxis als Leitparameter für die Wirksamkeit geruchsvermeidender bzw. geruchsreduzierender Substanzen verwendet. Nachfolgend wird dargestellt, inwieweit sich die NUTRIOX-Dosierung auf den Sulfidgehalt in den am Ende der Hauptsammler gelegenen PN-Stellen L, F, N und M ausgewirkt hat. Diese PN-Stellen befinden sich in Köln-Niehl, d. h. in dem Bereich, in dem vor dem Einsatz von NUTRIOX Geruchsbeschwerden auftraten (Zulaufbereich zum Düker, vgl. Abb. 11.1).

Mit der NUTRIOX-Dosierung wurde Anfang 1997 begonnen. Seitdem haben die Geruchsbeschwerden kontinuierlich abgenommen. Von anfänglich 60 Beschwerden pro Jahr ging letztlich nur noch eine ein.

PN-Stellen L, F, N und M (Abb. 11.10)

Abb. 11.20 zeigt die über die im Zeitraum Mitte 1995 bis Ende 2003 in den PN-Stellen L, F, N und M gemessenen Sulfidkonzentrationen.

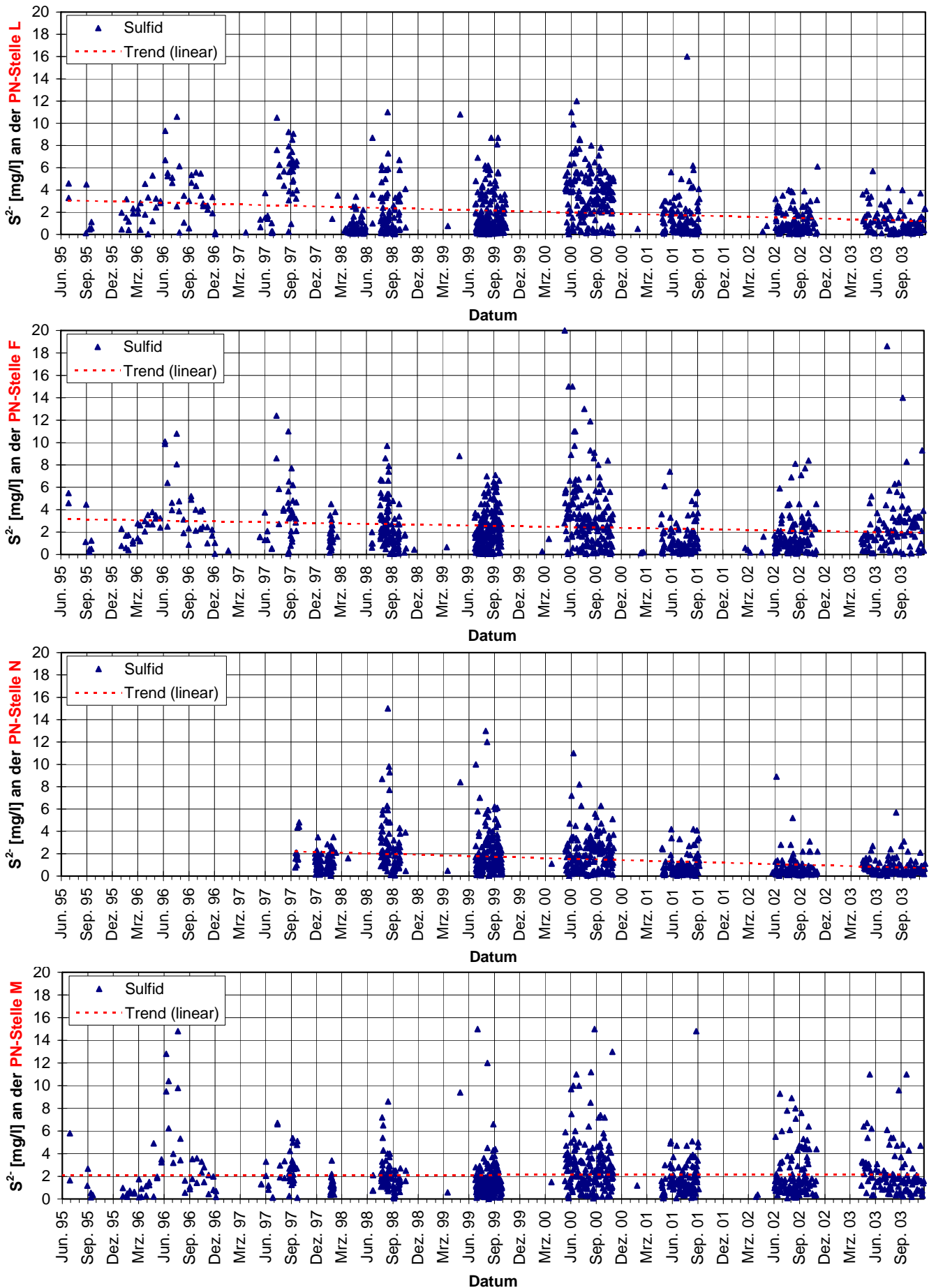


Abb. 11.20: Sulfid-Konzentrationen Mitte 1995-Ende 2003; PN-Stellen L, F, N, M; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Die Mittelwerte an den PN-Stellen liegen in den Jahren mit Dosierung zwischen 0,5 und 4,3 mg S²⁻/l; im Mittel über die vier PN-Stellen liegt der Sulfidgehalt bei ca. 1,8 mg S²⁻/l. Ca. 90 % der Werte liegen zwischen der Bestimmungsgrenze und 5 mg S²⁻/l. Dies entspricht der Zielsetzung, den Sulfidgehalt im Abwasser in den Sommermonaten unter wirtschaftlichem Einsatz des Dosiermittels möglichst niedrig zu halten. Eine jederzeit vollständige Verhinderung der Sulfidbildung war nicht Ziel der Dosierstrategie. Die Streuung der Sulfidkonzentrationen nimmt - u. a. aufgrund von Verbesserungen an der Dosierstrategie - über die Jahre hinweg ab. Ebenso ist ein tendenzieller Rückgang der Sulfidkonzentrationen zu verzeichnen.

Eine vergleichende Gegenüberstellung von Sulfidkonzentrationen in Phasen mit bzw. ohne NUTRIOX-Dosierung wird nicht durchgeführt. Grund ist, dass der Sulfidgehalt, wie Abb. 11.20 zeigt, eine stark schwankende, von vielen Randbedingungen beeinflusste Größe ist. Da sich die Veränderungen dieser Randbedingungen zwischen den Phasen mit und ohne NUTRIOX-Dosierung nicht abschätzen lassen, bietet ein gegenüberstellender Vergleich keine Erkenntnis.

Fazit: Der Sulfidgehalt ist für die Beurteilung der Geruchsproblematik in der Praxis derzeit unverzichtbar, da er relativ einfach zu bestimmen ist. Durch die NUTRIOX-Dosierung konnte der Sulfidgehalt in den im geruchsbelasteten Bereich liegenden PN-Stellen L, F, N und M weitgehend auf Werte zwischen der Bestimmungsgrenze und 5 mg S²⁻/l gesenkt und damit seine Streubreite verringert werden. Die Geruchsbelästigung wurde durch den Einsatz des Mittels wirksam bekämpft.

11.6 Fazit im Hinblick auf die Untersuchung von Daten des GWK Stammheim

Da sich im lrh. Zulauf zum GWK Stammheim keine Änderungen der Stickstoffkonzentrationen infolge NUTRIOX-Dosierung zeigen und ungeklärt ist, ob und in welchem Umfang eine BSB₅-Reduzierung auf die NUTRIOX-Dosierung zurückzuführen ist, wird auf eine Analyse der Daten aus den Abläufen der Zwischenklärung und der Filterstufe des GWK Stammheim verzichtet. Eine mit maximal ca. 3 % vergleichsweise geringe BSB₅-Reduzierung auf Grundlage der gemessenen Daten des GWK Stammheim näher quantifizieren zu wollen, ist aufgrund der überprägenden Einflüsse des Abwassers aus dem rechtsrheinischen Einzugsgebiet und des Kläranlagenbetriebs nicht möglich.

12 Verwendung von NUTRIOX und KRONOFLOC in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen

Im Arbeitsprogramm „*Verfahren der Geruchsminderung*“ wurden die in Kapitel 9 beschriebenen Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX in einer Kanal-Teststrecke im Stadtteil Köln-Ensen (Kap. 12.1) auf ihre Wirkung in der Kanalisation hin untersucht. Die Wirkungen dieser Mittel auf die stoffliche Zusammensetzung des Abwassers und auf die Entstehung von Gerüchen wurden in den parallel laufenden *Versuchsprogrammen „Abwasser“ und „Geruch“* betrachtet, in denen Dosierstärke und Mischungsintensität variiert wurden. Informationen zu den durchgeführten Messungen sind Kap. 12.2 („Abwasser“) sowie Kap. 12.3 („Geruch“) zu entnehmen. Kap. 12.4 beschreibt das Versuchsprogramm. Die Ergebnisse des Versuchsprogramms „Abwasser“ sind dokumentiert in Kap. 12.5, die des Versuchsprogramms „Geruch“ in Kap. 12.6. Aus den Untersuchungsergebnissen wird in Kap. 12.7 die im Hinblick auf die Geruchsreduzierung optimale Dosiermenge abgeleitet. Kap. 12.8 bewertet das KRONOFLOC- und NUTRIOX-Verfahren nach monetären und nicht-monetären Gesichtspunkten. Auf Grundlage der beim Einsatz der Substanzen gewonnenen Erfahrungen und Ergebnisse wird in Kap. 12.9 ein Leitaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Minderung der Geruchsstoffentwicklung in Freispiegelkanälen durch Abwasserbehandlung an die Hand gegeben.

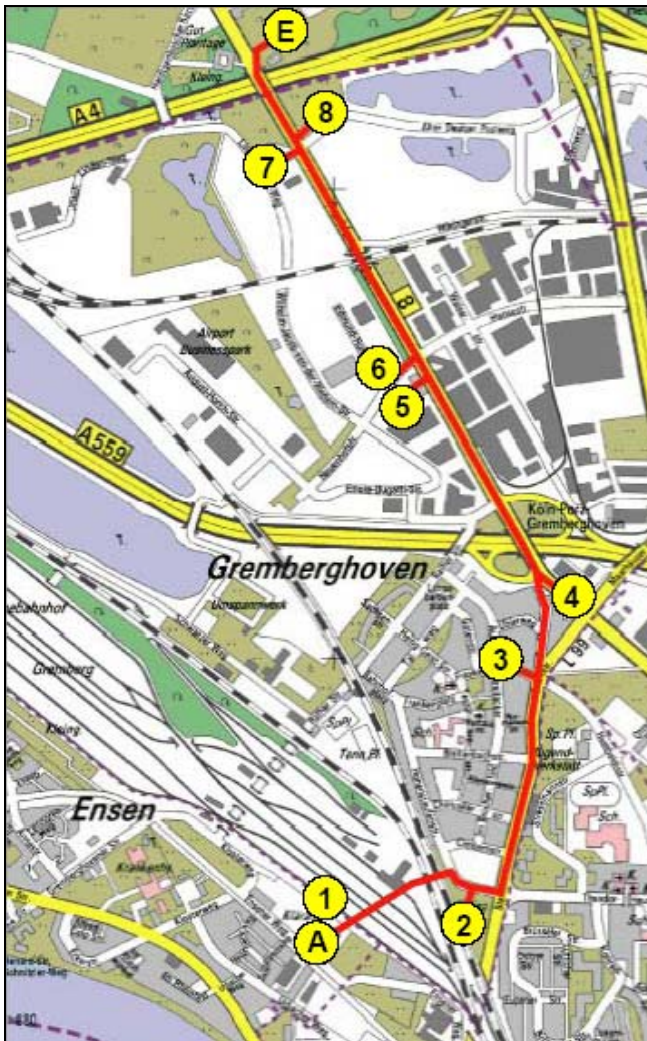
Eine Beurteilung, welche Wirkung die Dosierung der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX auf Kläranlagen und Gewässer ausübt, erfolgt in Kapitel 13.

12.1 Beschreibung der Kanal-Teststrecke

Die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Kanaldaten vgl. Kap. 16.11.1) ist ein ca. 3,4 km langer Schmutzwasserkanal (2Q_t-Kanal) im Gebiet der rechtsrheinischen Kölner Stadtteile Ensen, Gremberghoven und Ostheim. Das Einzugsgebiet hat eine Größe von 8,77 km² (PECHER, 1993) und ist sowohl wohnbaulich als auch gewerblich und industriell genutzt.

Die Teststrecke beginnt auf dem Gelände der ehemaligen Kläranlage (KA) Ensen am Drosselbauwerk des Stauraumkanals (SK) Ensen (Punkt „A“, Abb. 12.1) und endet am Pumpensumpf des Pumpwerks (PW) Ostheim (Punkt „E“, Abb. 12.1; vgl. Kap. 16.11.2). Unmittelbar unterhalb des Drosselbauwerks des SK Ensen befindet sich in der Teststrecke ein Kaskadenbauwerk in dem eine Höhendifferenz von 0,95 m überbrückt wird.

Die Dosierung der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX in die Kanal-Teststrecke erfolgte auf dem o. g. Gelände der ehemaligen KA Ensen. Das Gelände ist für Unbefugte unzugänglich umzäunt und bietet neben ausreichenden Lagerflächen auch die nötige Infrastruktur (Strom, Wasser). Die Lage der Dosierstelle wurde im Versuchsprogramm variiert: phasenweise wurden die Substanzen oberhalb des o. g. Kaskadenbauwerks zugegeben (Nutzung der Turbulenz zur Mischung im Abwasserstrom), phasenweise unterhalb.



Legende:

A: Zulauf „Drossel SK Ensen“

E: Abfluss zum PW Ostheim

1: Zulauf „Zwischendeponie“

2: Zulauf „Drossel SK Hohenstufenstraße“

3: Zulauf „Drossel SK Frankenstraße“

4: Zulauf „2 Q_r-Kanal Frankfurterstraße“

5: Zulauf „namenloser 2Q_r-Kanal“

6: Zulauf „Drossel SK Neuenhofstraße“

7: Zulauf „Drossel SK Alter Deutzer Postweg“

8: Zulauf „PW RRB Alter Deutzer Postweg“

Abb. 12.1: Lageplan der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen und ihrer Zuläufe (Quelle Kartenhintergrund: STADT KÖLN, AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN, VERMESSUNG UND KATASTER)

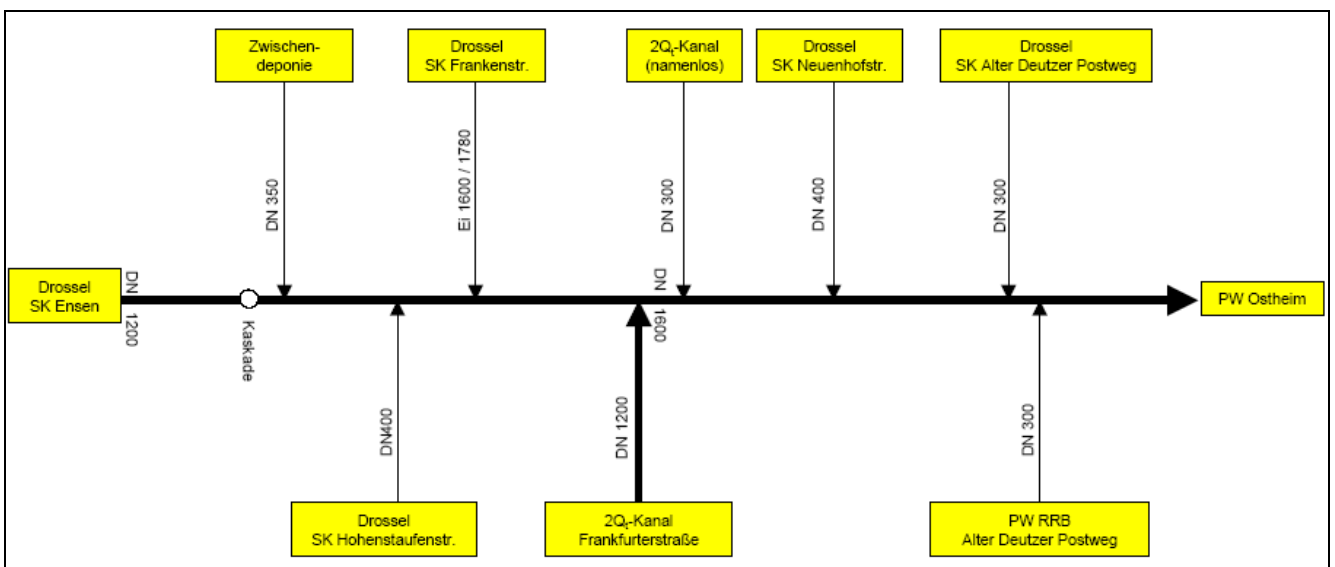


Abb. 12.2: Systemplan der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen und ihrer Zuläufe

Neben dem eigentlichen Zufluss aus der Drossel des SK Ensen münden 8 weitere Zuläufe unterschiedlicher Größe in die Teststrecke. In Voruntersuchungen wurde folgendes festgestellt (Abb. 12.1):

- Der Zulauf „Zwischendeponie“ (Nr. 1) führt kein Abwasser.
- Der Zulauf „namenloser 2 Q_t-Kanal Frankfurterstraße“ (Nr. 5) führt vernachlässigbar wenig Abwasser.
- Der Zulauf „PW RRB Alter Deutzer Postweg“ (Nr. 8; vgl. Kap. 16.11.2.2) entleert das Regenrückhaltebecken „Alter Deutzer Postweg“ und führt während und nach Regenereignissen Regenwasser.

Für den mittlerweile weitgehend realisierten Endzustand des Entwässerungsgebietes ermittelte das INGENIEURBÜRO PECHER (PECHER, 1993) den häuslichen Schmutzwasserabfluss am PW Ostheim zu $Q_h=123$ l/s. Dabei wurde nach Aussagen der STEB KÖLN AÖR ein einwohnerspezifischer Wasserverbrauch von $q_h=170$ l/(E*d) zugrunde gelegt. Geht man von dem heute üblicherweise angesetzten Wert von $q_h=130$ l/(E*d) aus, so ist am PW Ostheim ein häuslicher Schmutzwasserabfluss von $Q_h=94$ l/s realistisch. Der betriebliche Schmutzwasserabfluss beträgt nach PECHER (1993) $Q_g=82$ l/s, Fremdwasser wurde mit 4,4 l/s nur in sehr geringem Umfang in Ansatz gebracht. Damit beträgt der rechnerische Schmutzwasserabfluss am PW Ostheim $Q_s=176$ l/s und setzt sich zusammen aus ca. 53 % häuslichem und 47 % betrieblichem Anteil.

Tab. 12.1 fasst die wesentlichen Informationen über die Zuläufe der Teststrecke zusammen, differenziert den Anteil des betrieblichen Schmutzwassers am Schmutzwasserabfluss und weist den Zuläufen die in der Untersuchung verwendete Schachtnummer als Kennzeichnung zu.

Tab. 12.1 Wesentliche Informationen über die Zuläufe zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen

Pkt. gem. Abb. 12.1	Bezeichnung des Zulaufs gem. Abb. 12.2	Bezeichnung des Zulaufs mit Schachtnr.	Betrieblicher Anteil am Schmutzwasserabfluss (PECHER, 1993)	Bemerkung
A	Drossel SK Ensen	0628	37 %	
1	Zwischendeponie	-	-	Führt kein Abwasser
2	Drossel SK Hohenstaufenstr.	0372	16 %	
3	Drossel SK Frankenstr.	0251	29 %	
4	2Q _t -Kanal Frankfurterstr.	0149	39 %	
5	2Q _t -Kanal (namenlos)	-	-	Führt vernachlässigbar wenig Abwasser
6	Drossel SK Neuenhofstr.	0060	100 %	
7	Drossel SK Alter Deutzer Postweg	0401	100 %	
8	PW RRB Alter Deutzer Postweg	-	-	Führt nur während und nach Regenereignissen Abwasser

Zu Untersuchungsbeginn wurde die tatsächliche Abflusssituation in der Kanal-Teststrecke analysiert. Verfügbar waren Daten an zwei Orten:

- Zufluss aus der Drossel des SK Ensen, gemessen über einen magnetisch-induktiven Durchflussmesser (MID) (MID Ensen, Punkt „A“, Abb. 12.1)
- Abfluss zum PW Ostheim, ermittelt über die Auswertung der Pumpenlaufzeiten am PW Ostheim (PW Ostheim, Punkt „E“, Abb. 12.1)

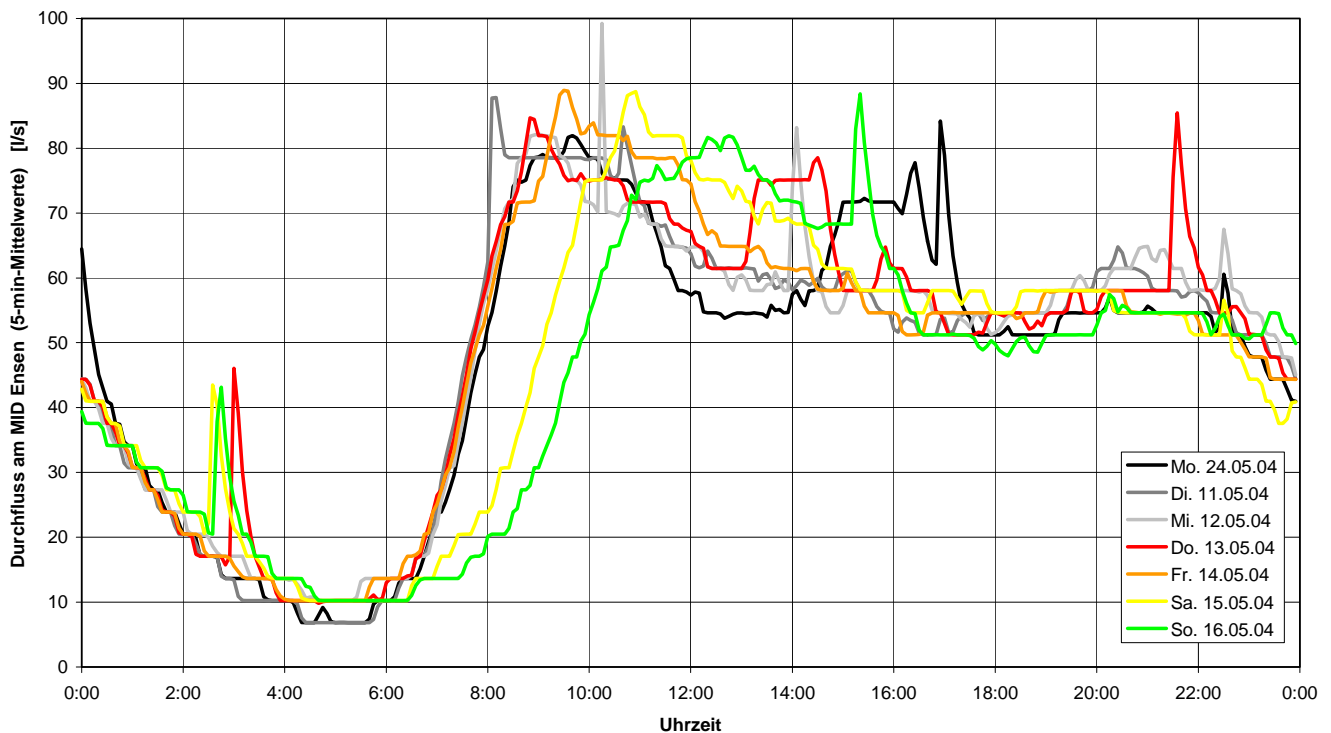


Abb. 12.3: Trockenwetterabflussganglinien am MID Ensen im Wochenverlauf (Datenquelle: FA. YARA)

Abb. 12.3 zeigt die Trockenwetterabflussganglinien am MID Ensen im Wochenverlauf. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Verläufe an Werktagen und am Wochenende. Das Nachtminimum tritt im Zeitraum von 4.00 h bis 6.00 h auf und beträgt etwa 10 l/s; die Spitzenabflüsse schwanken zwischen 80 l/s und 90 l/s und treten, abgesehen von kurzfristigen, nachmittäglichen Einzelspitzen, werktags etwa zwischen 8.00 h und 12.00 h auf; wochenends ist eine Verschiebung zur Mittagszeit zu erkennen.

Abb. 12.4 zeigt auf Grundlage von Pumpenlaufzeiten ermittelte Trockenwetterabflussganglinien am PW Ostheim im Wochenverlauf (2 drehzahleregelte Grundlastpumpen mit jeweils 100 - 250 l/s für den Trockenwetterfall; 3 zusätzliche Spitzenlastpumpen mit jeweils 565 l/s für den Regenwetterfall). Die in 5-min-Intervallen erfassten Daten schwanken aufgrund der intermittierenden Pumpvorgänge erheblich, so dass die Daten für Abb. 12.4 durch ½-stündliche Mittelung geglättet wurden.

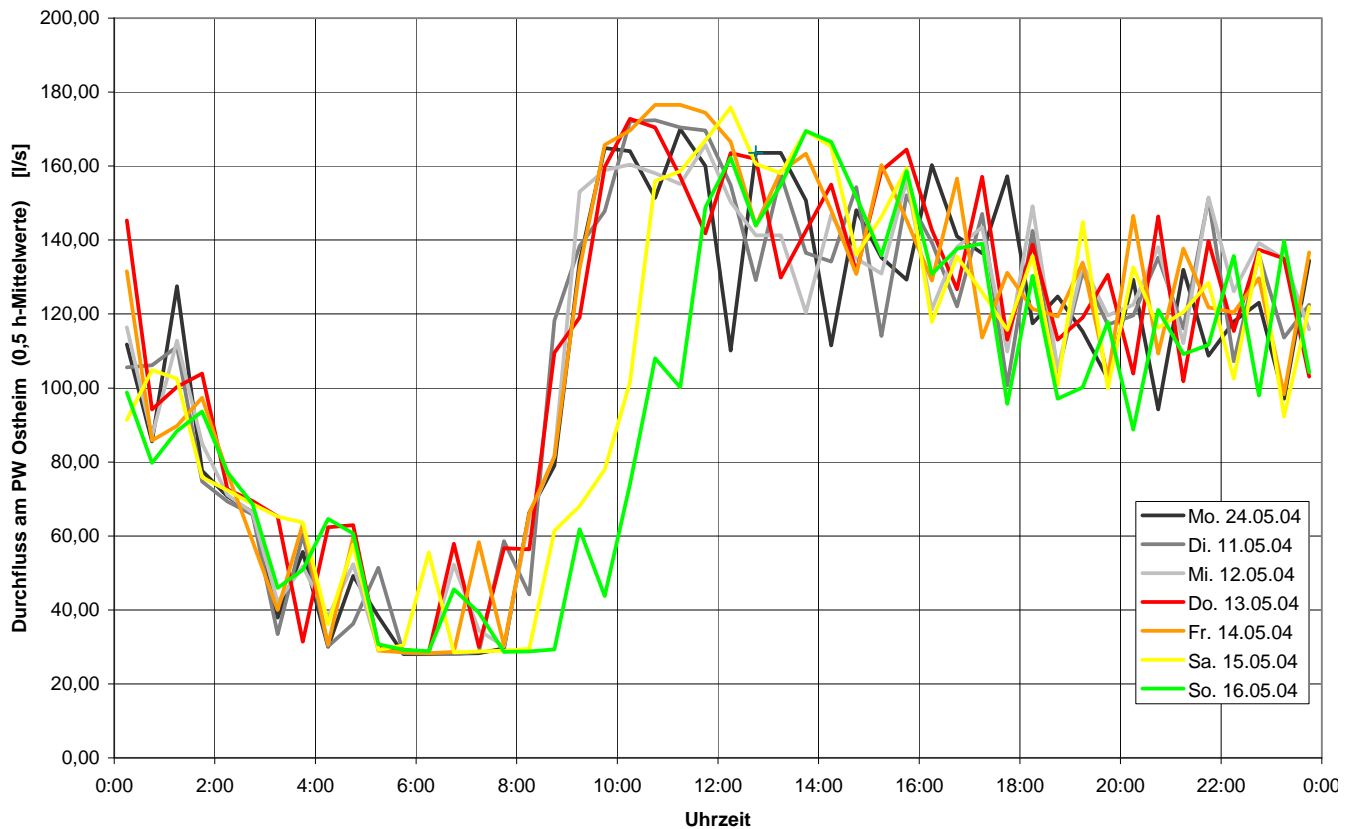


Abb. 12.4: Trockenwetterabflussganglinien am PW Ostheim im Wochenverlauf (Datenquelle: FA. YARA)

Der Vergleich zwischen Abb. 12.3 und Abb. 12.4 zeigt, dass der Ganglinienverlauf am MID Ensen und am PW Ostheim – berücksichtigt man den fließzeitbedingten Zeitversatz - ähnlich sind. So tritt das Nachtminimum zwischen 5.00 h bis 7.00 h auf und hat eine mittlere Größe von ca. 40 l/s. Maximalabflüsse von i. M. etwa 170 l/s treten werktäglich zwischen 10.00 h bis 12.00 h auf, wochenends zur Mittagszeit hin verschoben.

Der mittlere werktägliche Trockenwetterabfluss der in Abb. 12.4 aufgeführten Tage beträgt ca. $Q_{d,m,werktgl.} = 9.410 \text{ m}^3/\text{d}$. Hieraus lässt sich ableiten, dass etwa 56 % des Trockenwetterabflusses am PW Ostheim den Nebenzuflüssen Nrn. 2 - 4, 6 und 7 gem. Abb. 12.1 entstammen. Die Nebenzuflüsse Nrn. 1 und 5 sind trocken, Nr. 8 ist nur bei bzw. nach Regenwetter aktiv (s. o.).

Überprüft wurde, in welchem Umfang grundwasserbürtiges Fremdwasser relevant ist. Grundlage der Beurteilung waren:

- Sohlhöhenlage der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Bestandspläne)
- Grundwasser (GW)-Gleichenpläne Oktober 1987 (mittlerer GW-Stand); Oktober 1991 (niedrigster GW-Stand); März/April 1988 (höchster GW-Stand)
- Rhein-Pegelstände 1979-heute

Bei den Überlegungen wurde davon ausgegangen, dass der Grundwasserspiegel im Untersuchungsgebiet aufgrund der Nähe zum Rhein stark von dessen Wasserspiegel abhängig ist. Daher wurden die Rhein-Pegelstände im Oktober 1987, Oktober 1991 und März/April 1988 mit den Grundwasser-

spiegeln in Beziehung gesetzt. Vergleichend hinzugezogen wurden die Rhein-Pegelstände des Jahres 2004. Danach zeigte sich, dass die Rhein-Pegelstände während der Messungen an der Teststrecke Ensen vergleichbar denen des Oktober 1987 waren und somit mittlere Grundwasserstände vorgelegen haben. Aus der Verschneidung der Sohlhöhenlage der Kanal-Teststrecke mit dem GW-Spiegel geht hervor, dass die Kanal-Teststrecke unterhalb von Schacht Nr. 0116 (bei Bahnlinie zwischen den Zuläufen Nr. 6 und 7, vgl. Abb. 12.1), d. h. auf den letzten ca. 500 m Grundwasserzufluss erhalten kann. Da diese Kanallänge im Vergleich zur Länge des oberhalb liegenden Netzteils gering ist, wird der über Undichtigkeiten zuströmende, grundwasserbürtige Fremdwasseranteil am Trockenwetterabfluss als niedrig eingeschätzt. Allerdings existieren auch andere Möglichkeiten des Fremdwasserzutritts, deren Größenordnung nicht abgeschätzt werden kann (Zufluss von Schichten- oder Dränwasser; über Pumpwerke zugeführtes Grundwasser aus Tiefdränagen; Regenwasser). Legt man den im Nachtminimum am Ende der Versuchsstrecke gemessenen Abfluss von i. M. etwa 30 l/s zugrunde (vgl. Abb. 12.4) und fasst ihn vollständig als Fremdwasser auf, so ergibt sich eine auf das kanalisierte Einzugsgebiet bezogene Fremdwasserspende von 0,03 l/(s·ha), die damit unter der nach dem Arbeitsblatt A 118 (ATV, 1999 A) als niedrig eingestuften Fremdwasserspende von 0,05 l/(s·ha) liegt.



Zur Bestimmung der Fließzeit bei Trockenwetterabfluss wurden in der Kanal-Teststrecke mit Schwimmkörpern zwei Fließzeitmessungen durchgeführt (relevante Schächte vgl. Abb. 12.5, Protokolle vgl. Kap. 16.12.7).

Die Fließzeitmessung am 26.04.2004 ergab:

- Für die Strecke zwischen Schacht 0651 und Schacht 0557 (1.399 m): $t_f = 33$ min
- Für die Strecke zwischen Schacht 0651 und Schacht 0318 (3.351 m): $t_f = 70$ min

Die zur Verifikation durchgeführte Messung am 18.06.2004 ergab unter vergleichbaren Bedingungen ähnliche Ergebnisse.

Abb. 12.5:
Schächte der Fließzeitmessungen in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen
(Quelle Kartenhintergrund: STADT KÖLN,
AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN, VERMESSUNG
UND KATASTER)

Bei den gemessenen Fließzeiten ist zu berücksichtigen, dass sie auf Messdaten der Oberflächengeschwindigkeit des Trockenwetterabflusses beruhen. Die für den Transport gelöster bzw. partikulärer Stoffe relevante mittlere Fließgeschwindigkeit (Mittelung über den Abflussquerschnitt) liegt allerdings je nach hydraulischem Radius und Rauheit der Kanalwand um 15 – 20 % niedriger als die Oberflächengeschwindigkeit. Die zu erwartende mittlere Fließzeit wurde durch hydraulische Berechnung bestimmt und betrug bei den Durchflussverhältnissen der Fließzeitmessung für die in Abb. 12.5 dargestellte Gesamtstrecke etwa 80 min (vgl. Kap. 16.12.8). Bei minimalem Abfluss (Nachtabfluss) verlängert sich die rechnerische Fließzeit bis auf ca. 150 min (vgl. Kap. 16.12.10).

Die mittlere Sohlneigung der Teststrecke beträgt etwa 1 ‰. Die rechnerischen Sohlschubspannungen entlang der Teststrecke sind in Abb. 12.6 dargestellt. Grundlage sind gemessene Fließtiefen und Abflüsse (vgl. Kap. 16.12.9). Die geringste Sohlschubspannung tritt mit 1,07 N/m² im ersten Teilstück der Teststrecke auf und liegt hier in einer für den ablagerungsfreien Transport kritischen Größe (ATV-DVWK, 2001). Aufgrund der Durchflusserhöhung sind die Sohlschubspannungen in den nachfolgenden Kanalabschnitten größer, auch nach Aufweitung des Kanaldurchmessers von DN 1200 auf DN 1600 im Schacht 0559.

Eine zeitgleich zu den Abwasserstichproben durchgeführte Überprüfung in den Probenahmeschächten ergab, dass im Versuchszeitraum keine Ablagerungen in der Teststrecke Köln-Ensen auftraten.

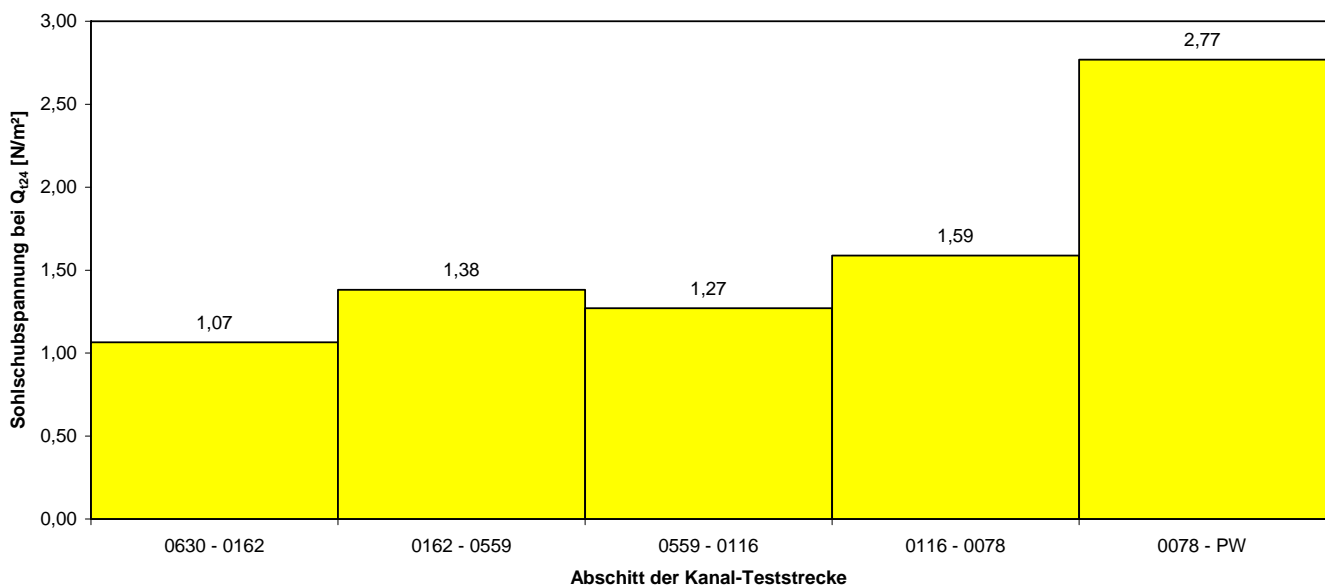


Abb. 12.6: Sohlschubspannungen im Verlauf der Teststrecke Ensen bei mittlerem Trockenwetterabfluss; die als Abschnittsgrenzen angegebenen Schachtnummern sind Abb. 12.7 zu entnehmen (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN)

12.2 Messprogramm Abwasser

12.2.1 Dosier-, Mess- und Probenahmestellen

In festgelegten Schächten entlang der Kanal-Teststrecke und in ihren Zuläufen wurden im Messprogramm „Abwasser“ folgende Probenahmen (PN) bzw. Messungen durchgeführt:

- Abwasserstichproben (1x werktäglich, z. T. auch am Samstag und an Feiertagen)
- 12 x 2 h Abwassermischproben (1x wöchentlich; an definierten Tagen)
- Sedimentproben (Einsatz von Sedimentfallen; 1x wöchentlich Entleerung)
- Durchflüsse (Q) und Fließtiefen (h) (kontinuierliche Datenaufzeichnung)

Die verwendeten PN-Geräte sind in Kap. 16.12.2 beschrieben, die Messgeräte in Kap. 16.12.3.

Aus Abb. 12.7 geht die Anordnung der *Dosier-, Mess- und PN-Stellen* in den Schächten der Teststrecke und ihrer Zuläufe hervor. Die 12x2 h-Mischproben wurden mit Hilfe automatisch arbeitender PN-Geräte im Schacht 0628 (Abb. 12.7) und im Zulauf zum PW Ostheim (Punkt „E“, Abb. 12.1) genommen und sind in der Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Standorte der PN-Automaten wurden so gewählt, dass diese sich auf abgesperrtem Gelände der STEB KÖLN AÖR befanden und so vor Vandalismus geschützt waren.

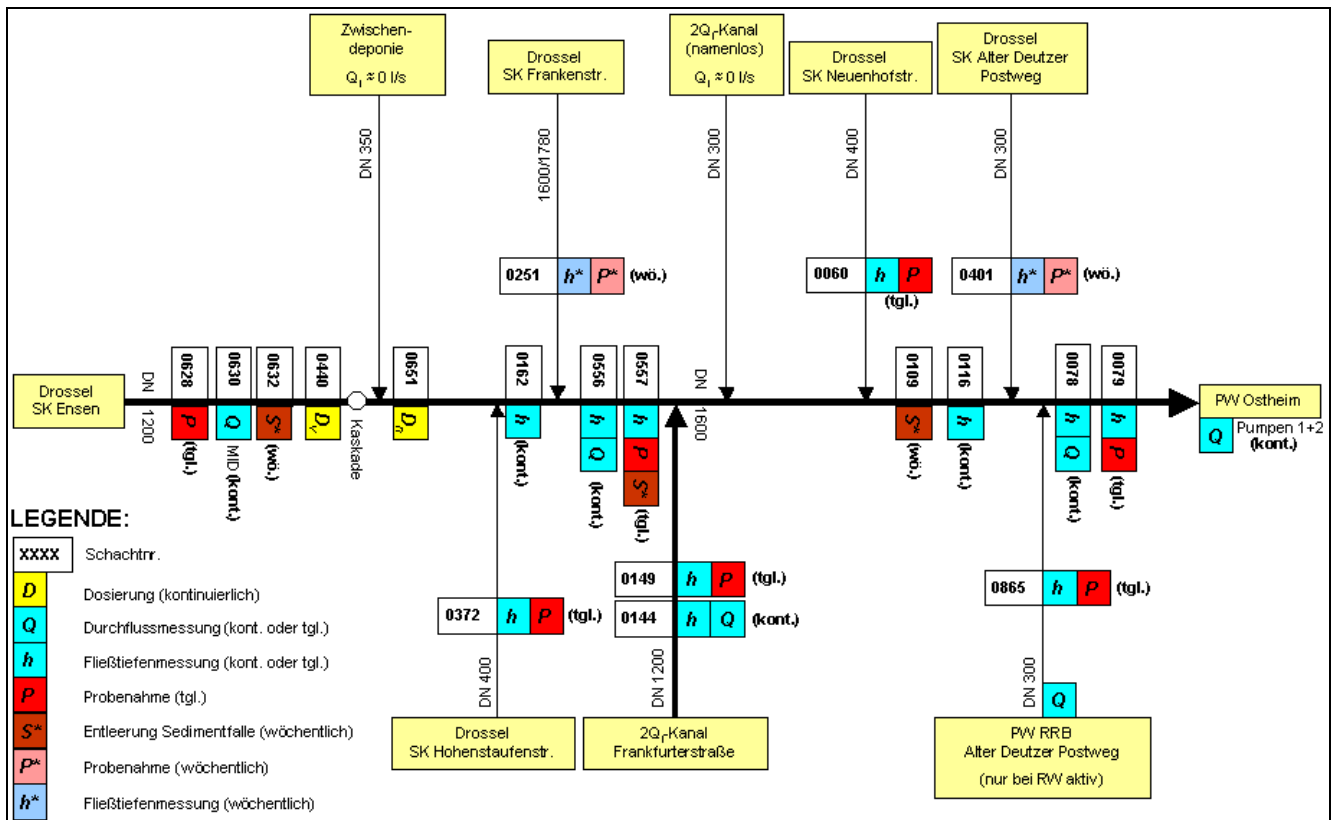


Abb. 12.7: Anordnung der Dosier-, Mess- und PN-Stellen unter Angabe des jeweiligen Mess- bzw. PN-Intervalls

Die Identifizierung der Messstellen erfolgt in Abb. 12.7 über die Schachtnummern. Angegeben ist auch das jeweilige Mess- bzw. PN-Intervall (Kap. 12.2.2). Eine Darstellung der Messstellen im Lageplan enthält Kap. 16.12.1.

Die Anordnung der *Mess- und PN-Stellen* und die Wahl des Mess- und PN-Intervalls in der Teststrecke und ihren Zuläufen erfolgten nach Voruntersuchungen unter folgenden Aspekten:

- Entlang der Messstrecke soll eine Frachtbilanzierung möglich sein.
- Messung und PN erfolgen nur in Zuläufen mit signifikantem Durchfluss (Zuläufe „Zwischendepotie“ und „namenloser 2Q_i-Kanal“ werden daher nicht betrachtet).
- Keine Anordnung kontinuierlich messender Geräte in PN-Schächten (Kabel an Steigeisen und daher erhöhte Unfallgefahr).
- Wahl der h-Messstellen so, dass bei Trockenwetterabfluss ein verfälschender Einfluss aus Rückstau weitestgehend auszuschließen ist.

Für die Beurteilung der stofflichen Prozesse im Abwasserstrom der Kanal-Teststrecke sind folgende PN-Stellen als Bilanzstellen von übergeordneter Bedeutung (Abb. 12.7):

- 0557: Stoffliche Eigenschaften des Abwasserstroms unterhalb der Dosierung nach etwa der Hälfte des Fließweges
- 0079: Stoffliche Eigenschaften des Gesamt-Abwasserstroms unterhalb der Dosierung am Ende der Teststrecke

Vergleichbare Bedeutung besitzen die Messstellen 0557 und 0109 für die Untersuchung der Sediimenteigenschaften (Abb. 12.7). Die Messstelle 0632, oberhalb der Dosierstelle gelegen, dient als Referenz für einen von den Dosiermitteln unbeeinflussten Zustand.

Die *Lage der Dosierstellen* wurde im Versuchsprogramm zwischen den Positionen vor und nach der Kaskade variiert (vgl. Kap. 12.1).

12.2.2 Intervalle und Zeitpunkte der Probenahme

Abwasserstichproben

Abwasserstichproben aus dem Abwasserstrom der Teststrecke und ihrer Zuläufe wurden grundsätzlich 1x werktäglich, zur Erhöhung des Stichprobenumfangs vereinzelt auch an Samstagen sowie Feiertagen genommen. Eine höhere tägliche PN-Frequenz war aus logistischen Gründen nicht realisierbar. Die Zuläufe „Drossel SK Frankenstraße“ (Schacht 0251; Abb. 12.7) und „Drossel SK Alter Deutzer Postweg“ (Schacht 0401) wurden zur Reduzierung des Untersuchungsaufwandes nur 1x wöchentlich (Dienstags) beprobt. Voruntersuchungen hatten ergeben, dass beide Zuläufe nur wenig Abwasser führen und im Vergleich zu den übrigen Zuläufen keine Auffälligkeiten bei den Inhaltsstoffen aufweisen.

Die PN begann im Ablauf der Drossel des SK Ensen (Schacht 0628, Abb. 12.7) und wurde in den nachfolgenden PN-Stellen nach einem festgelegten Zeitmuster vollzogen, das die Fließzeiten zwischen den PN-Stellen berücksichtigte. Hierdurch sollte gewährleistet werden, dass die PN innerhalb eines so eng wie möglich begrenzten „Abwasservolumens“ erfolgte, um den Einfluss zeitlicher Änderungen des Abflusses und der Abwasserzusammensetzung so gering wie möglich zu halten (Synchronisation der PN). Die zwischen den PN-Stellen anzusetzenden Fließzeiten wurden anhand der im Fließzeitversuch vom 26.04.2004 (vgl. Kap. 16.12.7.1) unter vergleichbaren Verhältnissen ermittelten Fließzeit rechnerisch bestimmt. Dementsprechend erstreckte sich der Zeitraum für die PN entlang der verschiedenen Punkte der Kanal-Teststrecke über einen Zeitraum von etwa 1,25 - 1,5 h.

Der Beginn der Probenahme im Ablauf der Drossel des SK Ensen (Schacht 0628) wurde unter Beachtung der am MID Ensen vorab analysierten Trockenwetterabflussganglinie gewählt (Abb. 12.3). Darüber hinaus bestand die Notwendigkeit, dass die Proben bis etwa 13.00 h für die weiteren Arbeiten im Labor des Abwasserinstitutes der STEB KÖLN AÖR vorliegen mussten, so dass die PN vormittags zu erfolgen hatte. An den Tagen Montags bis Donnerstags wurde die PN am Schacht 0628 um 10.00 h begonnen, Freitags um 5.30 h. Ein Beginn der PN zwischen 6.00 h und 9.30 h wäre in den ansteigenden Ast der Trockenwetterabflussganglinie gem. Abb. 12.3 gefallen und musste daher ausgeschlossen werden.

Entleerung der Sedimentfallen

Die Entleerung der drei im Hauptstrom der Kanal-Teststrecke installierten Sedimentfallen erfolgte im wöchentlichen Zyklus, um eine Akkumulation des Sedimentes in den Fallen zu gewährleisten.

12 x 2h-Abwassermischproben (Ganglinie)

Die automatisierte Entnahme von 12 x 2h Mischproben orientierte sich an den Phasen des Versuchsprogramms (vgl. Kap. 12.4.1). In jeder Phase wurde je eine Abwassermischprobe entnommen.

12.2.3 Parameter des Abwasser-Analysenprogramms

Das Analysenprogramm für die Abwasserstichproben und 12 x 2 h-Abwassermischproben wurde ausgerichtet auf die Inhaltsstoffe der zudosierten Substanzen sowie die vermuteten Umsetzungsprozesse (vgl. Kap. 9).

Nicht in das Analyseprogramm einbezogen wurden die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Vorüberlegungen hatten ergeben, dass die Erhöhung der Konzentrationen dieser Schwermetalle nur in einer Größe stattfindet, die der typischen Messunsicherheit in diesen Konzentrationsbereichen und gewählten Analyseverfahren entspricht. In Kap. 16.12.11 sind die potenziellen Konzentrationserhöhungen bei Maximaldosierung der Substanz KRONOFLOC den geschätzten Messunsicherheiten exemplarisch gegenüber gestellt.

Den nachfolgenden Tab. 12.2 und Tab. 12.3 sind die Parameter der Analysenprogramme für die NUTRIOX- und KRONOFLOC-Dosierphase zu entnehmen. In der KRONOFLOC-Dosierphase musste auf die Sulfid-Bestimmung in der Abwasserprobe verzichtet werden, da bei dem nach DIN anzuwendenden Analyse-Verfahren auch das als Eisensulfid ausgefällte Sulfid zurückgelöst würde.

Tab. 12.2: Parameter des Abwasser-Analysenprogramms für die Dosierung von NUTRIOX (SP: Stichprobe; MP: 12x2h-Mischprobe)

Parameter			analysiert für		Bemerkungen
			SP	MP	
Geruch	-	[-]	x	x	• DEV 38403 B1/2, 1971
Farbe	-	[-]	x	x	• DIN EN ISO 7887, 12/94
Trübung	-	[-]	x	x	• Hausmethode (optische Klassifizierung nach 4 Kriterien)
Temperatur Abwasser	T_{aq}	[°C]	x	-	• DIN 38404-C4, 12/76
pH-Wert	pH	[-]	x	x	• DIN 38404-C5, 01/84
Leitfähigkeit	LF	[mS/cm]	x	x	• DIN EN 27888, 11/88
Sauerstoffgehalt	O_2	[mg/l]	x	-	• DIN EN 25814, 10/92
Sulfid	S^{2-}	[mg/l]	x	x	• DIN 38405-D27, 07/92
Calcium	Ca	[mg/l]	x	x	• DIN EN ISO 7980, 07/00
Nitrat-Stickstoff	NO_3-N	[mg/l]	x	x	• DIN EN ISO 10304-2, 11/96
Ammonium-Stickstoff	NH_4-N	[mg/l]	x	x	• DIN 38406-E5, 10/83
Nitrit-Stickstoff	NO_2-N	[mg/l]	x	-	• DIN EN 26777, 04/93
Kjeldahl-Stickstoff	TKN	[mg/l]	x	x	• DIN EN 25663, 11/93
organischer Stickstoff	N_{org}	[mg/l]	-	-	• Berechnung: $TKN - NH_4-N$
anorganischer Stickstoff	N_{anorg}	[mg/l]	-	-	• Berechnung: $\Sigma NH_4-N + NO_2-N + NO_3-N$
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	[mg/l]	x	x	• DIN 38409-H41, 12/80
gesamter Biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB_{5ges}	[mg/l]	x	-	• DIN EN 1899-1, 05/98
Biochemischer Sauerstoffbedarf des filtrierten Abwassers	BSB_{5filt}	[mg/l]	x	-	• DIN EN 1899-1, 05/98 Probenvorbereitung: Druck-Filtration über Filter (Porenweite 0,45 µm)
Biochemischer Sauerstoffbedarf der partikulären Abwasserinhaltsstoffe	BSB_{5part}	[mg/l]	-	-	• Berechnung: $BSB_{5ges} - BSB_{5filt}$
Trockenrückstand der abfiltrierbaren Stoffe	AFS_{TR}	[mg/l]	x	-	• DIN 38409-H2, 03/87
Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe	AFS_{GV}	[%]	x	-	• DIN 38414 S3, 11/85
Glührückstand der abfiltrierbaren Stoffe	AFS_{GR}	[mg/l]	x	-	• DIN 38414 S3, 11/85

Tab. 12.3: Parameter des Abwasser-Analysenprogramms für die Dosierung von KRONOFLOC

Parameter			analysiert für		Bemerkungen
			SP	MP	
Geruch		[-]	x	x	• DEV 38403 B1/2, 1971
Farbe		[-]	x	x	• DIN EN ISO 7887, 12/94
Trübung		[-]	x	x	• Hausmethode (optische Einklassifizierung nach 4 Kriterien)
Temperatur Abwasser	T_{aq}	[°C]	x	-	• DIN 38404-C4, 12/76
pH-Wert	pH	[-]	x	x	• DIN 38404-C5, 01/84
Leitfähigkeit	LF	[mS/cm]	x	x	• DIN EN 27888, 11/88
Sauerstoffgehalt	O_2	[mg/l]	x	-	• DIN EN 25814, 10/92
Sulfid	S^{2-}	[mg/l]	x	x	• DIN 38405-D27, 07/92
Eisen	Fe	[mg/l]	x	x	• DIN 38406-E1, 05/83
Chlorid	Cl	[mg/l]	x	x	• DIN EN 26777, 04/93
Mangan	Mn	[mg/l]	x	x	• DIN 38406-E2, 05/83
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	AOX	[mg/l]	x	x	• DIN EN 1485, 11/96
Phosphor gesamt	P_{ges}	[mg/l]	x	x	• DIN EN ISO 6878, 09/04
Phosphor gelöst	P_{gel}	[mg/l]	x	x	• DIN EN ISO 6878, 09/04
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	[mg/l]	x	x	• DIN 38409-H41, 12/80
Gesamter Biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB_{5ges}	[mg/l]	-	-	• DIN EN 1899-1, 05/98
Gesamter organischer Kohlenstoff	TOC	[mg/l]	x	x	• DIN EN 1484, 08/97
Gelöster organischer Kohlenstoff	DOC	[mg/l]	x	x	• DIN EN 1484, 08/97
Absetzbare Stoffe	ABS	[mg/l]	x	-	• analog DIN 38409-H9, 07/80
Trockenrückstand der abfiltrierbaren Stoffe	AFS_{TR}	[mg/l]	x	-	• DIN 38409-H2, 03/87
Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe	AFS_{GV}	[%]	x	-	• DIN 38414 S3, 11/85
Glührückstand der abfiltrierbaren Stoffe	AFS_{GR}	[mg/l]	x	-	• DIN 38414 S3, 11/85

12.2.4 Parameter des Sediment-Analysenprogramms

Tab. 12.4 und Tab. 12.5 geben die Parameter des Sediment-Analysenprogramms wieder, wobei aufgrund der Inhaltsstoffe der Dosiermittel differenziert wird in die NUTRIOX- und die KRONOFLOC-Dosierphase.

Auf eine Analyse der Schwermetalle Pb, Cd, Cr, Cu, Hg und Zn wurde verzichtet. Zum einen konnte aufgrund der in der Kanalstrecke herrschenden hydraulischen Verhältnisse davon ausgegangen werden, dass die dosierte Schwermetallfracht weitestgehend der Kläranlage zugeführt wird, zum anderen lag die Konzentrationserhöhung im dotierten Abwasserstrom nur in der Größe analysebedingter Messunsicherheiten (vgl. Kap. 16.12.11).

Tab. 12.4: Parameter des Sediment-Analysenprogramms für die Dosierung von NUTRIOX

Parameter			Bemerkungen
Geruch	-	[-]	• analog DEV 38403-B1/2, 1971
Farbe	-	[-]	• analog DIN EN ISO 7027, 04/00
Aussehen	-	[-]	• Hausmethode, optische Beurteilung der Konsistenz und Homogenität
Trockenrückstand	TR	[%]	• DIN 38414-S2, 11/85 DIN EN 12880, 02/01
Glühverlust	GV	[%]	• DIN 38414-S3, 11/85 DIN EN 12879, 02/01
pH-Wert	pH	[-]	• DIN EN 12176, 06/98
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	AOX	[mg/kg m _T]	• DIN 38414-S18, 11/89
Calcium	Ca	[mg/kg m _T]	• DIN EN ISO 7980, 07/00 Aufschluss: DIN 38414-S7, 01/83
Sulfid	S ²⁻	[mg/kg oS]	• analog DIN 38405-D27, 07/92
Ammonium-Stickstoff	NH ₄ -N	[mg/kg oS]	• DIN 38406 E5, 10/83
Organischer Stickstoff	N _{org}	[mg/kg oS]	• DIN EN 25663, 11/93
Gesamt-Stickstoff	N _{ges}	[mg/kg oS]	• DIN 19684, 02/77

Tab. 12.5: Parameter des Sediment-Analysenprogramms für die Dosierung von KRONOFLOC

Parameter			Bemerkungen
Geruch	-	[-]	• analog DEV 38403-B1/2, 1971
Farbe	-	[-]	• analog DIN EN ISO 7027, 04/00
Aussehen	-	[-]	• Hausmethode, optische Beurteilung der Konsistenz und Homogenität
Trockenrückstand	TR	[%]	• DIN 38414-S2, 11/85 DIN EN 12880, 02/01
Glühverlust	GV	[%]	• DIN 38414-S3, 11/85 DIN EN 12879, 02/01
pH-Wert	pH	[-]	• DIN EN 12176, 06/98
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	AOX	[mg/kg m _T]	• DIN 38414-S18, 11/89
Eisen	Fe	[mg/kg m _T]	• DIN 38406-E1, 05/83 Aufschluss: DIN 38414-S7, 01/83
Mangan	Mn	[mg/kg m _T]	• DIN 38406-E2, 05/83 Aufschluss: DIN 38414-S7, 01/83
Sulfid	S ²⁻	[mg/kg oS]	• analog DIN 38405-D27, 07/92
Gesamt-Phosphor	P _{ges}	[% m _T]	• DIN 38414-S12, 11/86 Aufschluss: DIN 38414-S7, 01/83

12.2.5 Messung von Durchfluss und Fließtiefen

Die Messung von Durchfluss und Fließtiefen entlang der Teststrecke diente zur Analyse der Transportbedingungen, zur Bestimmung von Fließzeiten und als Grundlage der Frachtberechnung. Folgende Messmethoden kamen zum Einsatz (vgl. Abb. 12.8):

- 1 Magnetisch-Induktiver Durchflussmesser (MID; kontinuierliche Messung; Schacht 0630)
- 3 Durchfluss-Messgeräte (kontinuierliche Messung; Schächte 0162 (zeitweise), 0144 (zeitweise), 0078)
- 4 Fließtiefen-Messgeräte (kontinuierliche Messung; Schächte 0162, 0558, 0116, 0078)
- 7 manuelle Fließtiefenmessungen (Stichprobenmessung in Verbindung mit der Abwasserprobenahme; Schächte 0372, 0251, 0557, 0149, 0060, 0401, 0079)
- Messung der Pumpenleistung (PW RRB Alter Deutzer Postweg) bzw. Messung der Pumpenlaufzeit (PW Ostheim)

Informationen zu den verwendeten Messgeräten enthält Kap. 16.12.3; Einzelheiten zu den Durchfluss- und Fließtiefen-Messstellen sind Kap. 16.12.4 zu entnehmen.

Die Umrechnung der gemessenen Fließtiefen in Durchflüsse erfolgte auf Grundlage kalibrierter Schlüsselkurven (Kap. 16.12.5). Die am PW Ostheim gemessenen Pumpenlaufzeiten wurden unter Verwendung der Leistungsdaten der Pumpen (vgl. Kap. 16.11.2.1) in Durchflüsse umgerechnet.

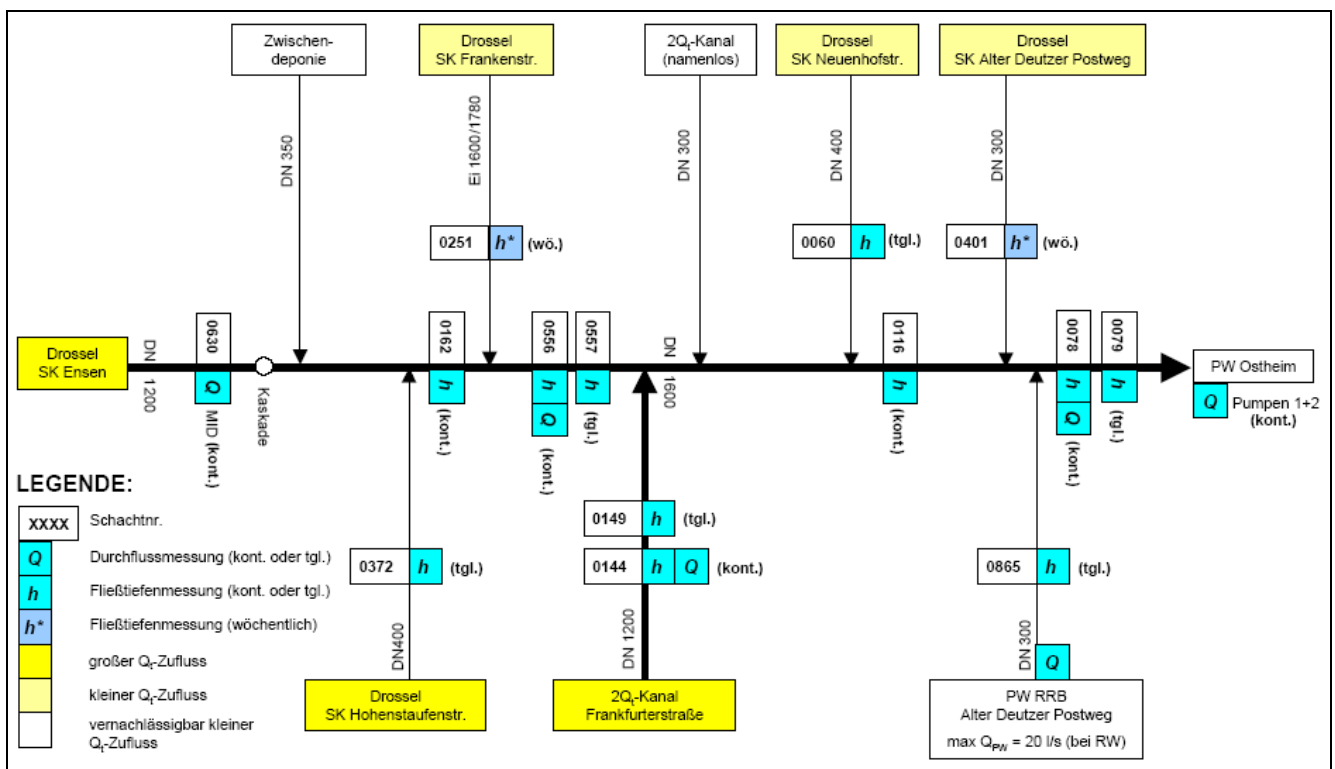


Abb. 12.8: Übersicht über die Messstellen zur Erfassung von Fließtiefe (h) und Abfluss (Q)

12.2.6 Frachtberechnung

Zweck der Frachtberechnung ist die Bilanzierung der relevanten Stoffe an folgenden drei Stellen entlang der Kanal-Teststrecke Ensen: 0628, 0557 und 0079 (vgl. Kap. 12.2.1; Schächte am Anfang, auf halber Strecke und am Ende der Kanal-Teststrecke).

Grundlage waren die durch Analyse der Abwasserproben ermittelten Stoffkonzentrationen und Durchflüsse. Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) wurden bei der Frachtberechnung wie folgt berücksichtigt (Empfehlung des LAWA-Ausschusses „Anlagenbezogener Gewässerschutz“; LAWA, 2003)

1. wenn >10 % der Stichprobenwerte > BG: Berücksichtigung aller Messwerte < BG mit $0,5 \cdot BG$
2. sonst: Berücksichtigung aller Messwerte < BG mit „0“

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die BG für einen Parameter keine feste Größe ist, sondern von der Probenmatrix und den davon abhängigen Analysenbedingungen abhängt.

Trockenwetterabfluss und stoffliche Zusammensetzung des Abwassers variieren in einem vorab nicht näher bestimmbar Maß über die Zeit. Daher wurde bei den Abwasserstichproben eine synchronisierte Probenahme durchgeführt (vgl. Kap. 12.2.2). Im Falle der NUTRIOX-Dosierung war zusätzlich der Dosierstrom variabel, so dass auch der zu den Abwasserstichproben zugehörige Dosierstrom durch Fließzeitberechnung ermittelt werden musste. Die Vorgehensweise wird in Kap. 16.12.10 erläutert.

12.3 Messprogramm Geruch

12.3.1 Dosier-, Mess- und Probenahmestellen

Entlang der Kanal-Teststrecke und in ihren Zuläufen wurden im Messprogramm „Geruch“ folgende Probenahmen (PN) bzw. Messungen durchgeführt:

- Abwasserstichproben (3 – 4x wöchentlich an Werktagen)
- Abluftstichproben (3 – 4x wöchentlich an Werktagen)
- Kontinuierliche Kanalluftmessungen

Die verwendeten Messgeräte sind im Kapitel 16.13.2 aufgeführt. Hinweise zur Probenahme finden sich im Kapitel 16.13.1.

Aus Abb. 12.9 geht die Anordnung der Mess- und PN-Stellen für die Geruchsuntersuchungen in den Schächten der Teststrecke und ihren Zuläufen hervor. Die Zuordnung der Messschächte erfolgt in Abb. 12.9 über die Schachtnummern. Das jeweilige Mess- bzw. PN-Intervall ist der Legende zu entnehmen. Zusätzlich ist die Lage der Dosierstellen in den untersuchten Positionen „vor Kaskade“ (vK) und „nach Kaskade“ (nK) markiert. Eine Darstellung der Messstellen im Lageplan enthält Kapitel 16.12.1.

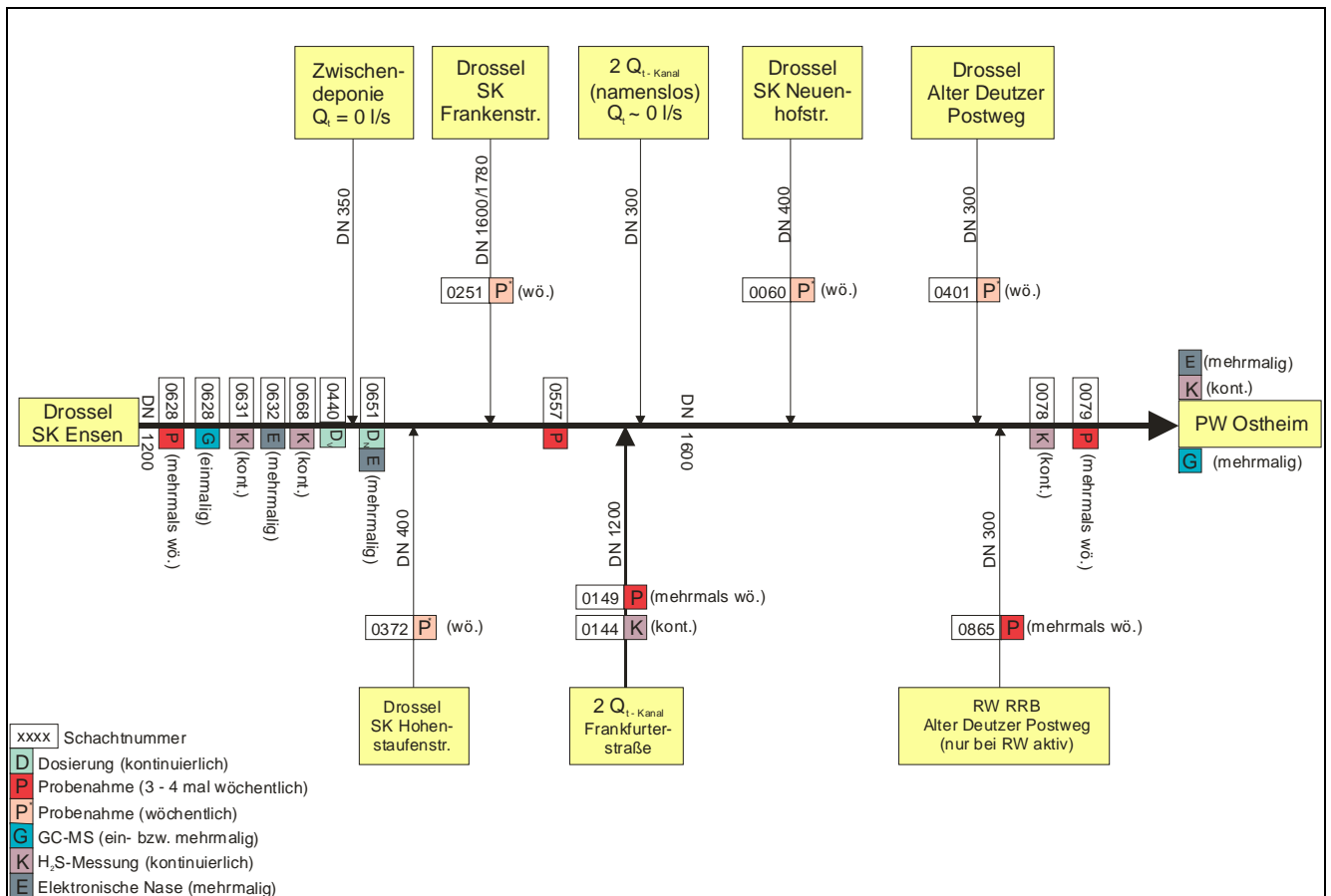


Abb. 12.9: Anordnung der Dosier-, Mess- und PN-Stellen unter Angabe des jeweiligen Mess- bzw. PN-Intervalls für die Geruchsuntersuchungen

Die Anordnung der Mess- und PN-Stellen und die Wahl des Mess- und PN-Intervalls in der Kanal-Teststrecke und ihren Zuläufen erfolgten nach Voruntersuchungen unter folgenden Gesichtspunkten:

- Entlang der Messstrecke muss eine Bilanzierung der Geruchsbelastung möglich sein.
- Beprobung der Messstellen mit signifikanten GEP („Ensen (0628)“, „Am Hochkreuz (0557)“, „Frankfurter Str. (0149)“ und „Frankfurter Str. (0079)“)
- Das Mess- und Probenahmeintervall sowie –umfang ist in Zuläufen mit geringen Geruchsstoffkonzentrationen geringer (wöchentliches Intervall in Zuläufen „Drossel SK Hohenstaufenstr. (0372)“, „Drossel SK Frankenstraße (0251)“, „Drossel SK Neuenhofstr. (0060)“, „Drossel SK Alter Deutzer Postweg (0401)“ und „PW RRB Alter Deutzer Postweg (0865)“).
- Kontinuierliche Messung der Schwefelwasserstoffkonzentration an den Messstellen „Ensen (0631) und (0668)“, „Am Hochkreuz (0556)“, „Frankfurter Str. (0144)“ und „Frankfurter Str. (0078)“ sowie zusätzlich während der Versuchsphase NUTRIOX von der FA. YARA selbst durchgeführte Messungen an der Messstelle „PW Ostheim (0080)“.

Ergänzend fanden folgende Messungen statt:

- Zeitlich begrenzte Messungen mit Hilfe des chemosensorischen Messsystems ODOURVECTOR™ der FA. ALTRASENS (Ergebnisse vgl. Kap. 4.4).
- Stichprobenartige Messung an exemplarisch ausgewählten Messtagen für GC-MS Analysen (Ergebnisse vgl. Kap. 4.4).

Die Messungen mit dem chemosensorischen Messsystem sowie für die GC-MS Analysen wurden zu Testzwecken zeitlich begrenzt und stichprobenartig durchgeführt. Erkenntnisse für die Beurteilung der Wirksamkeit der untersuchten Zugabestoffe konnten hieraus nicht gewonnen werden. Die erzielten Ergebnisse (vgl. Kap. 4) werden in den Darstellungen des folgenden Kapitels nicht berücksichtigt.

12.3.2 Intervalle und Zeitpunkte der Probenahme

Abwasser- und Abluftstichproben

Abwasserstichproben für die Messung des GEP erfolgten drei bis vier mal wöchentlich an Werktagen zeitlich gekoppelt mit den Abwasseruntersuchungen (vgl. Kap. 12.2.2), wobei mindestens einmalig je Versuchsphase eine Beprobung freitags in den frühen Morgenstunden in das Messprogramm integriert wurde. Eine häufigere PN-Frequenz konnte aus logistischen Gründen nicht realisiert werden. Eine Beprobung der Zuläufe (vgl. Abb. 12.9) wurde nach Erkenntnissen aus Voruntersuchungen aufgrund geringer Signifikanz nicht durchgeführt.

Kontinuierliche Messungen

Die Online-Geräte zur Erfassung der Schwefelwasserstoffkonzentration wurden, soweit möglich, wöchentlich einmal ausgelesen, um Datenverluste über längere Zeiträume zu vermeiden (Gefahr: Eindringen von Abwasser in die Geräte bei Einstau der Messschächte im Regenwetterfall). Die Geräte wurden alle drei Wochen inspiziert und kalibriert.

12.3.3 Parameter des Geruchs-Analysenprogramms

Tab. 12.6 gibt eine Übersicht über das Messprogramm und der untersuchten Parameter für die messtechnischen Untersuchungen an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen.

Tab. 12.6: *Parameter des Messprogramms (Geruchsproben)*

Parameter		Bestimmungsmethoden/Verfahren	
Abwasseranalyse			
Geruchsstoffemissionspotential	GEP	$[GE_E/m^3_{Abwasser}]$	• nach FRECHEN UND KÖSTER (1998)
Temperatur	T_{aq}	$[^{\circ}C]$	• DIN 38404 C4
pH-Wert	pH	$[-]$	• DIN 38404 C5

Parameter		Bestimmungsmethoden/Verfahren	
Luftmessung			
Geruchsart (Kanalluft, GEP-Abluft)		[-]	<ul style="list-style-type: none"> • Probandenbefragung während der Olfaktometrie
Geruchsstoffkonzentration (Kanalluft, GEP-Abluft)	GE	[GE _E /m ³ Luft]	<ul style="list-style-type: none"> • DIN EN 13725 (2003)
Schwefelwasserstoff (Kanalluft, GEP-Abluft)	H ₂ S	[ppm]; [GE _E /m ³ Abwasser]	<ul style="list-style-type: none"> • Online-Messgerät (inkl. Kanallufttemperaturmessung) • Dräger-Prüfröhrchen
Ammoniak (Kanalluft, GEP-Abluft)	NH ₃	[ppm]; [GE _E /m ³ Abwasser]	<ul style="list-style-type: none"> • Dräger-Prüfröhrchen
Dimethylsulfid (Kanalluft, GEP-Abluft)	(CH ₃) ₂ S	[ppm]; [GE _E /m ³ Abwasser]	<ul style="list-style-type: none"> • Dräger-Prüfröhrchen
Mercaptan (Kanalluft, GEP-Abluft)	CH ₃ SH	[ppm]; [GE _E /m ³ Abwasser]	<ul style="list-style-type: none"> • Dräger-Prüfröhrchen
Temperatur (Kanalluft, Umgebungsluft)	T	[°C]	<ul style="list-style-type: none"> • Online-Messgerät zur Erfassung von H₂S

Eine nähere Darstellung der verwendeten Geruchsmessverfahren enthält Kapitel 4.2.

12.3.4 Mischungsrechnung zur Bestimmung des GEP

Das GEP des Abwassers wurde zum PN-Zeitpunkt aus dem Zusammenfluss der Messschächte 0557 sowie 0149 über folgende Mischungsrechnung bestimmt:

$$C_{GEP(0557+0149)} = ((C_{0557} \cdot Q_{0557}) + (C_{0149} \cdot Q_{0149})) / (Q_{0557} + Q_{0149}) \quad \text{Gl. 12.1}$$

mit: C_{xxxx} [GE_E/m³ Abwasser] GEP am Messschacht XXXX zum PN-Zeitpunkt
 Q_{xxxx} [m³/h] Durchfluss am Messschacht XXXX zum PN-Zeitpunkt

12.4 **Versuchsprogramm**

12.4.1 Übersicht über das durchgeführte Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen fand statt von Mitte Mai bis Anfang November 2004, da in dieser Phase des Jahres aufgrund erhöhter Temperaturen grundsätzlich mit einer verstärkten Geruchsentwicklung in der Kanalisation zu rechnen ist.

In dem Versuchsprogramm wurden folgende Einflussgrößen verändert:

- Variation der geruchsreduzierenden Substanz (NUTRIOX, KRONOFLOC; vgl. Kap. 9)
- Variation des Dosierortes zur Veränderung der Mischungsintensität bei der Dosierung (vor Kaskade, nach Kaskade; vgl. Kap. 12.1)
- Variation der Dosierstärke (NUTRIOX: 50 %, 100 %; KRONOFLOC: 50 %, 100 %, 150 %, 200 %; Kap. 12.4.2)

Tab. 12.7 zeigt die Phasen des Versuchsprogramms im Überblick. Innerhalb der gelb markierten Zeiträume wurden die in Kapitel 12.2 und 12.3 beschriebenen Messprogramme „Abwasser“ und „Geruch“ durchgeführt (detaillierte zeitliche Übersichten vgl. beigefügte CD unter *Kap_12 > Kap_12_04*).

Tab. 12.7: Phasen des Versuchsprogramms an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen

Substanz	Dosierort	Dosier-Stärke	Kalenderwoche 2004																								Bemerkung		
			20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43		44	45
-	-	-	■																									Null-Messungen	
NUTRIOX	nach Kaskade	100	■	■	■																								
	vor Kaskade	50				■	■	■	■	■																			
-	-	-																										Null-Messungen	
KRONOFLOC	vor Kaskade	variabel																										Optimierung der Dosierung	
		100																											Optimierung der Dosierung
	nach Kaskade	variabel																											
		100																											
		50																											
		200																											
150																													

Gegenüber dem Projektantrag musste das Versuchsprogramm modifiziert werden. Ursprünglich war vorgesehen, die Dosiermittel linienhaft mit einem speziellen Schlauchsystem zuzugeben. Hierauf musste nach Abstimmung mit dem MUNLV verzichtet werden, da die Lieferfirma die Preise so deutlich angehoben hatte, dass das verfügbare Gesamtbudget überschritten worden wäre.

Statt der linienhaften Zugabe der Dosiermittel wurden durch die Variation der Dosierstelle vor bzw. nach der 0,95 m hohen Kaskade die Vermischungsverhältnisse im Einleitungsbereich der Substanzen variiert. Zu untersuchen war, ob und in welchem Umfang die Untersuchungsergebnisse durch die Strömungsturbulenz im Dosierbereich beeinflusst werden.

Durch den Wegfall der linienhaften Dosierung wurden Projektmittel frei. Vorgesehen war, diese u. a. für die Untersuchung der Wirkungsweise einer dritten Substanz einzusetzen. Näher in Betracht gezogen wurden die Produkte GOSIL (FA. HEGO BIOTEC GMBH; Eisenhydroxid) und HISTOSOL (FA. EKOLUTION, NL; flüssiges Dosiermittel auf Lignin-Basis). Für beide Substanzen lagen Angebote vor. Das Angebot zum Einsatz von HISTOSOL wurde allerdings aufgrund allgemeiner Schwierigkeiten der Herstellerfirma zurückgezogen, so dass die FA. HEGO BIOTEC GMBH mit der Lieferung der Substanz GOSIL und der zugehörigen Dosiereinrichtungen beauftragt wurde. Die Dosierung sollte am 06.10.2004 (Mitte KW 41) beginnen. Am 4.10.2004 zog allerdings auch diese Firma aufgrund personeller Engpässe ihr Angebot zurück, so dass der Auftrag storniert werden musste.

Aufgrund der Kürze der bis zum Versuchsende verbleibenden Zeit konnte der Einsatz einer alternativen Substanz nicht mehr in der notwendigen Tiefe geplant werden (z. B. hätte u. U. eine wasserrechtliche Genehmigung für eine Tankaufstellung eingeholt werden müssen). Aus diesem Grund wurde entschieden, die Versuche unter Verwendung der Substanz KRONOFLOC bis zum Ende der Versuchszeit fortzuführen.

12.4.2 Variation der Dosierstärke der Substanzen NUTRIOX und KRONOFLOC

12.4.2.1 Allgemeines

Für die Vorabschätzung des erforderlichen maximalen Dosierstromes stellten die STEB KÖLN AÖR den Lieferanten (FA. YARA, FA. KRONOS) folgende Informationen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen zur Verfügung:

- Fließschema
- Daten der Kanal-Teststrecke (Durchmesser, Längen etc.)
- Durchflüsse und Fließgeschwindigkeiten bei Trockenwetterabfluss
- Untersuchungsergebnisse zur Abwasserzusammensetzung für den Zeitraum vom 20.02.2001 – 02.03.2001 für die Messstellen 0628, 0557, 0149 und 0079

Zur Einstellung des Dosierstromes auf die örtliche Belastungssituation wurden vor Versuchsbeginn von den Lieferanten der Dosierchemikalien Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in ihren Dosierstrategien berücksichtigt wurden. Der von den Lieferanten auf die Belastungen der Teststrecke Köln-Ensen bezogene, jeweils als optimal definierte Dosierstrom wird nachfolgend als „100%-Dosierung“ bezeichnet.

12.4.2.2 NUTRIOX-Dosierung

Basierend auf der o. g. Datengrundlage wurde von der FA. YARA zur Ermittlung der optimalen Dosiermenge ein Konzept erstellt, welches folgende Vorgehensweise beinhaltet:

- Messung des H₂S-Gehaltes in der Kanalatmosphäre vor Dosierbeginn an den Messschächten 0668, 0556, 0144, 0078 sowie am PW Ostheim über einen von der FA. YARA entwickelten Abwasserprobenehmer mit H₂S-Analysator.
- Berechnung des Dosierstromes über das dem Firmengeheimnis unterliegenden, so genannten „NUTRIOX-Dosiermodell“ unter Berücksichtigung des maximalen Trockenwetterabflusses an der geplanten Dosierstelle.
- Gesteuerte Zugabe von NUTRIOX über einen Dosier-Controller (NBOX) in Abhängigkeit von den in der Abb. 12.10 genannten Parameter.
- Messung des H₂S-Gehaltes in der Kanalatmosphäre während der Versuchsphase an den Messschächten 0631, 0556, 0144 und 0078 sowie am PW Ostheim über einen von der FA. YARA entwickelten Abwasserprobenehmer mit H₂S-Analysator.
- Ggf. manuelle Anpassung des Dosierstromes in Anlehnung an die Ergebnisse der Restkonzentration des H₂S-Gehaltes in der Kanalatmosphäre am Messschacht 0078 und PW Ostheim.

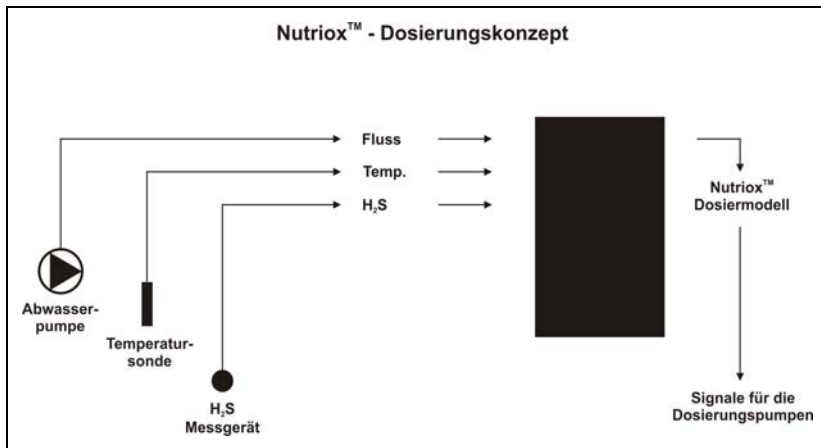


Abb. 12.10: Dosierstrategie nach dem von der FA. YARA entwickelten „Nutriox-Dosierkonzept“ (Quelle: FA. YARA)

Abb. 12.11 zeigt den täglichen Dosierstrom im Verlauf der NUTRIOX-Dosierphase. Erkennbar ist, dass ab dem 03.06.2004 die Dosierstärke von der 100%-Dosierung (s. o.) auf die 50%-Dosierung reduziert wurde. Ein Vergleich der in Abb. 12.11 genannten Verbrauchsmittelwerte der Teilphasen ergibt, dass in der 50%-Phase i. M. ca. 59% der Tagesverbrauchsmengen der 100%-Phase dosiert wurden.

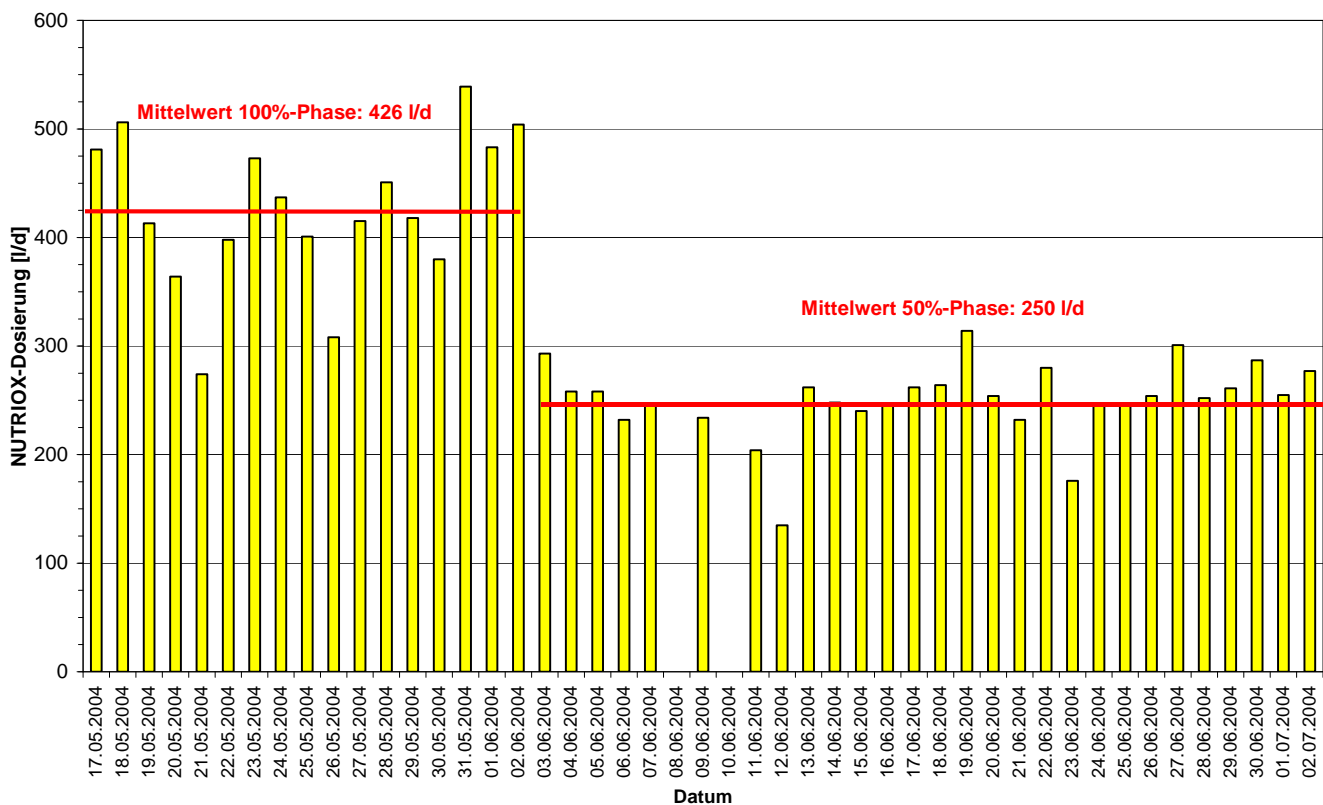


Abb. 12.11: Tages-Dosiermengen in der NUTRIOX-Phase; Tages-Mittelwerte bei 100%- und 50%-Dosierung (Datenquelle: FA. YARA)

In Abb. 12.12 ist exemplarisch für den 17./18.05.2004 der durch Regelung (s. o.) bewirkte Tagesgang der NUTRIOX-Dosierung dargestellt (2h-Mittelwerte). Für andere Tage ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Erkennbar ist, dass die Maximaldosierung an diesem Tag in das Zeitfenster 8:00 – 12:00 fällt. Dies ist auch die Phase, in der Montags bis Donnerstags Abwasserstichproben in der Teststrecke

genommen wurden (vgl. Kap. 12.2.2; „Vormittags-Proben“). Im Zeitfenster 4:00 – 6:00 herrscht Nachtabfluss, so dass der Dosierstrom auf ein Minimum herunter geregelt wurde. In dieser Phase wurden Freitags Abwasserstichproben erfasst (vgl. Kap. 12.2.2).

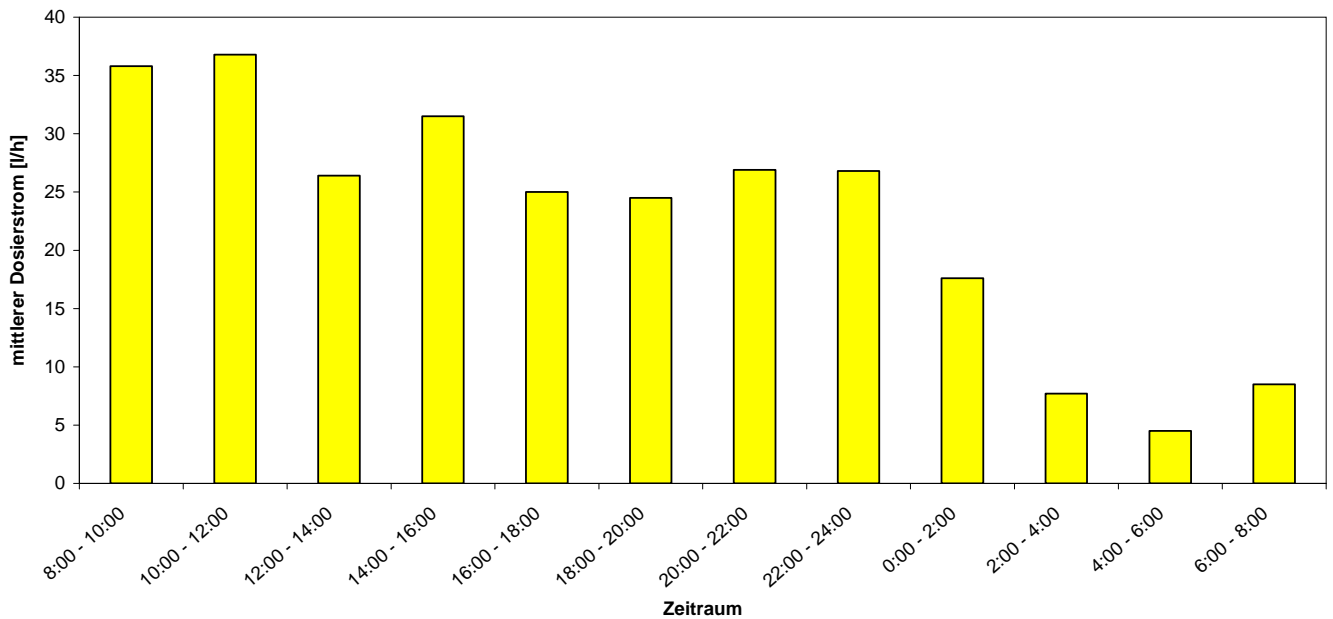


Abb. 12.12: Tagesgang der NUTRIOX-Dosierung am Beispiel des 17./18.05.2004 (2h-Mittelwerte; Datenquelle: FA. YARA)

Betrachtet man die den vormittäglichen Abwasserstichproben (d. h. Probenahmen ab 10.00 h) zuzuordnenden Dosierströme, so zeigt Abb. 12.13, dass die Umstellung von der 100%- auf die 50%-Dosierung keinerlei Wirkung zeigt. D. h., dass durch Reduzierung der Dosierstärke zwar die Tagesverbräuche gesenkt werden (vgl. Abb. 12.11), nicht aber die NUTRIOX-Verbräuche in den Spitzenbedarfszeiten. Bei der Auswertung der Abwasserstichproben erfolgt demnach keine Differenzierung in eine 50%- bzw. 100%-Dosierung, sondern es wird für die vormittäglichen Abwasserstichproben von einer mittleren Dosierung in der Größe von 33,15 l/h ausgegangen (vgl. Tab. 12.17).

Bei den Geruchsuntersuchungen hingegen zeigten die Ergebnisse der GEP-Messungen, dass die dosierte Tagesmenge ausschlaggebend war, so dass in der Dosierphase NUTRIOX die Bewertung der 100%- sowie 50%-Dosierphase getrennt voneinander erfolgt.

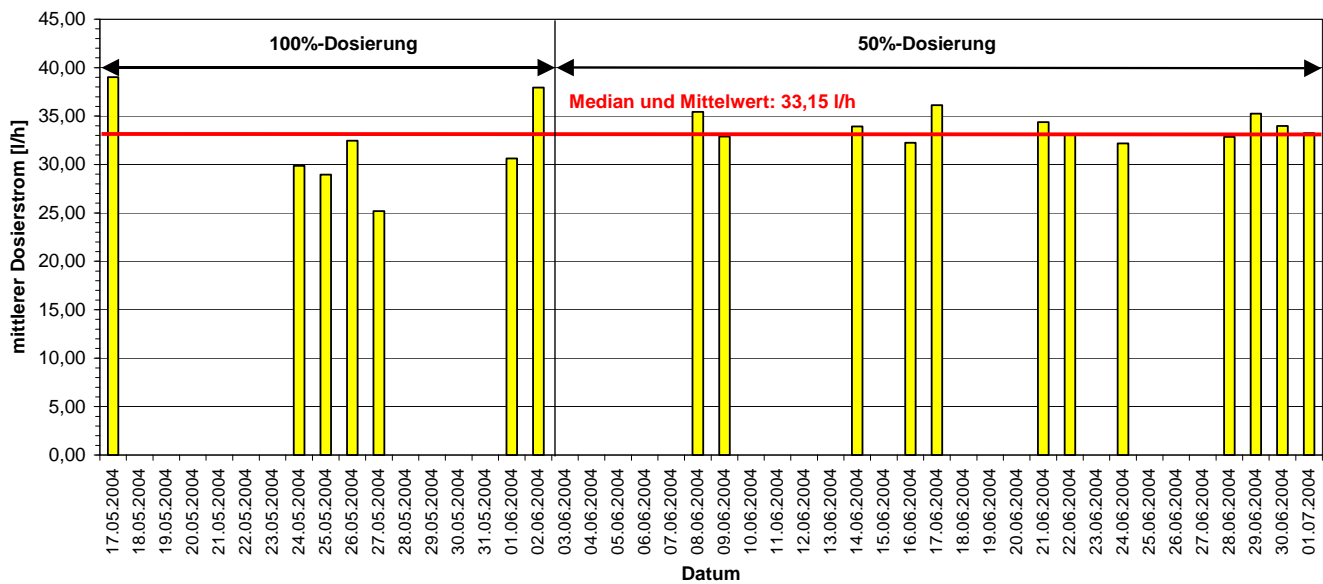


Abb. 12.13: Den vormittäglichen Abwasserstichproben zuzuordnende, mittlere Dosierströme im Verlauf der NUTRIOX-Phase (Datenquelle: FA. YARA)

12.4.2.3 KRONOFLOC-Dosierung

Die Reaktion zwischen Sulfid und Eisen verläuft streng stöchiometrisch, so dass der erforderliche Dosierstrom abgeschätzt werden kann (s. Hinweise im Kap. 7.7.1). Das Konzept der FA. KRONOS folgte hierbei folgender Vorgehensweise:

- Messung des H₂S-Gehaltes in der Kanalatmosphäre vor Dosierbeginn an den Messschächten 0631, 0556, 0144 und 0078.
- Berechnung des Dosierstromes in Abhängigkeit des maximalen Trockenwetterabflusses an der geplanten Dosierstelle (Messschacht 0628).
- Zeitgesteuerte Zugabe von KRONOFLOC (vgl. Abb. 12.14).
- Messung des H₂S-Gehaltes in der Kanalatmosphäre während der Versuchsphase als Kontrollparameter an den Messschächten 0631, 0556, 0144 und 0078.
- Ggf. manuelle Anpassung des Dosierstromes in Anlehnung an die Ergebnisse der Restkonzentration des H₂S-Gehaltes in der Kanalatmosphäre am Messschacht 0078.

Der Abb. 12.14 lassen sich die KRONOFLOC-Dosierströme der 50%-, 100%-, 150%- und 200%-Dosierphase entnehmen. Erkennbar ist, dass die tägliche Dosierung nach einem voreingestellten Zeitraster erfolgt und keiner messwertgestützten Regelung unterliegt. So wird täglich, unabhängig von der Dosierphase, der maximale Dosierstrom im Zeitraum zwischen 7.00 h und 23.00 h zugegeben. In den Nachtstunden zwischen 3.00 h und 7.00 h erfolgt die Minimaldosierung.

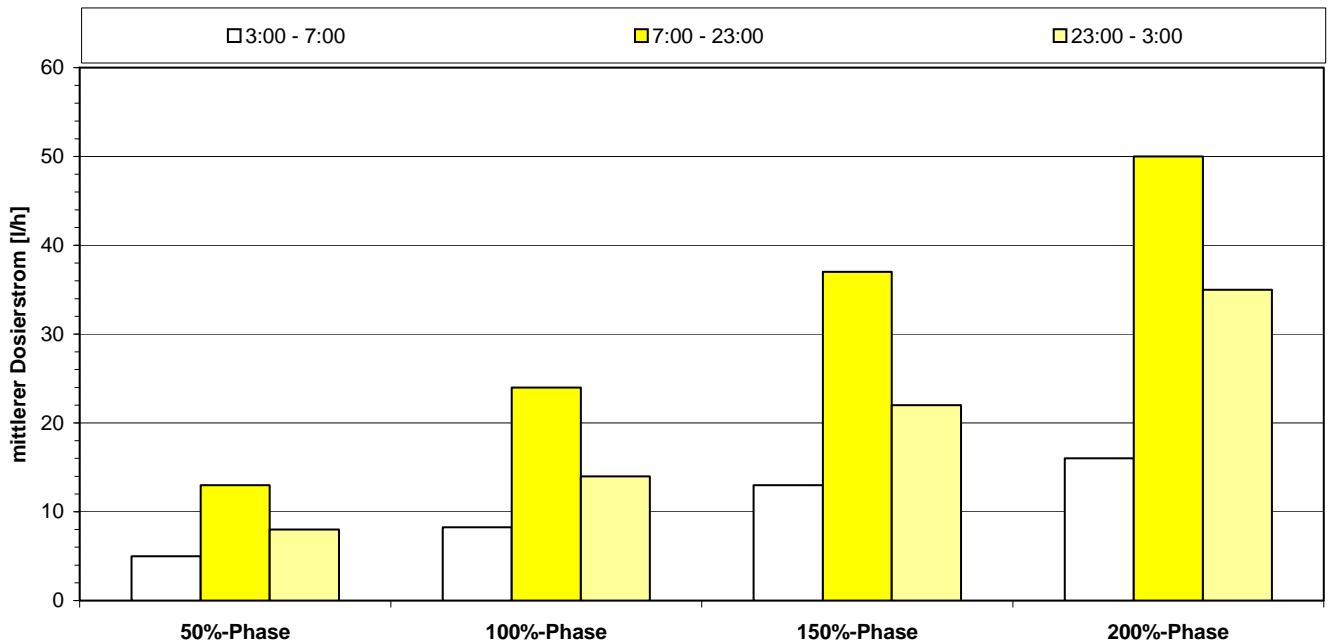


Abb. 12.14: Tagesgang der KRONOFLOC-Dosierung (Datenquelle: FA. KRONOS)

Tab. 12.8 bezieht sich auf die während der KRONOFLOC-Versuchsphase täglich zugegebenen Dosiermittelströme.

Tab. 12.8: Dosierphasen, -ströme und -zeiträume in der KRONOFLOC-Versuchsphase (Datenquelle: FA. KRONOS)

Dosierphase [%]	Täglicher Dosierstrom [l/d]	Zeitraum [-]
100	496	09.08.2004 - 23.08.2004
50	260	30.08.2004 - 17.09.2004
200	1004	06.10.2004 - 10.10.2004; 15.10.2004 - 22.10.2004
150	732	22.10.2004 - 03.11.2004

12.4.3 Temperatur- und Niederschlagsverhältnisse sowie hydraulische Belastung der Teststrecke während des Versuchszeitraums

Abb. 12.15 illustriert den Verlauf der mittleren wöchentlichen Lufttemperatur über den Versuchszeitraum im Vergleich zu Daten der Vorjahre. Die Temperaturen des Versuchszeitraums fügen sich in das Spektrum der vergangenen Jahre ein. Demnach bestanden keine außergewöhnlichen Temperaturbedingungen.

Die täglichen Niederschlagshöhen sind in Abb. 12.16 dargestellt, wobei die Niederschlagshöhen für die Tage rot kenntlich gemacht sind, an denen zum regulären PN-Termin eine Beeinflussung durch Niederschlag gegeben war. Insbesondere die Niederschläge ab dem 09.08.2004 haben zu einer hohen hydraulischen Belastung der Teststrecke geführt. Abb. 12.17 verdeutlicht dies anhand der Fließtiefen im Schacht 0162 (vgl. Abb. 12.8). An den dargestellten Tagen ist das Kanalprofil DN 1200 bei

Fließtiefen über 60 cm mehr als 50 % ausgelastet. Zum Vergleich: Die Fließtiefe bei Trockenwetterabfluss beträgt ca. 25 cm. An einzelnen Tagen ist der Kanal stark überlastet (z. B. 10.-12.08.2004).

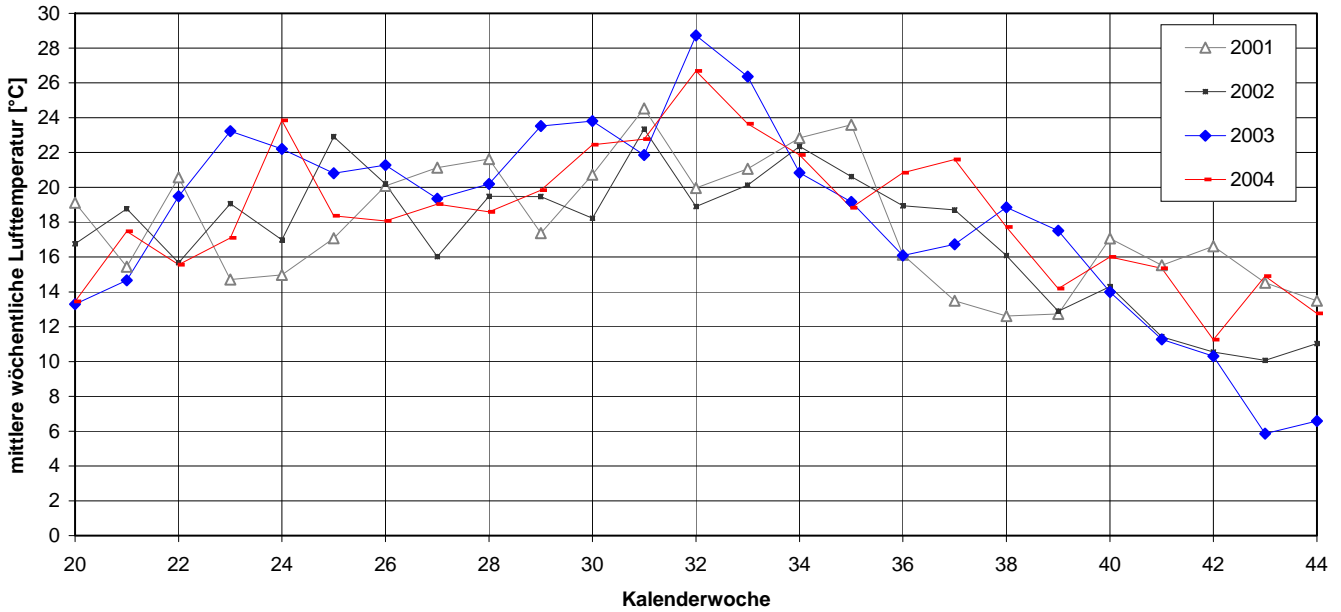


Abb. 12.15: Vergleich der im Versuchszeitraum herrschenden wochengemittelten Lufttemperaturen mit denen der Vorjahre (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

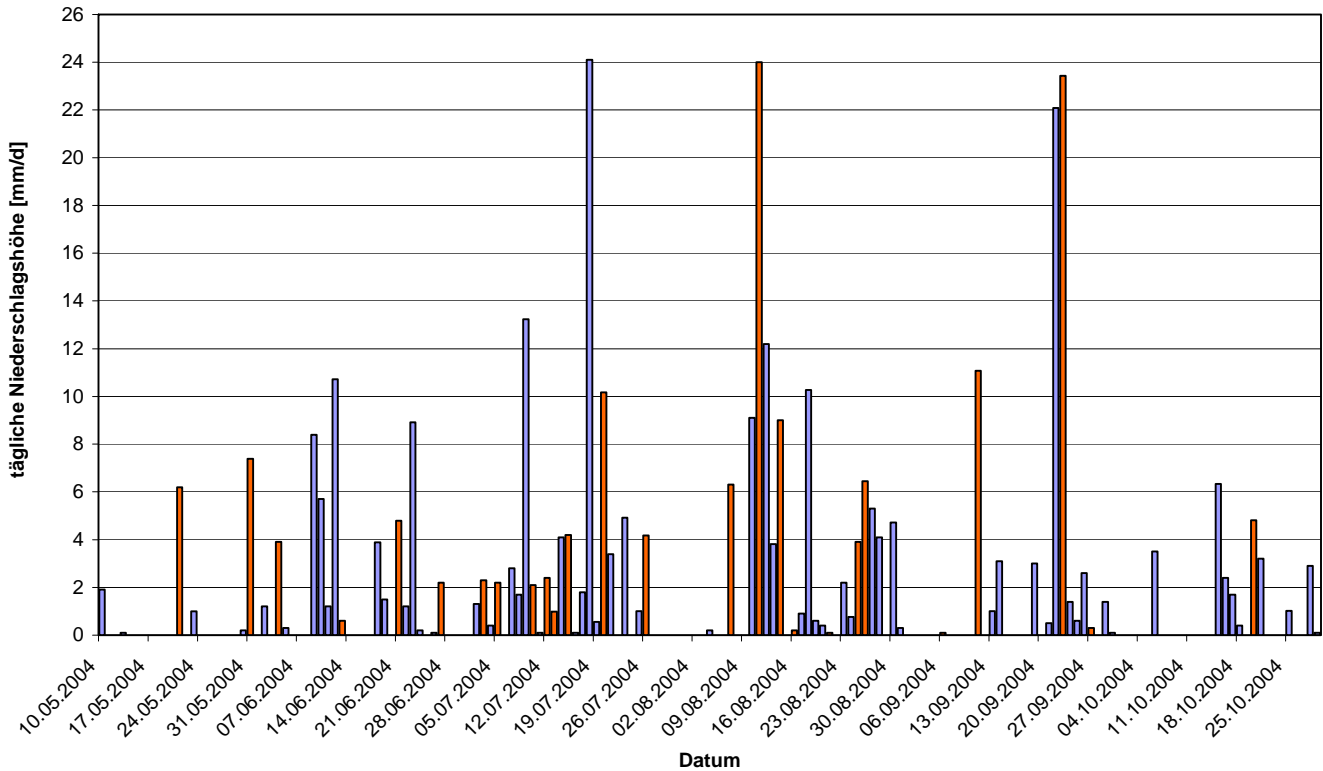


Abb. 12.16: Tägliche Niederschlagshöhen im Versuchszeitraum (rot: Niederschlag kurz vor bzw. während regulärem PN-Termin; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

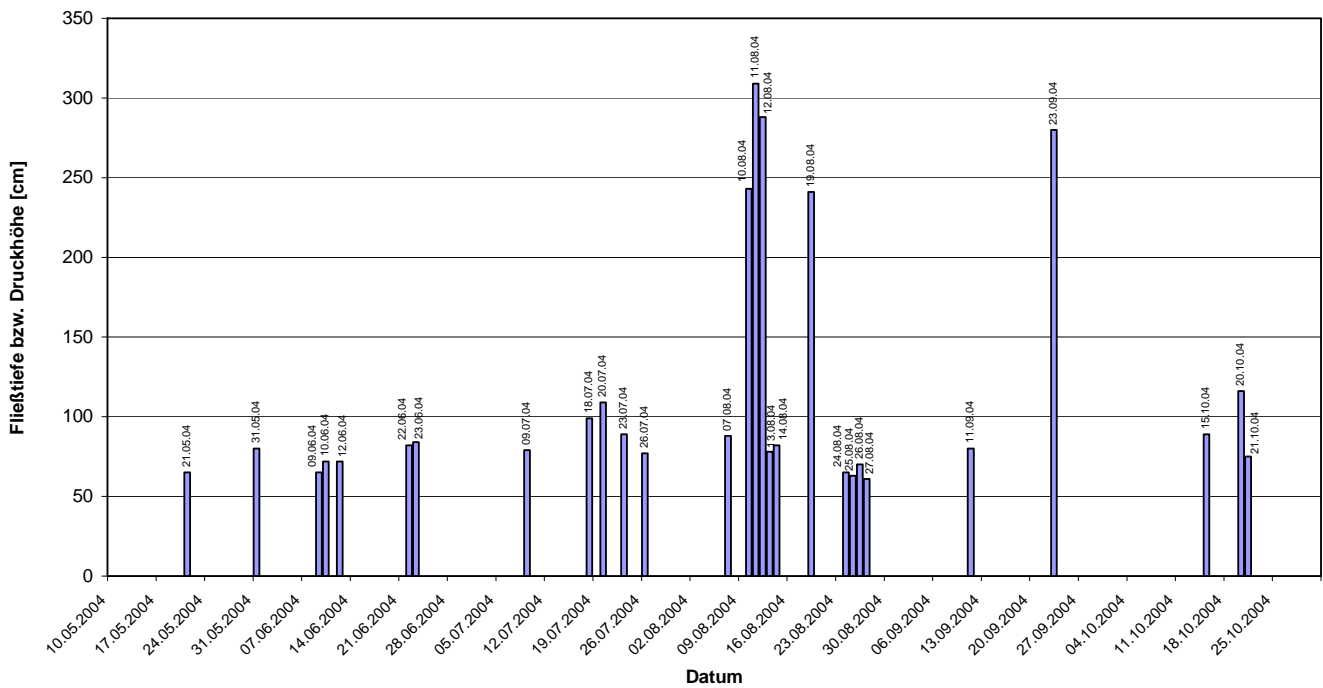


Abb. 12.17: Tage mit Fließtiefen > 60 cm im Schacht 0162 (vgl. Abb. 12.8); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

12.4.4 Probleme bei der Durchführung des Versuchsprogramms

Während des Versuchsprogramms wurde ein Tagebuch geführt. Detailprobleme sind diesem zu entnehmen (vgl. CD, Kap_12 > Kap_12_04 > Tagebuch_Abwasserversuchspgm.pdf). Eine strukturierte Übersicht bieten darüber hinaus die beigefügten Zeitpläne (Kap_12 > Kap_12_04 > zeitliche_Uebersicht_Abwasser.pdf bzw. zeitliche_Uebersicht_Geruch.pdf). Nachfolgend wird eine zusammenfassende Übersicht über die Problembereiche gegeben.

12.4.4.1 Abwasserstichproben

Ausfall von PN-Tagen infolge Niederschlags

Die Untersuchungen beschränkten sich gem. Antrag auf den Trockenwetterabfluss. Bei Regenwasserabfluss erfolgte keine PN. Entscheidungskriterium, ob eine PN durchgeführt werden konnte, war die Durchfluss-Ablesung am MID Ensen. Wurde der Wert von 140 l/s überschritten, erfolgte keine PN.

Ausfall von PN-Tagen infolge technischer Probleme mit der Dosiereinrichtung und dem Regelschieber des MID Ensen

An mehreren PN-Tagen traten technische Problem mit der Dosieranlage auf (sowohl bei NUTRIOX als auch bei KRONOFLOC), so dass keine PN stattfand bzw. die Probe nachträglich verworfen werden musste. Im Einzelnen:

- Keine Dosiermittelzufuhr infolge manipuliertem Absperrhahn (Dosierpumpe lief trocken)
- Ungeregelte Dosierung
- Ausfall Dosierpumpe (u. a. Stromausfall)

Zeitweise war der Regelschieber des MID Ensen verklemmt (Lage: unmittelbar unterhalb des MID). Hierdurch entstand eine nicht kalkulierbare Dosier- und Abflusssituation (zu hohe Abflüsse), so dass entnommene Proben nachträglich verworfen werden mussten.

Ausfall einzelner PNn aufgrund unzugänglicher PN-Schächte

An verschiedenen Tagen waren mehrere PN-Schächte infolge vorangegangener Starkniederschläge eingestaut (vgl. Abb. 12.16 und Abb. 12.17), so dass keine PN möglich war.

Die Überschreitung kritischer Kanalgaskonzentrationen, auch nach längerer Belüftungsdauer, verhinderte an mehreren Tagen die Begehbarkeit des Schachtes 0079 (an jeweils einem Tag auch in 0251 und 0149).

Eine Beparkung des Schachtes 0557 verhinderte einmalig dessen Begehung.

Fazit: Unter Berücksichtigung der o. g. Ausfälle konnten vollständige Datensätze über *Abwasserbeschaffenheit* und Durchfluss in der Nullphase (ohne Dosierung) an 9 Tagen, in der NUTRIOX-Phase an 22 Tagen und in der KRONOFLOC-Phase an 47 Tagen erfasst werden (Phasen vgl. Tab. 12.7). Vollständige Datensätze für die Bewertung der *Geruchsrelevanz*, konnten in der NUTRIOX-Phase an 8 Tagen und in der KRONOFLOC-Phase an 20 Tagen erfasst werden.

12.4.4.2 12 x 2h-Mischproben

Der Vergleich der Konzentrationsganglinien der 12 x 2h-Mischproben mit den Analyseergebnissen der Stichproben zeigte, dass fast alle untersuchten Parameter an der Messstelle „Zulauf PW Ostheim“ (12 x 2h-Mischprobe; Entnahme aus fließender Welle und nicht aus stehendem Wasser des Pumpensumpfes) gegenüber der Messstelle im Schacht 0079 (Stichprobenentnahme) erhöht sind.

Die Messstelle „Zulauf PW Ostheim“ wurde gewählt, da nur hier ein Stromanschluss möglich war und Sicherheit vor Manipulation und Diebstahl bestand. Die grundsätzliche Eignung der PN-Stelle war im Vorfeld der Untersuchungen durch die STEB KÖLN AÖR überprüft worden, allerdings ohne Abgleich mit Stichproben.

Die Ursache der erhöhten Befunde beruht möglicherweise darauf, dass überproportional Feststoffe durch den automatischen Probenehmer angesaugt werden, so dass Stoffe, die insbesondere an Feststoffen adsorbiert vorliegen, auch mit erhöhten Konzentrationen erfasst wurden. Dies könnte darauf beruhen, dass in der Messstelle „Zulauf PW Ostheim“ andere Strömungsverhältnisse herrschen als im übrigen Freispiegelkanal.

Des Weiteren waren die Schlauchverbindungen zwischen dem PN-Schrank und dem Abwasserstrom fest installiert; der Ansaugschlauch war vermutlich permanent mit Abwasser gefüllt. Obwohl der Ansaugschlauch jeweils zu Beginn der PN freigeblasen wurde, wird hierdurch nicht unbedingt garantiert, dass tatsächlich alle Feststoffe entfernt werden. Dies würde die besonders hohen Gehalte in der 1. Probenflasche des jeweiligen Messzyklus erklären.

Fazit: Alle 12 x 2h-Mischproben der Messstelle „Zulauf PW Ostheim“ mussten verworfen werden. Daher konnte auch nicht die vorgesehene zeitliche Bilanzierung der Zu- und Abflussfrachten der Teststrecke vorgenommen werden.

12.4.4.3 Sedimentproben

Bei der Probenahme und Analyse der Sedimente traten folgende Probleme auf:

- Vermutlich aufgrund einzelner, starkregenbedingter Rückstauereignisse wurde die oberhalb der Dosierstelle liegende Sedimentfalle (Schacht 0632, vgl. Kap. 16.12.1) z. T. durch die Dosiermittelzugabe stofflich beeinflusst, so dass sie nicht mit allen Werten als Referenz (Nullprobe) herangezogen werden kann.
- Infolge hoher Regenwasserabflüsse drifteten Sedimentfallen vereinzelt ab, so dass keine Proben genommen wurden.
- Bei der Probenvorbereitung der Sedimente traten Probleme auf durch Zusammenbacken der Proben beim Mahlen. Die jeweiligen Proben mussten verworfen werden.

Fazit: Insgesamt liegen für Schacht 0632 11 Sedimentanalysen vor, für Schacht 0557 und Schacht 0109 jeweils 14 (vgl. Abb. 12.7). Für die Nullphase liegen 2 vollständige Sedimentanalysen vor, für die NUTRIOX-Phase 5 und für die KRONOFLOC-Phase 2. Als „vollständig“ werden die Sedimentanalysen dann bezeichnet, wenn die Proben sämtlicher drei Sedimentfallen für die jeweilige Probenahmewoche ausgewertet werden konnten.

12.4.4.4 Kontinuierliche Messungen der H₂S Konzentration in der Kanalatmosphäre

Infolge von Starkniederschlägen wurden die in der Kanalatmosphäre fest installierten Messgeräte zur kontinuierlichen Erfassung des Schwefelwasserstoffgehaltes überflutet und somit in ihrer Funktionstüchtigkeit beeinträchtigt. In diesen Zeiträumen liegen keine Messdaten vor.

Die Anzahl der für die Bewertung zur Verfügung stehenden Messwerte sind den Tab. 16.41 bis Tab. 16.43 zu entnehmen.

12.4.4.5 Olfaktometrische Messungen

Infolge eines technischen Defektes des Olfaktometers konnte am 02.11.2004 keine Olfaktometrie durchgeführt werden. Der technische Defekt wurde noch am gleichen Tag behoben.

12.5 Ergebnisse Abwasser

Die Ergebnisdarstellung der nachfolgenden Abschnitte verwendet die in Abb. 12.7 näher bezeichneten Nummern der PN-Schächte.

Um die Orientierung zu erleichtern werden die wesentlichen Informationen in der nachfolgenden Abb. 12.18 gebündelt. Unter Angabe der Stationierung ist in dieser Abbildung zum einen die Lage der Zuflüsse zur Teststrecke (grau) dargestellt, die über die zugehörigen Schachtnummern gekennzeichnet werden (in Fließrichtung: 0628, 0372, 0251, 0149, 0060, 0401, 0865). Zum anderen sind die Dosierstellen eingetragen sowie die beiden PN-Schächte, in denen in der Kanaltteststrecke eine stoffliche Bilanzierung erfolgen soll: 0557, etwa auf halber Länge der Teststrecke und 0079, am Ende der Teststrecke. Die Lage der Sedimentfallen ist in Abb. 12.18 der Übersicht wegen nicht eingetragen, kann aber Abb. 12.7 entnommen werden.

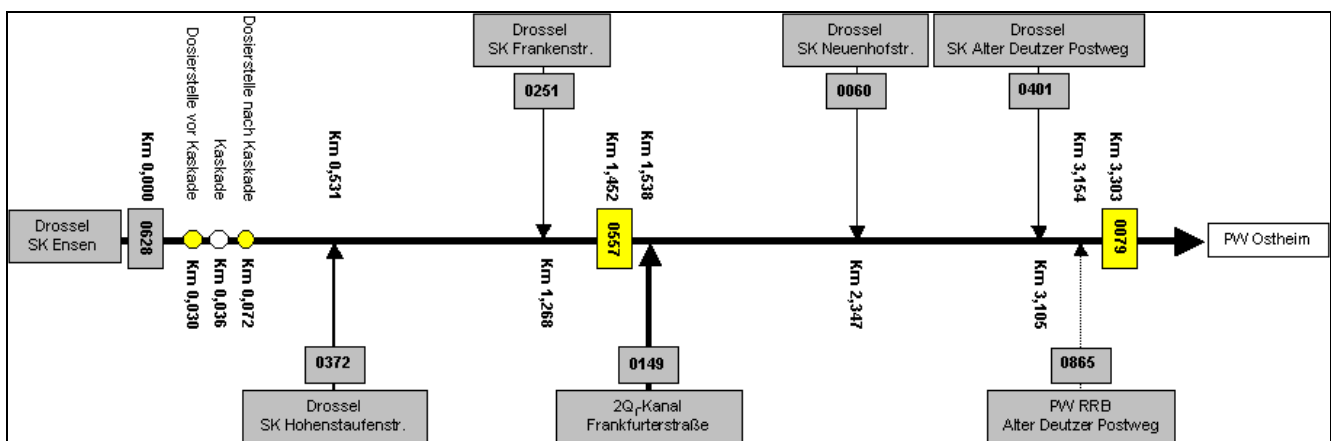


Abb. 12.18: Kanal-Teststrecke Köln Ensen: Stationierung, Zuläufe (grau) mit zugehörigen Schachtnummern, Dosierstellen, Bilanzstellen (gelb) mit zugehörigen Schachtnummern

Das nachfolgende Kapitel 12.5.1 beschreibt die gemessenen Abwassereigenschaften in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke, während die Kapitel 12.5.2 und 12.5.3 getrennt für die NUTRIOX- und KRONOFLOC-Phase auf die in der Teststrecke gewonnenen Daten eingehen.

Sämtliche Mess- und Analysedaten des Versuchsprogramms „Abwasser“ sind dem Bericht auf CD beigelegt (Dateiordner *Kap_12 > Kap_12_05*).

12.5.1 Zusammensetzung und Menge des Abwassers in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke

Die nachfolgend tabellarisch aufgeführten Grafiken (Tab. 12.9 bis Tab. 12.14) zeigen die gemessenen stofflichen Eigenschaften der Abwasserzuläufe zur Teststrecke Ensen, Tab. 12.15 gibt die zugehörigen Durchflüsse wieder. Angegeben sind jeweils die statistischen Größen Median, 10%-Perzentile und 90%-Perzentile. Sofern der Stichprobenumfang für die Berechnung dieser Größen als zu klein angesehen wird, ist dies in den Grafiken vermerkt.

Die Zuläufe zur Teststrecke sind nach den Schachtnummern der zugehörigen PN-Schächte benannt und in den Grafiken in Fließrichtung sortiert; Hilfestellung bei der Zuordnung zur Teststrecke gibt Abb. 12.18. Der Zulauf 0865 (PW RRB Alter Deutzer Postweg) ist nur bei Regenwetter aktiv und wird der Form halber in den nachfolgenden Grafiken dargestellt. Bei den in der Datenanalyse betrachteten Trockenwetterabflüssen ist dieser Zulauf nicht aktiv.

Bei der statistischen Auswertung wurde unterschieden nach dem Zeitpunkt der Probenahme: Die Montags bis Donnerstags sowie Samstags jeweils ab 10.00 Uhr erfassten Daten sind in den Grafiken in der Spalte „Vormittag“ einsortiert, die Freitags ab 5.30 Uhr gemessenen Daten wurden gemäß Abb. 12.3 während des nächtlichen Abflussminimums erfasst und sind daher in der Spalte „Nacht“ eingeordnet. Bei den für nachts angegebenen Werte ist zu berücksichtigen, dass sie auf einer deutlich geringeren Stichprobenzahl beruhen.

Ein erster Blick über Tab. 12.9 bis Tab. 12.14 zeigt, dass sich die Analyseergebnisse der im vormittäglichen Abfluss genommenen Proben erwartungsgemäß erheblich von denen der frühen Morgenstunden (minimaler Trockenwetterabfluss; „Nachtminimum“) unterscheiden. Die deutlichsten Unterschiede zeigen sich aufgrund der nächtlich stark reduzierten Schmutzwasserbelastung bei den organischen Summenparametern TOC, DOC, CSB und BSB₅ sowie den abfiltrierbaren und absetzbaren Stoffen.

Zu den Parametern im einzelnen:

- **T_{aq}**: Die Abwassertemperatur liegt vormittags je nach Zulauf im Mittel zwischen 16,5 und 19,8 °C und ist im Nachtabfluss im Mittel um 1 bis 2 °C niedriger. Die Werteschwankungen spiegeln den Einfluss der über den Versuchszeitraum veränderlichen Lufttemperaturen wider (Frühjahr, Sommer, Herbst; vgl. Abb. 12.15 und betragen 3,5 bis 6 °C).
- **pH**: Der mittlere pH-Wert des Abwassers liegt vormittags je nach Zulauf zwischen 8,1 und 8,5, bei einem Schwankungsbereich zwischen 7,8 und 8,8 (10%- bzw. 90%-Perzentil) und ist damit hinsichtlich seiner Größe als „mittel“ bis „hoch“ einzustufen (vgl. Kap. 10.2.4). Im Nachtabfluss sinken die pH-Werte leicht ab.
- **O₂**: Der mittlere Sauerstoffgehalt der vormittäglichen Proben ist in den Zuläufen recht unterschiedlich. Während er in den Hauptzuläufen 0628 und 0149 u. a. aufgrund der längeren Fließzeiten durch Zehrung deutlich reduziert ist, ist der Sauerstoffgehalt in den übrigen, kleineren Zuläufen höher und schwankt stärker. Bei den angegebenen Werten ist unter Berücksichtigung der zugehörigen Zuflüsse Q (vgl. Tab. 12.15) zu erwarten, dass die Sauerstoffkonzentration in der Kanalteststrecke < 1 mg/l ist. Analysen der Abwasserproben in den Bilanzschächten 0557 und 0079 der Teststrecke bestätigen dies. Daher ist davon auszugehen, dass in der Teststrecke ein anoxisches Milieu herrscht. Der Sauerstoffgehalt des nächtlichen Trockenwetterabflusses ist durchweg etwas höher.

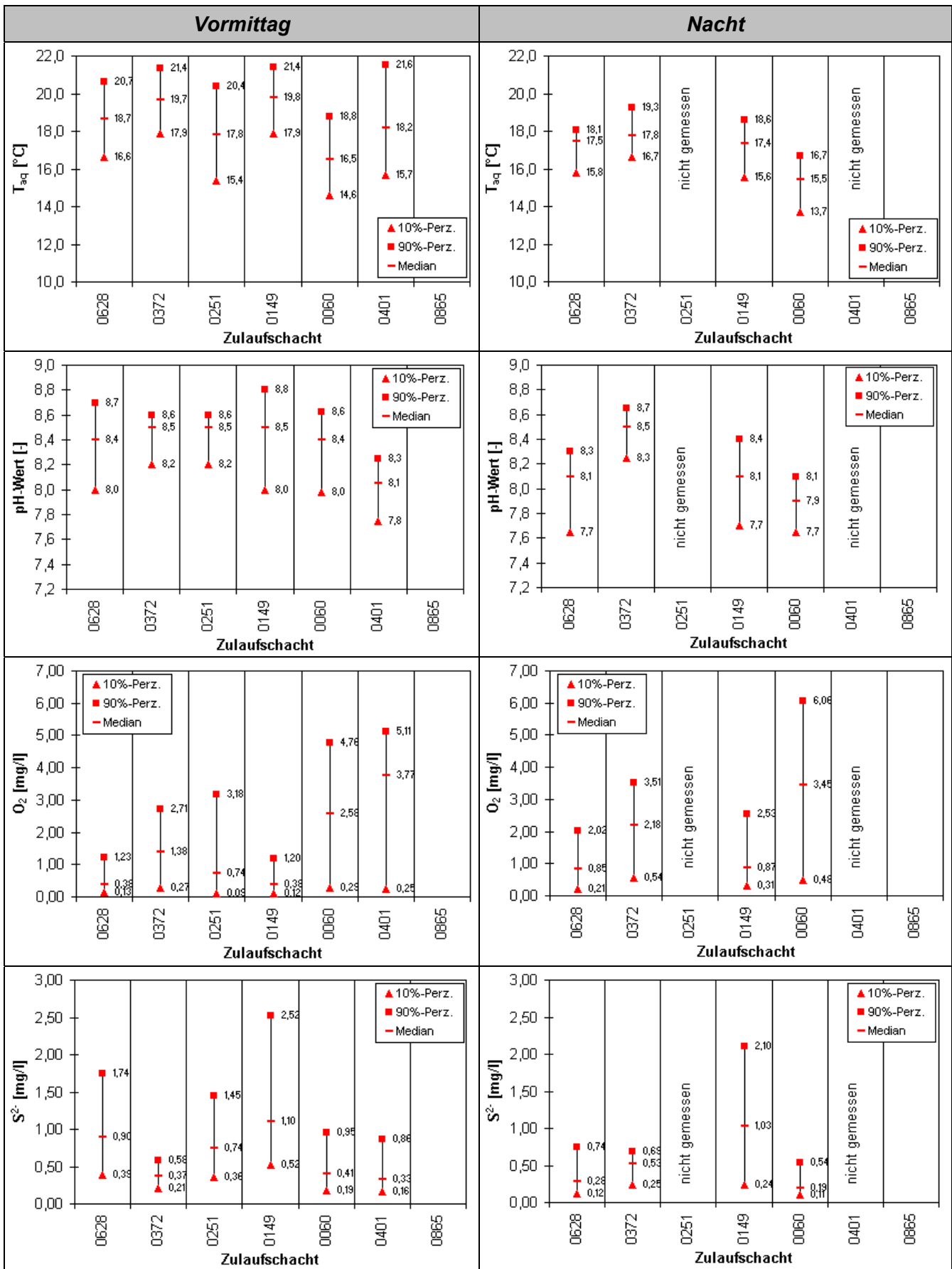
- **S²⁻**: Der mittlere Sulfidgehalt der zufließenden Abwasserströme liegt bei den vormittäglichen Proben zwischen 0,33 und 1,10 mg/l und ist damit als gering einzustufen. Die höchste mittlere Sulfidkonzentration und die stärkste Schwankung hat der Zufluss 0149, was auch für die Nachtstunden gilt.
- **TOC, DOC, CSB, BSB_{5ges}, BSB_{5filt}**: Die als Mediane bestimmten, mittleren Werte dieser Parameter deuten auf eine mittelmäßig große organische Verschmutzung der Zuläufe hin. Erkennbar ist dabei der z. T. hohe Anteil des betrieblichen Schmutzwassers (vgl. Tab. 12.1), der in den Zuläufen 0060 und 0401 besonders deutlich wird. Der Anteil des DOC am TOC beträgt in den Zuläufen i. M. ca. 40 bis 50 %; die mittleren CSB/BSB₅-Verhältniswerte liegen zwischen etwa 1,9 und 2,5 und damit in einem für kommunales Abwasser üblichen Bereich. Günstig für die Bioverfügbarkeit ist ein hoher Anteil des biochemischen Sauerstoffbedarfs im Filtrat (BSB_{5filt} = BSB_{5gelöst}) am gesamten biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB_{5ges}). Für die Hauptzuflüsse 0628 und 0149 liegt dieser Anteil i. M. bei 34 % bzw. 44 %.
- **Cl⁻**: Der mittlere Chloridgehalt der Hauptzuflüsse zur Teststrecke (0628, 0149) liegt in etwa in dem für häusliches Abwasser typischen Bereich von 100 – 110 mg/l (vgl. Kap. 10.2.3). Etwas erhöhten Chloridgehalt zeigt der durch betriebliches Abwasser geprägte 0060.
- **Ca**: Der Calciumgehalt der Abwasserzuflüsse beträgt i. M. ca. 80 bis 95 mg/l und liegt damit im Bereich vergleichsweise hoher Konzentrationen (vgl. Kap. 10.2.6.1). Ursache ist der relativ hohe Calciumgehalt des Trinkwassers von 82 bis 94 mg/l (vgl. Trinkwasseranalyse Kap. 16.12.12).
- **Fe**: Der mittlere Eisengehalt liegt vormittäglich je nach Zufluss zwischen etwa 0,7 und 2,1 mg/l und ist damit etwas niedriger als der Eisengehalt von typischem häuslichem Schmutzwasser, der gem. Tab. 10.17 bei 3 mg/l liegt. Er schwankt in den ausschließlich gewerblichen Zuläufen 0060 und 0401 am stärksten. In den Nachtstunden nimmt der Eisengehalt des Abwassers, bedingt durch den Fremdwasseranteil, erheblich ab.
- **Mn**: Die Mangangehalte der Zuläufe korrelieren eindeutig mit den jeweiligen Eisengehalten. Die mittleren vormittäglichen Konzentrationen von etwa 0,04 bis 0,08 mg/l liegen unter dem für häusliches Schmutzwasser üblichen Wert von 0,2 mg/l (vgl. Tab. 10.17).
- **AOX**: Der mittlere Gehalt an adsorbierbaren organischen Halogenen liegt bei 0,05 bis 0,1 mg/l und daher in dem für häusliches Abwasser typischen Bereich (vgl. Kap. 10.2.5).
- **N_{org}, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N**: Bereits in der Kanalisation wird ein Großteil des organischen Stickstoffs ammonifiziert, d. h. zu NH₄-N umgewandelt, so dass nach längerer Fließzeit im Zulauf von Kläranlagen i. a. ein Verhältnis NH₄-N/N_{org} von etwa 2 vorliegt. In den Zuläufen 0251 und 0401 liegt dieses Verhältnis mit 1,6 bzw. 1,2 u. a. aufgrund der kurzen Fließzeiten deutlich niedriger, im Zulauf 0149 mit 2,5 deutlich höher. Auch der Einfluss betrieblichen Abwassers spielt dabei eine Rolle. Der im Mittel gemessene Gehalt an Ammonium-Stickstoff liegt mit Medianen zwischen 25 und 67 mg/l im Bereich hoher Belastungen (vgl. Tab. 10.3), passt allerdings im Mittel zu dem vor dem GWK Köln-Stammheim im linksrheinischen Kanalnetz gemessenen mittleren Ammonium-Stick-

stoff-Gehalt von ca. 40 mg/l. Der aus N_{org} und NH_4-N zusammengesetzte Kjeldahl-Stickstoff TKN steht mit dem CSB üblicherweise in einem Verhältnis von CSB/TKN von etwa 8. In den Zuläufen zur Teststrecke reicht dieses Verhältnis von 7,2 bis 9,6, d. h. schwankt in einem relativ geringen Abstand um diesen charakteristischen Wert. Nitrit- und Nitrat-Stickstoff wurden in vormittäglichen Proben nur in Zuläufen mit geringer Fließzeit (0251, 0060 und 0401) angetroffen und nicht in allen Fällen (Nitrit-Stickstoff bei ca. 38 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze, Nitrat-Stickstoff in Abhängigkeit vom Zulauf in 15 bis 57 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze). Die gemessenen Konzentrationen sind zudem gering. So liegen die Mediane der gemessenen Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen sämtlich unter dem in Tab. 10.4 für andere Trockenwetterabflüsse genannten Median von ca. 1,2 mg/l. In den Proben aus dem Nachtabfluss treten vermehrt messbare Nitrit- und Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen auf, eine für den Fremdwasserabfluss typische Situation. Auch die mangelnde Denitrifikation aufgrund der im Nachtabfluss deutlich reduzierten Bereitstellung von organischem Material kann dabei eine Rolle spielen.

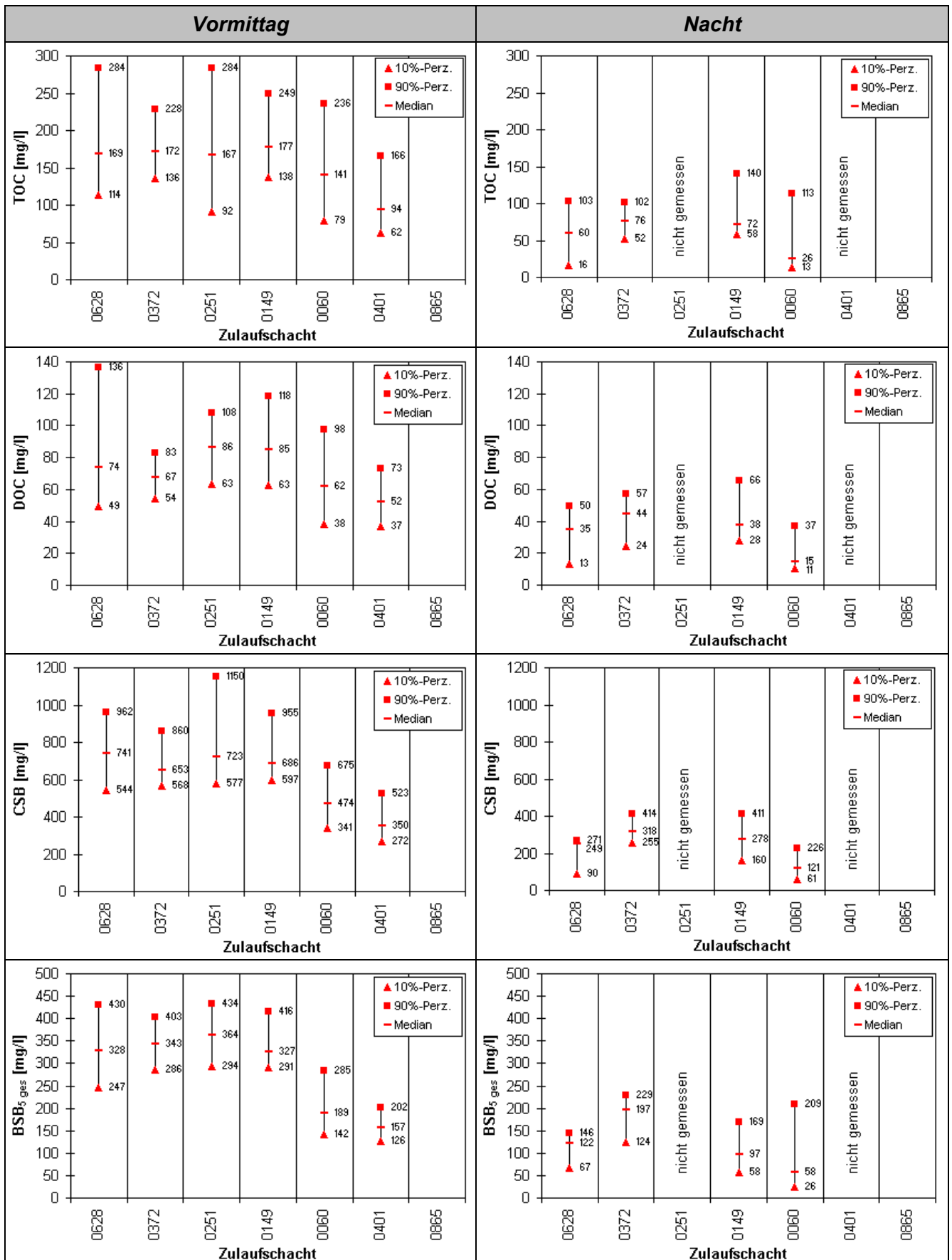
- **P_{ges} , P_{gel} :** Der mittlere Gehalt an Gesamt-Phosphor liegt, mit Ausnahme des Zulaufs 0149, zwischen 7,2 und 10,9 mg/l und weist damit eine für Trockenwetterabflüsse mittlere Belastung auf (vgl. Tab. 10.6), die im Nachtabfluss leicht sinkt. Eine Ausnahme bildet, vermutlich bedingt durch betriebliches Abwasser, Zulauf 0149 mit einem mittleren Gehalt an Gesamt-Phosphor von ca. 18,4 mg/l. Der Anteil des gelösten Phosphors am Gesamt-Phosphor liegt bei den vormittäglichen Proben zwischen ca. 60 und 80 %, bei den im Nachtabfluss genommenen Proben zwischen ca. 80 und 90 %.
- **AFS TR, AFS GR, ABS:** Der mittlere Gehalt des Trockenrückstands der abfiltrierbaren Stoffe liegt je nach Zulauf in den Vormittagsproben zwischen 111 und 381 mg/l und liegt damit im Vergleich mit üblichen Literaturwerten (ATV, 1983) im Bereich geringer bis mittlerer Verschmutzung. Der Vergleich mit dem Glührückstand der abfiltrierbaren Stoffe zeigt, dass mit 77 bis 86 % der überwiegende Anteil dieser Stoffe organisch ist. Der Gehalt an absetzbaren Stoffen in den vormittäglichen Proben hat Werte von i. M. 14 bis 27 ml/l; eine Ausnahme bildet der Zulauf 0401.

Fazit: Die Abwasserzuflüsse zur Kanalteststrecke besitzen stoffliche Eigenschaften, die – sofern eine Vergleichsmöglichkeit besteht - weitgehend mit mittleren Charakteristika anderer kommunaler Trockenwetterabflüsse übereinstimmen. Als nennenswerte Besonderheiten sind leichte Erhöhungen im pH-Wert und im Calciumgehalt auszumachen.

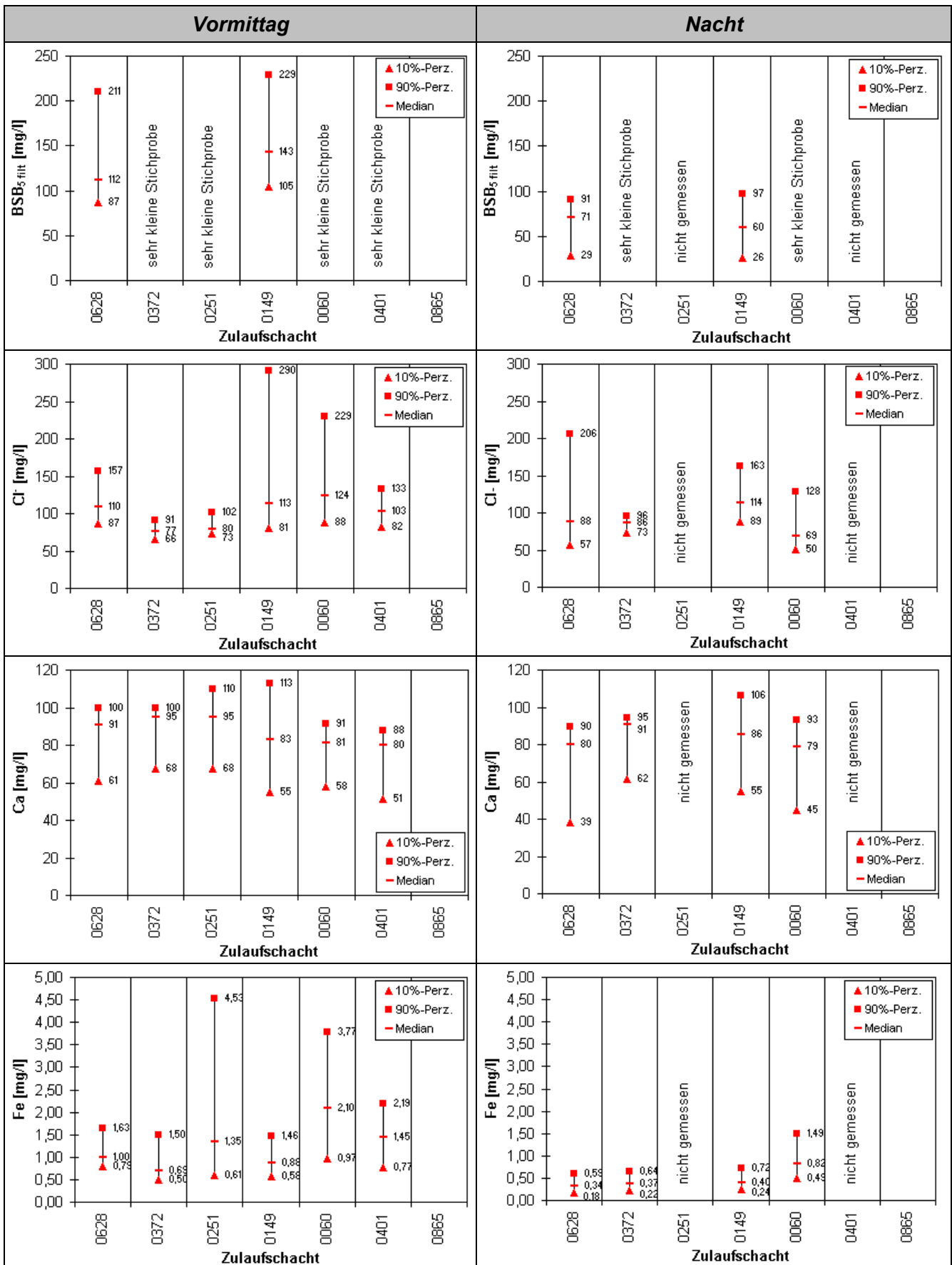
Tab. 12.9: Abwassertemperatur, pH-Wert, Sauerstoff- und Sulfid-Gehalt in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Datenquelle: FH KÖLN, STEB KÖLN AÖR)



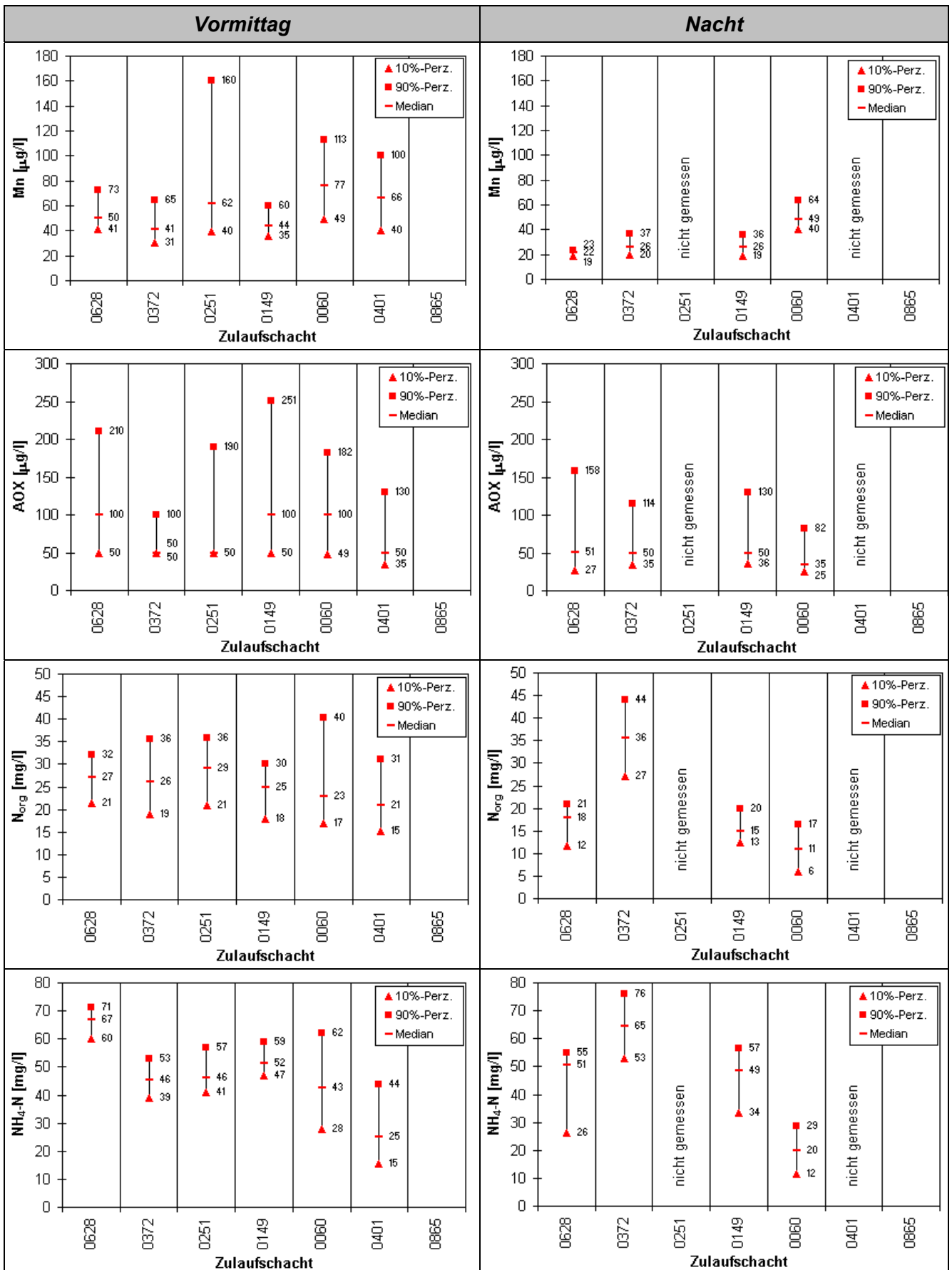
Tab. 12.10: Gehalt an TOC, DOC, CSB und BSB₅ (gesamt) in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)



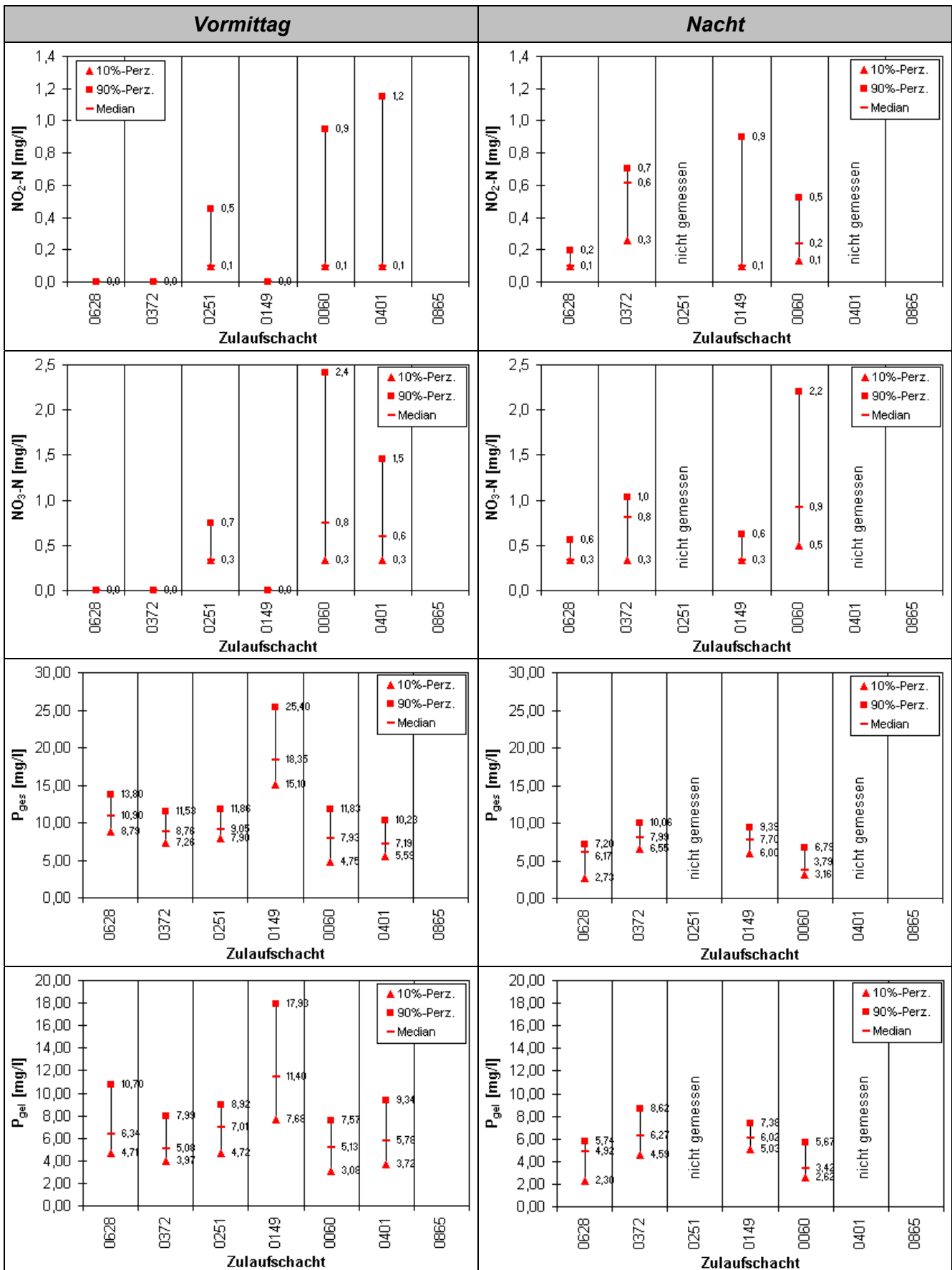
Tab. 12.11: Gehalt an BSB₅ (gelöst), Chlorid, Calcium und Eisen in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)



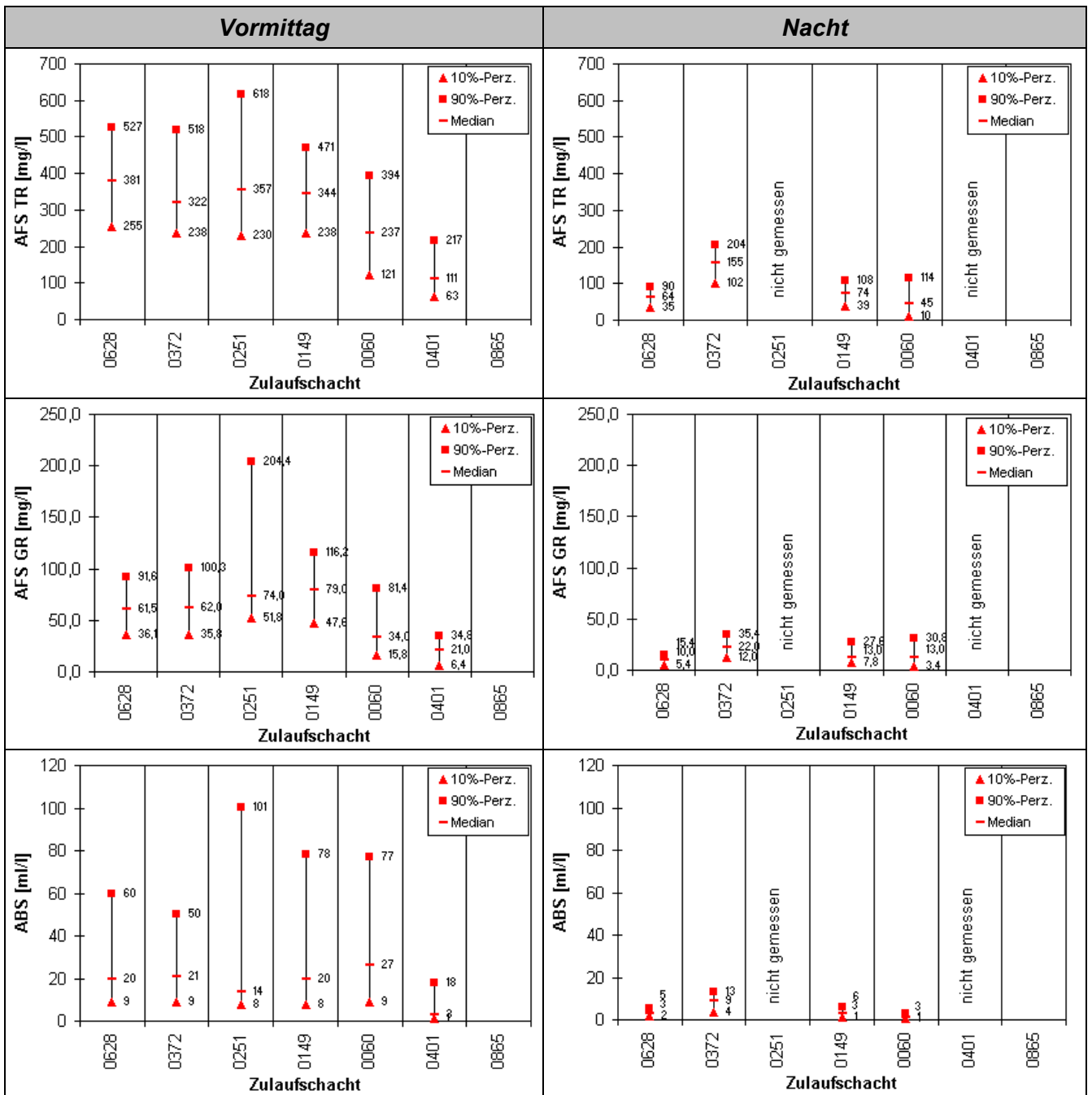
Tab. 12.12: Gehalt an Mangan, AOX, organischem Stickstoff und Ammonium-Stickstoff in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)



Tab. 12.13: Gehalt an Nitrit-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff und Phosphor (gesamt und gelöst) in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

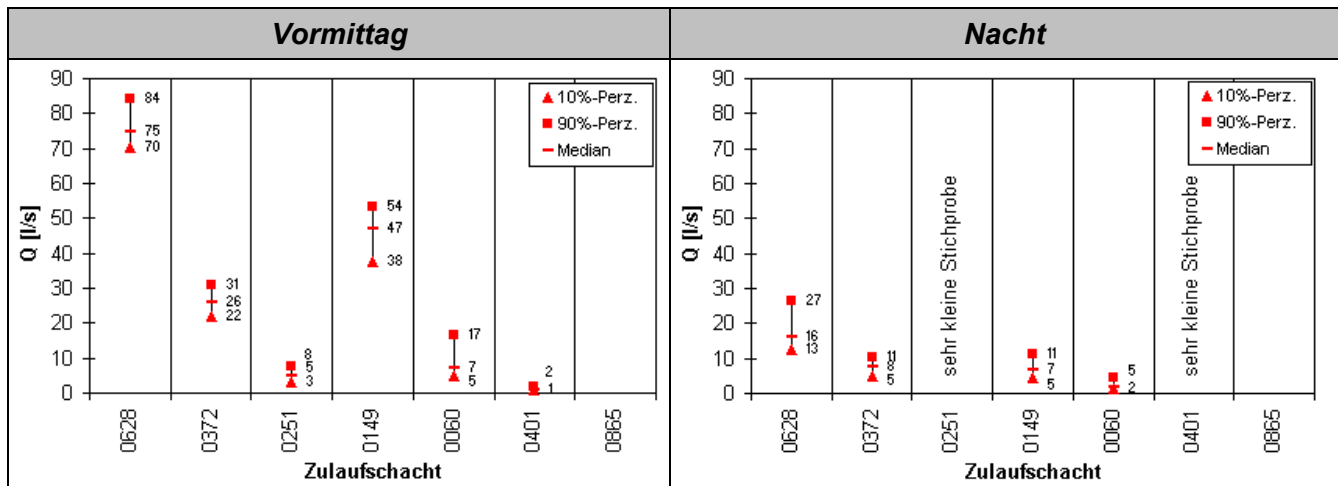


Tab. 12.14: Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (Trocken- und Glührückstand) und absetzbaren Stoffen in den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)



Tab. 12.15 zeigt die auf Grundlage der gemessenen Werte ermittelten Mediane, 10%- und 90%-Perzentile der Zuflüsse zur Teststrecke. Erkennbar ist der deutliche Unterschied zwischen den vormittäglich und nächtlich gemessenen Abflüssen. Die Hauptzuflüsse entstammen vormittags den Zuläufen 0628, gefolgt von 0149 und 0372. Die übrigen Zuläufe spielen mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle.

Tab. 12.15: Zuflüsse aus den Zuläufen zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen
(Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN)



Auf Grundlage der in den Zuläufen gemessenen Stoffkonzentrationen und Durchflüsse wurden die Zulauffrachten der betrachteten Stoffe ermittelt. Diese rechnerischen Frachten wurden in den Bilanzstellen 0557 und 0079 (vgl. Abb. 12.18) aufsummiert: in Schacht 0557 wurden die Teilströme aus 0628, 0372 und 0251 addiert, in Schacht 0079 die Teilströme aus 0628, 0372, 0251, 0149, 0060 und 0401. Zweck dieser Bilanzierung ist es, die Anteile der jeweiligen Zuläufe an der Gesamtfracht der einzelnen Stoffe in den Bilanzschächten zu ermitteln. Bei dieser Betrachtung wird stark vereinfachend davon ausgegangen, dass auf der Fließstrecke zwischen Zulauf und Bilanzschacht keine Stoffumwandlung stattfindet. Die Ergebnisse sind, unter Verwendung der Analyseergebnisse für die vormittäglichen Probenahmen, als prozentuale Anteile für Schacht 0557 in Abb. 12.19 und für Schacht 0079 in Abb. 12.20 dargestellt. Die Zuläufe sind nach der Fließrichtung sortiert; Zuläufe oberhalb Schacht 0557 sind durch Blautöne, Zuläufe unterhalb Schacht 0557 durch Grüntöne kenntlich gemacht. Da für die Parameter AOX, Nitrit- und Nitrat-Stickstoff größere Teile der Stichproben unter der jeweiligen stoffspezifischen Bestimmungsgrenze (BG) lagen, wurde bei der statistischen Datenauswertung nach der in Kap. 11.5.1.2 beschriebenen Vorgehensweise verfahren, bei der ggf. Messwerte < BG mit einem Wert von 0,5·BG angesetzt werden. Hierdurch häufen sich bestimmte Werte gleicher Größe, so dass der Median als statistische Größe nicht geeignet ist. An seine Stelle tritt das „Gestützte Mittel“, d. h. das arithmetische Mittel der um Randwerte bereinigten Stichprobe. Bei den vorliegenden Stichproben wurden an beiden Rändern der nach Größe sortierten Stichproben jeweils 10% der Werte gestrichen (20% gestützter Mittelwert).

Aus Abb. 12.19 ist abzulesen, dass Zulauf 0628 für fast alle untersuchten stofflichen Parameter den größten Frachtanteil im Schacht 0557 beiträgt. Ausgenommen sind Nitrit- und Nitrat-Stickstoff. Hier entstammen die Frachten nahezu vollständig dem Zulauf 0251. Betrachtet man Abb. 12.20 für die Frachtanteile in Schacht 0079, so zeigt sich durch die grüne Färbung (s. o.), dass unterhalb der Bilanzstelle 0557 der Teststrecke noch erhebliche Frachten zugeführt werden, wobei der Zulauf 0149

die größten Anteile liefert. Was die Frachtanteile für Nitrit- und Nitrat-Stickstoff in Schacht 0079 anbelangt, so tritt die Bedeutung des Zulaufs 0251 in den Hintergrund und der Zulauf 0060 dominiert.

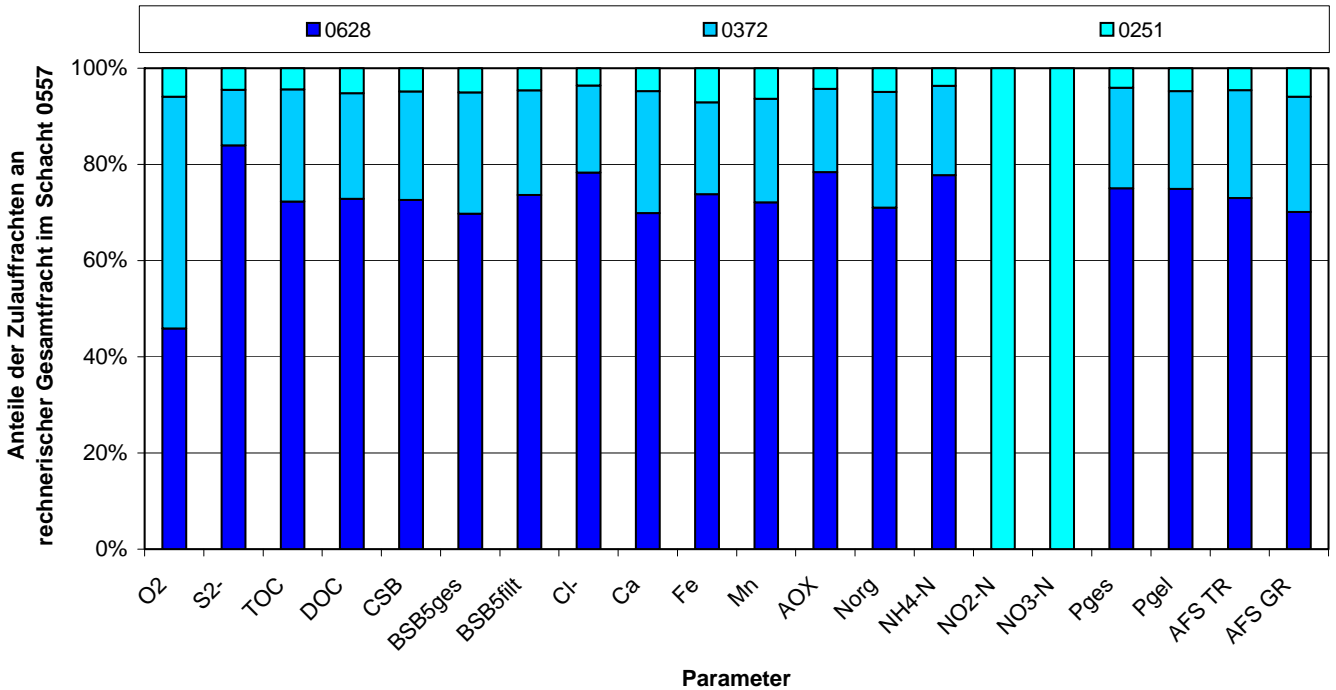


Abb. 12.19: Anteile der Zulaufmengen an der rechnerischen Gesamtmenge im Schacht 0557 (Vormittags-PN; 20% gestützter Mittelwert; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN)

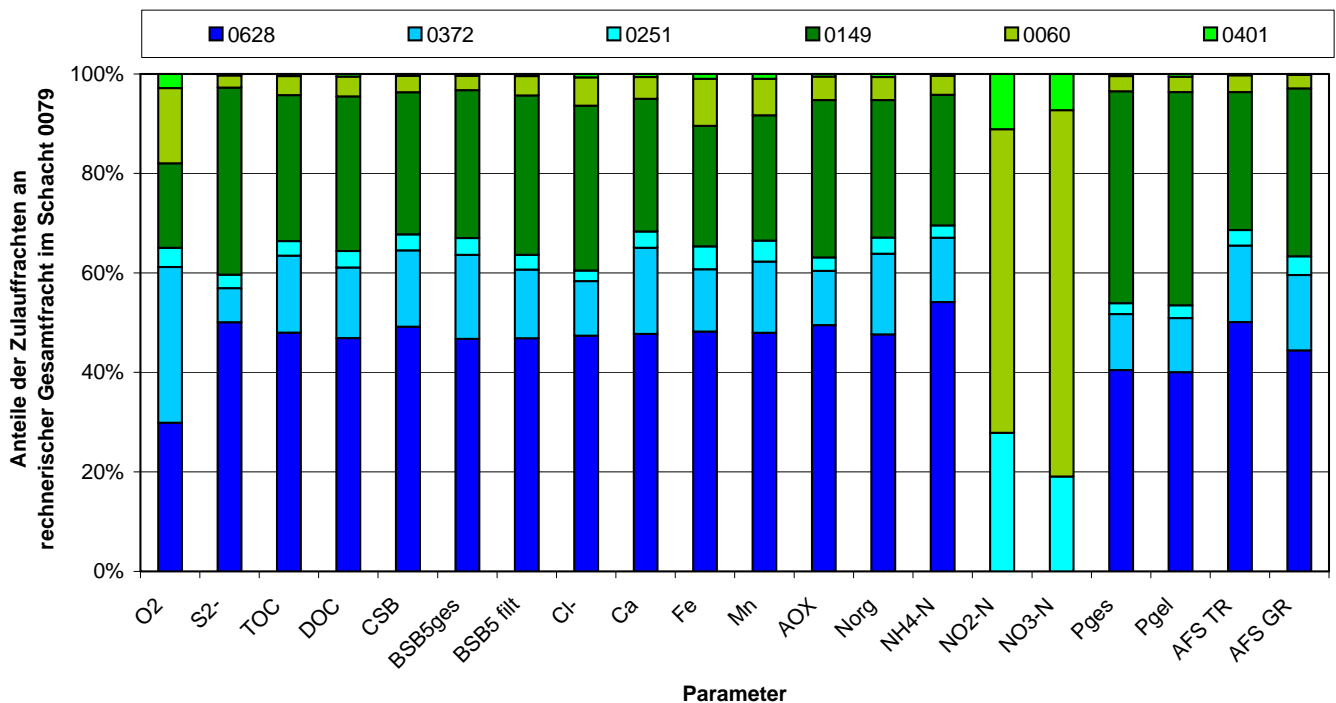


Abb. 12.20: Anteile der Zulaufmengen an der rechnerischen Gesamtmenge im Schacht 0079 (Vormittags-PN; 20% gestützter Mittelwert; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN)

12.5.2 NUTRIOX-Phase

Den in diesem Kapitel dargestellten Auswertungen ist folgendes voranzustellen:

- Ein systematischer Einfluss des Dosierortes auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften, d. h. ein Einfluss der Intensität, mit der NUTRIOX in das Abwasser eingemischt wird (Dosierung vor bzw. nach Kaskadenbauwerk, vgl. Versuchsprogramm Kap. 12.4.1), ist auf Grundlage der zur Verfügung stehenden (kleinen) Stichproben nicht erkennbar.
- Der NUTRIOX-Dosierstrom der 100%- und 50%-Phase (vgl. Versuchsprogramm Kap. 12.4.1) hatte zu den Dosierzeitpunkten, die den Abwasserprobenahmezeitpunkten zuzuordnen waren, etwa gleiche Größe (Mediane: 100%-Phase: 32,0 l NUTRIOX/h; 50%-Phase: 33,8 l NUTRIOX/h; vgl. Abb. 12.13)

Aufgrund dieser beiden Erkenntnisse wurden die Daten des Abwassermessprogramms für die NUTRIOX-Phase im weiteren nicht mehr nach Dosierort und Dosierstärke unterschieden, sondern zu Stichproben zusammengefasst, die nur nach dem Probenahmezeitpunkt (Vormittag, Nacht) differenziert sind.

NUTRIOX besteht nach Tab. 9.1 (Kap. 9.1.1) im wesentlichen aus Calcium und Nitrat. Die übrigen Bestandteile liegen nur in geringen Konzentrationen bzw. Spuren vor. Analog zu der bereits für Abb. 12.19 und Abb. 12.20 beschriebenen Methodik zeigt Abb. 12.21, welchen prozentualen Anteil die durch NUTRIOX-Dosierung (Abkürzung „DOS“, gelb gefärbt) zugeführten Frachten an Calcium und Nitrat-Stickstoff bezogen auf die Gesamtfrachten in den Bilanzschächten 0557 und 0079 einnehmen (Beachte: Umsetzungs- und Sedimentationsprozesse bleiben unberücksichtigt). Für den Parameter Nitrat-Stickstoff ist erkennbar, dass die durch NUTRIOX-Dosierung zugeführte Fracht die übrigen Zulauffrachten so stark übersteigt, dass deren Anteil an der Gesamtfracht weder in 0557 noch in 0079 erkennbar ist. Der Anteil der dosierten Calciumfracht an den Calcium-Gesamtfrachten in 0557 und 0079 ist demgegenüber wesentlich geringer, aber dennoch mit 13 % in 0557 bzw. 9 % in 0079 deutlich erkennbar.

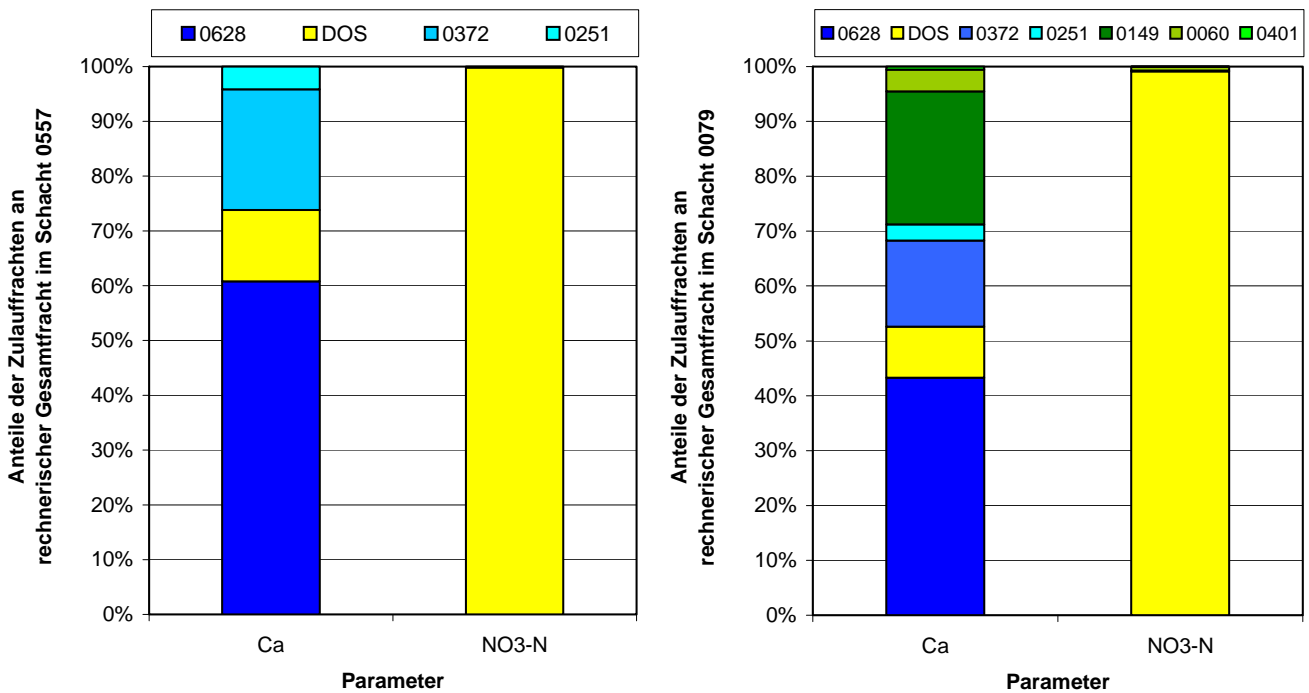


Abb. 12.21: Anteile der Zulauffrachten an der rechnerischen Gesamtfracht für Calcium und Nitrat-Stickstoff in den Schächten 0557 (links) und 0079 (rechts) unter Berücksichtigung der NUTRIOX-Dosierung (Vormittags-PN; 20% gestützter Mittelwert); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN, FA. YARA

Der Hersteller von NUTRIOX macht auch Angaben über den Gehalt an *Ammonium-Stickstoff*, *Phosphor* und *abfiltrierbaren Stoffen* (vgl. Tab. 9.1, Kap. 9.1.1). Für diese Parameter wurden auch die Gehalte der Zuläufe zur Teststrecke erfasst (Tab. 12.12 bis Tab. 12.14). Da die Gehalte dieser drei Stoffe im Dosiermittel geringer sind als in den Abwasserzuläufen und der Dosierstrom um Größenordnungen kleiner ist als die Abwasserströme, spielen die dosierten Frachten dieser drei Parameter in der Gesamtfrachtbilanz keine Rolle.

Zur Ergänzung der Herstellerangaben wurden durch die STEB KÖLN AÖR in mehreren NUTRIOX-Produktmustern AOX und Schwermetalle analysiert (vgl. Tab. 9.1). Für den Parameter AOX ist festzuhalten, dass die Konzentration im Dosiermittel ($< 200 \mu\text{g AOX/l} = \text{BG}$) in der gleichen Größenordnung liegt wie in den Abwasserzuläufen der Teststrecke (Tab. 12.12). Aufgrund der Geringfügigkeit des Dosierstroms im Vergleich zum Abwasserstrom spielt die dosierte AOX-Fracht in der Gesamtfrachtbilanz keine Rolle. Für die *Schwermetalle* besteht keine Möglichkeit einer Frachtbetrachtung, da die Abwasserströme nicht auf Schwermetalle untersucht wurden (vgl. Kap. 12.2.4). Ein *orientierender Vergleich* zudosierter Schwermetallfrachten mit Schwermetallfrachten auf Grundlage von Trinkwasseranalysen für das Einzugsgebiet der Kanal-Teststrecke Ensen ist nicht angebracht, da die Trinkwasseranalyse bezüglich der Schwermetalle lediglich Maximalwerte bzw. -bereiche angibt (vgl. Kap. 16.12.12).

In Kapitel 9.1.2 wurden die mit der NUTRIOX-Dosierung verbundenen Wirkungen dargestellt. In den nachfolgenden Kapiteln sollen auf Grundlage der Analyseergebnisse der in der Teststrecke genommenen Abwasser- und Sedimentstichproben folgende Aspekte betrachtet werden:

1. Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, vorzugsweise durch Denitrifikation
2. Erhöhung der Calcium-Konzentration infolge Dosierung
3. Veränderung des CSB/BSB₅-Verhältnisses infolge Dosierung
4. Fällungsreaktionen infolge Dosierung
5. Veränderung des pH-Wertes infolge Dosierung
6. Wirkung der Dosierung auf den Sulfidgehalt des Abwassers

12.5.2.1 Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs

Nach Abb. 12.21 entstammt der der Teststrecke zufließende Nitrat-Stickstoff nahezu vollständig der NUTRIOX-Dosierung. Ohne Berücksichtigung von Umsetzungsprozessen ergäbe sich gem. nachfolgender Tab. 12.16 infolge der NUTRIOX-Dosierung von i. M. 33,15 l/h (entspricht einer Dosiermenge von i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers in 0079) in den vormittäglichen Proben eine rechnerische Konzentrationserhöhung von i. M. ca. 9,2 mg NO₃-N/l in 0557 bzw. 6 mg NO₃-N/l in 0079. Die gemessene Konzentrationserhöhung ist jedoch, wie die Grafiken der Tab. 12.16 zeigen, deutlich niedriger. Nach einer Fließstrecke von ca. 1.400 m (Abb. 12.18) ist in 0557 eine Konzentration von i. M. 1,1 mg NO₃-N/l zu messen, nach ca. 3.250 m in 0079 nur noch eine von i. M. 0,37 mg NO₃-N/l (jeweils gestütztes Mittel). Der Vergleich mit den rechnerischen Konzentrationserhöhungen zeigt, dass demnach der Großteil des zugeführten Nitrat-Stickstoffs auf der Fließstrecke umgesetzt wurde.

Tab. 12.16: Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die Nitrat-Stickstoff-Konzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); Werte der Grafik: 10%-, 90%-Perzentil; 20 % gestützter Mittelwert); Datenquelle: FA. YARA, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

Dosierung		Median	10%-Perz.	90%-Perz.	Schacht 0557 NO ₃ -N [mg/l]	Schacht 0079 NO ₃ -N [mg/l]
Dosierstrom Q _{Dos} [l/h]		33,15	29,67	36,48		
Q _{Dos} / Q ₀₀₇₉ [l/m ³ Abwasser]		0,055	0,048	0,063		
Rechnerische Konzentrationserhöhung durch Dosierung		Median	10%-Perz.	90%-Perz.		
0557	ΔNO ₃ -N [mg/l]	9,19	8,19	10,01		
0079	ΔNO ₃ -N [mg/l]	6,01	5,25	6,84		

Zu klären ist, auf welche Weise die Umsetzung des Nitrat-Stickstoff erfolgte. Nach Abb. 9.1 kann der Nitrat-Abbau durch Denitrifikation und Nitrat-Ammonifikation erfolgen. Bei beiden Prozessen tritt als Zwischenprodukt Nitrit auf. In den hier betrachteten vormittäglichen Proben war dieses nicht nachzuweisen (sämtliche Werte < BG). Verfolgt man den Prozess der Nitrat-Ammonifikation weiter, so wird der Nitrat-Stickstoff umgewandelt zu Ammonium-Stickstoff. Abb. 12.22 zeigt allerdings, dass weder in 0557 noch in 0079 eine Erhöhung der NH₄-N infolge Dosierung zu verzeichnen ist. Geprüft wurde daher, ob sich ggf. durch Assimilation aus Ammonium-Stickstoff organischer Stickstoff bilden konnte. Auch dies ist, wie Abb. 12.23 belegt, nicht der Fall.

Demnach ist davon auszugehen, dass die Umsetzung des dosierten Nitrat-Stickstoffs weitestgehend durch Denitrifikation stattfindet. Der pH-Wert in 0577 und 0079 betrug i. M. 8,5 und liegt damit über dem für die Denitrifikation optimalen pH-Bereich von 7 bis 8 (vgl. Kap. 9.1.2). Die Abwassertemperatur lag i. M. bei etwa 18 °C und ist für eine Denitrifikation günstig. Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff hatte i. M. eine Größe von 0,6 mg/l, d. h. es herrschte ein anoxisches Milieu. Während bei diesem Sauerstoffgehalt die sessilen Organismen in Sielhaut und Ablagerungen ungehindert denitrifizieren können, kann die Denitrifikation der im Abwasser suspendierten Organismen bereits gehemmt sein (vgl. Kap. 9.1.2).

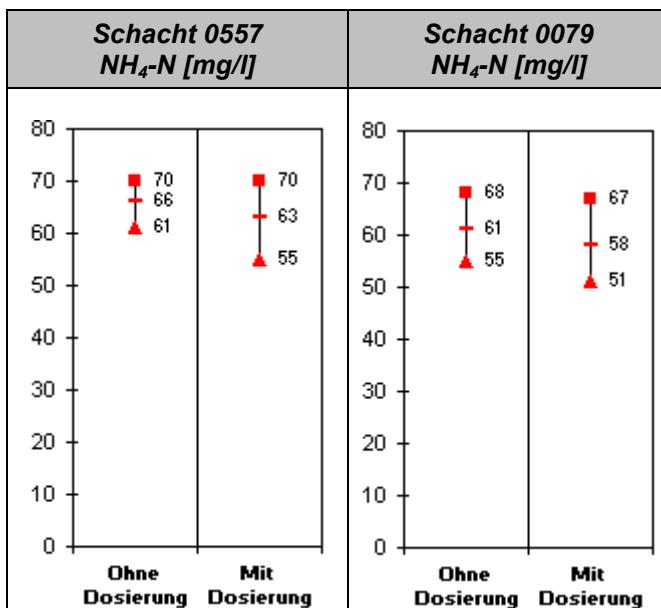


Abb. 12.22 Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die Ammonium-Stickstoff-Konzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); angegeben sind 10%-, 90%-Perzentil und Median (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

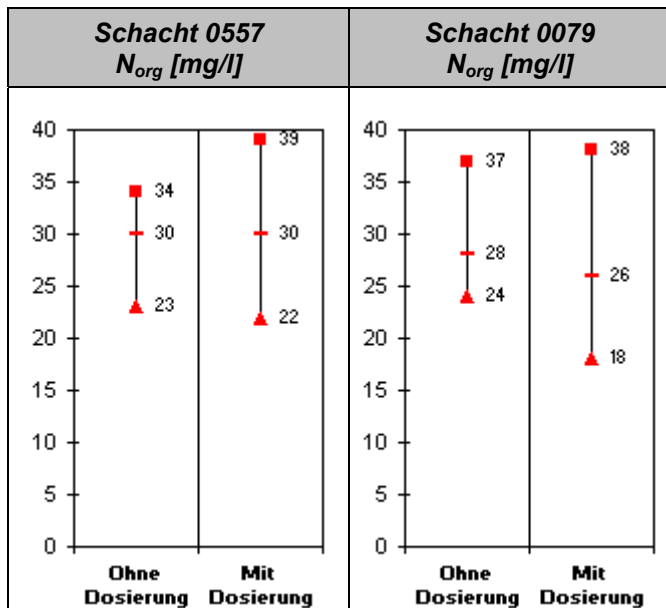


Abb. 12.23: Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die Konzentration an organischem Stickstoff in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); angegeben sind 10%-, 90%-Perzentil und Median (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR)

Die Analyse der bei Nachtabschluss genommenen Proben zeigt hinsichtlich des Nitrat-Abbaus ein vergleichbares Bild. Bei einem u. a. infolge Durchflussregelung reduzierten Dosierstrom von i. M. 3,78 l/h (entspricht einer Dosiermenge von i. M. 0,032 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers in 0079) ist am Ende der Teststrecke in 0079 kein Nitrat-Stickstoff mehr nachzuweisen. Ohne Nitrat-Abbau würde die potenzielle Nitrat-Stickstoff-Konzentration infolge Dosierung hier bei ca. 3,5 mg NO₃-N/l liegen.

Inwieweit eine Akkumulation von Stickstoff als Gesamt-Stickstoff im Kanalsediment stattgefunden hat, ist aufgrund des geringen Stichprobenumfangs und der Werteschwankungen nicht zu beantworten.

Fazit: Unter den Bedingungen der Teststrecke Köln-Ensen wurde der mit einer Dosierung von i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers zugeführte Nitrat-Stickstoff auf einer Strecke von ca. 3.250 m (Fließzeit > 80 min) nahezu vollständig durch Denitrifikation in elementaren Stickstoff umgewandelt, der ausgast.

12.5.2.2 Erhöhung der Calciumkonzentration infolge Dosierung

Gemäß Abb. 12.21 besitzt die durch NUTRIOX zugeführte Calciumfracht eine erhebliche Größe. Rechnerisch erhöht sich die Calciumkonzentration bei einem Dosierstrom von i. M. 33,15 l/h nach Tab. 12.17 um 13,1 mg Ca/l bezogen auf 0557 bzw. 8,6 mg Ca/l bezogen auf 0079. Die in Tab. 12.17 grafisch dargestellten Analyseergebnisse der Vormittagsproben zeigen eine geringere Konzentrationserhöhung von i. M. 9 mg Ca/l in 0557 bzw. 2 mg Ca/l in 0079.

Tab. 12.17: Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die Calcium-Konzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); Werte der Grafik: 10%-, 90%-Perzentil; Median; Datenquelle: FA. YARA, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

Dosierung		Median	10%-Perz.	90%-Perz.	Schacht 0557 Ca [mg/l]	Schacht 0079 Ca [mg/l]
Dosierstrom $Q_{D_{os}}$ [l/h]		33,15	29,67	36,48		
$Q_{D_{os}} / Q_{0079}$ [l/m ³ Abwasser]		0,055	0,048	0,063		
Rechnerische Konzentrationserhöhung durch Dosierung		Median	10%-Perz.	90%-Perz.		
0557	ΔCa [mg/l]	13,1	11,7	14,3		
0079	ΔCa [mg/l]	8,6	7,5	9,7		

Aus dem vorliegenden Datenmaterial der Sedimentanalysen ist eine Erhöhung des Calcium-Gehaltes während der NUTRIOX-Dosierung erkennbar, die aber in der Größenordnung der ohne Dosierung auftretenden Werteschwankungen liegt. Bei dem verfügbaren Stichprobenumfang lässt sich daher keine gesicherte Aussage darüber treffen, ob und in welchem Umfang eine Anreicherung von Calcium im Sediment stattgefunden hat.

Aus Tab. 12.11 ist ersichtlich, dass der Calciumgehalt der Zuläufe durchweg starken Schwankungen unterworfen ist. Dies macht sich in der Standardabweichung des Calciumgehaltes in 0557 und 0079 bemerkbar. Bei einem Gehalt von i. M. 90 mg Ca/l beträgt die Standardabweichung in 0557 12 mg Ca/l; in 0079 liegt die Standardabweichung bei einem Gehalt von i. M. 95 mg Ca/l bei 24 mg Ca/l (Werte jeweils für die Vormittagsproben). Demnach bewegt sich die potenzielle Erhöhung des Calciumgehaltes infolge NUTRIOX-Dosierung in der Größenordnung der Standardabweichung dieses Parameters. Hierdurch lässt sich erklären, dass die gemessene Calciumkonzentration in den Bilanzstellen 0557 und 0079 geringer ausfällt, als dies aufgrund der Dosiermenge zu erwarten ist.

Fazit: Unter der Annahme, dass keine Anreicherung des durch NUTRIOX-Dosierung zugeführten Calciums im Sediment stattfindet, erhöht sich bei einer Dosierung von i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers die Calciumkonzentration um i. M. 8,6 mg Ca/l bezogen auf den behandlungsbedürftigen Durchfluss am Ende der Teststrecke (0079). Bezogen auf die Verhältnisse in 0079 entspricht dies einer Konzentrationserhöhung um 9 %. Für die Verhältnisse an der Teststrecke Köln-Ensen liegt diese Konzentrationserhöhung im Bereich der ohne Dosierung auftretenden Schwankungen des Calcium-Gehaltes.

12.5.2.3 Veränderung des CSB/BSB₅-Verhältnisses infolge Dosierung

Nach Kap. 12.5.2.1 wird der überwiegende Teil des Nitrat-Stickstoffs durch Denitrifikation in elementaren Stickstoff umgewandelt. Dabei wird, im Vergleich zu der durch Nitrat-Dosierung unterbundenen Sulfatatmung, vermehrt leichter abbaubarer organischer Kohlenstoff umgesetzt.

Aus Abb. 12.24 und Abb. 12.25 ist abzulesen, dass weder der BSB_{5ges} noch der BSB_{5filt} infolge Dosierung abnehmen. Das CSB/BSB_{5ges}-Verhältnis hingegen war während der NUTRIOX-Dosierung etwas höher (in 0557: 2,3 statt 2,2; in 0079: 2,2 statt 2,1), was grundsätzlich darauf schließen lässt, dass bei der NUTRIOX-Dosierung verstärkt leichter abbaubare Stoffe umgesetzt wurden. Bei den vorgenannten Angaben ist jedoch zu berücksichtigen, dass sowohl die gemessenen BSB₅- als auch die gemessenen CSB-Gehalte stärkeren, allerdings nicht unüblichen Schwankungen unterlagen.

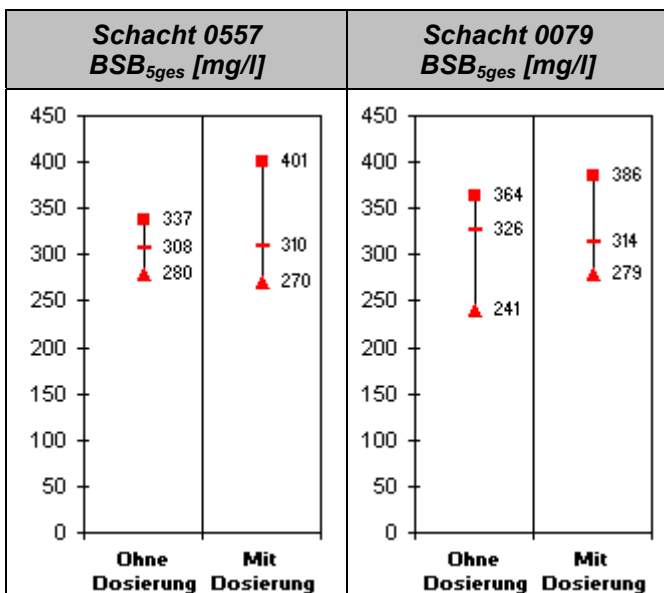


Abb. 12.24: Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die BSB_{5ges}-Konzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); angegeben sind 10%-, 90%-Perzentil und Median; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

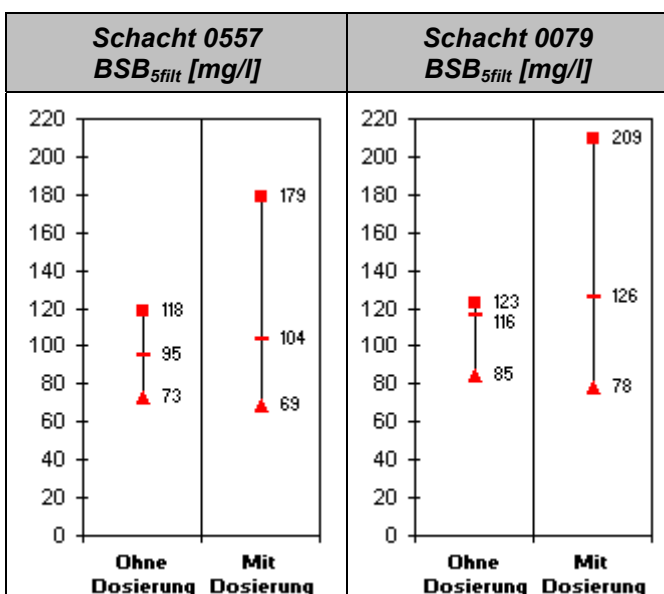


Abb. 12.25: Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die BSB_{5filt}-Konzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); angegeben sind 10%-, 90%-Perzentil und Median; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Die vom NUTRIOX-Hersteller beobachtete Erhöhung des partikulären BSB₅ (BSB_{5part}) (vgl. Kap. 9.1.2) kann anhand des an der Teststrecke Ensen gewonnenen Datenmaterials nicht bestätigt werden.

Fazit: Unter den in der Teststrecke Ensen herrschenden Bedingungen wird keine Reduzierung des BSB_{5ges} und BSB_{5filt} sowie keine Erhöhung des BSB_{5part} infolge NUTRIOX-Dosierung gemessen. Eine Erhöhung des CSB/BSB_{5ges}-Verhältnisses ist schwach zu erkennen, kann aber zahlenmäßig nicht konkretisiert werden, da es dem Einfluss größerer, aber nicht untypischer Werteschwankungen von CSB und BSB_{5ges} unterliegt.

12.5.2.4 Fällungsreaktionen infolge Dosierung

In Kapitel 9.1.2 werden im Zusammenhang mit der NUTRIOX-Dosierung auch mögliche Fällungsreaktionen genannt

- Calciumcarbonatbildung und Calciumphosphatfällung bei erhöhtem pH-Wert
- Fällungsprozesse durch die im Dosiermittel enthaltenen Schwermetalle

Von einer signifikanten Calciumcarbonatbildung und Calciumphosphatfällung ist ab pH-Werten von etwa 9 auszugehen. Der pH-Wert des Abwassers in den Zuläufen zur Teststrecke liegt zwischen 7,9 und 8,5 (Mediane, vgl. Tab. 12.9) und in den Bilanzmessstellen 0557 und 0079 sowohl mit als auch ohne NUTRIOX-Dosierung bei 8,4. Eine deutliche Bildung von Calciumphosphat ist daher nicht zu vermuten und konnte auch anhand der vorliegenden Messdaten für P_{gel} nicht nachgewiesen werden. Ebenfalls konnte eine mit der Calciumcarbonatbildung einhergehende Krustenbildung im Kanal nicht festgestellt werden.

Der Anteil der Schwermetalle in NUTRIOX ist gering (vgl. Tab. 9.1). Die durch sie ausgelösten Fällungsprozesse sind zwar zu vermuten, können jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen.

Ablagerungen infolge NUTRIOX-Dosierung traten in der Teststrecke nicht auf.

Zur Orientierung wurde der Gehalt des Trockenrückstands der abfiltrierbaren Stoffe mit und ohne NUTRIOX-Dosierung untersucht. In 0557 lag der AFS TR-Gehalt in der Nullphase bei i. M. 337 mg/l, in der Dosierphase bei i. M. 390 mg/l. In 0079 wurde ohne Dosierung ein Gehalt von 361 mg AFS TR/l gemessen, mit Dosierung ein Gehalt von 370 mg AFS TR/l. Der Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe (AFS GV) sank sowohl in 0557 als auch in 0079 gegenüber der Nullphase um ca. 4% auf auf 79 %. Die Ergebnisse erwecken den Eindruck, dass hierin ein Effekt der o. g. Fällungsprozesse verborgen sein könnte; die dargestellten Änderungen bewegen sich aber im Bereich der Standardabweichung der Stichprobenwerte (siehe auch Schwankungsbereich der Parameter AFS TR und AFS GR (Glührückstand) in den Zuläufen zur Teststrecke, Tab. 12.14).

Fazit: Signifikante Fällungsreaktionen infolge einer erhöhten Calciumkonzentration und infolge der mit NUTRIOX in geringem Umfang zudosierten Schwermetalle waren unter den Gegebenheiten der Teststrecke Ensen nicht wahrscheinlich und konnten auch nicht festgestellt werden. Kanalablagerungen infolge NUTRIOX-Dosierung traten nicht auf.

12.5.2.5 Veränderung des pH-Wertes infolge Dosierung

Der Median des pH-Wertes des Abwassers in den Bilanzmessstellen 0557 und 0079 liegt sowohl mit als auch ohne NUTRIOX-Dosierung bei 8,4.

Fazit: Eine Veränderung des pH-Wertes infolge NUTRIOX-Dosierung konnte für die Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht festgestellt werden.

12.5.2.6 Wirkung der Dosierung auf den Sulfidgehalt des Abwassers

Die Dosierung von Nitrat-Stickstoff wirkt über die Abwendung eines anaeroben Milieus der Sulfidbildung entgegen. Abb. 12.26 zeigt die Sulfidgehalte in den Bilanzschächten 0557 und 0079 ohne und mit NUTRIOX-Dosierung. Wie aufgrund der Sulfidgehalte der Zuläufe zu vermuten war (vgl. Tab. 12.9), ist die Sulfidbelastung der Teststrecke bereits ohne Dosierung recht gering. Für 0557 und 0079 ist eine Reduzierung des Sulfidgehaltes während der Dosierphase zu verzeichnen. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Standardabweichungen der gemessenen Stichprobenwerte vergleichsweise hoch sind (mit Dosierung: ca. 0,4 mg/l in 0557, ca. 0,5 mg/l in 0079).

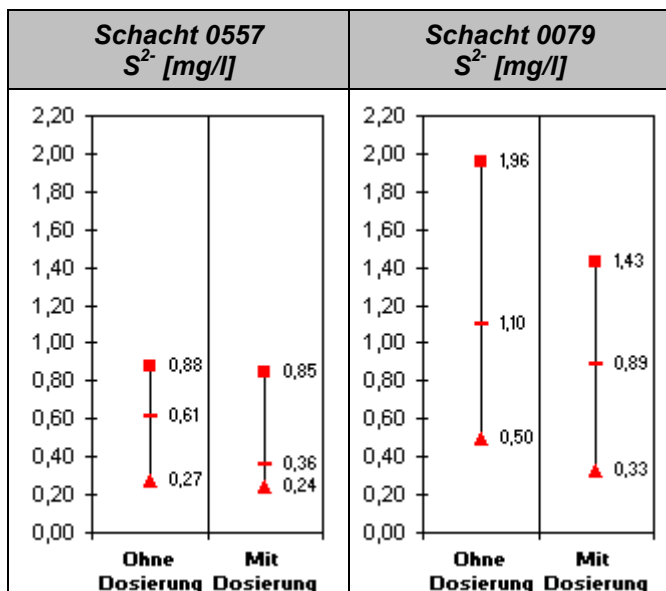


Abb. 12.26: Einfluss der NUTRIOX-Dosierung auf die Sulfid-Konzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (vormittags); angegeben sind 10%-, 90%-Perzentil und Median; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Fazit: Die ohne Dosierung vorhandene Sulfidbelastung der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen war vergleichsweise gering. Der Einsatz von NUTRIOX zeigte unter den Bedingungen der Teststrecke eine den Sulfidgehalt leicht reduzierende Wirkung.

12.5.3 KRONOFLOC-Phase

Eine Voranalyse des in der KRONOFLOC-Phase gewonnenen Datenmaterials zeigte, dass ein systematischer Einfluss des Dosierortes auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften, d. h. ein Einfluss der Intensität, mit der KRONOFLOC in das Abwasser eingemischt wird (Dosierung vor bzw. nach Kaskadenbauwerk, vgl. Versuchsprogramm Kap. 12.4.1), auf Grundlage des zur Verfügung stehenden (kleinen) Stichprobenumfangs nicht erkennbar ist. Daher wurden die Daten des Abwassermessprogramms für die KRONOFLOC-Phase im weiteren nicht mehr nach dem Dosierort differenziert, sondern zu Stichproben zusammengefasst, die nach Dosierstärke (50%, 100%, 150%, 200%) und PN-Zeitpunkt (Vormittag, Nacht) unterscheiden.

KRONOFLOC besteht nach Tab. 9.2 (Kap. 9.2.1) im wesentlichen aus Eisen und Chlorid. Calcium, und Mangan sind mit Anteilen über 1% enthalten, die Anteile von Magnesium und Salzsäure liegen unter 1%. Schwermetalle und AOX liegen nur in geringen Konzentrationen vor. Abb. 12.27 und Abb. 12.28 zeigen für die mit mehr als 1% in KRONOFLOC enthaltenen Stoffe, welche Anteile an der Gesamtfracht der Teststrecke durch die KRONOFLOC-Dosierung (Abkürzung „DOS“, gelb gefärbt) beigetragen werden (Beachte: Sedimentations- und Umsetzungsprozesse bleiben unberücksichtigt). Unterschieden wird dabei nach den im Versuchsprogramm variierten Dosierstärken.

Abb. 12.27 und Abb. 12.28 machen deutlich, dass die größten Anteile der *Eisen- und Manganfracht* der KRONOFLOC-Dosierung entstammen, mit der Dosierstärke zunehmend. So entstammen im Bilanzschacht 0079 bei einer 200%-Dosierung 91% der Eisen- und 97% der Manganfracht der KRONOFLOC-Dosierung.

Chlorid wird in erheblichem Umfang zudosiert und nimmt in den vormittäglichen Proben auch einen mit 5% (50%-Dosierung) bis 18% (200%-Dosierung) signifikanten Anteil an der Gesamtchloridfracht des Abwasserstroms ein (Abb. 12.27), die Dosierung dominiert aber nicht. Grund ist die bereits ohne Dosierung im Abwasser vorhandene Chloridkonzentration, die in den Hauptzuläufen zur Teststrecke Ensen bei i. M. ca. 110 mg Cl/l liegt (vgl. Tab. 12.11, vormittägliche PN), für häusliches Abwasser nicht untypisch.

Auch die dosierte *Calciumfracht* ist nicht unerheblich, doch ist ihr Anteil aufgrund der bereits in den Abwasserzuläufen vorhandenen Calcium-Konzentrationen (vgl. Tab. 12.11) vergleichsweise gering. Bei einer 50%-KRONOFLOC-Dosierung beträgt der auf die Gesamtfracht in 0079 bezogene Anteil der dosierten Calciumfracht 1%; wird die Dosierung auf 200% erhöht, steigt der Anteil auf 3%.

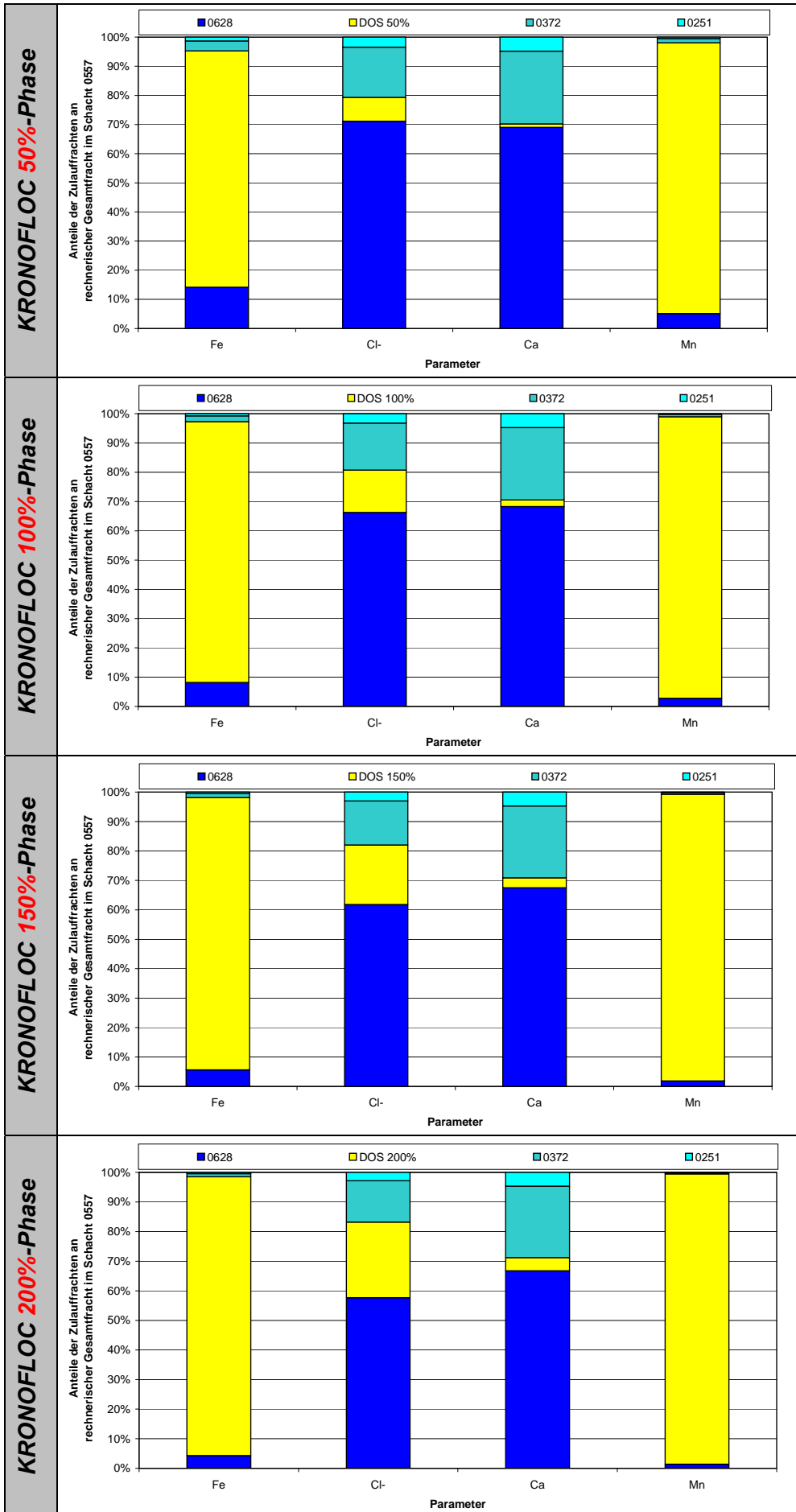


Abb. 12.27: Anteile der Zulaufmengen an der rechnerischen Gesamtfracht für die Parameter Eisen, Chlorid, Calcium und Mangan im Schacht 0557 unter Berücksichtigung von KRONOFLOC-Dosierungen unterschiedlicher Stärke (Vormittags-PN; Median); Datenquelle: FA. KRONOS, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

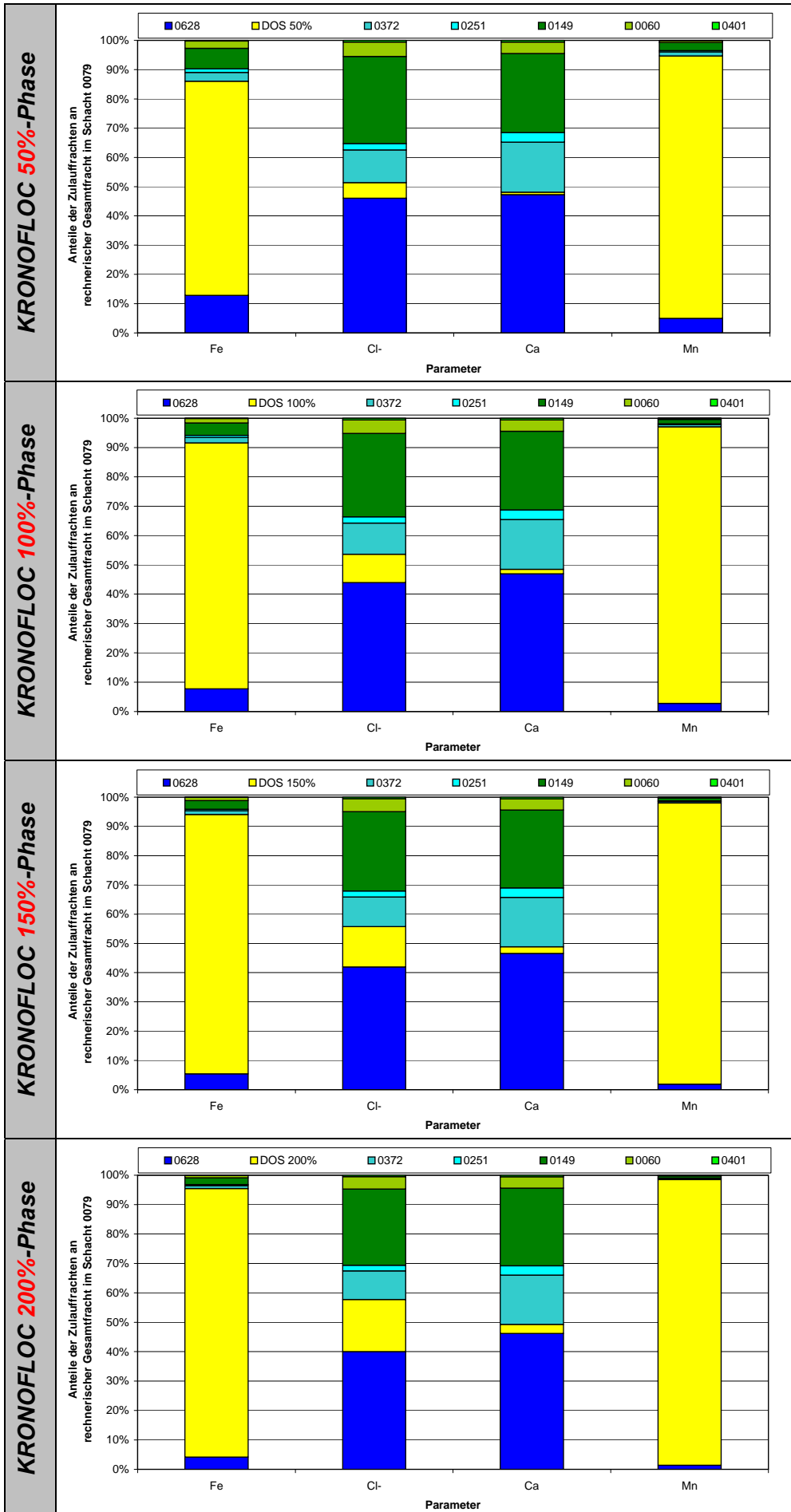


Abb. 12.28: Anteile der Zulauffrachten an der rechnerischen Gesamtfracht für die Parameter Eisen, Chlorid, Calcium und Mangan im Schacht 0079 unter Berücksichtigung von KRONOFLOC-Dosierungen unterschiedlicher Stärke (Vormittags-PN; Median); Datenquelle: FA. KRONOS, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

Die bisher angegebenen Werte der Frachtanteile beziehen sich auf die Vormittagsproben (Probenahme ab 10.00 h). Nachts wurde die KRONOFLOC-Dosierung reduziert (vgl. Kap. 12.4.2.3). Für den reduzierten nächtlichen Dosierstrom der 200%-Phase (vgl. Abb. 12.14, Zeitraum 3.00 bis 7.00 h) ergeben sich die in Abb. 12.29 dargestellten Frachtanteile in 0079 (Beachte: Frachten aus 0251 und 0401 bleiben unberücksichtigt, da für diese Zuläufe keine Beprobung des Nachtabflusses stattfand). Nahezu 100 % der in 0079 abfließenden Gesamtfracht an Eisen und Mangan entstammen der KRONOFLOC-Dosierung. Der Anteil der durch KRONOFLOC zugeführten Chloridfracht beträgt 28%, der Anteil der zugeführten Calciumfracht 5 %.

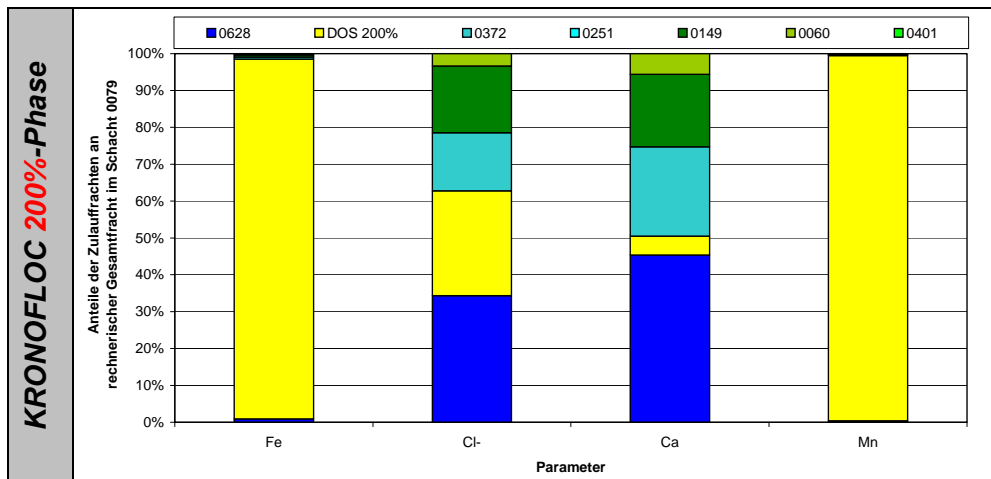


Abb. 12.29: Anteile der Zulaufmengen an der rechnerischen Gesamtfracht für die Parameter Eisen, Chlorid, Calcium und Mangan im Schacht 0079 für die KRONOFLOC-200%-Phase (PN im Nachtabfluss; Median); Datenquelle: FA. KRONOS, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

Beurteilt man die *übrigen Inhaltsstoffe* von KRONOFLOC (vgl. Tab. 9.2) hinsichtlich ihres Anteil an der Gesamtfracht, so ergibt sich folgendes Bild (Bemerkung: Zugrundegelegt werden die Herstellerangaben. Eine Ausnahme ist Phosphor, für den keine Herstellerangabe vorliegt; für diesen Parameter wird das Analyseergebnis der STEB KÖLN AÖR für ein Produktmuster von KRONOFLOC angesetzt):

Magnesium wurde bei der Maximal-Dosierung von 200% vormittäglich mit einer Fracht von ca. 114 mg Mg/s zudosiert. Eine Analyse der Zuläufe auf Magnesium fand nicht statt. Hilfsweise wird daher auf den Magnesiumgehalt des Trinkwassers im Einzugsgebiet der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen zurückgegriffen (vgl. Kap. 16.12.12), der zwischen 11,5 und 22 mg Mg/l liegt. Bei einem Abfluss in 0079 von i. M. 162 l/s (Summe der Median-Werte der Zuflüsse gem. Tab. 12.15) ergibt sich aus dem Trinkwasser eine Gesamtfracht von 1.863 bis 3.564 mg Mg/s in dem durch Dosierung zu behandelnden Abwasserstrom. Demnach lag die Frachterhöhung infolge Dosierung im Bereich von 5 bis 9 %.

Der Einfluss der Dosierung von *Salzsäure* wird weiter unten gesondert betrachtet (Kap. 12.5.3.3).

Für die Parameter AOX und *abfiltrierbare Stoffe* bestand wiederum die Möglichkeit einer Frachtbetrachtung aufgrund der in den Zuläufen zur Teststrecke gemessenen Konzentrationen (Tab. 12.12, Tab. 12.14) sowie der zugehörigen Zuflüsse (Tab. 12.15). Danach betrug der Anteil der durch die maximale, d. h. 200%-Dosierung zugeführten AOX-Fracht an der Gesamtfracht in 0557 ca. 0,4 % und in 0079 ca. 0,3 %. Der durch Dosierung zugeführte Anteil an *abfiltrierbaren Stoffen* war vernachlässigbar gering.

Der *Phosphorgehalt* von KRONOFLOC ist deutlich geringer als die Phosphorgehalte der Zuläufe zur Teststrecke (Tab. 12.13). Da zudem der Dosierstrom im Vergleich zum Abwasserstrom um Größenordnungen geringer ist, ist der Anteil der dosierten Phosphorfracht an der Gesamtphosphorfracht vernachlässigbar gering.

Bezüglich der *Schwermetalle* (außer Eisen und Mangan) wird auf die für die NUTRIOX-Phase gemachten Ausführungen verwiesen (Kap. 12.5.2).

In Kapitel 9.2.2 wurden die mit der KRONOFLOC-Dosierung verbundenen Wirkungen dargestellt. In den nachfolgenden Kapiteln sollen auf Grundlage der Analyseergebnisse der in der Teststrecke genommenen Abwasser- und Sedimentstichproben folgende Aspekte betrachtet werden:

1. Fällungsprozesse
2. Aufsalzung des Abwassers
3. Reduzierung der Säurekapazität des Abwassers, pH-Wert

12.5.3.1 Fällungsprozesse

Mit der Dosierung von KRONOFLOC werden dem Abwasser Schwermetalle zudosiert, die Fällungsreaktionen auslösen. Im Hinblick auf den Einsatz zur Geruchsreduzierung und –vermeidung ist das primäre Ziel die Fällung von Sulfid. Im Vordergrund steht dabei die Wirkung eines der Hauptbestandteile von KRONOFLOC, des Eisens; aber auch Mangan und die in geringen Mengen in der Substanz vorhandenen übrigen Schwermetalle leiten Fällungsprozesse ein.

Da eine chemische Analyse des Parameters Sulfid in der KRONOFLOC-Phase nicht möglich war (vgl. Kap. 12.2.3), lassen sich über den Umfang der Sulfidfällung keine Aussagen treffen. Während der Versuchsphase erkennbar war jedoch i. d. R. eine für die *Eisensulfidfällung* typische, *deutliche Grau- bis Schwarzfärbung* des Abwassers.

In der Teststrecke konnte die in Konkurrenz zur Sulfidfällung stehende Phosphatfällung beobachtet werden. Abb. 12.30 zeigt die in 0557 und 0079 gemessenen Konzentrationen gelösten Phosphors. Erkennbar ist, dass diese mit zunehmender Dosierstärke sinken. Dabei ist auszumachen, dass die Konzentrationen in 0557 mit steigender Dosierung deutlicher sinken als die Konzentrationen in 0079, d. h. dass die Dosierung auf 0557 einen stärkeren Einfluss ausübt als auf 0079.

Bezogen auf Schacht 0557 betrug die Eisen-Konzentration bei einer 50%-Dosierung ca. 5 mg Fe/l, bei einer 200 %-Dosierung 16,5 mg Fe/l (vgl. Tab. 12.18), entsprechend ca. $9 \cdot 10^{-5}$ mol Fe/l bzw. ca. $3 \cdot 10^{-4}$ mol Fe/l (molare Masse Eisen: $M(\text{Fe})=55,847$ g/mol). Da unter den in Kap. 9.2.2 näher beschriebenen Verhältnissen eine Fällung von Eisen(II)phosphat bei einem pH-Wert von 8 ab ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mol Fe/l geschildert wurde, erscheinen die in Abb. 12.30 dargestellten Messergebnisse plausibel.

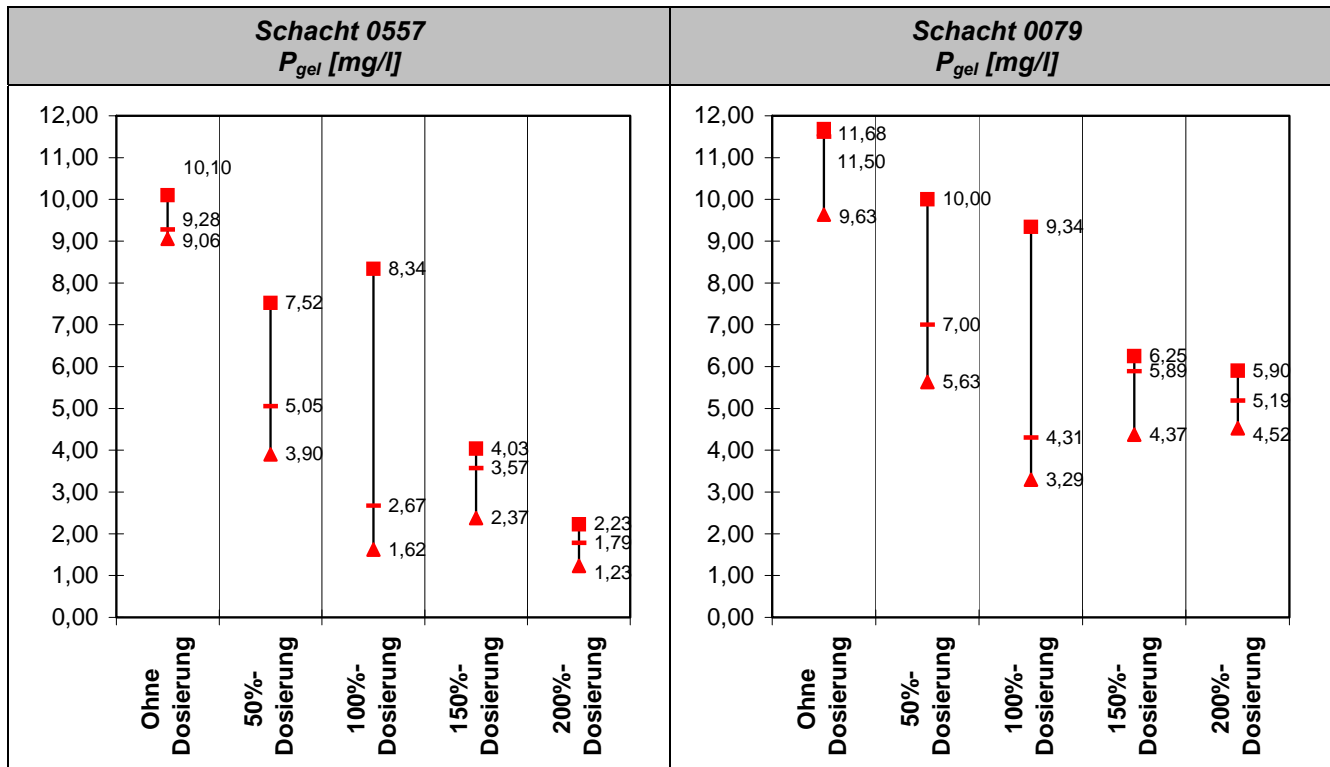


Abb. 12.30: Gemessene P_{gel} -Konzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 für versch. Dosierstärken der KRONOFLOC-Phase (10%-, 90%-Perzentil und Median); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Zur weiteren Analyse wurden, getrennt für jede Dosierstärke, die rechnerischen Zulaufmengen des gelösten Phosphors in 0557 und 0079 bilanziert. Durch Vergleich mit den in 0557 und 0079 gemessenen Frachten wurde abgeschätzt, in welchem Umfang die P_{gel} -Fracht in Abhängigkeit von der KRONOFLOC-Dosierung gesenkt wurde. Ergebnis ist, dass die P_{gel} -Frachten auf der Kanalstrecke zwischen der Dosierstelle und 0557 um 15 % bei der 50%-Dosierung bis 67 % bei der 200%-Dosierung reduziert wurden. Eine lineare Beziehung zwischen Dosierstärke und P_{gel} -Reduzierung wurde nicht festgestellt, da während der 100%-Dosierphase mit ca. 49 % überproportional viel P_{gel} gefällt wurde. In diesem Zusammenhang muss betont werden, dass die angegebenen Reduktionsraten insbesondere von der vorhandenen Sulfidbelastung abhängen (vgl. Kap. 9.2.2). So lag die mittlere Sulfidkonzentration in 0557 in der 100%-Dosierphase nur bei ca. 0,5 mg S^2/l , während sie in den übrigen Dosierphasen etwa 1 mg S^2/l betrug. Hierdurch bedingt konnte auch nur in der 100%-Dosierphase eine signifikante P_{gel} -Fällung auf der Kanalstrecke unterhalb 0557 festgestellt werden. In den übrigen Phasen beschränkte sich der Fällungsvorgang im wesentlichen auf den ca. 1.400 m langen Kanalabschnitt zwischen Dosierstelle und Schacht 0557.

Tab. 12.18 gibt die rechnerischen Eisen- und Mangankonzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 an. Grundlage der angegebenen Werte sind die Mediane der Dosierströme in den verschiedenen KRONOFLOC-Dosierphasen sowie die Mediane der in den Zuläufen gemessenen Konzentrationen und Zuflüsse. Bei höheren Dosierungen ist die Konzentrationszunahme erheblich. Beispielsweise erhöht sich die rechnerische Eisenkonzentration in 0079 bei einer maximalen Dosierstärke von 200 % um ca. 10,2 mg Fe/l, die rechnerische Mangankonzentration um ca. 1,7 mg Mn/l.

Tab. 12.18: Durch Frachtbilanzierung ermittelte rechnerische Eisen- und Mangankonzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (Mediane der Dosierströme, Zulaufkonzentrationen und Zuflüsse); Datenquelle: FA. KRONOS, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

Dosierung			Dosierstärke				
			0%	50%	100%	150%	200%
Dosierstrom $Q_{D_{os}}$ [l/h]			0,0	13,0	25,5	37,0	50,0
$Q_{D_{os}} / Q_{0079}$ [l/m ³ Abwasser]			0,0	0,022	0,042	0,063	0,085
Rechnerische Konzentrationen unter Berücksichtigung der Dosierung			Dosierstärke				
			0%	50%	100%	150%	200%
Eisen	Schacht 0557	Fe [mg/l]	0,94	4,99	8,64	12,46	16,50
	Schacht 0079	Fe [mg/l]	0,98	3,64	6,04	8,56	11,22
Mangan	Schacht 0557	Mn [mg/l]	0,05	0,70	1,29	1,90	2,55
	Schacht 0079	Mn [mg/l]	0,05	0,48	0,86	1,27	1,70

Die nachfolgenden Abb. 12.31 und Abb. 12.32 geben die in den Bilanzschächten 0557 und 0079 gemessenen Eisen- und Mangankonzentrationen wieder. Zieht man einen Vergleich zu den rechnerischen Konzentrationen der Tab. 12.18, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Daraus ist abzuleiten, dass die dosierten Eisen- und Manganfrachten ohne signifikante Sedimentation in der Teststrecke transportiert werden. Die beobachtete Ablagerungsfreiheit bestätigt dies. Die Daten der Sedi- mentanalysen zeigen so starke Schwankungen, dass hieraus keine weiteren Informationen bezogen werden können.

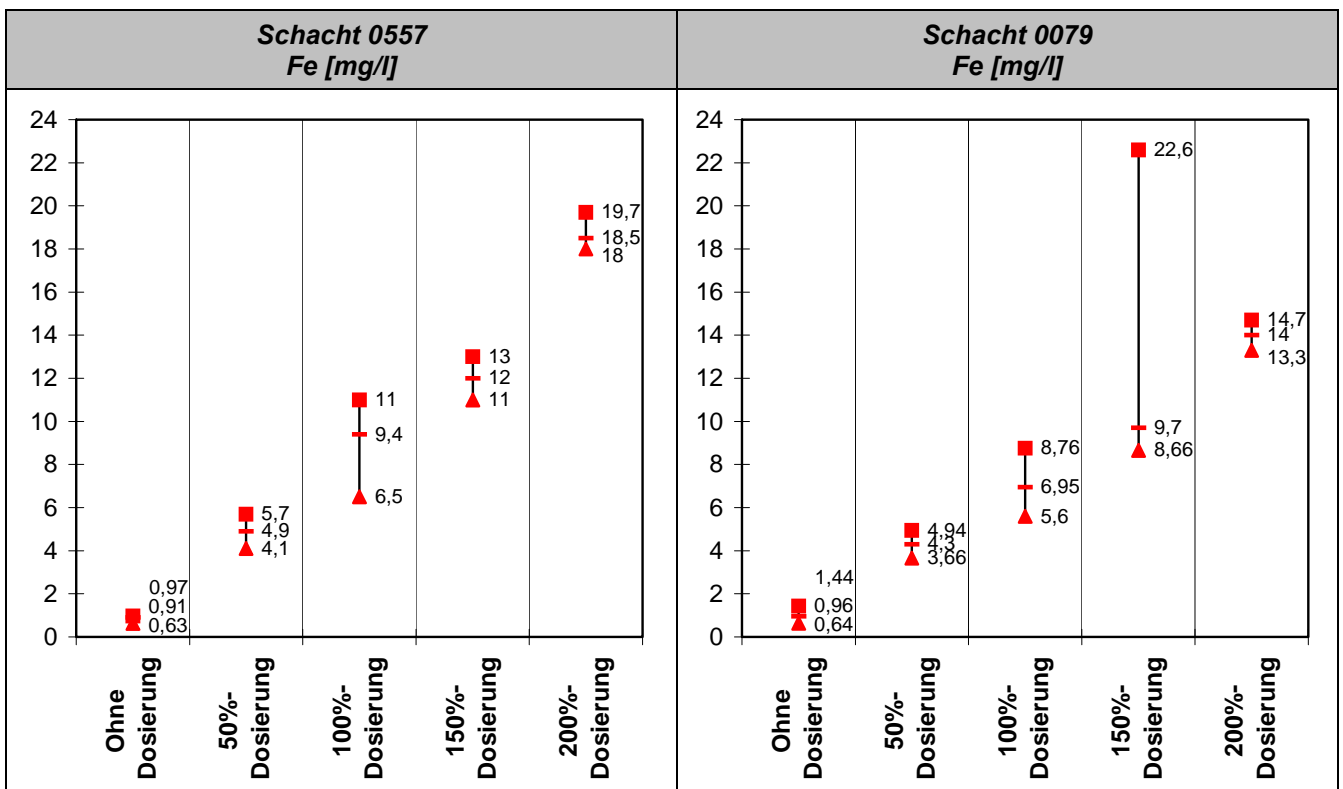


Abb. 12.31: Gemessene Fe-Konzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 für versch. Dosierstärken der KRONOFLOC-Phase (10%-, 90%-Perzentil und Median); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

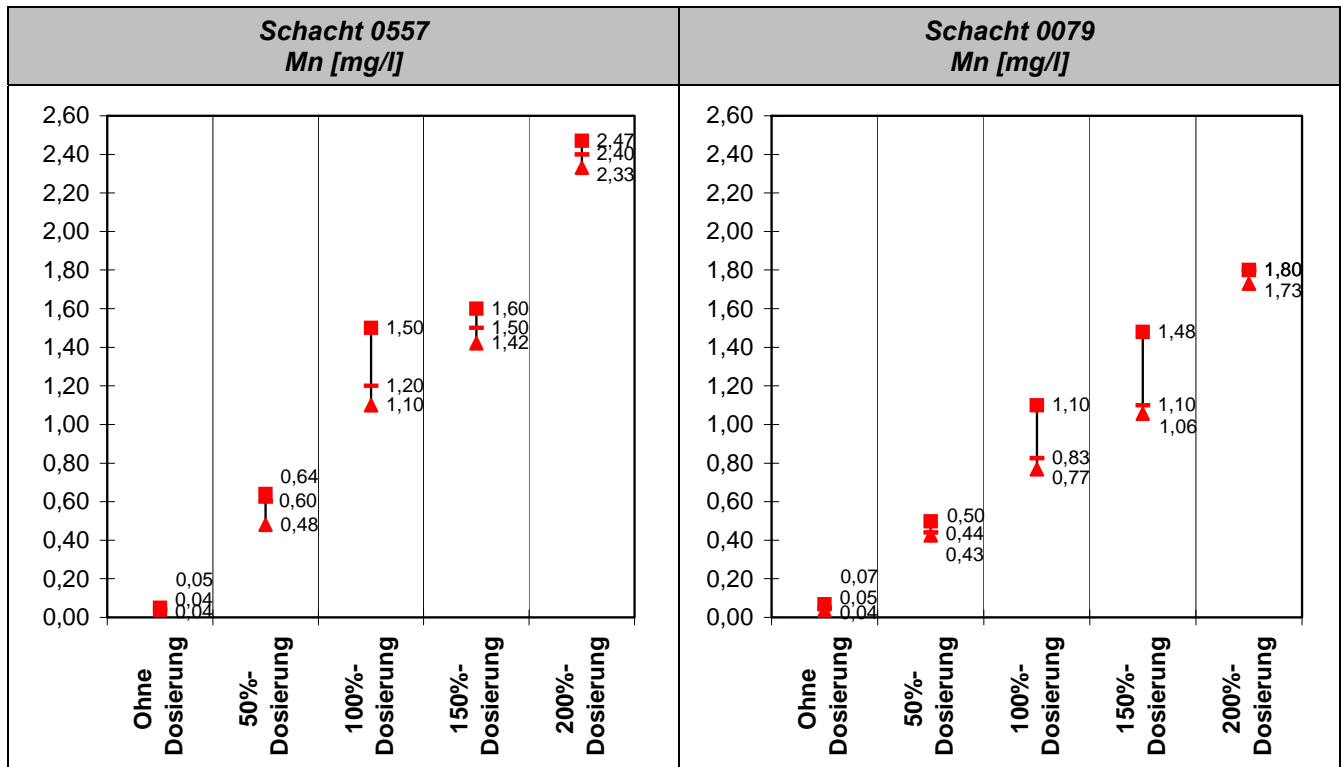


Abb. 12.32: Gemessene Mn-Konzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 für versch. Dosierstärken der KRONOFLOC-Phase (10%-, 90%-Perzentil und Median); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Was die potenzielle Mitfällung suspendierten organischen Materials anbelangt, war aus den gewonnenen Messdaten kein systematischer Einfluss der Fällmittelzugabe auf TOC, DOC und CSB erkennbar.

Mit KRONOFLOC wird Calcium eingetragen. Im alkalischen Bereich ab pH-Werten von ca. 9 ist mit einer signifikanten Bildung von Calciumcarbonat und Calciumphosphat zu rechnen. In Verbindung mit der KRONOFLOC-Dosierung wurde eine leichte Reduzierung des pH-Wertes von 8,5 auf Mittelwerte zwischen 8,1 und 8,4 festgestellt (Kap. 12.5.3.3), was die Wahrscheinlichkeit einer erkennbaren Calciumcarbonat und -phosphatbildung vermindert. Auch eine Krustenbildung an der Kanalwand, die auf eine verstärkte Bildung von Calciumcarbonat hindeuten würde, konnte nicht festgestellt werden.

Zur Orientierung wurde im Hinblick auf die Fällungsprozesse der AFS-Gehalt des Abwassers analysiert. Abb. 12.33 stellt den Trockenrückstand und den Glühverlust der abfiltrierbaren Stoffe in Abhängigkeit von der Dosierstärke dar. In Schacht 0557 ist sowohl hinsichtlich des Trockenrückstands als auch hinsichtlich des Glühverlustes ein klarer Trend erkennbar, der auf die Wirkung von KRONOFLOC als Fällmittel hindeutet. In dem am Ende der Teststrecke liegenden Bilanzschacht 0079 wird das Bild uneindeutig, da eine Überlagerung mit den AFS-Frachten weiterer Abwasserzuflüsse stattgefunden hat.

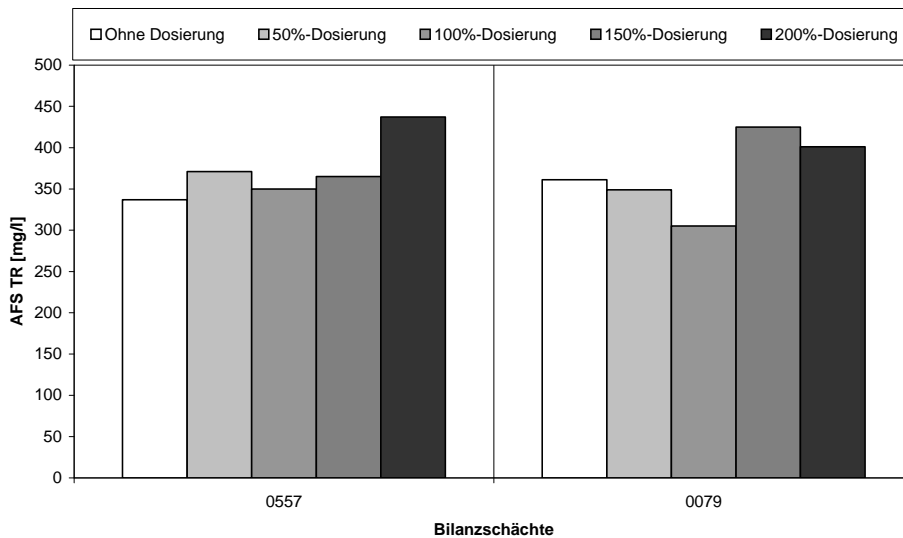
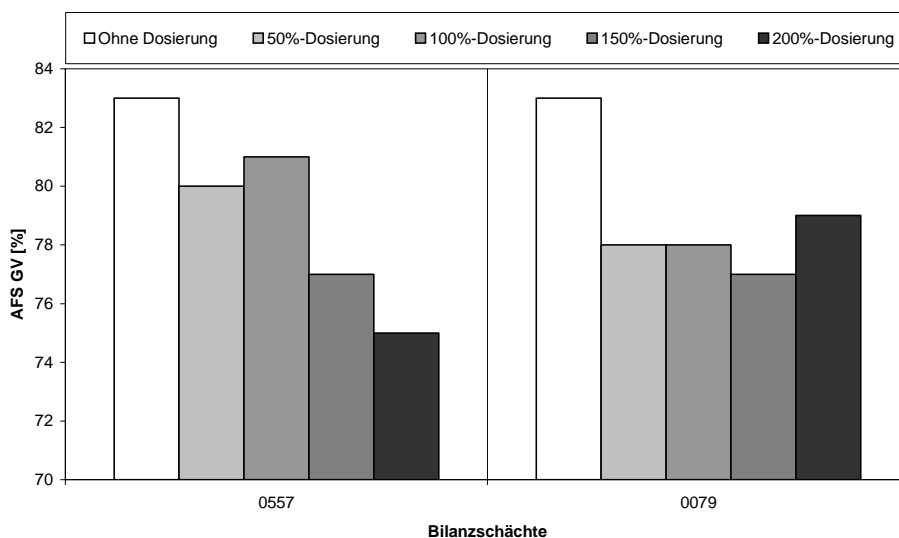


Abb. 12.33:
Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe (Median; oben: Trockenrückstand; unten: Glühverlust) in den Bilanzschächten 0557 und 0079 in Abhängigkeit von der KRONOFLOC-Dosierstärke
Datenquelle: STEB KÖLN AÖR



Fazit: Die Wirkung von KRONOFLOC als Fällmittel ist deutlich erkennbar. Die Fällungsprodukte wurden unter den Randbedingungen der Teststrecke Ensen ablagerungsfrei abgeführt. Ein systematischer Einfluss der Fällmittelzugabe auf TOC, DOC und CSB war nicht erkennbar. Eine durch die Calciumdosierung verstärkte Bildung von Calciumcarbonat und Calciumphosphat war bei den anzutreffenden pH-Werten nicht zu vermuten. Sulfid- und Phosphat-Fällung stehen in Konkurrenz; war der Sulfidgehalt des Abwassers gering, fand bereits bei moderater KRONOFLOC-Dosierung eine Fällung des gelösten Phosphors in größerem Umfang statt. Die KRONOFLOC-Dosierung bestimmte die Größenordnung des Eisen- und Mangangehaltes im Abwasser.

12.5.3.2 Aufsalzung des Abwassers

Tab. 12.19 zeigt die rechnerischen Chloridkonzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079. Grundlage der angegebenen Werte sind die Mediane der Dosierströme in den verschiedenen KRONOFLOC-Dosierphasen sowie die Mediane der in den Zuläufen gemessenen Konzentrationen und Zuflüsse. Rechnerisch erhöht sich die Chloridkonzentration z. B. bei einer KRONOFLOC-Dosierung von 150% um 17 mg/l, bezogen auf 0079.

Tab. 12.19: Durch Frachtbilanzierung ermittelte rechnerische Chloridkonzentration in den Bilanzschächten 0557 und 0079 (Grundlage: Mediane der Dosierströme, Zulaufkonzentrationen und Zuflüsse); Datenquelle: FA. KRONOS, STEB KÖLN AÖR, FH KÖLN

Dosierung			Dosierstärke				
			0%	50%	100%	150%	200%
Dosierstrom $Q_{D_{os}}$ [l/h]			0,0	13,0	25,5	37,0	50,0
$Q_{D_{os}} / Q_{0079}$ [l/m ³ Abwasser]			0,0	0,022	0,042	0,063	0,085
Rechnerische Konzentrationen unter Berücksichtigung der Dosierung			Dosierstärke				
			0%	50%	100%	150%	200%
Chlorid	Schacht 0557	Cl ⁻ [mg/l]	100	109	117	125	134
	Schacht 0079	Cl ⁻ [mg/l]	105	111	116	122	127

Die vorhandene, in einzelnen Zuläufen stark schwankende Grundbelastung des Abwassers mit Chlorid führt dazu, dass bei den in 0557 und 0079 gemessenen Chloridkonzentrationen mit zunehmender Dosierstärke kein klarer Trend zu erkennen ist (Abb. 12.34). Zwar ist in 0557 mit steigender Dosierung eine Konzentrationserhöhung wahrzunehmen, sie wird aber durch nachfolgend hinzukommende Chloridfrachten überlagert, so dass in 0079 keine Auswirkung der Dosierung zu erkennen ist.

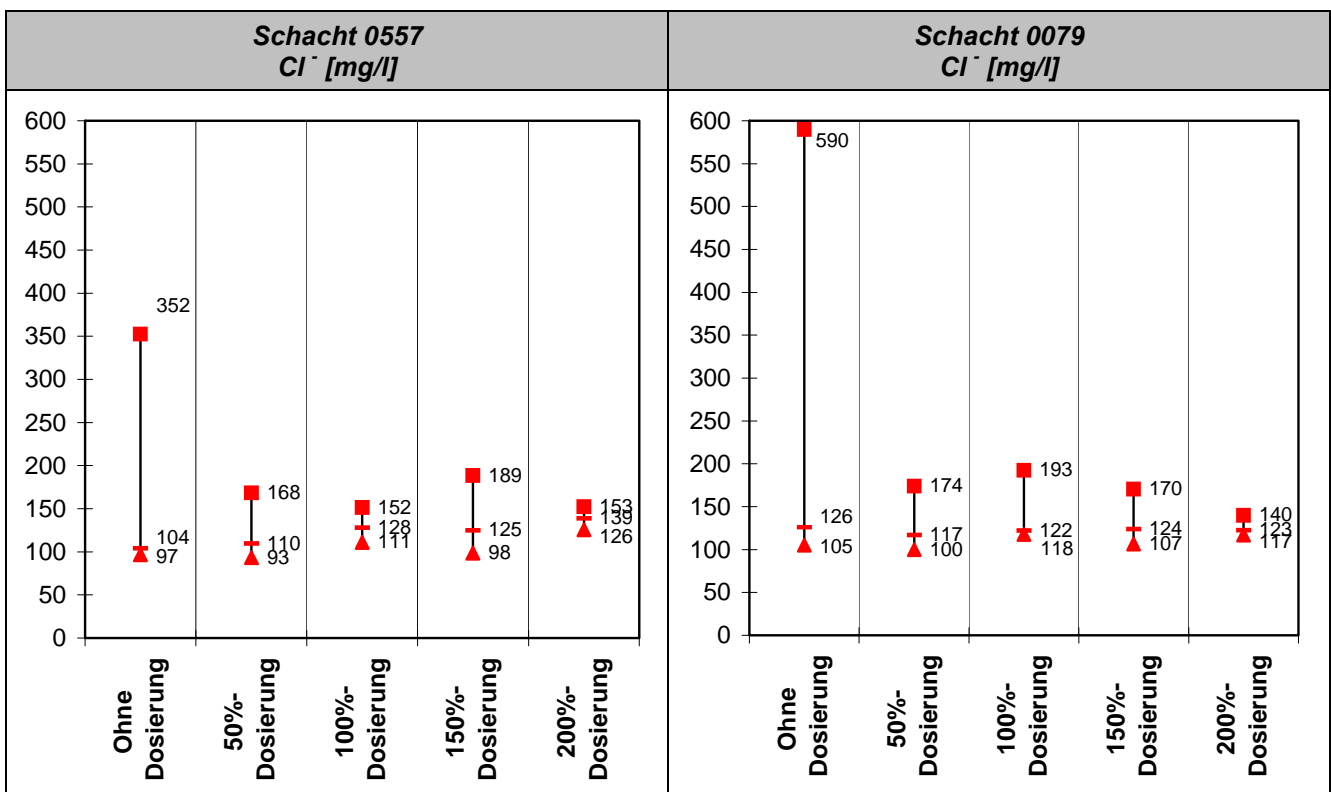


Abb. 12.34: Gemessene Cl⁻-Konzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 für versch. Dosierstärken der KRONOFLOC-Phase (10%-, 90%-Perzentil und Median); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Fazit: KRONOFLOC bewirkt eine deutliche Aufsatzung des Abwassers. In der Teststrecke Ensen bewegte sich die Erhöhung der Chloridkonzentration allerdings in der Größenordnung der Chlorid-Belastungsschwankungen des Abwasserstroms.

12.5.3.3 Reduzierung der Säurekapazität des Abwassers, pH-Wert

Infolge der KRONOFLOC-Dosierung kommt es bei der Bildung von Eisensulfid zu einer Freisetzung von Salzsäure (HCl); ferner enthält KRONOFLOC in geringem Umfang freie Salzsäure (vgl. Tab. 9.2). Dies bewirkt eine Reduzierung der Säurekapazität des Abwassers.

Eine Analyse der in der Teststrecke Ensen genommenen Proben auf die Säurekapazität wurde nicht durchgeführt. Statt dessen wird nachfolgend abgeschätzt, in welchem Umfang die Säurekapazität K_S durch die Zugabe von Eisen(II)chlorid und freier Salzsäure sinkt. Nebenreaktionen können aufgrund der Komplexität der im Abwasser ablaufenden Prozesse nicht berücksichtigt werden.

Tab. 12.20 zeigt das Ergebnis dieser Abschätzung. Danach sinkt die Säurekapazität je nach Dosierstärke zwischen 0,1 und 0,37 mmol/l. Bezieht man diese Werte auf die Säurekapazität von i. M. 4,5 mmol/l im Ablauf der Filterstufe des GWK Köln-Stammheim im Jahr 2004 (Quelle: STEB KÖLN AÖR), reduziert sich die Säurekapazität des Abwassers infolge der untersuchten KRONOFLOC-Dosierstärken zwischen 2 und 8 %. Daher ist auch nicht von einer signifikanten Verringerung des pH-Wertes auszugehen.

Tab. 12.20: Abschätzung der Reduzierung der Säurekapazität infolge der KRONOFLOC-Dosierung
 ($\Delta K_{S,Fe}$: Reduzierung der Säurekapazität infolge Dosierung von Eisen(II)chlorid
 $\Delta K_{S,HCl}$: Reduzierung der Säurekapazität infolge Dosierung von freier Salzsäure
 $\Sigma \Delta K_S$: Gesamtreduzierung des Säurekapazität)
 Datenquelle: FA. KRONOS

Dosierstärke	Zudosierte Frachten		Reduzierung Säurekapazität			
	B_{Fe} [g Fe/s]	B_{HCl} [g HCl/s]	$\Delta K_{S,Fe}$ ¹⁾ [mmol/s]	$\Delta K_{S,HCl}$ ²⁾ [mmol/s]	$\Sigma \Delta K_S$ [mmol/s]	$\Sigma \Delta K_S$ [mmol/l]
50%	0,43	0,01	15,31	0,40	15,71	0,10
100%	0,84	0,03	30,20	0,80	30,99	0,19
150%	1,22	0,04	43,80	1,16	44,96	0,27
200%	1,65	0,06	59,11	1,56	60,68	0,37

Hinweise:

¹⁾ 1 mol Fe (entspricht 55,847 g Fe) verringert die Säurekapazität um 2 mol

²⁾ 1 mol HCl (entspricht 36,461 g HCl) verringert die Säurekapazität um 1 mol

Betrachtet man die in der Teststrecke Ensen gemessenen pH-Werte, so ist der pH-Wert der KRONOFLOC-Dosierphase gegenüber der Nullphase niedriger: Ohne Dosierung liegt der pH-Wert in 0557 und 0079 bei 8,5 und sinkt mit Dosierung in einen Bereich von 8,1 bis 8,4 (Abb. 12.35). Eine Korrelation zwischen Dosierstärke und pH-Wert-Senkung ist nicht zu erkennen.

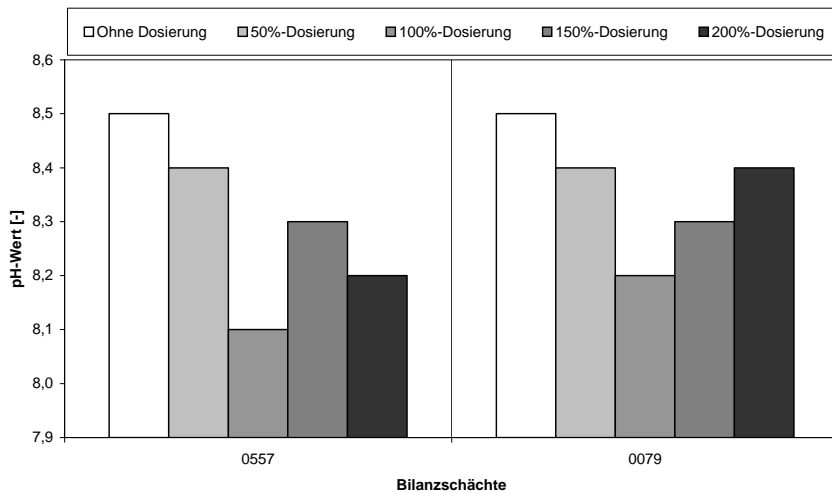


Abb. 12.35: Gemessener pH-Wert in den Bilanzschächten 0557 und 0079 in Abhängigkeit von der KRONOFLOC-Dosierung (Mediane)
Datenquelle: FH KÖLN

Fazit: Die mit der KRONOFLOC-Dosierung verbundene Senkung der Säurekapazität wird für die in der Teststrecke Ensen untersuchten Dosierstärken mit Werten zwischen etwa 0,1 und 0,4 mmol/l abgeschätzt und ist damit gering. Unter den Bedingungen der Teststrecke Ensen war eine Reduzierung des pH-Wertes um 0,1 bis 0,4 festzustellen; eine eindeutige Korrelation zwischen Dosierstärke und pH-Wert-Senkung war nicht zu erkennen.

12.6 Ergebnisse Geruch

12.6.1 Vorbemerkungen

Die Entstehung von Geruchsbelastungen wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst (vgl. Kap. 2.2).

Für die Interpretation und Auswertung von Geruchsmessungen in Kanalisationen ist es daher erforderlich zusätzlich ergänzende Messparameter zum Abwasser sowie meteorologische Randbedingungen zu berücksichtigen. Die dominanten Einflussfaktoren auf die Geruchsentwicklung werden in den folgenden Ergebnisdarstellungen berücksichtigt und dokumentiert.

Geruchsemissionen aus kommunalem Abwasser treten im Regelfall unter anhaltendem Trockenwetter und sommerlichen Außenlufttemperaturen auf.

Daher werden im Regelfall Geruchsmessungen ausschließlich an Trockenwettertagen mit mindestens zweitägigem Vorlauf an Trockenwettertagen durchgeführt. Der eng gesetzte Zeitplan sowie stark wechselnden Witterungsbedingungen im Jahr 2004 machten es jedoch erforderlich Geruchsmessungen auch unter Regeneinfluss durchzuführen.

Wurden bei den Geruchsproben Einzelstoffe gasanalytisch nicht untersucht, z. B. bei sehr geringer Geruchsstoffkonzentration, wurde in den Ergebnistabellen im Kapitel 16.13.5, Kapitel 16.13.7 und Kapitel 16.13.8 die Angabe „n. g.“ („nicht gemessen“) vermerkt. In den Auswertungen der gasanalytischen Messungen wurden diese Einschätzungen gleich Null gesetzt, da hier erfahrungsgemäß von vernachlässigbar geringen Konzentrationen ausgegangen wurde. Wurde bei der gasanalytischen

Messung die Nachweisgrenze (NWG) des eingesetzten Röhrchens unterschritten, wurde das Ergebnis mit der Angabe „< NWG“ versehen. Waren auf der Skala des eingesetzten Röhrchens geringste sichtbare Veränderungen festzustellen wurde das Ergebnis mit der Angabe „< XX ppm“ kenntlich gemacht. Bei der Bewertung wurden diese Angaben entweder durch die Konzentration „XX ppm“ oder bei Feststellung „< NWG“ die Konzentration gleich Null gesetzt.

Eine ausführliche Daten- sowie Bilderdokumentation über die Probenahmen, GEP-Messdaten sowie den wichtigsten Ergebnissen der gasanalytischen Messungen sind auf der beigefügten CD unter *Kap_12 > Kap_12_06 > Ergebnisse_Geruchsmessungen_Einzelmesstage.pdf* zu finden.

Die Auswertung der Ergebnisse aus den Geruchsuntersuchungen basiert auf folgender Vorgehensweise:

- Zunächst werden in einem ersten Schritt anhand der aus der von STEB KÖLN AÖR zur Verfügung gestellten Datengrundlage die wesentlichen witterungsbedingten Randbedingungen wie der Durchfluss, die Abwassertemperatur und die Außenlufttemperatur (vgl. Tab. 16.52) für die Versuchsphasen benannt. Die Angaben für die Außenlufttemperatur beinhalten nicht die freitags in den frühen Morgenstunden erhobenen Daten. Für die Geruchsmesstage sind die Randbedingungen auf Basis der von der Universität Kassel erhobenen Datengrundlage in Form von übersichtlichen Abbildungen gegenüberstellend dargestellt.
- Die in einer Dosierphase an den Messtagen im Abwasser ermittelten GEP bzw. berechneten GEP des Zusammenflusses aus 0557 und 0149 sowie die ermittelten *Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre*, werden innerhalb der betrachteten Dosierphase jeweils zu einem geometrischen Mittelwert zusammengefasst und vergleichend zur Findung der wirksamsten Dosiermenge gegenübergestellt.
- Die *gasanalytischen Messungen* ausgewählter Parameter dienen bei den Auswertungen als orientierendes Prüfkriterium für die GEP-Messungen sowie für die olfaktometrischen Messungen der Kanalatmosphäre. Bei den Messungen des GEP werden bei der Auswertung der Gasanalytik lediglich die nach 1,5 Minuten aus dem GEP-Testreaktor entnommenen Abluft herangezogen, da in der Kanalisation in der Regel von kurzzeitigen Strippeffekten ausgegangen werden kann.
- Die Messung der *Schwefelwasserstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre* soll die Eignung von H₂S als herkömmlich eingesetzten Leitparameter für die Geruchsrelevanz sowie der Beschreibung der Effizienz der untersuchten Substanzen aufzeigen. Bewertet wird hier das 85-Perzentil der gemessenen H₂S-Konzentration ca. 0,5 m unter dem Kanalschachtdeckel.
- Die *Charakterisierung der Geruchsart* zeigte über die gesamte Versuchsdauer keine Auffälligkeiten. Die Geruchsart, der aus der Kanalatmosphäre entnommenen Geruchsprobe, wurde von den Probanden überwiegend als fäkal aber auch säuerlich, muffig, faulig, kohlig bis hin zu süßlich definiert. Die Geruchsart der bei der GEP-Messung nach 1,5 Minuten aus dem GEP-Behälter entnommenen Abluft wurde überwiegend als fäkal aber auch säuerlich, muffig, faulig und kohlig emp-

funden. Die Beschreibungen können für häuslich geprägtes Abwasser als typisch bezeichnet werden. Daher wird auf eine detaillierte Bewertung der Geruchsart verzichtet (vgl. Tab. 16.44 und Tab. 16.45).

Die Ergebnisdarstellung in den nachfolgenden Kapiteln verwendet die in der Abb. 12.18 genannten Schachtnummern der Messschächte.

Im Kapitel 12.6.3 wird zunächst die Geruchsbelastung entlang der Teststrecke Köln-Ensen im Zustand ohne Dosierung geruchsminimierender Stoffe in die fließende Abwasserwelle dargestellt. In den Kapiteln 12.6.4 bis 12.6.7 werden die Ergebnisse aus den Geruchsuntersuchungen bei variierenden Dosierungsmengen erörtert. Das Kapitel 12.6.8 zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der jeweils optimalen Dosierphase der untersuchten Zugabestoffe auf.

12.6.2 Plausibilität der Messergebnisse

Die Plausibilität von Messergebnissen aus Online-H₂S-Messungen ist an die Luftvolumenstromverhältnisse in den Beprobungsschächten der Kanalisation gekoppelt.

Die Online-H₂S-Messwerte aus den PN-Schächten an der Teststrecke, gemessen in unterschiedlichen Höhen des Schachtes, zeigen günstige Luftvolumenströmungen, so dass insgesamt von einer plausiblen Erfassung der H₂S-Konzentration in der Kanalatmosphäre ausgegangen werden kann (vgl. Hinweise im Kap. 16.13.3 sowie Abb. 16.41, Abb. 16.42, Abb. 16.43 und Abb. 16.44).

12.6.3 Erfassung des Ist-Zustandes

Der Ist-Zustand ist definiert als der Zustand ohne Dosierung geruchsminimierender Stoffe und gilt als Zustand, der den Status-quo der Geruchsbelastung an der Teststrecke aufzeigt.

Hierbei gilt es zunächst festzustellen, ob die Geruchsbelastungen an der Teststrecke Köln-Ensen nur auf einen Einzelstoff – Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff – zurückzuführen sind oder ob nicht weitere Geruchsstoffe zu den Geruchsbelastungen führen.

Die wesentlichen Ergebnisse aus den Geruchsmessungen zur Erfassung des Ist-Zustandes sind in der Abb. 12.36 aufgeführt. Tab. 16.46 enthält neben der Nennung des gemessenen GEP (GE_E/m^3 Abwasser) sowie des für den Zusammenfluss aus den Kanalhaltungen „Am Hochkreuz (0557)“ und „Frankfurter Str. (0149)“ über Mischrechnung errechneten GEP ($GE_E/m^3_{Abwasser}$), die Nennung der Geruchsstoffkonzentration in der Kanalluft (GE_E/m^3_{Luft}) sowie Ergebnisse der gasanalytischen Messungen ausgewählter Parameter.

Die Schwankungsbreiten der Ergebnisse sind im Wesentlichen auf äußere Einflüsse, wie Abwassertemperatur, Niederschlagsmenge und Außenlufttemperatur (Kanal und Atmosphäre) zurückzuführen.

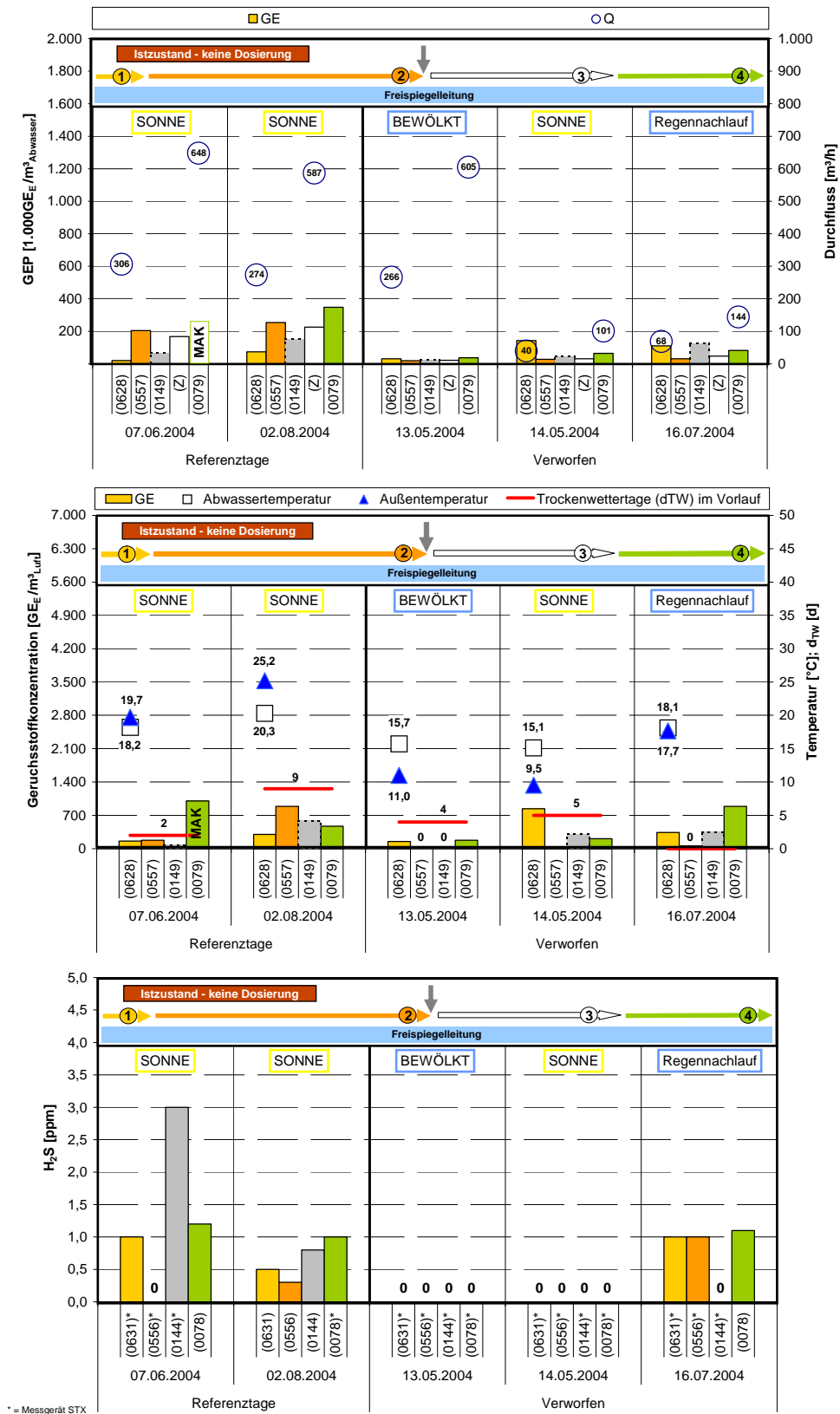


Abb. 12.36: Ergebnisse der Geruchsmessungen im Ist-Zustand entlang der Teststrecke Köln-Ensen und wesentliche Einflussfaktoren und wesentliche Einflussfaktoren

Messtage 13.05.2004, 14.05.2004

Niedrige Temperaturen sowohl im Abwasser (im Mittel 15,8°C) als auch in der Umgebungsluft (im Mittel 11,8°C) beeinflussten vor Beginn der Versuchsphase NUTRIOX die Geruchsemissionsentwicklung entlang der gesamten Teststrecke Köln-Ensen. An den Hauptmessstellen wurden am Messtag trotz vorherrschenden Trockenwetterabflusses und vier bzw. fünf vorangegangenen Trockenwettertagen, sehr geringe Geruchsstoffkonzentrationen im Abwasser und in der Kanalatmosphäre gemessen. An den Messschächten 0557 und 0149 lagen die Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalluft unterhalb der Nachweisgrenze.

Die gasanalytischen Messungen der GEP-Geruchsproben sowie Kanalluftgeruchsproben ergaben keine nennenswerten Konzentrationen an Schwefelverbindungen in den Geruchsproben der GEP-Messungen sowie 0 ppm H₂S in der Kanalatmosphäre.

Messtag 07.06.2004

Am 07.06.2004 konnte infolge der höheren Abwassertemperatur von ca. 18°C sowie insgesamt zwei vorangegangenen Trockenwettertagen ein GEP von bis zu 200.000 GE_E/m³_{Abwasser} (Messschacht: 0557) gemessen werden. Die gasanalytischen Messungen der Geruchsprobe aus der GEP-Messung ergaben erhöhte Konzentrationen an Schwefelverbindungen (s. Tab. 16.46), die sich entlang der Fließstrecke von den Messschächten 0628 bis 0557 weiterhin erhöhten. Eine Erhöhung der Schwefelwasserstoffkonzentration im weiteren Verlauf der Fließstrecke führte an der Messstelle „Frankfurter Strasse (0079)“ zur PN-Zeit zu einer Überschreitung der gesetzlich vorgeschriebenen maximalen Belastung der Arbeitsplatzkonzentration in Höhe von 10 ppm. Aus arbeitsschutzrechtlichen Gründen konnte daher am 07.06.2004 an dem Messschacht 0079 keine Abwasserprobe aus der Kanalisation entnommen werden und damit nicht das GEP bestimmt werden. Die Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalluft erreichten an dem Messschacht 0079 1.000 GE_E/m³_{Luft}. An den Messschächten 0628, 0557 und 0149 wurden weniger als 200 GE_E/m³_{Luft} gemessen.

Die kontinuierlichen Messungen der Schwefelwasserstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre ergaben für den Messtag bezogen auf den 85-Perzentil der Messschächte 0631 und 0079 nahe 1 ppm H₂S. Am Messschacht 0144 wurden 3 ppm H₂S gemessen. Es bleibt darauf hinzuweisen, dass bei Messungen mit dem Messgerät STX keine Messungen im Dezimalbereich möglich sind.

Messtage 16.07.2004, 02.08.2004

Vor Beginn der Versuchsphase KRONOFLOC verwehten schlechte Witterungsbedingungen repräsentative Geruchsmessungen (vgl. Abb. 12.36, Messtag: 16.07.2004 sowie Tab. 16.46). Starke Niederschlagsmengen am Vortag dämpften die Geruchsentwicklungen in der Kanalisation der Teststrecke Ensen. Für die Dokumentation des Ist-Zustandes im Hochsommer dient der Messtag 02.08.2004. Die erzielten Ergebnisse können der Abb. 12.36 sowie Tab. 16.46 entnommen werden.

Folgende Schlussfolgerungen können für die Teststrecke Köln-Ensen im Ist-Zustand basierend auf den Geruchsmessungen festgehalten werden:

- Sowohl für die Messung des GEP im Abwasser, die Geruchsstoffkonzentrationsmessungen in der Kanalatmosphäre als auch die gasanalytischen Messungen der Schwefelverbindungen H₂S, Mercaptan und Dimethylsulfid war eine Zunahme entlang der Messpunkte „Ensen (0628)“, „Am Hochkreuz (0557)“, „Frankfurter Str. (0149)“ und „Frankfurter Str. (0079)“ festzustellen.
- Die in der Kanalatmosphäre gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration lag bei max. 3 ppm am Messschacht 0079.
- An den Zuläufen „Drossel SK Hohenstaufenstr. (0372)“, „Drossel SK Frankenstraße (0251)“, „Drossel SK Neuenhofstr. (0060)“, „Drossel SK Alter Deutzer Postweg (0401)“ und „PW RRB Alter Deutzer Postweg (0865)“ wurden keine nennenswerten Konzentrationen an Geruchsstoffen in der Kanalluft festgestellt.

Fazit: Trotz niedriger, über die kontinuierlichen Messungen in der Kanalatmosphäre festgestellten H₂S-Konzentrationen wurden im Abwasser hohe GEP gemessen, die entlang der Teststrecke zunahmen.

Die Abb. 12.36 dient der Veranschaulichung der Geruchsstoffentwicklung im Zustand ohne Dosierung von geruchsminimierenden Substanzen an der Teststrecke Köln-Ensen. Die Geruchsstoffentwicklung war aus den bereits zuvor erläuterten Gründen tages- und jahreszeitlich abhängig starken Schwankungen unterlegen.

Für die Beurteilung der Effizienz der untersuchten Zugabestoffe wurden am Messschacht 0628, also im zufließenden Abwasser vor der Dosierstelle, während des gesamten Untersuchungszeitraumes Messungen durchgeführt, um die Belastung, wie sie am Anfang der Teststrecke gegeben ist, festzustellen.

12.6.4 Dosierung von NUTRIOX unterhalb des Kaskadenbauwerks

Einen Überblick über die während der beiden Dosierphasen von NUTRIOX unterhalb des Kaskadenbauwerks (bezeichnet als „nK“) gemessenen Geruchsparameter zeigt Tab. 16.47. Im Rahmen der Dosierung unterhalb der Kaskade wurde der Dosierstrom der 100%- sowie der 50%-Phase untersucht.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den GEP-Messungen mit den an den Messtagen gemessenen Durchflüsse an den Messschächten 0628 und 0079 finden sich in der Abb. 12.37. Weiterhin sind in dieser Abbildung die Ergebnisse der Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre dargestellt sowie die auf Grundlage der als 85-Perzentil ermittelten Ergebnisse der kontinuierlichen H₂S-Messungen in der Kanalatmosphäre.

Die wesentlichen Randbedingungen, die in der Versuchsphase NUTRIOX während der Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerks herrschten, stellten sich, bezogen auf den Messschacht 0628, im arithmetischen Mittel wie folgt dar:

- Die Außentemperaturen lagen in der 50%-Dosierphase (21°C) um 5°C höher als in der 100%-Dosierphase (16°C).
- Die Abwassertemperatur lag im Mittel in der 50%-Dosierphase (19°C) um 2°C höher als in der 100% Dosierphase (17°C).
- In beiden Dosierphasen herrschten typische Abflüsse mit den typischen tageszeitlichen Abflussschwankungen.

Die Geruchsmessungen haben für die Dosierung von NUTRIOX unterhalb des Kaskadenbauwerks folgendes aufgezeigt:

GEP-Messungen

- An den stets an Freitagen um 05:15 Uhr durchgeführten Messungen an denen tagesgangbedingt geringe Abflussmengen zu verzeichnen waren, wurden oft höhere GEP gemessen als an den übrigen Wochentagen, die um 10:00 Uhr durchgeführt wurden.
- 100%-Dosierung: Eine deutliche Verminderung des GEP in der Kanalstrecke der Messschächte 0628 (65.440 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$) und 0557 (9.811 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$) sowie zwischen den Messschächten 0628 und 0079 wurde festgestellt. An dem Messschacht 0079 wurde im Mittel 50.550 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abw.}}$ gemessen.
- 50%-Dosierung: Es konnte eine Reduktion des GEP zwischen den Messschächten 0628 (im geometrischen Mittel: 74.323 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$) und 0557 (im geometrischen Mittel: 36.791 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abw.}}$) erreicht werden. Diese fiel jedoch nicht so stark aus wie mit einer 100%-Dosierung.

Während der 50%-Dosierphase konnte keine Kompensation des GEP aus der „Frankfurter Str. (0149) sowie des entlang der Kanalstrecke „Frankfurter Str.“ ansteigenden GEP zwischen den Messschächten 0628 bis 0079 erzielt werden. An dem Messschacht 0079 wurden im Mittel 146.969 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ gemessen.

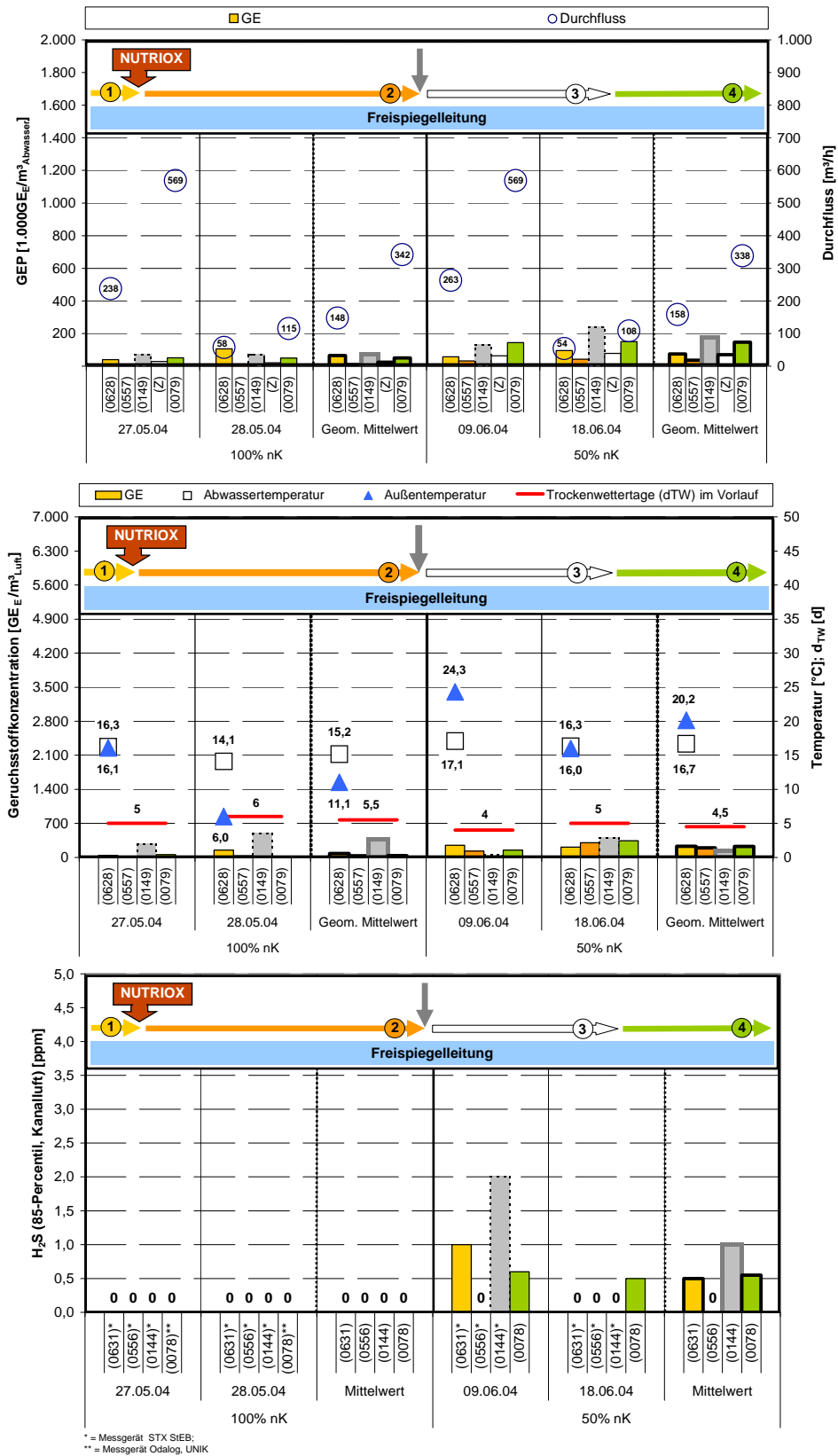


Abb. 12.37: Ergebnisse der Geruchsmessungen bei einer Dosierung von NUTRIOX unterhalb des Kaskadenbauwerks entlang der Teststrecke Köln-Ensen und wesentliche Einflussfaktoren

Geruchsmessungen in der Kanalatmosphäre

100%-Dosierung, 50%-Dosierung: Die in der Kanalatmosphäre ermittelte Geruchsstoffkonzentration (GE_E/m^3_{Luft}) aller Messschächte inklusive der Messschächte der Zuläufe in der Frankfurter Strasse waren hinsichtlich einer möglichen geruchsbelästigenden Wirkung zu vernachlässigen ($< 500 GE_E/m^3_{Luft}$) (vgl. Abb. 16.68). Die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen zeigten tendenziell ähnliche Ergebnisse wie die ermittelten GEP bezogen auf den Verlauf der gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen der einzelnen Messschächte entlang der Teststrecke.

Gasanalytische Messungen

- GEP-Geruchsproben (Stichproben):

100%-Dosierung: Die gasanalytischen Messungen der GEP-Geruchsproben ergaben äußerst geringe Konzentrationen an H_2S , Mercaptan sowie Dimethylsulfid, die am Messschacht 0079 in ähnlicher Höhe gemessen wurden. Die Konzentrationen lagen weitgehend im Rahmen der Messgenauigkeit.

50%-Dosierung: An der Teststrecke konnte im Vergleich der Ergebnisse zwischen den Messschächten 0628 und 0079 in den Geruchsproben der GEP-Messung ein geringer Anstieg der Konzentrationen an Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff und Dimethylsulfid festgestellt werden (vgl. 18.06.2004 in der Tab. 16.47).

- Kanalluft-Geruchsproben (Stichproben):

Gemäß den gasanalytischen Messungen der Geruchsproben aus der Kanalatmosphäre lagen die Konzentrationen der gemessenen Stoffe unterhalb der Nachweisgrenze.

H_2S -Konzentration in der Kanalatmosphäre (kontinuierliche Messungen)

- 100%-Dosierung: Anhand der Abb. 16.45 und Abb. 16.46 konnte, bezogen auf den Messschacht 0078, im Vergleich zum Zeitraum vor der 100%-Dosierphase, kein maßgebender Unterschied in der Höhe und Häufigkeit der aufgetretenen H_2S -Konzentrationen festgestellt werden. H_2S wurde in äußerst geringen Konzentrationen bzw. nahe 0 ppm H_2S festgestellt (s. a. Abb. 16.45 u. Abb. 16.46, Abb. 16.47).
- 50%-Dosierung: Anhand der Abb. 16.45 und Abb. 16.46 konnte, bezogen auf den Messschacht 0078, im Vergleich zur 50%-Dosierung oberhalb der Kaskade kein maßgebender Unterschied in der Höhe und Häufigkeit der aufgetretenen H_2S -Konzentrationen festgestellt werden. Gemäß den Messungen der Universität Kassel und STEB KÖLN AÖR lag an den Messschächten 0631, 0556 und 0078 die Schwefelwasserstoffkonzentration bezogen auf die gesamte Versuchsphase bei nahezu 0 ppm H_2S bis 1 ppm H_2S . Am Messschacht 0144 wurden bezogen auf das 85-Perzentil 2 ppm H_2S gemessen.

12.6.5 Dosierung von NUTRIOX oberhalb des Kaskadenbauwerkes

Direkt an die 50%-Dosierung anschließend folgte ohne Dosierpause ein Wechsel des Dosierortes. Die Geruchsuntersuchungen während der 50%-Dosierung oberhalb des Kaskadenbauwerkes (bezeichnet als „vK“) ergaben die in der Tab. 16.48 genannten Ergebnisse.

Abb. 12.38 gibt einen Überblick über die wesentlichen Ergebnisse der GEP. Gegenübergestellt sind auch die an den Messtagen gemessenen Durchflüsse an den Messstellen 0628 und 0079. Weiterhin aufgeführt sind in dieser Abbildung die Ergebnisse aus den Geruchsmessungen der Kanalatmosphäre sowie die Ergebnisse aus den kontinuierlichen H₂S-Messungen in der Kanalluft.

Folgende witterungsbedingten Randbedingungen in der 50%-Dosierphase wurden, bezogen auf den Messschacht 0628, im arithmetischen Mittel festgestellt:

- Die Außentemperaturen betragen etwa 17°C.
- Die Abwassertemperaturen stabilisierten sich und wiesen seit Anfang Juni im Mittel geruchsbegünstigende 18 °C auf.
- Starke Regenfälle hatten somit einen geringeren Einfluss auf die Geruchsstoffentwicklung als in der Dosierphase unterhalb des Kaskadenbauwerkes.
- Bis auf die tageszeitlich typischen Schwankungen herrschten mittlere Abflüsse.

Die Geruchsmessungen für die Dosierung von NUTRIOX oberhalb des Kaskadenbauwerkes haben folgende Ergebnisse aufgezeigt:

GEP-Messungen

- Das GEP nahm entlang der Kanalstrecke von dem Messschacht 0628 (im geometrischen Mittel: 172.511 GE_E/m³_{Abwasser}) bis zum Messschacht 0557 (im geometrischen Mittel: 42.172 GE_E/m³_{Abwasser}) deutlich ab.
- Entlang der Kanalstrecke „Frankfurter Strasse“ stieg das GEP auf 137.171 GE_E/m³_{Abwasser} (Messschacht 0079). Der Anstieg konnte durch die 50%-Dosierung von NUTRIOX nicht kompensiert werden.
- Auffällig sind die am 02.07.2004 gemessenen GEP. Infolge von Dosierproblemen konnte die notwendige Dosiermenge nicht auf die an diesem Messtag erhöhten Zulaufbelastungen an der Messstelle „Ensen (0628)“ eingestellt werden. Dieser Messtag wird daher nicht in die Auswertung eingehen.

Geruchsmessungen in der Kanalatmosphäre

- Die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen an der Teststrecke lagen unterhalb von 500 GE_E/m³_{Luft} (im geometrischen Mittel 313 GE_E/m³_{Luft}, Messschacht 0079) und sind somit hinsichtlich einer möglichen geruchsbelästigenden Wirkung grundsätzlich zu vernachlässigen.

- Die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen in den Zuläufen der Frankfurterstrasse (< 500 GE_E/m³_{Luft}) können vernachlässigt werden (vgl. Abb. 16.68).

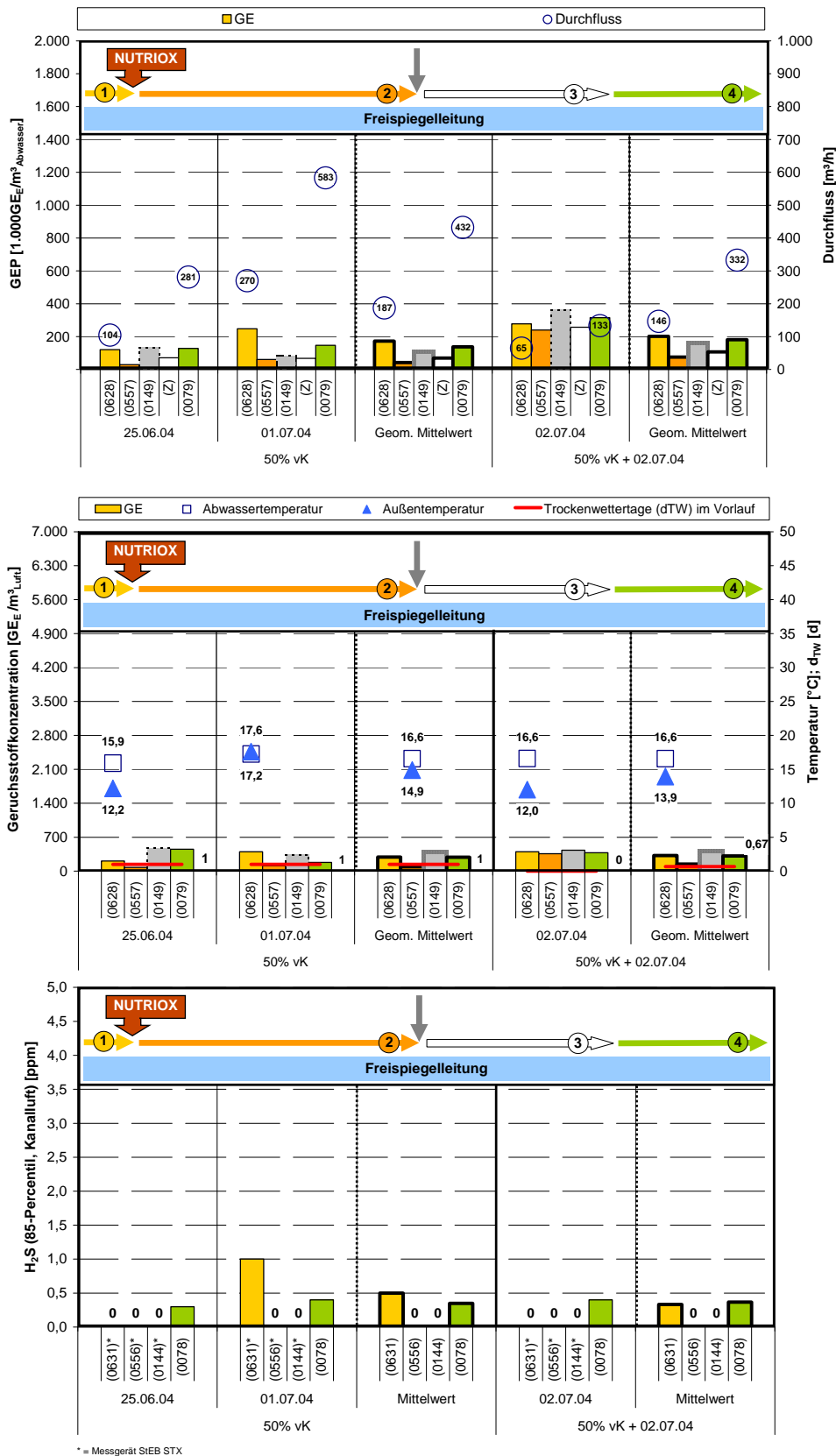


Abb. 12.38: Ergebnisse der Geruchsmessungen entlang der Teststrecke Köln-Ensen während der Dosierung von NUTRIOX oberhalb des Kaskadenbauwerks und wesentliche Einflussfaktoren

Gasanalytische Messungen

- GEP-Geruchsproben:

Die Konzentrationen der Schwefelverbindungen H₂S (< 0,7 ppm, Messschacht 0628) und Mercaptan (< 0,25 ppm, Messschacht 0628) lagen, bezogen auf die Kanalstrecke von der Messstelle 0628 nach der Messstelle 0557, unterhalb der Nachweisgrenze.

Entlang der Kanalstrecke der Messstellen 0149 bis 0079 stiegen die Konzentrationen der Schwefelverbindungen H₂S und Mercaptan vernachlässigbar gering an, vor allem bei üblichen geringen Durchflüssen in den Morgenstunden.

- Kanalluft-Geruchsproben:

Die Konzentrationen an Schwefelverbindungen lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

H₂S-Konzentration in der Kanalatmosphäre (kontinuierliche Messungen)

- Anhand der Abb. 16.45 und Abb. 16.46 konnte, bezogen auf den Messschacht 0078, im Vergleich zu den anderen Dosierphasen, kein maßgebender Unterschied in der Höhe und Häufigkeit der aufgetretenen H₂S-Konzentrationen festgestellt werden.
- Es konnte bezogen auf die gesamte 50%-Dosierphase, oberhalb der Kaskade an dem Messschacht 0631, eine H₂S-Konzentration von bis zu 1 ppm H₂S (85-Perzentil) und am Messschacht 0078 nahe 0 ppm H₂S (85-Perzentil) festgestellt werden. Messungen am Messschacht 0668 (an der Kaskade) ergaben für die gesamte 50%-Dosierphase eine H₂S-Konzentration von 1,3 ppm H₂S (Datenquelle: Universität Kassel). Messungen zu den einzelnen Messtagen können der Tab. 16.48 entnommen werden.

12.6.6 Dosierung von KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks

Die Dosierung des Eisenfällmittels KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks (bezeichnet als „nK“) erfolgte in insgesamt vier Dosierphasen mit den in Tab. 12.8 definierten Dosierströmen.

Die wesentlichen Ergebnisse der Geruchsmessungen zeigt Tab. 16.49 und Tab. 16.50.

In Abb. 12.39, Abb. 12.40 und Abb. 12.41 sind die Ergebnisse der GEP-Messungen mit den an den Messtagen gemessenen Abflüsse an den Messschächten 0628 und 0079 gegenübergestellt. Weiterhin dargestellt sind in dieser Abbildung die Ergebnisse aus den Geruchsmessungen der Kanalatmosphäre sowie die Ergebnisse aus den kontinuierlichen H₂S-Messungen in der Kanalluft.

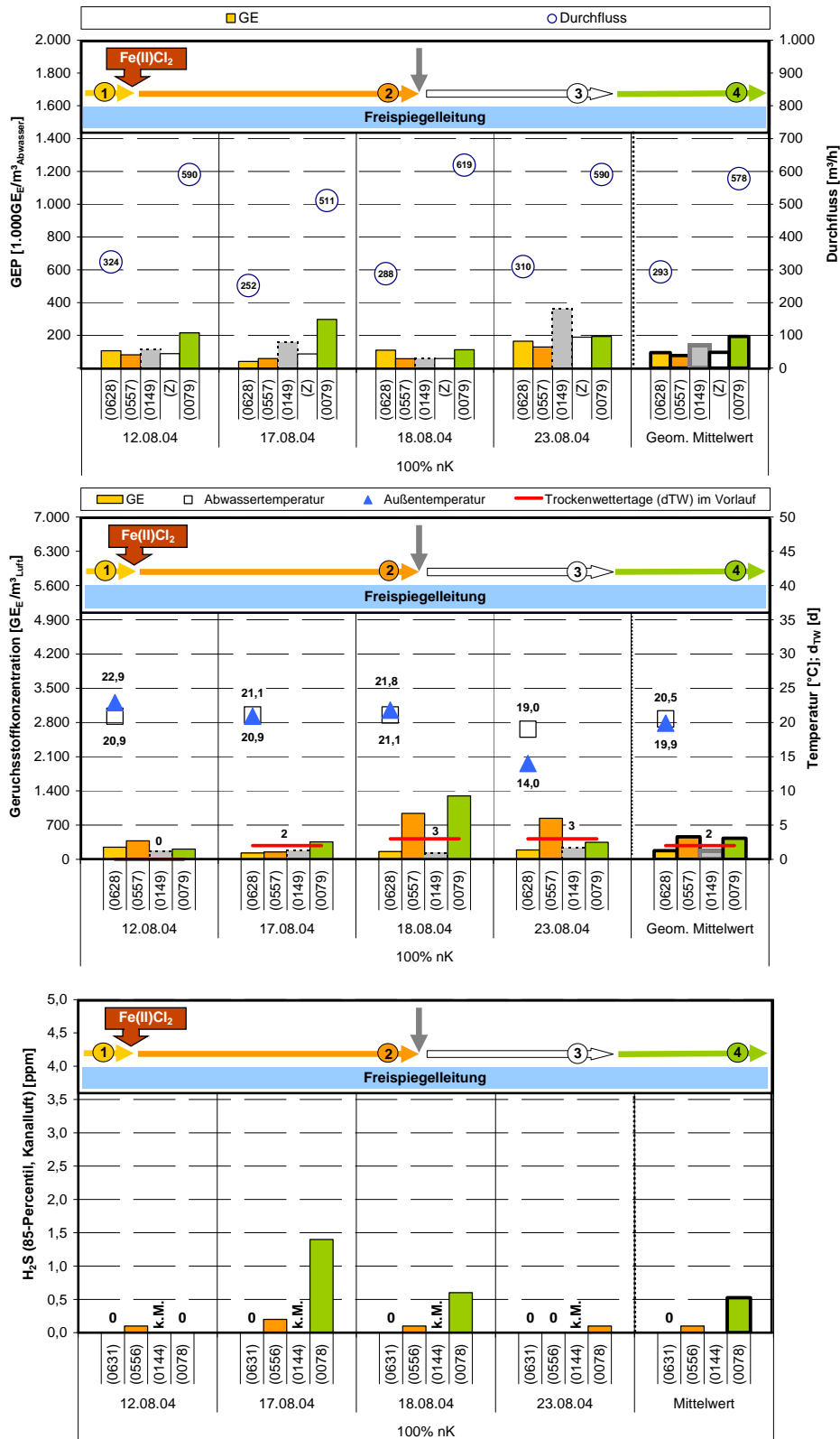


Abb. 12.39: Ergebnisse der Geruchsmessungen bei der 100%-Dosierung von KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks entlang der Teststrecke Köln-Ensen und wesentliche Einflussfaktoren

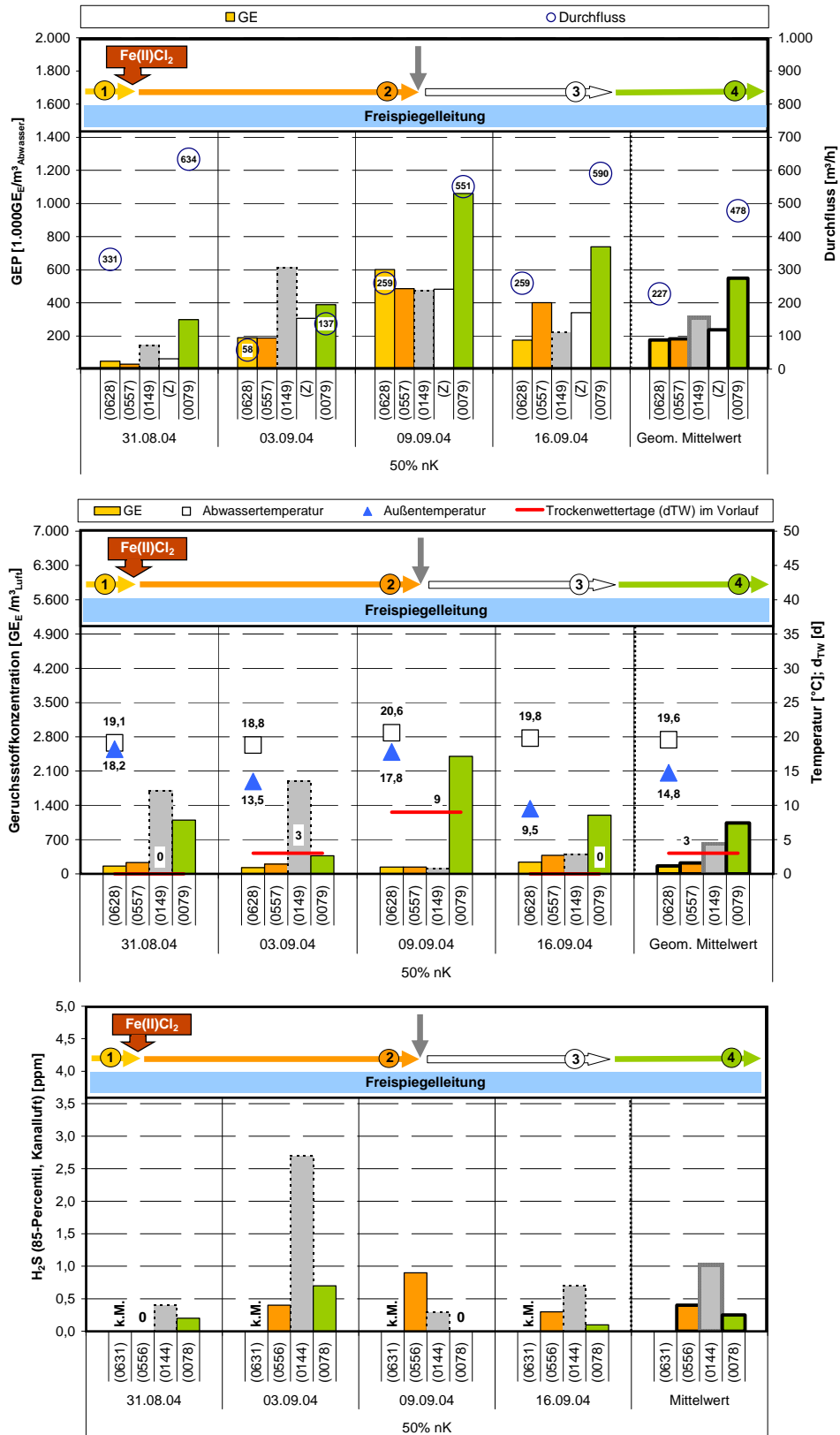


Abb. 12.40: Ergebnisse der Geruchsmessungen bei der 50%-Dosierung von KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks entlang der Teststrecke Köln-Ensen und wesentliche Einflussfaktoren

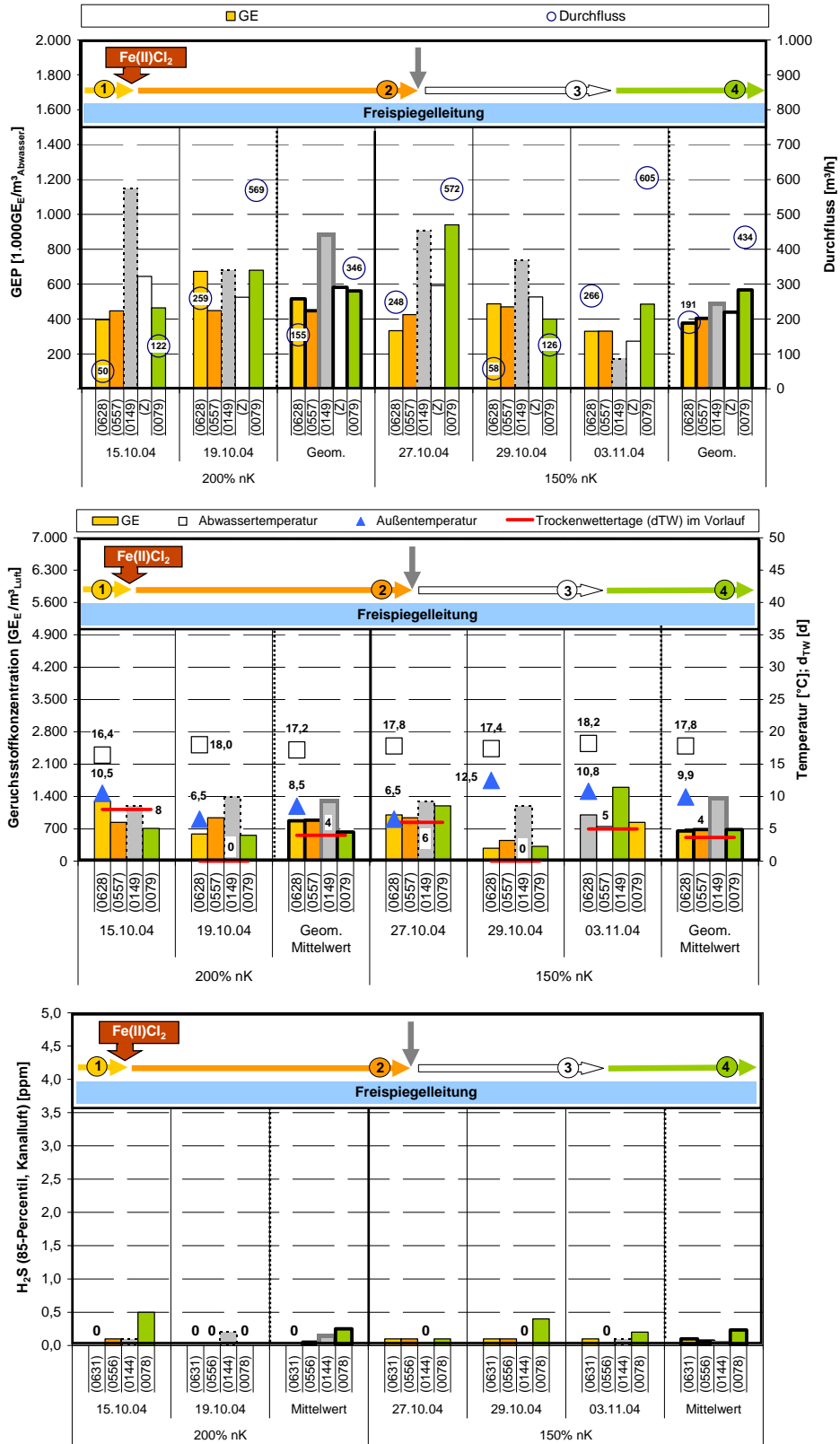


Abb. 12.41: Ergebnisse der Geruchsmessungen bei der 200%- und 150%-Dosierung von KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks entlang der Teststrecke Köln-Ensen und wesentliche Einflussfaktoren

Die wesentlichen Randbedingungen für die Dosierphasen unterhalb des Kaskadenbauwerks stellen sich im arithmetischen Mittel wie folgt dar:

- Die Temperaturen im Abwasser für die Dosierphasenuntersuchungen im August (im Mittel: 21°C) und in der Außenluft (im Mittel: 23°C) waren höher als in den Vormonaten. Diese für die Geruchstoffentwicklung günstigeren Randbedingungen könnten zu einer Stabilisierung des mikrobiologischen Systems in der Kanalisation der Teststrecke geführt haben, da plötzlich auftretende, kurzzeitige Temperaturschwankungen im Abwasser oder in der Außenluft kaum die Geruchsentwicklung beeinflussten.
- Starke Niederschläge begleiteten zeitweilig die Dosierphasen.

Die Dosierung des Eisenfällmittels KRONOFLOC nach dem Kaskadenbauwerk ergab folgende Ergebnisse:

GEP-Messungen

- 100%-Dosierung: Zwischen den Kanalschächten 0628 (geom. Mittel: 94.299 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$) bis 0557 (geom. Mittel: 77.590 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$) konnte eine Verringerung des GEP festgestellt werden. Entlang der Kanalstrecke in der Frankfurter Strasse hingegen konnte keine Reduktion des GEP erzielt werden. Das GEP nahm im Verlauf der Kanalstrecke „Frankfurter Strasse“ zu, die trotz Dosierung von KRONOFLOC nicht kompensiert werden konnte. Das an der Messstelle 0079 gemessene GEP lag bezogen auf das geometrischen Mittel bei ca. 193.178 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$.
- 50%-Dosierung: Mit einem um die Hälfte reduzierten Dosierstrom konnte keine deutliche Reduktion des GEP an der Teststrecke Köln-Ensen festgestellt werden. Das an der Messstelle 0079 gemessene GEP lag bezogen auf das geometrischen Mittel bei 549.219 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$.
- 200%-Dosierung: In den Kanalhaltungen zwischen den Messstellen 0628 und 0557 wurde eine Reduktion des GEP festgestellt. Die Reduktion des GEP ist bei der 100%-Dosierung deutlicher. Bei dieser Dosierphase herrschten deutlich geringere Gesamtbelastungen an der Teststrecke. In den Kanalhaltungen der „Frankfurter Strasse“ nahm das GEP trotz des aus dem Kanalschacht 0149 in die Teststrecke zulaufenden GEP geringfügig ab. Bezogen auf die gesamte Kanalstrecke nahm das GEP von Kanalschacht 0628 bis Kanalschacht 0079 geringfügig zu. Es wurden entlang der gesamten Teststrecke im Vergleich zu der Versuchsphase zuvor extrem hohe GEP gemessen. Das an der Messstelle 0079 gemessene GEP, bezogen auf das geometrische Mittel, lag bei 561.712 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$.
- 150%-Dosierung: s. 200%-Dosierung. Das an der Messstelle 0079 gemessene GEP bezogen auf das geometrische Mittel lag bei 571.464 $\text{GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$.

Geruchsmessungen in der Kanalatmosphäre

- 100%-Dosierung: Die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre lagen überwiegend unterhalb von $500 \text{ GE}_E/\text{m}^3 \text{Luft}$. Im Mittel wurden an der Messstelle 0079 hinsichtlich einer möglichen Geruchsbelästigung unbedenkliche $431 \text{ GE}_E/\text{m}^3 \text{Luft}$ gemessen.
- 50%-Dosierung: Während der 50%-Dosierung stiegen im Vergleich zur 100%-Dosierung trotz ähnlich hoher Zulaufbelastungen aus den Messschächten 0628 und 0149 die gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen entlang der Teststrecke vom Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0079 deutlich an und lagen im Mittel bei $1.041 \text{ GE}_E/\text{m}^3 \text{Luft}$. Die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre wurde entlang der „Frankfurter Str.“ nicht verringert.
Es zeigte sich in der 50%-Dosierphase beim Verlauf der in der Kanalatmosphäre gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen ähnliche Tendenzen, wie bei den Ergebnissen der GEP-Messungen.
- 200%-Dosierung: Im Mittel zeigte sich eine ähnliche abnehmende bzw. zunehmende Tendenz wie bei den an den Messschächten 0628, 0057, 0149 und 0079 gemessenen GEP des Abwassers. An dem Messschacht 0079 wurde in der Kanalatmosphäre im Mittel eine Geruchsstoffkonzentration von $631 \text{ GE}_E/\text{m}^3 \text{Luft}$ ermittelt.
- 150%-Dosierung: Es zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie bei der 200%-Dosierung. An dem Messschacht 0079 wurden in der Kanalatmosphäre im Mittel ca. $686 \text{ GE}_E/\text{m}^3 \text{Luft}$ ermittelt.
- Die Belastungen aus den Zuläufen der Frankfurterstrasse können in allen Dosierphasen vernachlässigt werden, da trotz den an den Nebenzuläufen gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen von bis zu maximal $1.500 \text{ GE}_E/\text{m}^3 \text{Luft}$ an der Messstelle 0079 infolge dieser Belastungen keine sichtbare Erhöhung der Geruchsstoffkonzentration festgestellt werden konnte (s. Abb. 16.69).

Gasanalytische Messungen

- GEP-Geruchsproben (Stichproben):
100%-Dosierung: Im Rahmen der gasanalytischen Messungen der nach 1,5 Minuten entnommenen GEP-Geruchsprobe wurden an dem Messschacht 0628 geringe Konzentrationen an H_2S , Mercaptan sowie Dimethylsulfid gemessen, die bis zum Messschacht 0557 reduziert werden konnten. Anhand der GEP-Geruchsproben wurden an dem Messschacht 0149 geringe Konzentrationen an Schwefelverbindungen von maximal 2 ppm (17.08.2004, Dimethylsulfid) und Konzentrationen an Ammoniak in Höhe von maximal 8 ppm (18.08.2004) gemessen. Diese wurden bis zur Messstelle 0079 nicht sichtbar reduziert, zum Teil ergaben sich sogar höhere Konzentrationen (18.08.2004, Dimethylsulfid).
50%-Dosierung: Entlang der Kanalhaltungen von dem Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0557 sind die in den GEP-Geruchsproben festgestellten Konzentrationen an Schwefelwasserstoff auf gleicher Höhe festgestellt worden. Entlang der Frankfurter Strasse nahmen die in den GEP-Geruchsproben gemessenen Konzentrationen an Schwefelverbindungen (H_2S und Dimethylsulfid)

deutlich zu. Am 09.09.2004 wurden im Vergleich zu den vorangegangenen Messtagen aus Gründen einer Trockenwetterzeit von neun Tagen sowie gleichzeitig warmen Temperaturverhältnissen im Abwasser von im Mittel 20°C hohe Konzentrationen an H₂S und Dimethylsulfid gemessen, die entlang der Teststrecke gering abnahmen.

200%-Dosierung: In den frühen Morgenstunden (s. z. B. 15.10.2004) wurden in der GEP-Geruchsprobe vernachlässigbar geringe Konzentrationen an Schwefelverbindungen oder Ammoniak analysiert. Am 19.10.2004 wurde im Abwasser der GEP-Abluftprobe vom Messschacht 0628 ein Wert von 3,5 ppm H₂S festgestellt, der sich bis zum Messschacht 0557 auf nahe 0 ppm verringerte. Diese Reduktion ist bei den gemessenen GEP des gleichen Messtages deutlich sichtbar. Im Vergleich der Messschächte 0628 und 0079 konnte wiederum entlang der Frankfurter Strasse eine leichte Erhöhung der H₂S-Konzentration auf bis zu 1,5 ppm festgestellt werden. Im Vergleich der Messschächte 0628 und 0079 konnte kein Anstieg der untersuchten Stoffe festgestellt werden.

150%-Dosierung: Die Konzentrationen an H₂S verminderten sich entlang der Fließstrecke vom Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0557 geringfügig. Am 27.10.2004 wurde zwischen dem Messschacht 0149 und Messschacht 0079 ein deutlicher Konzentrationsanstieg an H₂S beobachtet, der größer als bei der 200%-Dosierung war.

- Kanalluft-Geruchsproben (Stichproben):

Ammoniak, H₂S, Mercaptan oder Dimethylsulfid konnten in den Geruchsproben aus der Kanalatmosphäre nicht festgestellt werden.

H₂S-Messungen (kontinuierliche Messungen)

Anhand der Abb. 16.48 und Abb. 16.49 konnte, bezogen auf den Messschacht 0078, im Vergleich zu den anderen Dosierphasen, kein maßgebender Unterschied in der Höhe und Häufigkeit der aufgetretenen H₂S-Konzentrationen festgestellt werden. Die kontinuierlichen Messungen der Schwefelwasserstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre ergaben, dass in allen Dosierphasen die an dem Messschacht 0631 ermittelte H₂S-Konzentration bei nahezu 0 ppm H₂S (85-Perzentil) bis 0,5 ppm H₂S (85-Perzentil) lag und am Messschacht 0078 weitgehend 0 ppm H₂S (85-Perzentil) bis 0,5 ppm H₂S (85-Perzentil) gemessen wurden. Lediglich an einem Messtag wurde am Messschacht 0078 1,4 ppm H₂S (85-Perzentil) festgestellt.

12.6.7 Dosierung von KRONOFLOC oberhalb des Kaskadenbauwerks

Irrtümlicher Weise wurde die Versuchsphase KRONOFLOC von der Firma KRONOS entgegen den Absprachen der Kooperationspartner mit einer 100%-Dosierung oberhalb der Kaskade begonnen. Da aus verschiedenen Gründen (vgl. CD, *Kap_12 > Kap_12_04 > zeitliche_Übersicht_Geruch.pdf*) lediglich ein wertbarer Geruchsmesstag zur Verfügung stand und zudem diese Dosiervariante in der Ver-

suchsphase NUTRIOX nicht untersucht wurde, wurde diese Phase bei der Bewertung der Auswirkungen einer Dosierung oberhalb der Kaskade nicht berücksichtigt.

Bei einer 50%-Dosierung oberhalb des Kaskadenbauwerkes wurden im Rahmen der Geruchsmessungen die in der Tab. 16.51 aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Abb. 12.42 gibt einen Überblick über die wesentlichen Ergebnisse der GEP-Messungen. Dargestellt sind weiterhin die an den Messtagen an den Messschächten 0628 und 0079 gemessenen Durchflüsse. Aufgezeigt werden des Weiteren die Ergebnisse aus den Geruchsmessungen der Kanalatmosphäre sowie die der gasanalytischen Messungen der GEP-Geruchsproben.

Folgende witterungsbedingte Randbedingungen in der Dosierphase wurden im arithmetischen Mittel festgestellt:

- Die Temperatur im Abwasser (im Mittel 19°C) war der in der 50%-Dosierphase unterhalb des Kaskadenbauwerkes gleichzusetzen. Kurzfristige Temperaturschwankungen beeinflussten die Geruchsstoffentwicklung kaum. Daher wurden in dieser Dosierphase über die GEP-Messungen die höchsten Geruchsstoffkonzentrationen sowohl in der Kanalatmosphäre als auch im Abwasser gemessen.
- Die Durchflüsse lagen während der Geruchsmessungen im Mittel bei 204 m³/h (Messschacht 0628) und damit ähnlich hoch wie in der 50%-Dosierphase mit einer Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerkes.

Die Geruchsmessungen für die 50%-Dosierung von KRONOFLOC oberhalb des Kaskadenbauwerkes haben folgende Ergebnisse aufgezeigt:

GEP-Messungen

- Die an dem Messschacht 0628 gemessenen GEP zeigen, dass im Vergleich zur Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerkes im Mittel die Anfangsbelastung um das knapp zweifache gestiegen ist. Dabei wurden sowohl in den frühen Morgenstunden (vgl. 01.10.2004) als auch vormittags (vgl. 22.09.2004) hohe Geruchsstoffkonzentrationen im Abwasser gemessen.
- Es konnte keine deutliche Reduktion des GEP an der Teststrecke Köln-Ensen festgestellt werden. Es wurden bedenklich hohe GEP gemessen. Die im Verlauf der Teststrecke Köln-Ensen gemessenen GEP zeigen ähnliche Tendenzen wie in der 50%-Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerkes.
- Die Geruchsstoffentwicklung nahm entlang der Kanalstrecke im Vergleich der Messschächte 0628 (432.554 GE_E/m³_{Abwasser}) und 0079 (901.310 GE_E/m³_{Abwasser}) deutlicher zu als in der 100%-Dosierphase.

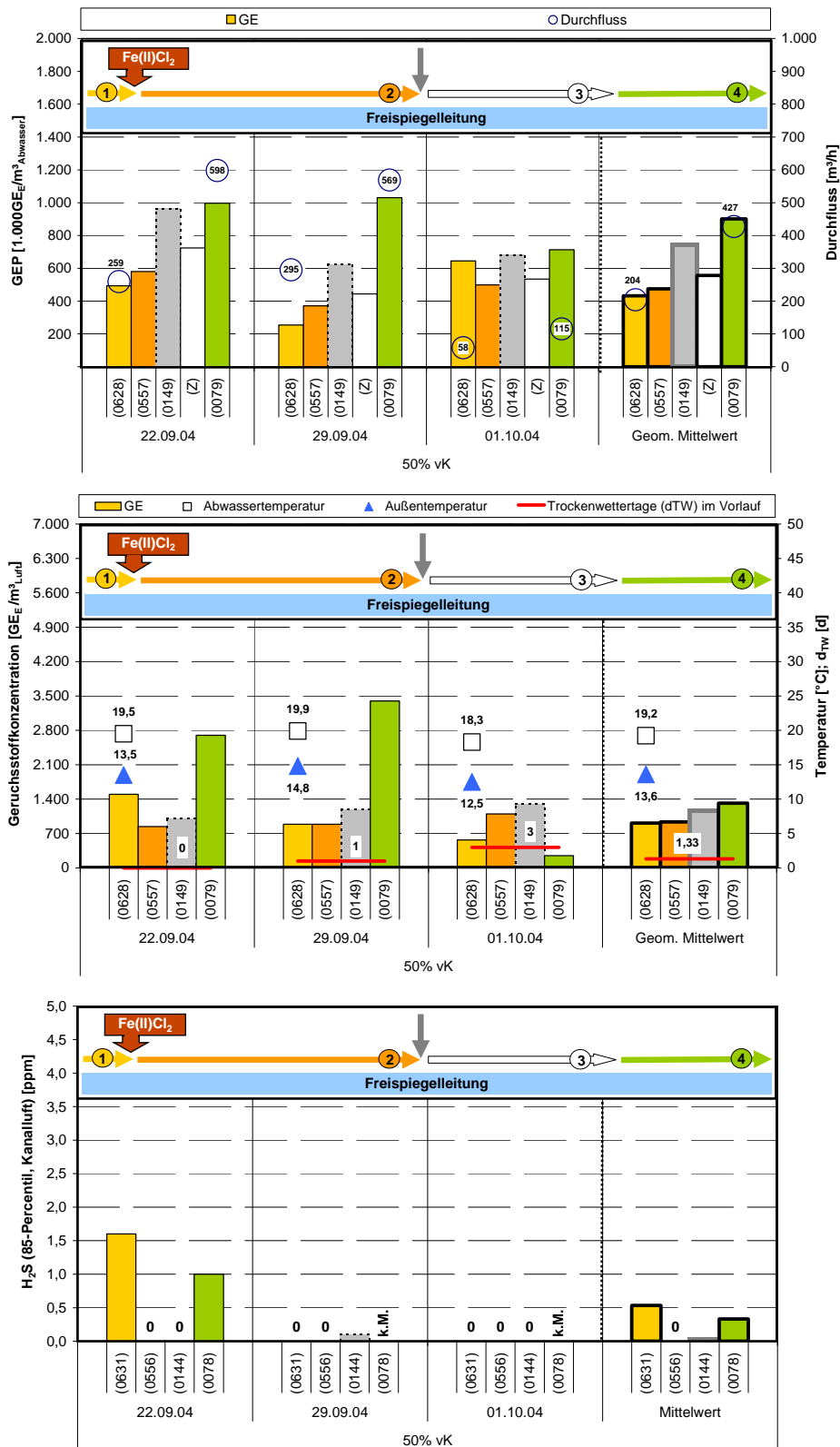


Abb. 12.42: Ergebnisse der Geruchsmessungen entlang der Teststrecke Köln-Ensen während der Dosierung von KRONOFLOC oberhalb des Kaskadenbauwerks und wesentliche Einflussfaktoren

Geruchsmessungen in der Kanalatmosphäre

- Im Vergleich zur 50%-Dosierung unterhalb der Kaskade nahmen, infolge wesentlich höherer Geruchsstoffkonzentrationen am Messschacht 0628 und am Messschacht 0149, die Geruchsstoffkonzentrationen bezogen auf den Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0079, deutlicher an. Im Mittel wurden am Messschacht 0079 $1.319 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Luft}}$ gemessen. Die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre entlang der „Frankfurter Str.“ konnte an zwei von drei wertbaren Messtagen nicht reduziert werden.

Es zeigte sich in der 50%-Dosierphase an den Messschächten 0628 und 0079 ein ähnlicher Verlauf der gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen entlang der Messschächte, wie bei den GEP-Messungen. Die Geruchsstoffkonzentration an dem Messtag 22.09.2004 (Messschacht 0557) und an dem Messtag 01.10.2004 (Messschacht 0079) war im Vergleich zum GEP niedriger. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den übrigen Messtagen dieser Dosierphase und könnte auf für Geruchsmessungen ungünstige Luftströme in der Kanalisation zurückgeführt werden.

- Die Belastungen aus den Zuläufen der Frankfurter Strasse können in allen Dosierphasen vernachlässigt werden, da es trotz hoher Geruchsstoffkonzentrationen von bis zu maximal $1.800 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Luft}}$ an der Messstelle 0079 zu keiner sichtbaren Erhöhungen der Geruchsstoffkonzentrationen kam (vgl. Abb. 16.69).

Gasanalytische Messungen

- GEP-Geruchsproben (Stichproben):

Im Vergleich der Messschächte 0628 und 0079 nahmen die Konzentrationen an Schwefelverbindungen – H_2S und Dimethylsulfid – in den GEP-Geruchsproben deutlich zu.

- Kanalluft-Geruchsproben (Stichproben):

Konzentrationen an Schwefelverbindungen sowie Ammoniak konnten mit der eingesetzten Messmethode nicht festgestellt werden.

H_2S -Messungen in der Kanalatmosphäre (kontinuierliche Messungen)

Anhand der Abb. 16.49 konnte, bezogen auf den Messschacht 0078, im Vergleich zu den anderen Dosierphasen kein maßgebender Unterschied in der Höhe und Häufigkeit der aufgetretenen H_2S -Konzentrationen festgestellt werden. An dem Messschacht 0631 wurde $1,6 \text{ ppm H}_2\text{S}$ (85-Perzentil) gemessen, der sich bis zum Messschacht 0556 auf $0 \text{ ppm H}_2\text{S}$ (85-Perzentil) verringerte. Am Messschacht 0078 konnten bis zu $1 \text{ ppm H}_2\text{S}$ (85-Perzentil) gemessen werden.

12.6.8 Vergleich der Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen

12.6.8.1 Belastungssituation in den Versuchsphasen NUTRIOX und KRONOFLOC

Am Messschacht 0628, also im zufließenden Abwasser vor der Dosierstelle, wurden während des gesamten Untersuchungszeitraumes Messungen durchgeführt, um die Belastung, wie sie am Anfang der Teststrecke gegeben ist, festzustellen.

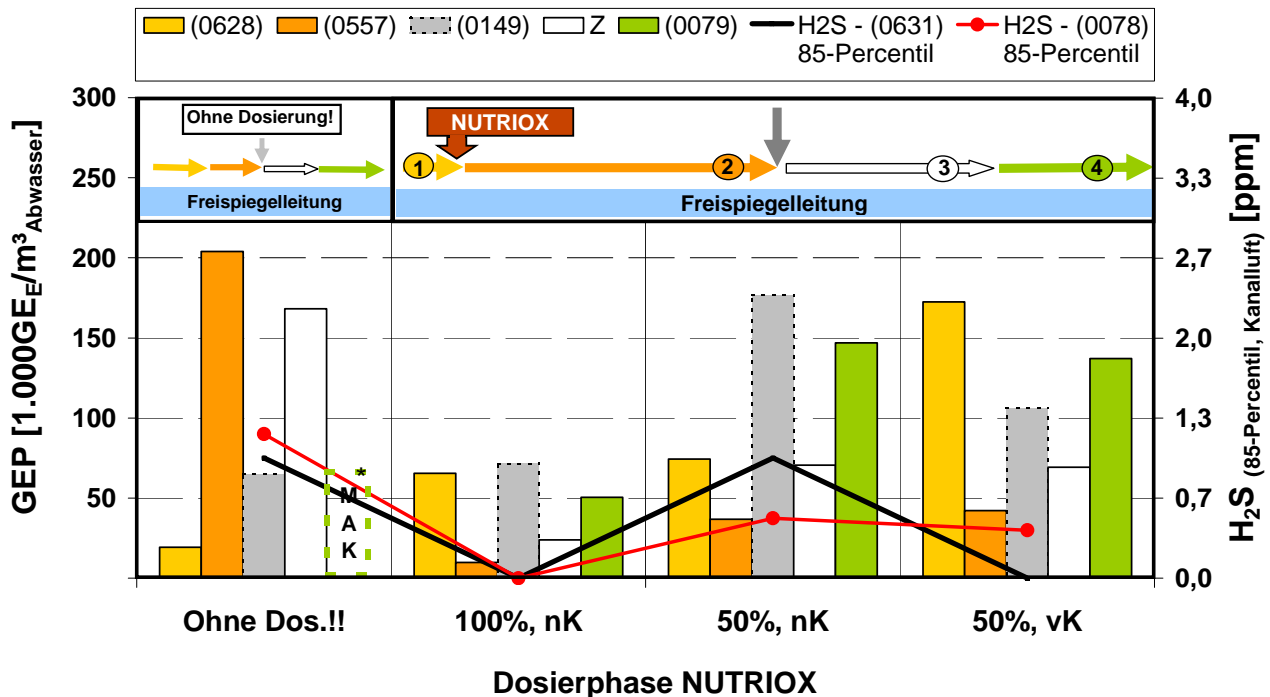
In den Abb. 16.51 bis Abb. 16.60 sind Unterschreitungshäufigkeiten der maßgebenden Parameter zur Beschreibung der Belastungssituation in den Versuchsphasen NUTRIOX und KRONOFLOC gegenübergestellt.

Die Erkenntnisse aus den an der Teststrecke Köln-Ensen durchgeführten Abwasser- und Geruchsuntersuchungen verdeutlichen, dass die vorherrschenden Geruchsbelastungen nicht auf ein alleiniges Sulfidproblem zurückzuführen waren. Für die Bewertungen der Effizienz geruchsminimierender Verfahren – hier durch Zugabe von Stoffen in die fließende Welle eines Abwasserstromes – und damit für die Beurteilung der Dosiermenge und Dosierstrategie, ist die Messung des GEP im Abwasser geeignet und erforderlich.

Im Folgenden werden zusammenfassend die Ergebnisse aus den GEP-Messungen sowie aus den kontinuierlichen H₂S-Messungen in der Kanalatmosphäre für die unterschiedlichen Dosierphasen gegenübergestellt.

12.6.8.2 Dosierung von NUTRIOX

In Abb. 12.43 sind die Ergebnisse für den Zustand ohne Dosierung sowie für den Zustand mit unterschiedlichen Zugabemengen des Zugabestoffs NUTRIOX angeführt.



Z = Mischrechnung aus (0557) und (0149)

* = Probenahme nicht möglich, da die maximale Arbeitsplatzkonzentration für H₂S (MAK=10ppm) überschritten wurde

Abb. 12.43: Übersicht über die Ergebnisse der GEP- und H₂S-Messungen in der Versuchsphase NUTRIOX

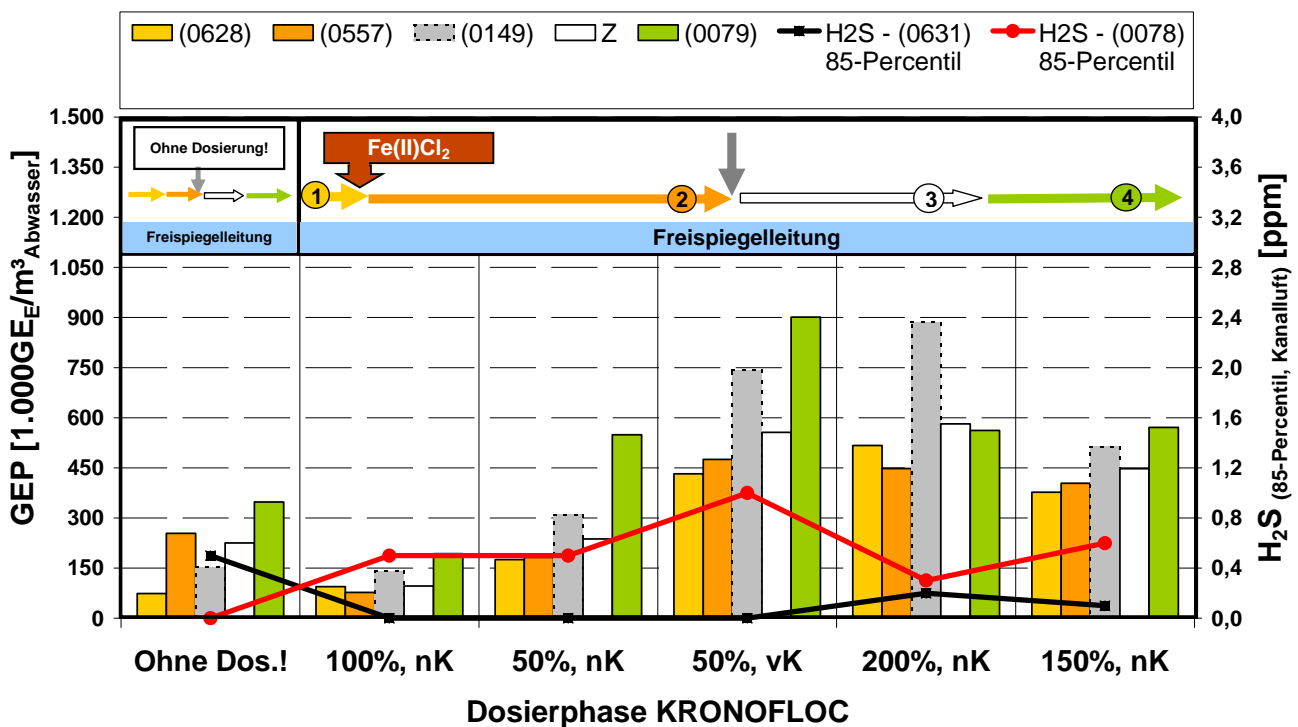
Für die Dosierung von NUTRIOX unterhalb des Kaskadenbauwerks kann unter Beachtung der in den voran gegangenen Kapiteln erläuterten Randbedingungen zusammenfassend festgestellt werden, dass

- ohne Dosierung von NUTRIOX ein hoher Anstieg des GEP sowie der H₂S-Konzentration am Messschacht 0079 bzw. 0078 festzustellen war. Die H₂S-Konzentration lag zur PN-Zeit am Messschacht 0079 über dem MAK-Wert von 10 ppm H₂S,
- die gemäß der Firma YARA als optimal bezeichnete Dosiermenge zu einer deutlichen Reduzierungen der GEP entlang der gesamten Teststrecke Köln-Ensen führte, die bezogen auf das erzielte Ergebnis am Messschacht 0079 nicht hätte geringer dosiert werden dürfen,
- mit einem um 50% reduzierten Dosierstrom im Vergleich mit einem 100%-Dosierstrom das GEP entlang der Teststrecke höher ausfiel. Das GEP konnte von den Messschächten 0628 bis 0557 deutlich reduziert werden. Für den weiteren Verlauf der Fließstrecke war ein erneuter Anstieg des GEP bis zum Messschacht 0079 festzustellen,
- die kontinuierlich gemessenen H₂S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre, die anhand des 85-Perzentils bewertet wurden, in allen Dosierphasen sowohl am Messschacht 0631 als auch an den Messschächten 0556 und 0078 eher gering waren,
- trotz einer vernachlässigbaren geringen Restkonzentration an H₂S an dem Messschacht 0079, dennoch hohe GEP zu messen waren.

Für die Dosierung von NUTRIOX oberhalb des Kaskadenbauwerks kann zusammenfassend festgestellt werden, dass vergleichbare Ergebnisse wie bei einer Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerks erzielt wurden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Dosierung von NUTRIOX in einen, z. B. durch eine Kaskade erzeugten, turbulenten Abwasserstrom keine Verbesserung der Wirksamkeit ermöglicht und damit einhergehend somit keine Einsparung der Dosiermenge möglich wird.

12.6.8.3 Dosierung von KRONOFLOC

In der Abb. 12.44 sind die Ergebnisse für den Zustand ohne Dosierung sowie für den Zustand mit unterschiedlichen Zugabemengen des Zugabestoffs KRONOFLOC dargestellt.



Z = Mischrechnung aus (0557) und (0149)

Abb. 12.44: Übersicht über die Ergebnisse der GEP- und H₂S-Messungen in der Versuchsphase KRONOFLOC

Für die Dosierung von KRONOFLOC unterhalb des Kaskadenbauwerks kann zusammenfassend, unter Beachtung der in den voran gegangenen Kapiteln erläuterten Randbedingungen und Bewertungen festgestellt werden, dass

- eine gemäß der Firma KRONOS als optimal eingestellte Dosiermenge zu einer sichtbaren Reduktion des GEP in der Kanalstrecke zwischen den Messschächten 0628 und 0557 führte, jedoch eine Reduktion des GEP vom Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0079 nicht merkbar ermöglichte,
- bei einer Zugabe um 50% verminderten optimalen Dosiermenge von KRONOFLOC der Anstieg des GEP bis zum Messschacht 0079 deutlich höher als in der 100%- Dosierphase war,

- ein 200%- Dosierstrom zu einer sichtbaren Verringerung des GEP zwischen den Messschächten 0628 und 0557 sowie zwischen dem Zusammenfluss der Messschächte 0557 und 0149 und dem Messschacht 0079 führte, es zwischen den Messschächten 0628 und 0079 jedoch zu einem geringen Anstieg der GEP kam,
- eine Zugabe eines 150% - Dosierstromes tendenziell zu einem ähnlichen Verlauf des gemessenen GEP wie bei der Zugabe eines 100%-Dosierstromes führte und im Vergleich zu einer 50%-Dosierung das am Messschacht 0079 gemessenen GEP um etwa 30% verringert werden konnte,
- die kontinuierlich gemessenen und als 85-Perzentil bewerteten H₂S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre bezogen auf die gesamte Versuchsphase vernachlässigbar geringe Konzentrationen aufwiesen,
- trotz vernachlässigbar geringer Konzentrationen an H₂S an dem Messschacht 0079, bedenklich hohe GEP zu messen waren.

Für die Dosierung von KRONOFLOC oberhalb des Kaskadenbauwerks kann zusammenfassend festgestellt werden, dass mit einer Dosierung von KRONOFLOC oberhalb des Kaskadenbauwerks ähnliche Ergebnisse erzielt wurden, wie mit einer Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerks. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch Dosierung von KRONOFLOC in einen turbulenten Abwasserstrom keine Verbesserung der Wirksamkeit erzielt werden kann und damit einhergehend keine Einsparung der Dosiermenge möglich wird.

12.6.9 Beurteilung der geruchsreduzierenden Wirkung

12.6.9.1 Allgemeine Hinweise

Basierend auf dem zuvor Erläuterten, dient als Bewertungsmaßstab für die Benennung der unter den jeweilig gegebenen Belastungssituationen effektivsten Dosiermenge das GEP.

Bei kommunalen Abwasserkanälen werden in der Kanalluft in der Regel Geruchsstoffkonzentrationen von 20 GE_E/m³_{Luft} bis 2.600 GE_E/m³_{Luft} und GEP von bis zu 20.000 GE_E/m³_{Abwasser} gemessen. Je nach örtlichen Witterungsbedingungen oder konstruktiven Randbedingung können in der Kanalatmosphäre bereits Geruchsstoffkonzentrationen von mehr als 500 GE_E/m³_{Luft} zu Geruchsbelästigungen führen. Die mittels GEP-Messmethodik ermittelten Geruchsstoffkonzentrationen im kommunalem Abwasser können unter geruchsbegünstigenden Randbedingungen (z. B. Ausstrippereffekte verursacht durch Turbulenzen in der Kanalisation) üblicherweise ab einem Schwellenwert in Höhe von etwa 50.000 GE_E/m³_{Abwasser} zu Geruchsbelästigungen führen.

Im Folgenden werden die Zugabestoffe NUTRIOX und KRONOFLOC hinsichtlich ihrer geruchsreduzierenden Wirkung beurteilt und diskutiert.

In Form eines gestapelten Balkendiagramms sind je nach Parameter die Ergebnisse der Geruchsstoffentwicklung zwischen den

- Messschächten 0628 und 0557,
- Zusammenfluss aus den Messschächten 0557 und 0149 und dem Messschacht 0079 sowie
- Messschächten 0628 und 0079

gegenübergestellt.

Negative Zahlenwerte stellen eine Reduktion, positive Zahlenwerte eine Zunahme der dargestellten Parameter dar.

Die untersuchten Zugabestoffe entlang der Kanalstrecke wiesen unterschiedliche Wirkungsreichweiten auf. Maßgebend ist jedoch die Reduktion der Geruchsbelastung am Messschacht 0079.

12.6.9.2 Dosierung von NUTRIOX

In den Abb. 12.45 bis Abb. 12.49 finden sich die wesentlichen Ergebnisse aus der Versuchsphase NUTRIOX.

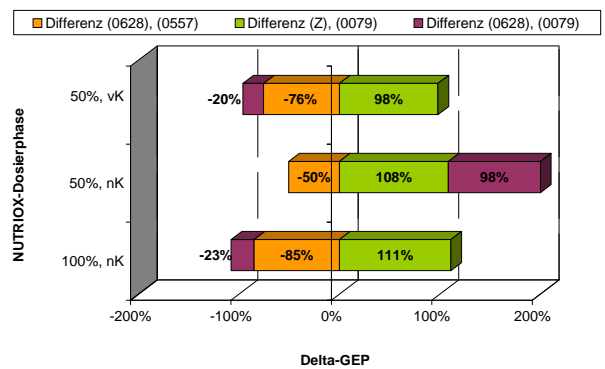
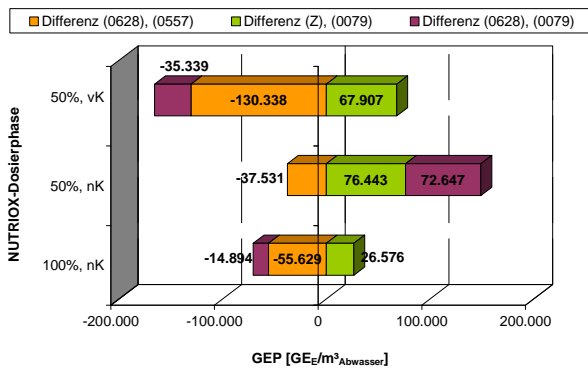


Abb. 12.45: Absolute GEP-Reduktion – Versuchsphase NUTRIOX

Abb. 12.46: Prozentuale GEP-Reduktion – Versuchsphase NUTRIOX

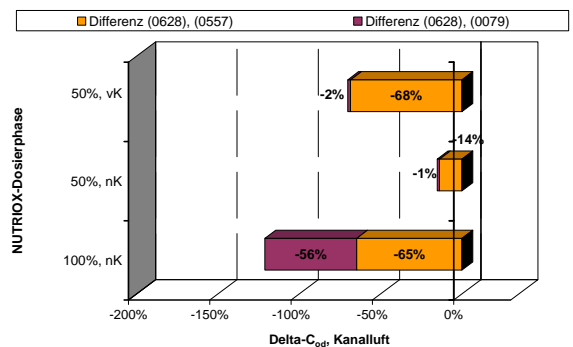
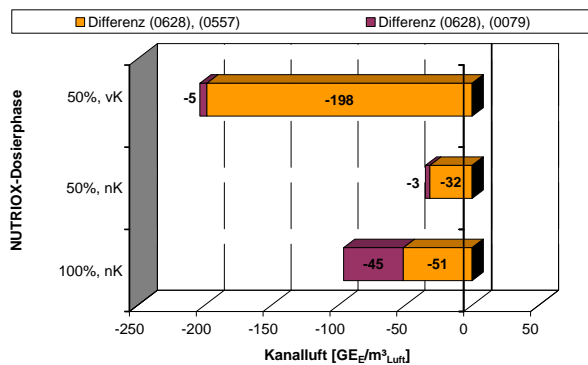


Abb. 12.47: Absolute C_{0d}-Reduktion (Kanalluft) – Versuchsphase NUTRIOX

Abb. 12.48: Prozentuale C_{0d}-Reduktion (Kanalluft) – Versuchsphase NUTRIOX

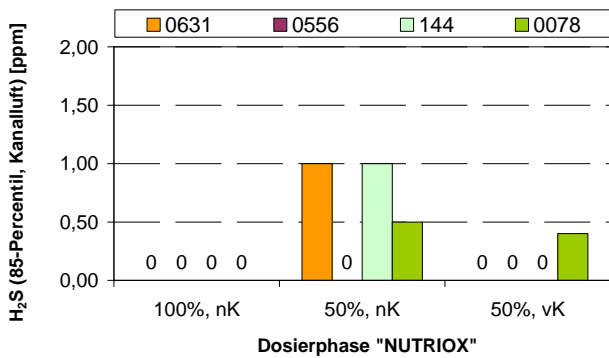


Abb. 12.49: H₂S in der Kanalluft (Kontinuierliche Messungen) – Versuchsphase NUTRIOX

Die Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen zeigen, dass

- durch eine 100%-Dosierung eine Reduktion des GEP in Höhe von 23% sowie der Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre von 56% vom Messschacht 0628 bis 0079 mit einer Kanallänge von etwa 3.250 m hervorgerufen wurde,
- durch eine 50%-Dosierung entlang einer Kanalstrecke mit einer Kanallänge von etwa 1.400 m zwischen den Messschächten 0628 und 0557 das GEP um bis zu 76% sowie die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre um 68% reduziert wurden, jedoch im weiteren Verlauf der Teststrecke keine weitere deutliche Verminderung des GEP zu erzielen waren,
- das GEP mit einer 100%-Dosierung von anfänglich 64.440 GE_E/m³_{Abwasser} (Messschacht 0628) auf nahezu 50.000 GE_E/m³_{Abwasser} (Messschacht 0079) reduziert werden konnte.

Infolge der Zugabe von Nitrat wird dem Abwasser Sauerstoff zugeführt, wodurch anoxisches Milieu erzeugt werden soll. Anaerobe Bakterien sollen von anoxischen Bakterien verdrängt werden, so dass die unter anaeroben Milieubedingungen stattfindenden geruchsbildenden Umsetzungsprozesse, wie z. B. die Desulfurikation und Desulfuration, nicht mehr stattfinden können (vgl. Hinweise im Kap. 3 und Kap. 7).

Basierend auf den GEP-Ergebnissen kann festgestellt werden, dass eine Dosierung von NUTRIOX das GEP an der Teststrecke deutlich und zufrieden stellend reduziert wurde. In der gesamten Untersuchungsphase wurden über die kontinuierlichen Messungen in der Kanalatmosphäre eher geringe H₂S-Konzentrationen festgestellt. Somit konnten mit diesem Dosiermittel über H₂S hinaus weitere Geruchsstoffe reduziert werden.

12.6.9.3 Dosierung von KRONOFLOC

Anhand des GEP sollte untersucht werden, inwieweit eine Dosierung von KRONOFLOC über den rein stöchiometrisch erforderlichen Dosierstrom weitere Geruchsstoffe als Sulfid bzw. H₂S zu verringern vermag.

In den Abb. 12.50 bis Abb. 12.54 finden sich die wesentlichen Ergebnisse aus den Geruchsmessungen.

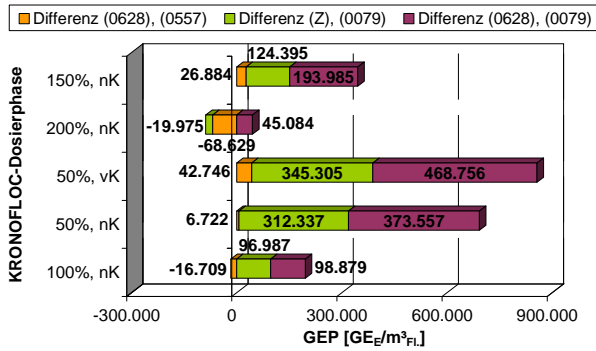


Abb. 12.50: Absolute GEP-Reduktion – Versuchsphase KRONOFLOC

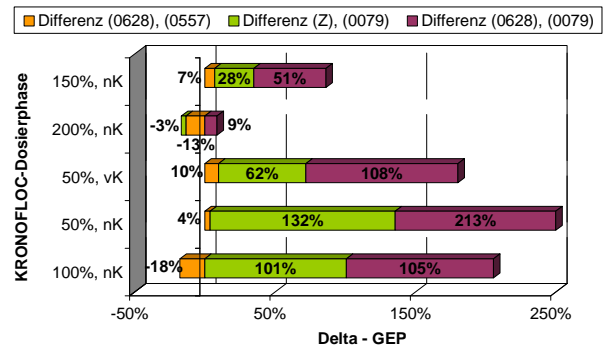


Abb. 12.51: Prozentuale GEP-Reduktion – Versuchsphase KRONOFLOC

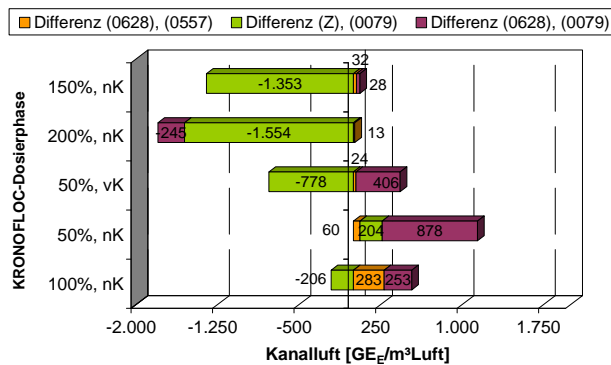


Abb. 12.52: Absolute C_{od}-Reduktion (Kanalluft) – Versuchsphase KRONOFLOC

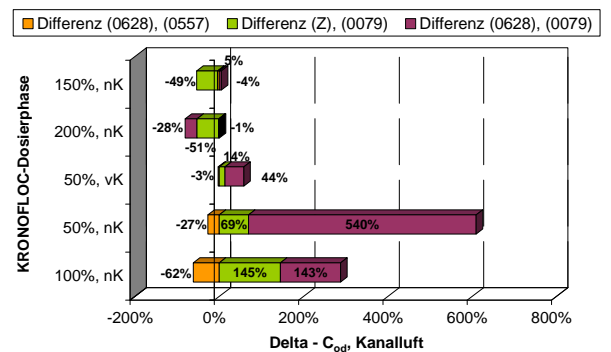


Abb. 12.53: Prozentuale C_{od}-Reduktion (Kanalluft) – Versuchsphase KRONOFLOC

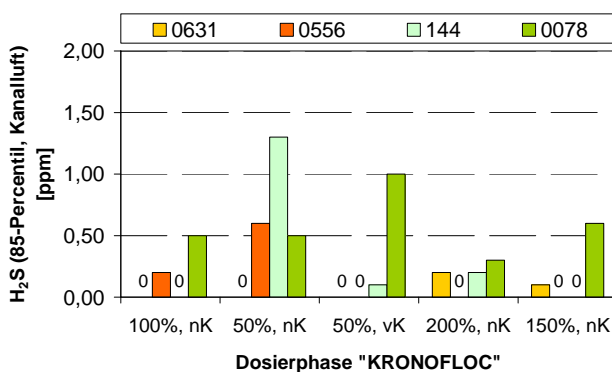


Abb. 12.54: H₂S in der Kanalluft (Kontinuierliche Messungen) – Versuchsphase KRONOFLOC

Während der Versuchsphase KRONOFLOC wurden zwischen den Messschächten 0628 und 0557 an verschiedenen Messtagen Schwankungen in Höhe des gemessenen GEP festgestellt. Eine nähere Betrachtung der Gasanalysen zu den GEP-Messungen zeigte, dass die an diesen Messtagen festgestellte Reduktion mit einer Reduktion der an den jeweiligen Messschächten über die GEP-Methodik festgestellten H₂S-Konzentration einherging. An allen übrigen Messtagen, an denen z. B. zwischen den Messschächten 0628 und 0557 keine Reduktion festzustellen war, wurde in den GEP-Geruchsproben der Messschächte 0628 und 0557 vernachlässigbar geringe H₂S-Konzentrationen festgestellt.

Vielmehr wurden Konzentrationen an Ammoniak oder geringe Konzentrationen an Dimethylsulfid gemessen.

Die kontinuierlichen Messungen des Schwefelwasserstoffgehaltes in der Kanalatmosphäre ergaben bezogen auf den 85-Perzentil-Wert (Unterschreitungshäufigkeit) über den gesamten Versuchszeitraum am Messschacht 0078 maximal 1 ppm H₂S. Eine Beurteilung der Effektivität von KRONOFLOC durch die kontinuierlich gemessenen H₂S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre war nicht möglich.

Die Ergebnisse der Geruchsuntersuchungen zeigen, dass

- mit einer 100%-Dosierungsphase entlang der Kanalstrecke mit einer Länge von ca. 1.400 m ausgehend von Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0557 eine Reduktion des GEP um 18% erreicht werden konnte,
- ausgehend vom Messschacht 0628 bis zum Messschacht 0079 mit einer Kanallänge von ca. 3.250 m keine Reduktion des GEP erreicht werden konnte, und die Zunahme des GEP zwischen diesen beiden Messschächten während der 200%-Dosierungsphase im Vergleich zu den anderen Dosierungsphasen deutlich geringer ausfiel,
- eine Reduktion an H₂S in den GEP-Abluftproben bezogen auf die gesamte Teststrecke mit einer Kanallänge von 3.250 m eher gering ausfiel,
- die Ergebnisse tendenziell durch die Messungen der Geruchsstoffkonzentration in der Kanalluft bestätigt wurden,
- der über die gesamten Versuchsphasen kontinuierlich gemessene H₂S in der Kanalatmosphäre bezogen auf das 85-Perzentil in allen Dosierungsphasen eher gering ausfielen.

Anhand der H₂S-Konzentration in der nach 1,5 Minuten des GEP-Versuchs entnommenen Abluft konnte in der 200%-Dosierungsphase mit einer Kanalstreckenlänge von ca. 1.400 m hingegen eine deutliche Reduktion von 12,43 mg H₂S/m³_{Abwasser} (Messschacht: 0628) auf 0 mg H₂S/m³_{Abwasser} (Messschacht: 0557) festgestellt werden. Im Vergleich der Dosierungsphasen 100%-, 150%- und 200%, stellte dieses Ergebnis die höchste H₂S-Konzentrationsreduktion dar. Zu beachten ist hierbei, die im Laufe des Jahres veränderte Sulfidbelastungssituation. Im Vergleich zur 100%-Dosierungsphase hatte sich die Sulfidkonzentration im Abwasser gemessen am Messschacht 0628 verdoppelt, so dass in der Folge über die GEP-Messmethodik höhere H₂S-Reduktionsraten festgestellt wurden (vgl. Abb. 12.55 und Abb. 12.56).

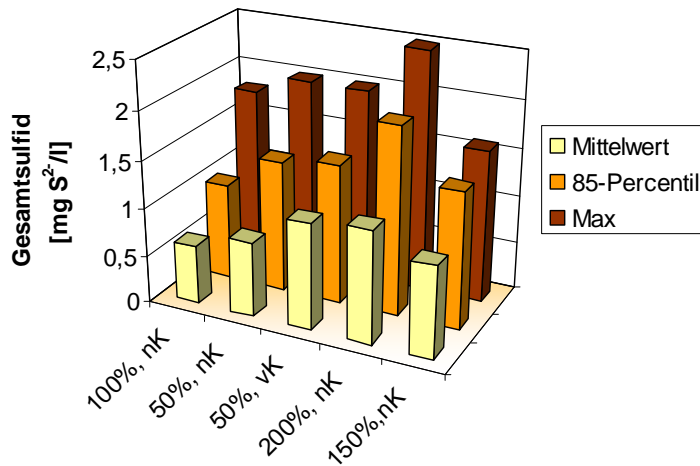


Abb. 12.55: Gesamtsulfidkonzentration in der Versuchsphase KRONOFLOC, Messschacht 0628

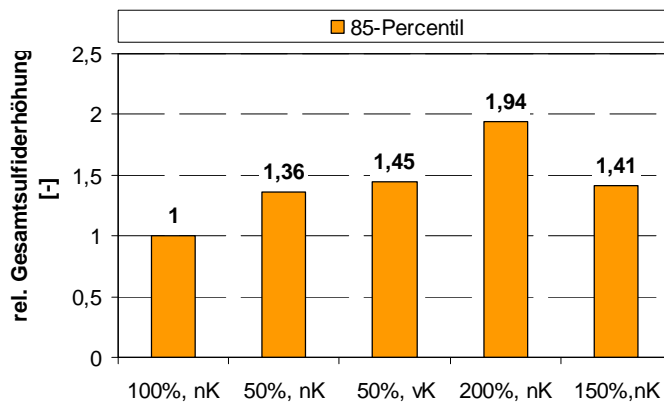


Abb. 12.56: Relative Gesamtsulfiderhöhung in der Versuchsphase KRONOFLOC gemessen am 85-Perzentil, Messschacht 0628

Da an der Teststrecke Köln-Ensen gemäß den Ergebnissen der GEP-Messungen nicht Sulfid vordergründig die Geruchsbelastung hervorgerufen hat und das GEP nicht hinlänglich reduziert werden konnte, bestätigen die Ergebnisse der GEP die alleinige Wirkung des Dosiermittels auf eine Reduktion des Einzelgeruchsstoffs Sulfid bzw. H₂S basierende Wirkung des Dosiermittels.

12.7 Bestimmung der optimalen Dosiermenge pro m³ Abwasser

12.7.1 Allgemeine Hinweise

Für die Teststrecke Köln-Ensen konnte für eine Bestimmung der optimalen Dosiermenge der Sulfidgehalt des Abwassers bzw. Schwefelwasserstoffgehalt in der Kanalatmosphäre nicht als Bewertungsparameter herangezogen werden.

Der Sulfidgehalt des Abwassers bzw. Schwefelwasserstoffgehalt in der Kanalatmosphäre kann jedoch, wenn sichergestellt ist (z. B. anhand von GEP-Untersuchungen), dass der Einzelstoff Sulfid alleiniger Verursacher des Geruchsproblems einer Kanalstrecke ist und zudem gewährleistet werden kann, dass für H₂S-Messungen günstige Luftvolumenstromverhältnisse in der zu behandelnden Kanalstrecke vorliegen, als Bewertungsparameter geeignet erscheinen.

Die Dosiermenge wurde als Tagesmenge in l/d auf die an der zu behandelnden Problemstelle (Messschacht 0079) ermittelte Abwassermenge in m³/d bezogen. Berücksichtigt wurden alle Tage einer betrachteten Dosierphase, an denen am Messschacht 0079 der für Trockenwetter typische Tagesabfluss der untersuchten Versuchphasen unterschritten wurde. Für die Versuchsphase NUTRIOX galt demnach, bezogen auf den Median des Tagesabwasserstroms am Messschacht 0079, ein Schwellenwert von 14.600 m³/d sowie für die Versuchsphase KRONOFLOC, bezogen auf den Median des Tagesabwasserstroms am Messschacht 0079, ein Schwellenwert von ca. 14.170 m³/d. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Tagesabflüsse errechnet sich die Dosiermenge pro m³ behandlungsbedürftigem Abwasser.

12.7.2 Dosierung von NUTRIOX

Für die Versuchsphase NUTRIOX ergeben sich auf Grundlage der Messdaten in Tab. 16.53, die in der Abb. 12.57 und Abb. 12.58 berechneten Dosiermengen in Liter pro m³ behandlungsbedürftigem Abwasser (s. a. Abb. 12.57).

Anhand der Ergebnisse der GEP-Messungen konnte festgestellt werden, dass durch die Dosierung von NUTRIOX das GEP entlang der Teststrecke Köln-Ensen deutlich reduziert werden konnte.

Infolge einer Dosierung von im Mittel 0,048 l NUTRIOX/m³ behandlungsbedürftigem Abwasser konnte unter den gegebenen Randbedingungen an der Teststrecke Köln-Ensen in der Versuchsphase NUTRIOX ein GEP von im Mittel 50.550 GE_E/m³ Abwasser am Messschacht 0079 erreicht werden. Die Dosiermenge kann als zufrieden stellend sowie sachgerecht beurteilt werden.

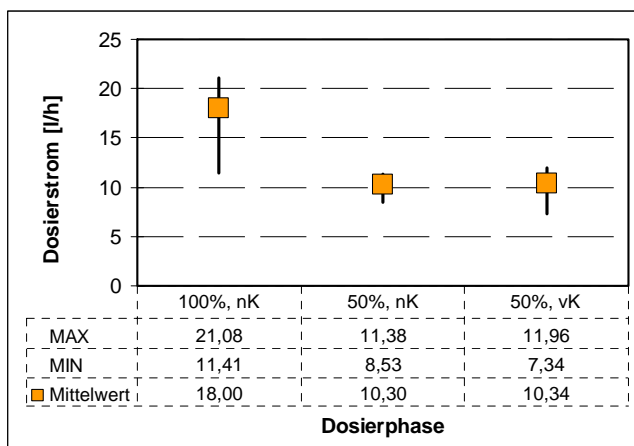


Abb. 12.57: Mittlere Dosierströme in der Versuchsphase NUTRIOX

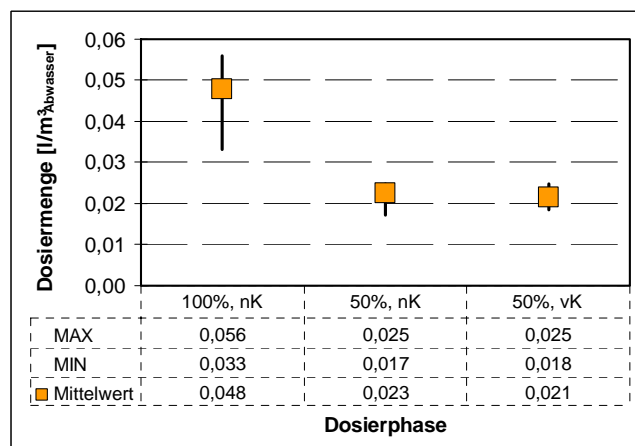


Abb. 12.58: Mittlere Dosiermengen in der Versuchsphase NUTRIOX bezogen auf die mittlere Abwassermengen bei Trockenwetter

Anzumerken bleibt, dass die Dosierstrategie dem Firmengeheimnis der FA. YARA unterliegt.

Basierend auf Literaturangaben sowie den Ergebnissen der durchgeführten Laborversuche zur Sauerstoffzehrungsrate von Abwasser und Sielhaut kann der für die Teststrecke Köln-Ensen erforderliche Nitratvorrat im Abwasser für die Aufrechterhaltung anoxischer Milieuverhältnisse grob abge-

schätzt werden. Demnach ergibt sich für die Behandlung eine rechnerische Dosiermenge in Höhe von 22,7 l/h, was etwa dem Mittel der in der 100%-Versuchsphase dosierten Menge entspricht.

Fazit: Bezogen auf den Behandlungspunkt (Messschacht 0079) ergibt sich für die in der Versuchsphase NUTRIOX an der Teststrecke Köln-Ensen gegebene Geruchsbelastungssituation und einer Aufenthaltszeit von etwa 80 Minuten eine mittlere Grunddosiermenge von 0,048 l NUTRIOX /m³ behandlungsbedürftigem Abwasser.

Für eine bedarfsgerechte Dosierung kann eine gezielte Erhöhung der Dosiermenge erforderlich werden, um sich im Laufe des Jahres ändernden, erhöhten Geruchsbelastungen entgegenwirken zu können. Unter Berücksichtigung der über das Jahr variablen Abwassertemperatur, die während der Dosierphase NUTRIOX 15°C betrug und im Laufe des Jahres 2004 auf im Mittel 20°C bezogen auf die wärmsten Monate des Jahres anstieg, kann eine Erhöhung der Dosiermenge um 30% erforderlich werden (vgl. Abb. 6.32). Hierbei wurde ein Temperaturkoeffizient von 1,07 angenommen (vgl. Kap. 6.4.2).

Da bisher das GEP-Messverfahren kaum beschrieben und demzufolge an anderen Kanalabschnitten noch nicht verbreitet eingesetzt wird, reicht die Datengrundlage nicht aus, um darauf basierend eine Quantifizierung der optimalen Dosiermenge vornehmen zu können.

12.7.3 Dosierung von KRONOFLOC

In der Abb. 12.59 und Abb. 12.60 sind die in den Dosierphasen zugegebenen Mengen zur Übersicht angegeben. Die für diese Ermittlung zugrunde gelegten Daten können der Tab. 16.54 entnommen werden.

Die in der 200%-Dosierphase zugegebenen Mengen haben gemäß den Ergebnissen aus den Messungen des Schwefelwasserstoffgehaltes in den GEP-Abluftproben, infolge einer höheren Belastung des Abwassers mit Sulfid, die höchsten Reduktionspotentiale an Schwefelwasserstoff hervorgerufen. Da die Sulfidbelastung im Abwasser in der 200%-Dosierphase im Vergleich zur 100%-Dosierphase um das Zweifache höher lag, entsprach die für die Reduktion des in dieser Phase vorherrschenden Sulfidgehaltes erforderliche Dosiermenge die der in der 100%-Dosierphase erforderlichen Dosiermenge.

Die GEP-Messergebnisse bestätigten, dass KRONOFLOC ein rein chemisches Verfahren zur Reduktion von Sulfid im Abwasser darstellt. Organische Schwefelverbindungen bleiben hierbei weitestgehend unberührt. Somit kann dieses Verfahren bei Geruchsemissionen, die durch Sulfidgehalte im Abwasser einer Kanalisation hervorgerufen werden, ein effektives Verfahren zur Geruchsbekämpfung darstellen.

In der Folge kann für die Dosierung von KRONOFLOC für die Bekämpfung der verschiedenen im Abwasser der Teststrecke enthaltenen Geruchsstoffe keine optimale Dosiermenge empfohlen werden.

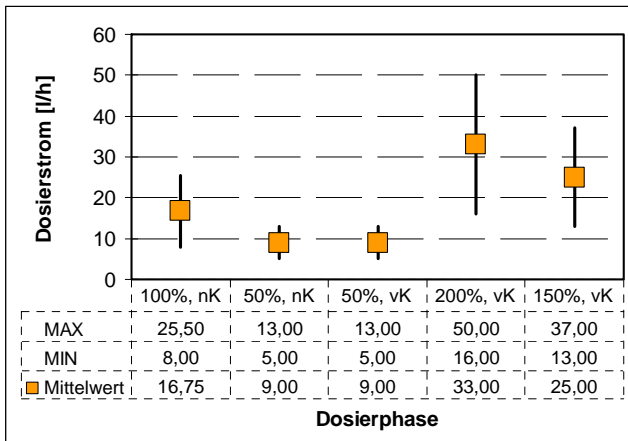


Abb. 12.59: Mittlere Dosierströme in der Versuchsphase „KRONOFLOC“

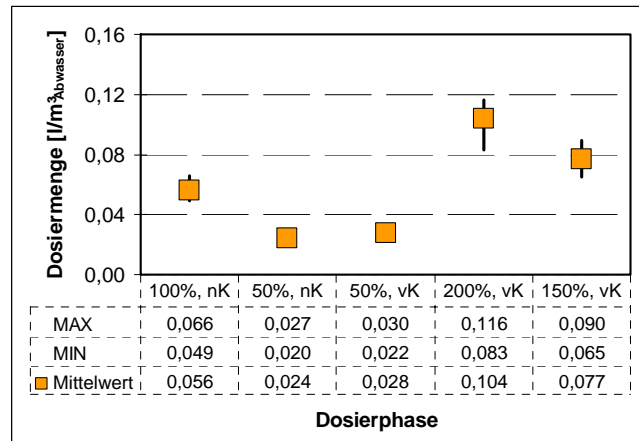


Abb. 12.60: Mittlere Dosiermengen in der Versuchsphase KRONOFLOC bezogen auf die mittlere Abwassermengen bei Trockenwetter

Für eine Reduktion von Sulfid im Abwasser wird empfohlen, die zu dosierenden Mengen an KRONOFLOC zunächst rein stöchiometrisch in Abhängigkeit der im Abwasser vorhandenen Sulfidkonzentration abzuschätzen. Im praktischen Betrieb ist wegen verschiedener Nebenreaktionen, wie z. B. der Bildung von Eisen(II)phosphat, ein über den stöchiometrischen Bedarf hinausgehender Fällmittelbedarf zu erwarten (RIES, 1993). Dieser Zusatzbedarf wird, wie von der Phosphatfällung bekannt, durch den Faktor β erfasst, so dass die erforderliche zu dosierende Menge an KRONOFLOC berechnet werden kann. Die erforderliche Dosiermenge an KRONOFLOC unter Berücksichtigung eines β -Wertes in Höhe von 1,5 zeigt Abb. 12.61.

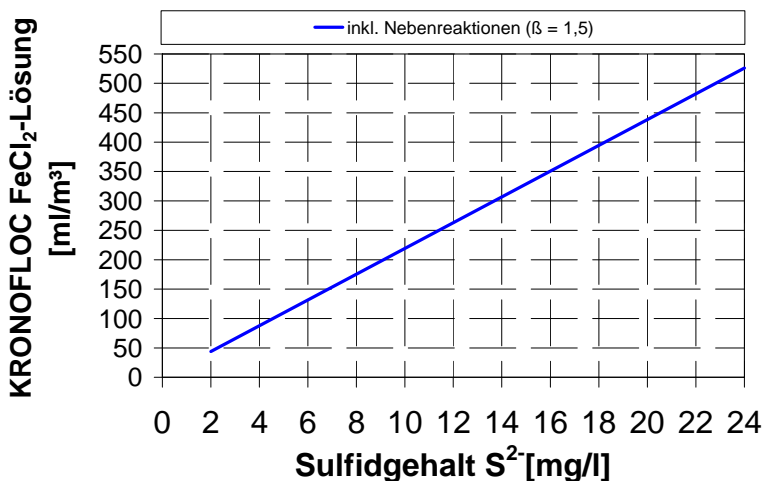


Abb. 12.61: Dosiermengen an KRONOFLOC in Abhängigkeit vom Sulfidgehalt im Abwasser und unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen

Fazit: Bezogen auf den Behandlungspunkt (Messschacht 0079) ergibt sich in Abhängigkeit von einer an der Teststrecke Köln-Ensen am Messschacht 0628 festgestellten Sulfidbelastung von ca. 2 bis 3 mg S²⁻ pro Liter Abwasser und unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen ($\beta = 1,5$) eine Dosiermenge von im Mittel 0,056 l KRONOFLOC /m³ behandlungsbedürftigem Abwasser. Die Dosiermenge ist an die sich wechselnden spezifischen Sulfidbelastungen anzupassen.

12.8 Mittelwahl

12.8.1 Allgemeine Hinweise

Die Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX werden im Folgenden unter den Aspekten Umsetzbarkeit, Wirksamkeit, Nebenwirkungen auf Abwasser und Kanalsediment, Kläranlage und Gewässer sowie Funktionalität gegenübergestellt. Die Beurteilung der nichtmonetären Aspekte wird hierbei in dimensionslosen Nutzenpunkten für jedes Verfahren zusammengefasst. Die sich ergebenden Jahreskosten zeigt Kapitel 12.8.3 auf.

12.8.2 Bewertung nichtmonetärer Aspekte

Die Verfahren wurden unter Einbeziehung der Ergebnisse und Erfahrungen an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nach vier Aspekten bewertet:

- **Umsetzbarkeit**: Grundvoraussetzung für die Untersuchungen an der Teststrecke Köln-Ensen war die Umsetzbarkeit im Stadtgebiet von Köln. Eine ausführliche Bewertung unterschiedlicher Verfahren zeigt Kapitel 7.10.
- **Wirksamkeit**: Können mit dem Verfahren die Geruchsbelastungen an der Teststrecke bis zum Messschacht 0079 bekämpft werden (vgl. Kap. 12.6.8)?
- **Nebenwirkungen**: Welche Auswirkungen auf die Abwasser- und Kanalsediment-Zusammensetzung, Kläranlage und Gewässer können durch die Reaktionsprodukte oder durch Verbleiben des Produktes entstehen (vgl. Kap. 12.5 und Kap. 13)?
- **Funktionalität**: Welcher technische Aufwand ist für die Dosierung notwendig? Welche gesundheitlichen Risiken und damit einhergehende Erschwernisse für eine Anwendung dieses Verfahrens gibt es?

Die Tab. 12.21 zeigt die Bewertung der nichtmonetären Aspekte auf. Je höher die Punktzahl, desto besser das Ergebnis. Die Hauptkriterien unterliegen keiner Rangfolge und stehen gleich gewichtet nebeneinander.

<i>Maßnahme</i>	<i>NUTRIOX</i>	<i>KRONOFLOC</i>
Kriterien		
Umsetzbarkeit	4	4
Wirksamkeit		
GEP-Reduktion	4	1
Nebenwirkungen		
Einfluss auf die Zusammensetzung von Abwasser und Kanalsediment	3	2
Einfluss auf Kläranlage	4	2
Einfluss auf Gewässer	3	2
Funktionalität		
Technischer Aufwand der Dosierung	3	3
Arbeitssicherheit	3	2
Gesamtpunktzahl	24	16

Tab. 12.21: Bewertung nichtmonetärer Aspekte der untersuchten Additive

Bewertungsskala

0 = schlecht / keine Wirkung

1 = mangelhaft bzw. gering

2 = befriedigend

3 = gut

4 = sehr gut

Fazit: In diesem speziellen Fall konnte mit einer Dosierung von KRONOFLOC bis zum Messschacht 0079 keine hinlängliche Geruchsbeseitigung erzielt werden. Im Vergleich der nichtmonetären Aspekte der Produkte NUTRIOX und KRONOFLOC erreicht die Dosierung von NUTRIOX die höhere Punktzahl. Das Verfahren NUTRIOX erhält die Gesamtnote 3,4 und das Verfahren KRONOFLOC die Gesamtnote 2,3.

12.8.3 Kostenbetrachtung

Die Ermittlung der im Falle einer Anwendung der untersuchten Dosiermittel entstehenden, in Geldeinheiten bewerteten Kosten, erfolgte anhand der Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR Leitlinien) der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998 B). Hierbei wird unterstellt, dass beide Verfahren gleichermaßen das geforderte Ziel eines auf ein Mindestmaß reduziertes GEP erreichen können.

Den Kostenbetrachtungen für die Großversuche an der Teststrecke Köln-Ensen liegen folgende Randbedingungen zugrunde:

- Die Dosierung der Produkte erfolgt im Zeitraum Mai bis Oktober, d. h. über insgesamt sechs Monate.
- Die im Kapitel 12.7 empfohlenen Dosiermengen sind maßgebend. Zur Berücksichtigung der im Laufe des Untersuchungszeitraumes sich ändernden Geruchsbelastungssituation wird die Dosiermenge pauschal um 30% erhöht.
- Es wird, wie in diesem Forschungsprojekt untersucht, eine Dosierstelle auf dem Gelände der ehemaligen Kläranlage Köln-Ensen vorgesehen.
- Der Chemikalienbedarf umfasst die Behandlung der Belastungen des Stranges „Ensen“ (Messschacht: 0628) bis „Frankfurter Strasse“ (Messschacht: 0079).
- Für die Berechnung der für einen Erwerb des Betriebsgrundstücks erforderlichen Kosten wird von einer Grundstücksgröße von 1.000 m² sowie einem Erwerbspreis von 50 €/m² ausgegangen.
- Die FA. YARA bietet das Produkt NUTRIOX lediglich als Konzeptpreis an, so dass die Kostenschätzung der Chemikalie z. B. neben den Produktkosten, die Anlieferung, Wartung und Betreuung der Dosieranlage durch die FA. YARA beinhaltet.
- Die Kostenschätzung der Chemikalie der KRONOFLOC-Dosierung beinhaltet die reinen Produktkosten, so dass die Chemikalienkosten keine Betreuung oder Wartung der Dosieranlage beinhalten. Diese müssen durch den Kunden selbst aufgefangen werden. Dieser Aspekt wurde entsprechend bei den Personalkosten durch Mehraufwand von einer halben Stunde pro Woche berücksichtigt.

Tab. 12.22 zeigt die unter den zuvor erläuterten Randbedingungen entstehenden Jahreskosten für eine NUTRIOX-Dosierung bzw. KRONOFLOC-Dosierung an der Teststrecke Köln-Ensen auf.

Tab. 12.22: Jahreskosten für NUTRIOX-Dosierung und KRONOFLOC-Dosierung

DYNAMISCHE KOSTENRECHNUNG	
Projekt Köln - Teststrecke Ensen - NUTRIOX-Dosierung	
Pos. Investitionskosten	€
1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	50.000,00
2 Dosiereinrichtung	32.020,00
Summe Investitionskosten	82.020,00
Betriebskosten	
	€/a
1 Instandhaltung	--
2 Energiekosten	150,00
3 Personalkosten	2.000,00
4 Chemikalienkosten	34.588,00
Summe Betriebskosten	36.738,00
Jahreskostenberechnung	
	€/a
Investitionskosten	
1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	1.943,50
2 Dosiereinrichtung	3.113,78
Summe Investitionskosten	5.057,28
Betriebskosten	
1 Instandhaltung	--
2 Energiekosten	150,00
3 Personalkosten	1.800,00
4 Chemikalienkosten	34.588,00
Summe Betriebskosten	36.538,00
Jahreskosten	41.595,28

DYNAMISCHE KOSTENRECHNUNG	
Projekt Köln - Teststrecke Ensen - KRONOFLOC-Dosierung	
Pos. Investitionskosten	€
1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	50.000,00
2 Dosiereinrichtung	40.510,00
Summe Investitionskosten	90.510,00
Betriebskosten	
	€/a
1 Instandhaltung	1.500,00
2 Energiekosten	150,00
3 Personalkosten	3.000,00
4 Chemikalienkosten	6.440,00
Summe Betriebskosten	11.090,00
Jahreskostenberechnung	
	€/a
Investitionskosten	
1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	1.943,50
2 Dosiereinrichtung	3.939,39
Summe Investitionskosten	5.882,89
Betriebskosten	
1 Instandhaltung	1.500,00
2 Energiekosten	150,00
3 Personalkosten	2.300,00
4 Chemikalienkosten	6.440,00
Summe Betriebskosten	10.390,00
Jahreskosten	16.272,89

Bezogen auf einen an der Teststrecke ermittelten mittleren werktäglichen Trockenwetterabfluss von $Q_{d,m,werktgl.} = 9.410 \text{ m}^3/\text{d}$ ergeben sich für eine NUTRIOX-Dosierung Kosten in Höhe von 0,012 € pro m^3 behandlungsbedürftigem Abwasser sowie für eine KRONOFLOC-Dosierung Kosten in Höhe von 0,005 € pro m^3 behandlungsbedürftigem Abwasser.

12.8.4 Übertragbarkeit der optimalen Dosiermenge NUTRIOX auf das linksrheinische Kanalnetz des GWK Stammheim

Auf Grundlage der aus den Abwasser- und Geruchsuntersuchungen erzielten Ergebnisse wurde für die zudosierten Substanzen jeweils eine im Hinblick auf die Geruchsreduzierung an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen für die dort gegebenen Randbedingungen optimale Dosiermenge abgeschätzt. Es wurde durch den Einsatz der GEP-Messmethodik möglich, die Wirksamkeit verschiedener geruchsminimierender Maßnahmen zu quantifizieren.

Die Übertragung der als optimal identifizierten Dosiermenge auf andere Kanalsysteme würde in der Praxis aus Gründen anderer Randbedingungen, wie einer stark wechselnden Zusammensetzung des Abwassers und insbesondere einer stark variierenden Fracht an im Abwasser enthaltenen Geruchsstoffen, zu einer Unter- bzw. Überdosierung führen.

Im lrh. Einzugsgebiet des GWK Köln-Stammheim kommt es aufgrund der flachen Topographie und den damit einhergehenden langen Fließzeiten von bis zu 14 Stunden immer wieder zu Anaerobieproblemen und damit verbunden während der Sommermonate zu verstärkten Geruchsproblemen

aus der Kanalisation, die zu Geruchsbeschwerden der Anwohner führen. Aus diesen Gründen dosieren die STEB KÖLN AÖR seit 1997 NUTRIOX an sieben Stellen des lrh. Kanalnetzes, wodurch eine starke Abnahme von Geruchsbeschwerden erzielt werden konnte.

Für die Teststrecke Köln-Ensen wurde für die Sommermonate April bis Oktober 2004 eine optimale durchgängige Grunddosierung in Höhe von durchschnittlich 0,048 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigem Abwasser, bezogen auf den Behandlungspunkt am Messschacht 0079, identifiziert (vgl. Kap. 12.7.2). Für das lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim beträgt der durchschnittliche jährliche Dosiermittelverbrauch ca. 0,026 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigem Abwasser (Daten für das Jahr 2003 gem. Angaben STEB KÖLN AÖR: NUTRIOX-Jahresverbrauch 1.165.411 l/a; behandlungsbedürftige Jahresabwassermenge: 45.336.794 m³/a).

Die bisher im lrh. Kölner Kanalnetz eingesetzte Dosierstrategie beruht auf einer durchgängigen Grunddosierung. Zusätzlich wird von Mitte März bis Mitte November über eine Regeldosierung das Produkt in Abhängigkeit des Durchflusses, der H₂S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre sowie der Abwasser- und Außentemperatur zugegeben. Mitunter wird auch bei Bedarf dosiert, wenn also zu vermuten ist, dass Geruchsbelastungen entstehen könnten oder Beschwerden der Bevölkerung über Geruchsemissionen vorliegen.

Die Auswirkungen der Dosierung im lrh. Kölner Kanalnetz werden seit Jahren regelmäßig durch Analysen des Abwassers dokumentiert. Die Auswertung der vorliegenden Datengrundlage zur Abwasserzusammensetzung entlang ausgewählter Sammler offenbart trotz NUTRIOX-Dosierung erhebliche Schwankungen der Sulfidkonzentration im Abwasser (vgl. Kap. 11.5.4). Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich hierbei um 1 x täglich erfasste Stichproben handelt und demnach nicht eindeutig festgestellt werden kann, wie lang diese Belastungen angehalten haben.

Stichprobenartige, von der Universität Kassel durchgeführte Geruchsmessungen am 18.11.2004 im Bereich des Dükers des Stadtteils Köln-Niehl ergaben äußerst hohe GEP-Werte im Abwasser. Drei Tage nach Ausschalten der NUTRIOX-Regeldosierung konnte ein GEP in Höhe von 2.720.000 GE_E/m³_{Abwasser} festgestellt werden. Die zur PN-Zeit über kontinuierliche Messungen der STEB KÖLN AÖR erfasste H₂S-Konzentration in der Kanalatmosphäre betrug lediglich 0,4 ppm (85-Perzentil).

Inwieweit eine auf ein Mindestmaß reduzierte Grunddosierung erforderlich ist, kann nicht geklärt werden, da bislang für das Kanalnetz des GWK Stammheim keine GEP-Messungen durchgeführt wurden, auf deren Basis Aussagen zur Geruchsproblematik möglich wären.

So gilt es zunächst die Ursachen für das Auftreten von Geruchsspitzen aufzuspüren. Eine endgültige Dosierstrategie sowie die damit einhergehende Bestimmung der optimalen Dosiermenge können erst nach Durchführung von Großversuchen erfolgen.

12.9 Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Geruchsminderung

Ein einfaches Schema, nach dem mögliche Gegenmaßnahmen ausgewählt werden können, ist für ausgewählte Szenarien in Abb. 12.62 wiedergegeben.

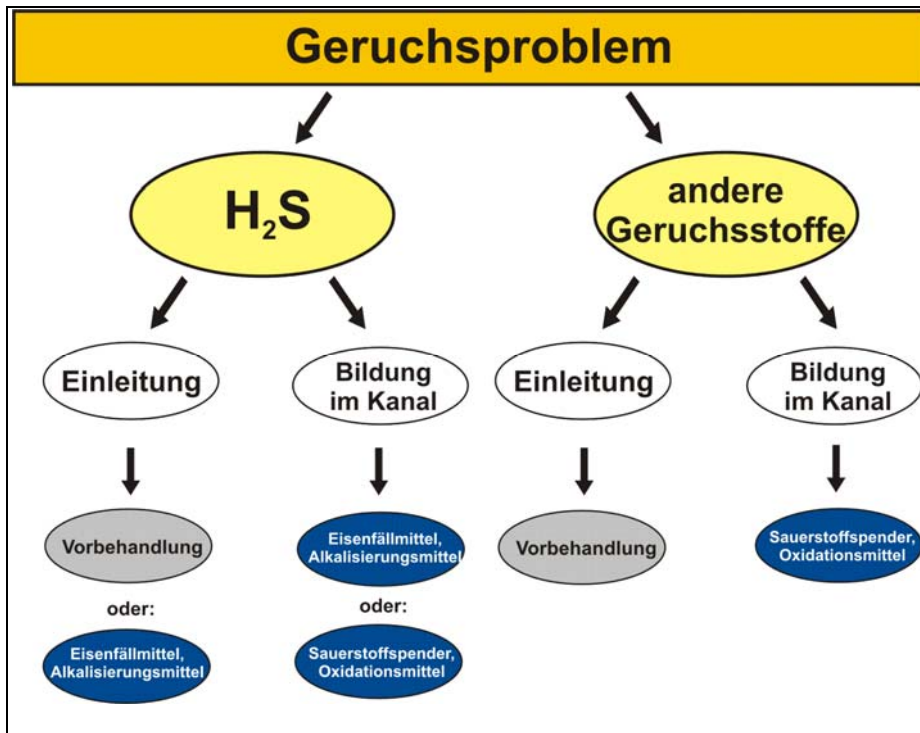


Abb. 12.62: Problemorientierte Vorgehensweise zur Wahl von Geruchsminimierungsmaßnahmen

Auf Grundlage der Erfahrungen und Ergebnisse des vorliegenden Projektes wurden die Abb. 12.63 und Abb. 12.64 erarbeitet. Sie illustrieren einen systematischen Ansatz zum einen zur Wahl von Verfahren der Geruchsbekämpfung, zum anderen zur Beurteilung von Zugabestoffen in Kanalisationen zur Geruchsminimierung hinsichtlich ihrer Effizienz und Auswirkungen auf Kläranlagen und Gewässer.

So stellt sich eine grundlegende Vorgehensweise mit den wesentlichen Komponenten zur systematischen Wahl von Verfahren zur Minimierung der Geruchsstoffentwicklung in Freispiegelkanälen durch die Behandlung des Abwassers dar.

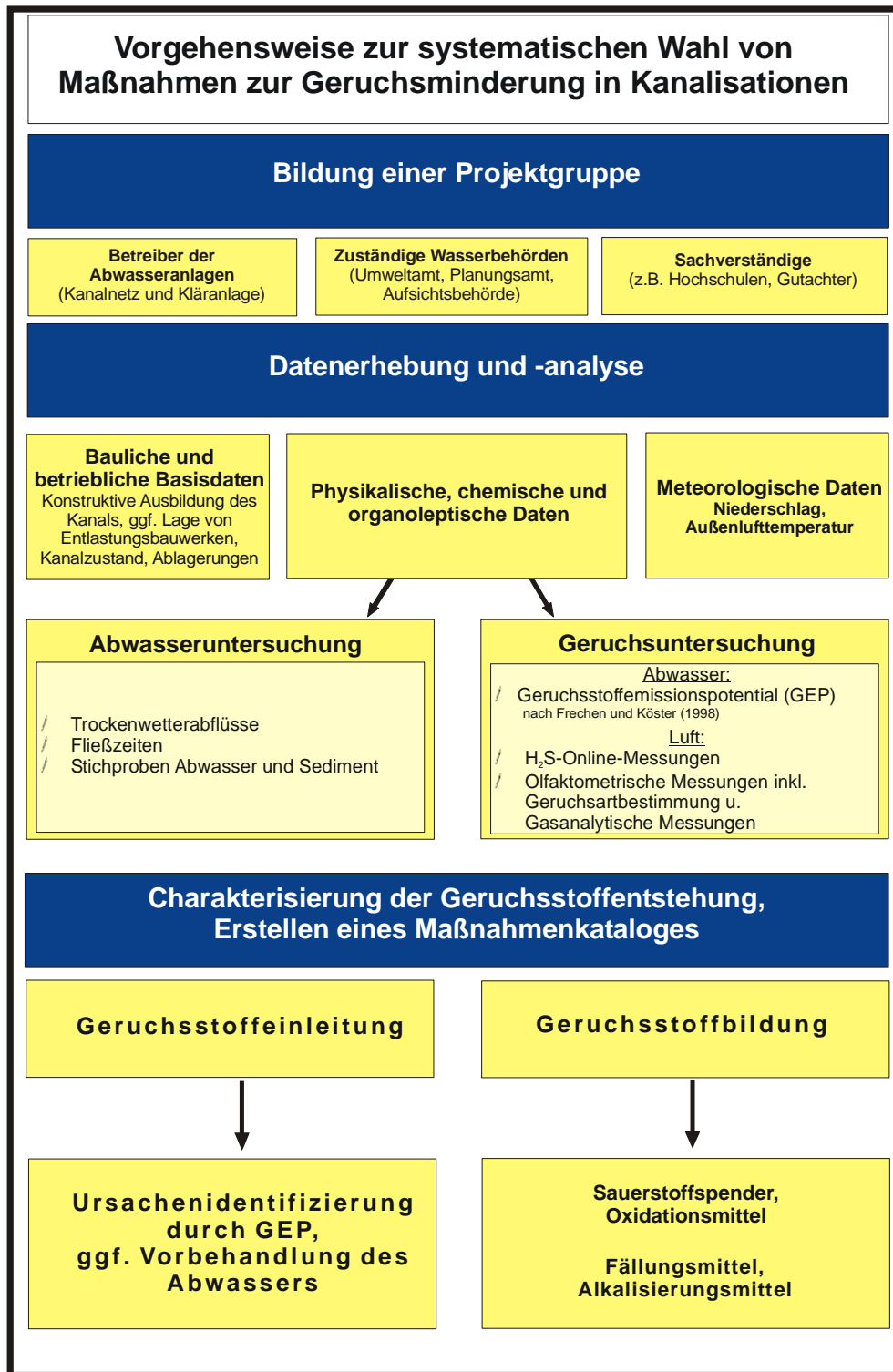


Abb. 12.63: Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Geruchsminderung

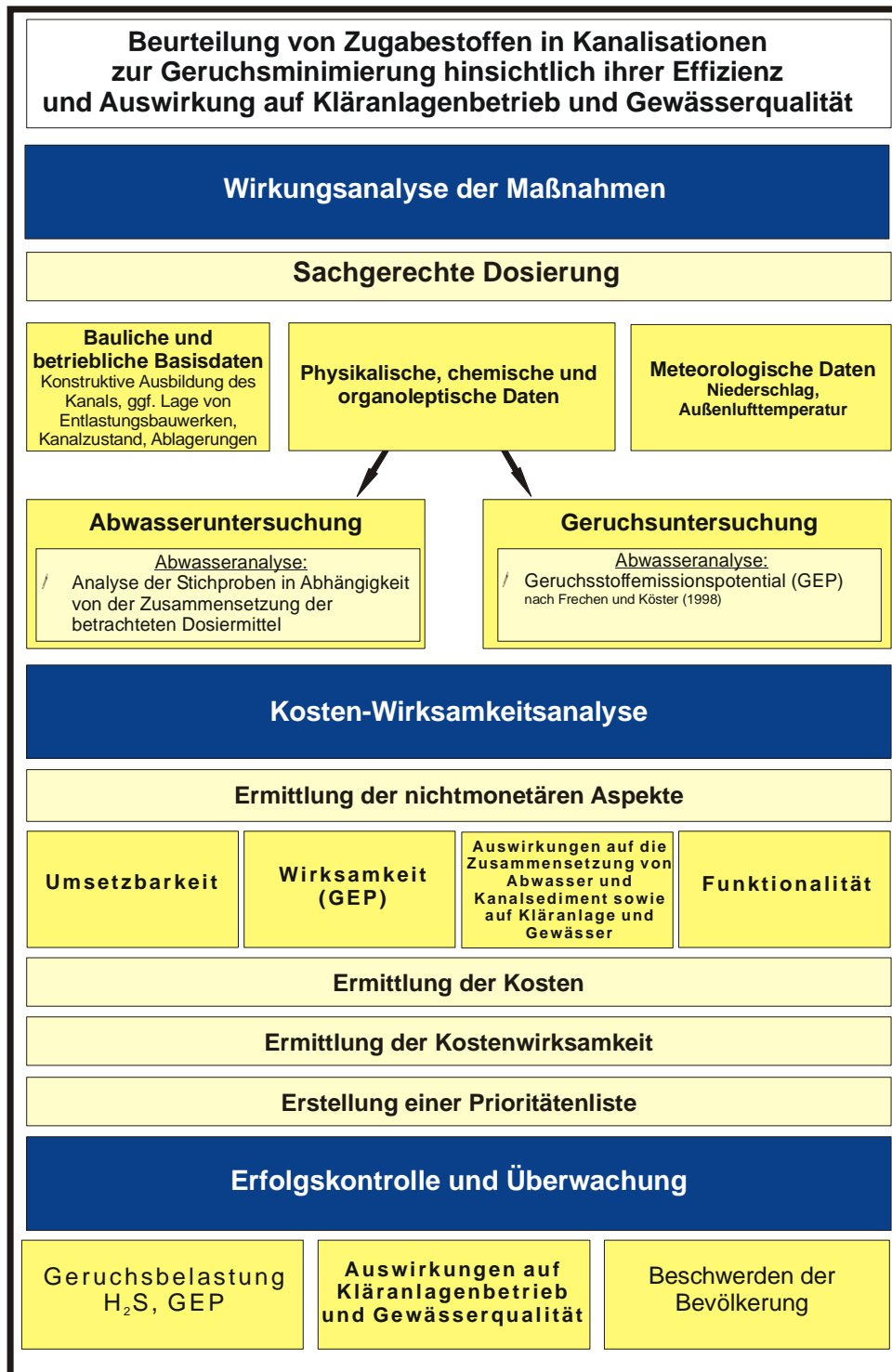


Abb. 12.64 Leitfaden zur Beurteilung von Zugabestoffen in Kanalisationen zur Geruchsminimierung hinsichtlich ihrer Effizienz und Auswirkung auf Kläranlagenbetrieb und Gewässerqualität

13 Beurteilung der Auswirkungen von KRONOFLOC und NUTRIOX auf Kläranlagen und Gewässer

Mit der Dosierung der zur Geruchsvermeidung eingesetzten Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX in die Kanalisation sind die Fragen verbunden, wie sich die zugeführten Stoffe auf die Abwasserreinigung in einer kommunale Kläranlage auswirken und in wie weit sie die Gewässerqualität beeinträchtigen können. Die Betrachtung der Gewässerqualität erfordert dabei eine Differenzierung in die möglichen Eintragspfade: Kläranlagenablauf, Exfiltration aus undichten Kanälen und, bei Dosierung in Mischwasserkanälen, Austrag aus Mischwasserentlastungsanlagen.

Das vorliegende Kapitel 13 geht diesen Fragen nach, und zwar auf folgenden Grundlagen:

- Beschreibung der zudosierten Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX und ihres Verhaltens in der Kanalisation (vgl. Kap. 9)
- Beschreibung der Bedeutung der Einzelstoffe der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX und ihrer relevanten Umsetzungsprodukte für die Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen sowie für die Gewässerqualität (vgl. Kap. 10)
- Ergebnisse der Datenanalyse für Zeiträume mit und ohne NUTRIOX-Dosierung im lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim (vgl. Kap. 11)
- Ergebnisse der Untersuchung der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (vgl. Kap. 12)

Die Wirkung der Substanzen auf die Abwasserreinigung in einer Kläranlage kann auf den vorgenannten Grundlagen nur mit Hilfe von Modellrechnungen abgeschätzt werden; Messdaten, die diese Abschätzungen untermauern könnten, liegen nicht vor. Gleiches gilt für den möglichen Stoffaustrag aus Undichtigkeiten der Kanalisation und aus Mischwasserentlastungsanlagen.

Den Modellrechnungen liegen die für die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen empfohlenen, mittleren Dosierströme zugrunde (vgl. Kap. 12.7), d. h.:

- Dosierung von i. M. 0,056 l KRONOFLOC pro m³ behandlungsbedürftigem Abwasser
- Dosierung von i. M. 0,048 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigem Abwasser

Je nach Sulfid- oder Geruchsbelastung kann die erforderliche Dosierung größer oder kleiner sein. Eine direkte Übertragbarkeit auf die Bedingungen in anderen Kanalnetzen ist nicht gegeben, so dass die im folgenden dargestellten Modellrechnungen auf die Bedingungen des jeweiligen Anwendungsfalles anzupassen sind. Hilfestellung hierzu bieten die auf CD im Dateiordner *Kap_13 > Kap_13_01* bzw. *Kap_13 > Kap_13_02* beigefügten Dateien.

13.1 Auswirkungen von KRONOFLOC auf Kläranlagen und Gewässer

Zum Schutz der öffentlichen Abwasseranlagen und zur Gewährleistung einer geordneten Abwasserreinigung, Klärschlammbehandlung und –entsorgung werden in kommunalen Entwässerungssatzungen die Beschaffenheit und die Inhaltsstoffe des in die Kanalisation einzuleitenden Abwassers durch Grenzwerte reglementiert. Die Grenzwerte orientieren sich i. a. an den in DWA-M 115-2 (DWA, 2005) für die Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers genannten Richtwerten (Hinweis: das Merkblatt DWA-M 115-2 ist die Neufassung des Arbeitsblattes ATV-A 115 (ATV, 1994)).

Legt man die Definition des Begriffs „Abwasser“ gem. § 51 (1) LWG zugrunde, entspricht die Dosierung von KRONOFLOC vermutlich keiner Indirekteinleitung. Dennoch sollen die Richtwerte des DWA-M 115-2 herangezogen werden, um in einer Ersteinschätzung zu prüfen, welche der Eigenschaften bzw. Inhaltsstoffe von KRONOFLOC ein kritisches Maß überschreiten. Bei der Wertung ist zu berücksichtigen, dass der eingeleitete Dosierstrom im Vergleich zum Abwasserstrom gering ist.

Tab. 13.1 stellt die in KRONOFLOC enthaltenen Stoffkonzentrationen C_x den Richtwerten gem. DWA-M 115-2 gegenüber. In Graudruck dargestellte Werte basieren hier und im weiteren Text auf den für die jeweiligen Parameter angegebenen Bestimmungsgrenzen (BG), sind tatsächlich also kleiner und werden nur zur Orientierung genannt. Auch zu beachten ist, dass die stoffliche Zusammensetzung des Dosiermittels schwankt (vgl. Gegenüberstellung der typischen Zusammensetzung von KRONOFLOC und der Zusammensetzung eines Produktmusters in Tab. 9.2).

Stoff X		Massenanteil	C_x [mg/l]	Richtwert für Abwasser DWA-M 115-2 (2005) [mg/l]	Ausnutzung Richtwert [%]
Fe		8,7 %	118.755	k. A.	k. A.
Cl ⁻		19,2 %	262.000	k. A.	k. A.
Ca		2,5 %	34.125	k. A.	k. A.
Mn		1,4 %	19.110	k. A.	k. A.
Mg		0,6 %	8.190	k. A.	k. A.
AFS TR	<	10 ppm	13,650	k. A.	k. A.
P		0,6 ppm	0,800	50	1,6
Pb		9 ppm	12,285	1	1.228,5
Cd	<	0,1 ppm	0,137	0,5	27,3
Cr		3 ppm	4,095	1	409,5
Cu		0,3 ppm	0,410	1	41,0
Ni	<	5 ppm	6,825	1	682,5
Hg	<	0,01 ppm	0,014	0,1	13,7
Zn		11 ppm	15,015	5	300,3
AOX	<	2 ppm	2,730	1	273,0

Tab. 13.1:
Stoffkonzentrationen
im Dosiermittel KRO-
NOFLOC gem. Herstel-
lerangaben und Ver-
gleich mit Richtwerten
für das Einleiten nicht
häuslichen Abwassers
in öffentliche Abwas-
seranlagen gem. DWA-
M 115-2; Graudruck:
Wert basiert auf BG

(Datei: Kap_13 >
Kap_13_01 > Indirek-
teinleitung_KRONO-
FLOC.xls)

Die Tabelle zeigt, dass die Konzentrationen an Pb, Cr, Zn, Ni, AOX die Richtwerte erheblich überschreiten. Über die Parameter Cl⁻, Ca und Mg macht das Merkblatt DWA-M 115-2 keine Aussagen; Eisen wird zwar aufgeführt, ist aber nicht mit einem Richtwert belegt. Gegenüber dem Arbeitsblatt A

115 (ATV, 1994) enthält das Merkblatt DWA-M 115-2 (DWA, 2005) im Hinblick auf die thermische Klärschlammverwertung nun auch Mangan (Begrenzung von Mn in 17. BIMSCHV); ein Richtwert wird für diesen Parameter jedoch nicht angegeben.

Ergänzend zur Tab. 13.1 ist zu bemerken, dass der pH-Wert der KRONOFLOC-Lösung kleiner ist als 1 und damit den gem. DWA-M 115-2 tolerierbaren Bereich von 6,5 – 10 deutlich unterschreitet.

Die nachstehende Tab. 13.2 zeigt die potenziellen Konzentrationserhöhungen im Trockenwetterabfluss infolge einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser (s. o.). Erkennbar ist, dass die Dosierung maßgebenden Einfluss auf insbesondere den Fe- und Mn-Gehalt des Abwassers hat.

Dosiermittel				Trockenwetterabfluss		
Stoff X	Massenanteil		C _x [mg/l]	Konz. ohne Dosierung ¹⁾	pot. Konz.-Erhöhung infolge Dosierung	
				C _x [mg/l]	ΔC _x [μg/l]	ΔC _x [%]
Fe	8,7	%	118.755	3,0	6.650	221,7
Cl ⁻	19,2	%	262.000	105	14.672	14,0
Ca	2,5	%	34.125	70	1.911	2,7
Mn	1,4	%	19.110	0,2	1.070	535,1
Mg	0,6	%	8.190	13,5	459	3,4
AFS TR	< 10	ppm	13,650	352	0,764	0,0
P	0,6	ppm	0,800	7,13	0,045	0,0
Pb	9	ppm	12,285	0,020	0,688	3,4
Cd	< 0,1	ppm	0,137	0,001	0,008	0,5
Cr	3	ppm	4,095	0,024	0,229	1,0
Cu	0,3	ppm	0,410	0,068	0,023	0,0
Ni	< 5	ppm	6,825	0,040	0,382	1,0
Hg	< 0,01	ppm	0,014	0,001	0,001	0,1
Zn	11	ppm	15,015	0,232	0,841	0,4
AOX	< 2	ppm	2,730	0,075	0,153	0,2

Tab. 13.2:
Potenzielle Konzentrationserhöhungen im Trockenwetterabfluss infolge einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l/m³ Abwasser; Graudruck: Wert basiert auf BG

(Datei: Kap_13 > Kap_13_01 > Modellrechnungen_KRONOFLOC.-xls)

¹⁾ Gehalt an AFS TR: Median der Messdaten in den Zuläufen zur Kanaltteststrecke Köln-Ensen; übrige Konzentrationen: Mittelwerte bzw. Mediane gem. Kap. 10, wobei für Ca, Mg, Cl⁻, Fe, Mn, Ni und Hg die Mittelwerte für häusliches Schmutzwasser angesetzt werden

13.1.1 Auswirkungen auf eine Kläranlage

In den nachfolgenden Abschnitten werden die potenziellen Auswirkungen des mit KRONOFLOC dotierten Abwassers auf eine Kläranlage dargestellt. Dabei beschränkt sich die Betrachtung auf Kläranlagen, deren biologische Reinigungsstufe als Belebungsbecken ausgeführt ist und gilt für Tauchkörperanlagen analog.

Im Kanalnetz einer Kläranlage mit Tropfkörperanlage ist grundsätzlich auf die Dosierung von KRONOFLOC zu verzichten. Grund ist, dass KRONOFLOC in größerem Umfang Fe(II) und Mn(II) enthält (vgl. Tab. 13.1). In dem bei Sulfidbildung herrschenden anaeroben Milieu der Kanalisation findet kei-

ne Oxidation zu Fe(III) bzw. Mn(IV) statt, ebensowenig in Sandfang und Vorklärung. Erst im Tropfkörper der Kläranlage können Fe(II) und Mn(II) oxidieren und durch Bildung von Eisen- und Manganoxiden zur Verockerung des Tropfkörper-Füllmaterials führen. Durchläuft das Abwasser zuvor einen belüfteten Sandfang, so ist die Gefahr der Verockerung reduziert.

Mit der Dosierung von KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid-Lösung) in die Kanalisation sind nach Kap. 9.2.2 folgende Effekte verbunden, deren mögliche Auswirkungen auf eine Kläranlage in der Folge näher betrachtet werden:

- Einleitung von Fällungsprozessen
- Aufsalzung des Abwassers
- Reduzierung der Säurekapazität

13.1.1.1 Auswirkung der im Kanal eingeleiteten Fällungsprozesse

Zulauf zur Kläranlage

Unter Berücksichtigung der beim Einsatz von KRONOFLOC in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen gewonnenen Erkenntnisse (vgl. Kap. 12) ist im Hinblick auf den Abwasserstrom im Zulauf zur Kläranlage festzuhalten:

Die Wirkung von KRONOFLOC als Fällmittel ist im Trockenwetterabfluss der Kanalisation deutlich erkennbar. Neben der aufgrund der Grau-Schwarz-Färbung des Abwassers zu vermutenden Eisensulfidfällung tritt bei reduziertem Sulfidgehalt des Abwassers eine signifikante Ausfällung gelösten Phosphats auf (Bildung von Eisen(II)phosphat $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$; Ergebnis Teststrecke Köln-Ensen vgl. Kap. 12.5.3.1). Es ist davon auszugehen, dass auch die übrigen, in KRONOFLOC in geringerem Umfang enthaltenen Schwermetalle (Mn, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn) Metallsulfide bilden, da sie aufgrund ihrer gegenüber FeS deutlich niedrigeren Löslichkeit – bis auf MnS – früher ausfallen als Eisensulfid. Bei den Fällungsreaktionen werden i. d. R. suspendierte Stoffe, die als organische Belastung in Form von CSB und BSB₅ gemessen werden, mit gefällt; allerdings konnte dieser Effekt in der Teststrecke Köln-Ensen nicht quantifiziert werden. Je nach Dosierstärke und Abwasserzusammensetzung ist nicht auszuschließen, dass das dotierte Abwasser im Zulauf zur Kläranlage auch signifikante Konzentrationen an gelöstem Eisen oder Mangan enthalten kann.

Vorklärung

Im Vorklärbecken setzt sich ein vom Wirkungsgrad des Beckens abhängiger Teil der im Kanal gebildeten Fällungsprodukte ab, wird so dem Abwasserstrom entzogen und gelangt in den Primärschlamm. Von Interesse sind hierbei, neben den Me(II)sulfiden, auch die Me(II)phosphate, da sich auf diese Weise die Phosphorfracht des Abwasserstroms reduziert. Bei nicht bedarfsgerechter Dosierung von KRONOFLOC, z. B. bei Überdosierung in Phasen geringer Sulfidgehalte, ist mit einer signifikant

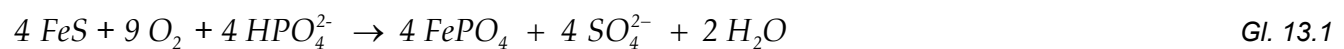
ten Ausfällung des gelösten Phosphors zu rechnen (s. o.). Wird infolge von Absetzvorgängen der Phosphatgehalt im Ablauf des Vorklärbeckens auf unter 1,5 bis 2,5 mg/l reduziert, ist der Phosphatbedarf der biologischen Stufe nicht mehr gedeckt (BEVER ET AL., 1993).

Durch die Mitfällung suspendierter Stoffe, die als organische Belastung gemessen werden (BSB₅, CSB), wird einerseits die nachfolgende biologische Stufe entlastet. Andererseits kann dieser Effekt das BSB₅/N-Verhältnis in einen ungünstigen Bereich verschieben, so dass bei Anlagen mit Denitrifikation ggf. eine unzureichende Stickstoffelimination eintreten kann.

Bei Dosierung von KRONOFLOC ist mit einem erhöhten Primärschlammanfall zu rechnen, der durch Einsparung von Fällmittel bei der Phosphor-Elimination (s. u.) in Abhängigkeit von den jeweils herrschenden Randbedingungen teilweise kompensiert werden kann.

Belebungsbecken

Der im Vorklärbecken nicht abgesetzte Teil der Fällungsprodukte gelangt gemeinsam mit ggf. noch gelöst vorliegendem Fe(II) und Mn(II) in das Belebungsbecken. Hier findet infolge der Sauerstoffzufuhr eine Oxidation statt, in deren Folge z. B. das Fe(II) des Eisensulfids in Fe(III) überführt wird und über die Bildung von Eisen(III)phosphat (FePO₄) an der Phosphatfällung teilnehmen kann; das Sulfid wird zu Sulfat oxidiert (KRONOS, 2002):



Vorhandenes Eisen(II)phosphat wird zu Eisen(III)phosphat oxidiert.

In Abhängigkeit vom Umfang, in dem die vorbeschriebenen Prozesse ablaufen, kann Fällmittel bei der Phosphor-Elimination teilweise eingespart werden (s. u.).

Phosphor-Elimination

Wird auf der Kläranlage eine chemisch-physikalische Phosphorelimination durchgeführt, so muss die dazu eingesetzte Fällmittelmenge auf die zur Geruchsvermeidung eingesetzte KRONOFLOC-Menge angepasst sein, um eine unnötige Fällmittelzugabe zu vermeiden. Aufgrund der für die Vorklärung und das Belebungsbecken beschriebenen Prozesse ist davon auszugehen, dass die zur Phosphorelimination einzusetzende Dosiermenge reduziert werden kann. Dazu ist eine ganzheitliche Bilanzierung des in der Kanalisation zur Sulfidfällung und des auf der Kläranlage zur Phosphatfällung eingesetzten Fällmittels erforderlich. Aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge lässt sich dies nur durch eine messwertgestützte Regelung der jeweiligen Dosieranlagen bewerkstelligen.

Schlammbehandlung, -faulung und -entsorgung

Mit der Dosierung von KRONOFLOC verbessern sich nach Herstellerangaben die Eindick- und Entwässerungseigenschaften des Klärschlammes, sein Heizwert verringert sich. Es fällt mehr Schlamm

an, was zu einer Verminderung der Aufenthaltsdauer im Faulraum und zu einer Erhöhung des Wärmebedarfs führt. Während der Schlammfäulung kann u. a. Eisenphosphat wiederum mit dem entstehenden Schwefelwasserstoff unter Bildung von Eisensulfid wirken und auf diese Weise den H₂S-Gehalt des Faulgases reduzieren und die Gasqualität verbessern.

Allerdings treten alle vorgenannten Aspekte auch dann ein, wenn auf der Kläranlage Eisensalze zur Phosphorelimination verwendet werden, manche der Aspekte bei der Verwendung von Kalk bzw. Aluminiumsalzen. Je nachdem, wie gut der Fällmitteleinsatz zur Sulfidverminderung und der Fällmitteleinsatz zur Phosphatelimination aufeinander abgestimmt sind, werden die Auswirkungen einer KRONOFLOC-Dosierung erkennbar sein oder nicht.

Fällmittel sind z. T. Neben- oder Abfallprodukte großtechnischer Prozesse. In diesen Fällen können Verunreinigungen wie z. B. Schwermetalle oder organische Halogenverbindungen auftreten, die durch die Produktion oder die natürliche Beschaffenheit der Ausgangsrohstoffe bedingt sind. Es ist davon auszugehen, dass die Verunreinigungen in den Fällungsschlamm aufgenommen werden und sich dadurch die Frachten im anfallenden Klärschlamm entsprechend erhöhen.

Der Gehalt an Verunreinigungen in den Fällmitteln sollte daher so gering wie möglich sein. Das Arbeitsblatt A 202 der ATV-DVWK (2004 A) formuliert Richtwerte für den Schwermetall- und AOX-Gehalt eisen- bzw. aluminiumhaltiger Fällmittel. Die Richtwerte basieren unter Annahme bestimmter Randbedingungen auf Modellrechnungen für den Schwermetalleintrag in den Klärschlamm bei Verwendung von Fällmitteln zur *Phosphorelimination*.

KRONOFLOC enthält als Eisenfällmittel ebenfalls die o. g. Verunreinigungen. Obwohl die Substanz im vorliegenden Fall nicht zur Phosphat- sondern zur Sulfidfällung eingesetzt wird, sollen die Richtwerte des ATV-DVWK (2004 A) zu einem orientierenden Vergleich herangezogen werden (Tab. 13.3).

Stoff X	Massenanteil	C _x [mg/l]	Stoffgehalt bezogen auf Fe [mg/kg Fe]	Richtwert (ATV-DVWK, 2004 a) [mg/kg Fe]	Ausnutzung Richtwert [%]
Pb	9 ppm	12,285	103	260,0	39,8
Cd	< 0,1 ppm	0,137	1	2,9	39,6
Cr	3 ppm	4,095	34	260,0	13,3
Cu	0,3 ppm	0,410	3	230,0	1,5
Ni	< 5 ppm	6,825	57	58,0	99,1
Hg	< 0,01 ppm	0,014	0	2,3	5,0
Zn	11 ppm	15,015	126	720,0	17,6
AOX	< 2 ppm	2,730	23	100,0	23,0

Tab. 13.3:
Gehalt an Schwermetallen und AOX in KRONOFLOC im Vergleich zu den Richtwerten für eisenhaltige Fällmittel gem. ATV-DVWK (2004 A); *Graudruck: Wert basiert auf BG*

Aus vorstehender Tabelle wird deutlich, dass die Gehalte der aufgeführten Stoffparameter fast alle deutlich unter den Richtwerten liegen; der mit seiner Bestimmungsgrenze (BG) angesetzte Nickelgehalt in KRONOFLOC unterschreitet den Richtwert gem. A 202 nur knapp.

Der Einfluss der KRONOFLOC-Dosierung auf die Belastung des Klärschlammes mit als toxisch eingestuften Schwermetallen und AOX soll nachfolgend näher betrachtet werden. Durchgeführt wird eine Modellrechnung, der folgende Annahmen zugrunde liegen:

- Die Phosphorelimination erfolgt mit einem weitestgehend schadstofffreien Fällmittel
- Angesetzt wird eine für die Randbedingungen der Teststrecke Köln-Ensen zur Geruchsvermeidung empfohlene KRONOFLOC-Dosierung von i. M. 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser unter Zugrundelegung der Stoffeigenschaften gem. Herstellerangaben
- Einwohnerbezogener Schmutzwasseranfall: 130 l/(E·d)
- Abwasserbedingter, einwohnerbezogener Schlammfall: 50 g m_T/(E·d)
- Fällungsbedingter Schlammfall: 2,5 g m_T/(E·d)
- Retentionsraten im Klärschlamm gem. ATV (1999), KOPPE UND STOZEK (1999)

Die allein auf die Dosierung zurückzuführenden Erhöhungen der Stoffgehalte C_x im Klärschlamm werden in Tab. 13.4 sowohl den Grenzwerten gem. der geltenden Klärschlammverordnung (ABF-KLÄRV, 1992; „Grenzwert 1“) gegenüber gestellt, als auch den Grenzwertvorschlägen des Arbeitspapiers der EU zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000; „Grenzwert 2“) und denen des BMU / BMVEL (2002; „Grenzwert 3“).

Tab. 13.4: Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l/m³ Abwasser auf den Gehalt an toxischen Schwermetallen und AOX im Klärschlamm und Vergleich mit verschiedenen Grenzwerten; *Graudruck*: Wert basiert auf BG; (Datei: Kap_13 > Kap_13_01 > Modellrechnungen_KRONOFLOC.xls)

Dosiermittel				Klärschlamm							
Stoff X	Massenanteil		C _x [mg/l]	Retentionsrate	C _x	Grenzwert 1	Ausnutzung	Grenzwert 2	Ausnutzung	Grenzwert 3	Ausnutzung
				im Klärschlamm [%]	[mg/kg m _T]	AbfKlarV (1992) [mg/kg m _T]	Grenzwert 1 [%]	EU (2000) [mg/kg m _T]	Grenzwert 2 [%]	BMU/BMVEL (2002) [mg/kg m _T]	Grenzwert 3 [%]
Pb	9	ppm	12,285	80	1,37	900	0,2	200	0,7	40	3,4
Cd	<	0,1 ppm	0,137	50	0,01	5	0,2	2	0,5	0,5	1,9
Cr	3	ppm	4,095	60	0,34	900	0,0	600	0,1	25	1,4
Cu	0,3	ppm	0,410	50	0,03	800	0,0	600	0,0	50	0,1
Ni	<	5 ppm	6,825	40	0,38	200	0,2	100	0,4	25	1,5
Hg	<	0,01 ppm	0,014	80	0,00	8	0,0	2	0,1	0,2	0,8
Zn	11	ppm	15,015	50	1,05	2.000	0,1	1.500	0,1	330	0,3
AOX	<	2 ppm	2,730	15	0,06	500	0,0	500	0,0	k. A.	k. A.

Abzulesen ist, dass die Grenzwerte der Klärschlammverordnung und des Arbeitspapiers zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie durch die infolge Dosierung hervorgerufenen Konzentrationserhöhungen nur zu einem sehr geringen Anteil ausgenutzt werden, so dass noch Raum für eine höhere Dosierung besteht – auch in Verbindung mit einer Phosphatelimination durch Metallsalze. Auch die sehr strengen Grenzwertvorschläge des BMU/BMVEL werden deutlich eingehalten, wobei der Bleigehalt als Spitzenwert herausragt.

Die als Beurteilungsmaßstab herangezogene Klärschlammverordnung sowie die Grenzwertvorschläge der in Diskussion befindlichen Papiere treffen keine Aussage über den Gehalt an Mangan. Der Mangangehalt besitzt jedoch für die energetische Klärschlammverwertung Relevanz (17. BImSchV, § 5 „Anforderungen an Verbrennungsanlagen“). Aufgrund des nicht unbedeutenden Mangananteils in

KRONOFLOC liegt unter den o. g. Berechnungsannahmen der Mangengehalt im Klärschlamm bei 1.334 mg/kg m_T.

13.1.1.2 Auswirkung der Aufsalzung

Mit der Dosierung von KRONOFLOC ist eine Erhöhung der Chlorid-Konzentration im Abwasserstrom verbunden. Sie beträgt bei einer spezifischen Dosiermenge von i. M. 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser ca. 14,7 mg/l (vgl. Tab. 13.2). Da kommunale Kläranlagen dem Abwasser kein Chlorid entziehen können, wird die Konzentrationserhöhung auch im Kläranlagenablauf festzustellen sein; dieser Aspekt wird in Kap. 13.1.2.1 näher betrachtet.

Die mittlere Chlorid-Konzentration häuslichen Schmutzwassers liegt bereits ohne Dosierung in einer Größe von ca. 100 bis 110 mg/l. Die Erhöhung durch die KRONOFLOC-Dosierung ist nicht unwesentlich und insofern relevant, als dass ab etwa 100 mg Cl⁻/l verstärkt Korrosionen an abwassertechnischen Anlagen festzustellen sind (KOPPE UND STOZEK, 1999). Ein negativer Einfluss auf die Reinigungsleistung der Kläranlage, z. B. durch Dichteschichtungen oder eine Beeinflussung der Biozönose, ist erst ab Konzentrationen von etwa 2.000 mg Cl⁻/l zu erwarten und kann daher ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 10.2.3).

Nach Kap. 13.1.1.1 kann, abhängig von den jeweils herrschenden Bedingungen, der Fällmittelbedarf zur Phosphatelimination durch eine KRONOFLOC-Dosierung im Kanalnetz gesenkt werden. Können auf der Kläranlage chloridhaltige Eisensalze (gebräuchliche Produkte vgl. ATV-DVWK, 2004 A) eingespart werden, fällt die mit der Phosphor-Elimination verbundene Aufsalzung geringer aus. So ist es möglich, dass im Ablauf der Kläranlage, nach Reduzierung des P-Fällmittels, keine erhöhte Chlorid-Konzentration festzustellen ist. Entscheidend sind die Bedingungen des Einzelfalls, die eine integrierte, messwertgestützte Regelung der Dosiereinrichtungen zur Geruchs- und Phosphatelimination erforderlich machen.

13.1.1.3 Auswirkung einer reduzierten Säurekapazität

Nach Kap. 9.2.2 wird durch die Dosierung von KRONOFLOC die Säurekapazität des Abwassers reduziert. Je nach Umfang der Reduzierung kann dies zu einer Hemmung der biologischen Reinigungsprozesse auf der Kläranlage führen. BEVER ET AL. (1993) geben für den Ablauf einstufiger Belebungsanlagen im Trockenwetterfall eine Mindest-Säurekapazität von 1,5 mmol/l an.

Die potenzielle Reduzierung der Säurekapazität infolge KRONOFLOC-Dosierung wird bei einer für die Kanal-Teststrecke zur Geruchsvermeidung empfohlenen Dosiermenge von 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser auf Grundlage einer stöchiometrischen Berechnung mit 0,24 mmol/l abgeschätzt. Vergleicht man diese Reduzierung mit der Säurekapazität im Ablauf der Filterstufe des GWK Köln-Stammheim im Jahr 2004 von i. M. 4,5 mmol/l, so beträgt die Reduzierung ca. 5 %. Bei einer Dosie-

zung von KRONOFLOC in der o. g. Größenordnung ist daher kein signifikanter Einfluss auf die biologischen Reinigungsprozesse in einer Kläranlage zu erwarten.

Werden auf der Kläranlage „sauer reagierende“ Phosphat-Fällmittel eingesetzt (Metallsalze, Polymere), so kann die Dosiermenge dieser Mittel infolge der KRONOFLOC-Dosierung u. U. reduziert werden (vgl. Kap. 13.1.1.1). In Abhängigkeit von den Bedingungen des Einzelfalls ist es dann möglich, dass im Endeffekt keine Absenkung der Säurekapazität eintritt.

13.1.2 Auswirkungen auf Gewässer

13.1.2.1 Kläranlagenablauf

Zur Beurteilung der Auswirkungen einer KRONOFLOC-Dosierung auf die Konzentrationen bzw. Frachten an AOX und als toxisch eingestuften Schwermetallen im Ablauf einer Kläranlage wird eine Modellrechnung durchgeführt. Betrachtet wird das Szenario, dass der Irh. Zufluss des GWK Köln-Stammheim in Höhe von 45.336.794 m³/a (Wert im Jahr 2003) zur Geruchsreduzierung vollständig mit KRONOFLOC behandelt wird (Hinweis: die Vorgabe einer Jahresschmutzwassermenge ist nur für die Frachtberechnung relevant). Die KRONOFLOC-Dosierung wird mit i. M. 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser angesetzt und orientiert sich damit an den Verhältnissen in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen. Der einwohnerspezifische Schmutzwasseranfall beträgt 130 l/(E d). Die Retentionsraten im Klärschlamm werden gem. ATV (1999) sowie KOPPE UND STOZEK (1999) gewählt. Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in Tab. 13.5 zusammengestellt.

Die auf die KRONOFLOC-Dosierung zurückzuführenden, rechnerischen Erhöhungen der Konzentrationen C_x bzw. Frachten B_x im Kläranlagenablauf werden zum einen den Schwellenwerten gem. Abwasserabgabengesetz (ABWAG, 1976; Konzentration: „Standard 1“; Fracht: „Standard 2“) gegenübergestellt. Zum anderen werden die Schwellenwerte des Europäischen Schadstoff-Emissionsregisters (EPER; EG, 2000) zur Beurteilung herangezogen. Bei der Anwendung der EPER-Schwellenwerte ist zu beachten, dass kommunale Kläranlagen nicht in ihren Geltungsbereich fallen, da es sich bei ihnen nicht um meldepflichtige Anlagen gem. IVU-Richtlinie (EG, 1996) handelt. Überschreitungen der EPER-Schwellenwerte können jedoch als Indiz für eine potenzielle Gewässerbelastung gewertet werden, so dass sie als Beurteilungsmaßstab z. B. bei der Bestandsaufnahme gem. WRRL (EG, 2000 A) verwendet werden (so z. B. in STUA SIEGEN, 2004).

Tab. 13.5: Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l/m³ Abwasser auf den Gehalt an toxischen Schwermetallen und AOX im Kläranlagenablauf und Vergleich mit verschiedenen Umweltstandards (Frachtabgaben basieren auf der Jahresschmutzwassermenge des lrh. Zulaufes zum GWK Köln-Stammheim im Jahre 2003 in Höhe von 45.336.794 m³/a); *Graudruck*: Wert basiert auf BG; (Datei: Kap_13 > Kap_13_01 > Modellrechnungen_-KRONOFLOC.xls)

Dosiermittel				Retentionsrate im Klärschlamm [%]	Kläranlagenablauf							
Stoff X		Massenanteil	C _x [mg/l]		C _x [µg/l]	B _x [kg/a]	Standard 1 AbwAG (1976) [µg/l]	Ausnutzung Standard 1 [%]	Standard 2 AbwAG (1976) [kg/a]	Ausnutzung Standard 2 [%]	Standard 3 EPER (EG, 2000) [kg/a]	Ausnutzung Standard 3 [%]
Pb		9 ppm	12,285	80	0,138	6,24	50	0,3	2,5	249,5	20	31,2
Cd	<	0,1 ppm	0,137	50	0,004	0,17	5	0,1	0,5	34,7	5	3,5
Cr		3 ppm	4,095	60	0,092	4,16	50	0,2	2,5	166,3	50	8,3
Cu		0,3 ppm	0,410	50	0,011	0,52	100	0,0	5,0	10,4	50	1,0
Ni	<	5 ppm	6,825	40	0,229	10,40	50	0,5	2,5	415,9	20	52,0
Hg	<	0,01 ppm	0,014	80	0,000	0,01	1	0,0	0,1	6,9	1	0,7
Zn		11 ppm	15,015	50	0,420	19,06	k. A.	k. A.	k.A.	k. A.	100	19,1
AOX	<	2 ppm	2,730	15	0,076	3,47	100	0,1	10,0	34,7	1.000	0,3

Eisen und Mangan sind in der Tabelle nicht aufgeführt da sie durch die o. g. Standards nicht reglementiert werden. Beide Stoffe besitzen zwar keine direkte toxische Wirkung, doch können sie in höheren Konzentrationen durchaus schädlich wirken (vgl. Kap. 10.2.7) und werden weiter unten näher betrachtet.

Erkennbar ist, dass die Konzentrations-Schwellenwerte des ABWAG von der durch KRONOFLOC-Dosierung hervorgerufenen Konzentrationserhöhung nur zu einem sehr geringen Teil ausgenutzt werden. Die Fracht-Schwellenwerte des ABWAG hingegen werden aufgrund der hohen Jahresschmutzwassermenge bei den Parametern Pb, Cr, Ni überschritten; umso höher zu werten ist es, dass der Fracht-Schwellenwert für die übrigen Parameter deutlich unterschritten wird. Betrachtet man die EPER-Schwellenwerte, so werden diese allein infolge KRONOFLOC-Dosierung zu einem erheblichen Anteil ausgenutzt. Unter Berücksichtigung der im kommunalen Abwasser ohnehin enthaltenen Schwermetall- bzw. AOX-Frachten und der gemeinsam mit den Metallsalzen zur Phosphor-Elimination zugeführten Verunreinigungen werden die EPER-Schwellenwert mit Sicherheit deutlich überschritten.

Tab. 13.6 zeigt die auf Grundlage gemessener Konzentrationen und Durchflüsse im Ablauf des GWK Köln-Stammheim bestimmten Schwermetallfrachten für die Jahre 1996 – 2001 (MUNLV NRW, 2004). Tatsächlich bestimmt werden konnten nur Jahresfrachten für Nickel; für alle übrigen Parameter lagen die Konzentrationswerte zumindest teilweise unter der Bestimmungsgrenze (BG), so dass eine Frachtberechnung nur einen oberen Grenzwert liefert, die tatsächlichen Frachten jedoch niedriger sind. Bezieht man die in Tab. 13.5 angegebene, auf die KRONOFLOC-Dosierung zurückzuführende Frachterhöhung von 10,4 kg Ni/a für den Parameter Nickel (beachte: zugrunde liegt die BG für Ni) auf die in Tab. 13.6 für die Jahre 1996, 1997 und 1999 angegebenen Nickel-Gesamtfrachten im Kläranlagenablauf, so liegt der Anteil der zudosierten Fracht bei ca. 1,4 – 2,3 %. Hierdurch und durch die

Größenordnungen der in Tab. 13.6 für die übrigen Parameter angegebenen Werte, kommt zum Ausdruck, dass die in Tab. 13.5 aufgeführten, limitierenden Frachtwerte aller Wahrscheinlichkeit nach bereits ohne KRONOFLOC-Dosierung überschritten werden.

Tab. 13.6: Jährliche Schwermetallfrachten im Ablauf des GWK Köln-Stammheim (MUNLV NRW, 2004)

Jahr	Pb [kg/a]	Cd [kg/a]	Cr [kg/a]	Cu [kg/a]	Ni [kg/a]	Hg [kg/a]	Zn [kg/a]
1996	< 270	< 25	< 250	< 450	760	< 17	< 5.100
1997	< 240	< 23	< 260	< 430	600	< 16	< 4.300
1998	< 290	< 27	< 270	< 360	< 410	< 15	< 5.200
1999	< 260	< 25	< 260	< 330	460	< 8,5	< 4.700
2000	< 260	< 26	< 260	< 280	< 440	< 8,6	< 4.400
2001	< 300	< 28	< 280	< 320	< 440	< 9,3	< 4.700

Die Ergebnisse der Modellrechnung gem. Tab. 13.5 können nur der Orientierung dienen. Die nachfolgenden Überlegungen lösen sich von der emissionsbezogenen Sichtweise und suchen den Vergleich mit Gütestandards, die Anforderungen an die Wasserqualität aus Sicht der Wassernutzungen und aquatischer Biozönosen formulieren. Dies sind:

- **Standard 1:** Allgemeine Güteanforderungen (AGA) für Fließgewässer (LWA NRW, 1991).
- **Standard 2:** Chemische Güteklassifikation von Fließgewässern (LAWA, 1998); als Standard verwendet werden Anforderungen gemäß Gewässergüteklasse II.
- **Standard 3:** Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink (LAWA, 1998 A); als Standard verwendet werden die Zielvorgaben für das Schutzgut „Aquatische Gemeinschaften“.
- **Standard 4:** Anforderungen an Fließgewässer bei Nutzung zur Trinkwasserversorgung (DVGW, 1996); als Standard verwendet werden die Normalanforderungen.

Eine derartige Betrachtung ist nur möglich, wenn folgende vereinfachende Annahme getroffen wird: Im Vergleich zum Abwasserstrom des Kläranlagenablaufs ist der Abfluss im Gewässer oberhalb der Einleitungsstelle vernachlässigbar klein (Beispiel: Einleitung des gereinigten Abwassers eines größeren Einzugsgebietes in ein Gewässer mit schwacher Grundwasseranbindung und daher u. U. in den Sommermonaten sehr geringem Niedrigwasserabfluss). Aufgrund dieser Annahme werden die auf Grundlage der KRONOFLOC-Dosierung berechneten Konzentrationen im Gewässer überschätzt. Setzt man diese Konzentrationen in Bezug zu geltenden Wasserqualitätsstandards, so wird erkennbar, ob und in welchem Umfang einzelne Inhaltsstoffe als gewässerbelastend anzusehen sind.

In nachfolgender Tab. 13.7 sind die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Betrachtung, die ebenfalls in Form einer Modellrechnung durchgeführt wird, dargestellt. Neben der bereits genannten Annahme, dass der Kläranlagenablauf auf ein „trockenes“ Gewässer trifft, wird folgendes zugrunde gelegt:

- KRONOFLOC-Dosierung von i. M. 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser (s. o.)
- Einwohnerbezogener Schmutzwasseranfall: 130 l/(E·d)
- Retentionsraten im Klärschlamm gem. ATV (1999), KOPPE UND STOZEK (1999), LWA NRW (1989); die Retentionsrate für den Parameter Fe wurde nach Angaben des RUHRVERBANDES gewählt; die Retentionsraten für die Parameter Ca und AFS TR wurden angenommen (rote Zahlenwerte) da keine Literaturangaben zur Verfügung standen.

Tab. 13.7: Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers auf den Stoffgehalt im Gewässer und Vergleich mit verschiedenen Umweltstandards; vereinfachende Annahme: Abfluss im Gewässer oberhalb des Kläranlagenzulaufs vernachlässigbar klein; Gaudruck: Wert basiert auf BG; (Datei: Kap_13 > Kap_13_01 > Modellrechnungen_KRONOFLOC.xls)

Dosiermittel			Retentionsrate im Klärschlamm [%]	Gewässer								
Stoff X	Massenanteil	C _x [mg/l]		C _x [µg/l]	Standard 1 LWA NRW (1991) [µg/l]	Ausnutzung Standard 1 [%]	Standard 2 LAWA (1998) [µg/l]	Ausnutzung Standard 2 [%]	Standard 3 LAWA (1998 A) [µg/l]	Ausnutzung Standard 3 [%]	Standard 4 DVGW (1996) [µg/l]	Ausnutzung Standard 4 [%]
Fe	8,7 %	118.755	89	732	2.000	36,6	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	200	365,8
Cl ⁻	19,2 %	262.000	0	14.672	200.000	7,3	100.000	14,7	k. A.	k. A.	100.000	14,7
Ca	2,5 %	34.125	50	956	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	100.000	1,0
Mn	1,4 %	19.110	50	535	2.000	26,8	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	30	1.783,6
Mg	0,6 %	8.190	50	229	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	30.000	0,8
AFS TR	< 10 ppm	13.650	50	0,587	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
P	0,6 ppm	0,800	30	0,031	300	0,0	150	0,0	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Pb	9 ppm	12.285	80	0,138	20	0,7	k. A.	k. A.	3,4	4,0	10	1,4
Cd	< 0,1 ppm	0,137	50	0,004	1	0,4	k. A.	k. A.	0,07	5,5	1	0,4
Cr	3 ppm	4,095	60	0,092	30	0,3	k. A.	k. A.	10,0	0,9	30	0,3
Cu	0,3 ppm	0,410	50	0,011	40	0,0	k. A.	k. A.	4,0	0,3	20	0,1
Ni	< 5 ppm	6,825	40	0,229	30	0,8	k. A.	k. A.	4,4	5,2	30	0,8
Hg	< 0,01 ppm	0,014	80	0,000	0,5	0,0	k. A.	k. A.	0,04	0,4	1	0,0
Zn	11 ppm	15,015	50	0,420	300	0,1	k. A.	k. A.	14,0	3,0	100	0,4
AOX	< 2 ppm	2,730	15	0,076	40	0,2	25	0,3	k. A.	k. A.	30	0,3

Die auf die KRONOFLOC-Dosierung zurückzuführende, unter den o. g. Annahmen rechnerisch ermittelte Eisen-Konzentration im Gewässer beträgt ca. 0,7 mg/l. Damit wird Standard 1 (Allgemeine Güteanforderung (AGA) gem. LWA NRW, 1991) zu knapp 37 % ausgenutzt. Dies ist nicht unerheblich, zieht man in Betracht, dass die KRONOFLOC-Dosierung bei höheren Sulfidkonzentrationen temporär u. U. um ein mehrfaches stärker sein kann und die aus dem kommunalen Abwasser und einer etwaigen Phosphatfällung mit eisenhaltigen Mitteln stammenden Eisenmengen hinzugerechnet werden müssen. Da das Fe(II) aus KRONOFLOC die Oxidation in der Belebungsstufe durchlaufen hat, ist davon auszugehen, dass überwiegend Fe(III) in das Fließgewässer eingeleitet wird. Daher ist - unter Voraussetzung eines aeroben Milieus im Fließgewässer - nicht zu vermuten, dass es zu den in Kap. 10.2.7 beschriebenen, fischgefährdenden Prozessen kommt. Für den Einzelfall, d. h. insbesondere bei höherer KRONOFLOC-Dosierung, u. U. in Verbindung mit auf der Kläranlage eingesetzten, eisen- bzw. manganhaltigen Hilfsstoffen, ist eine Analyse des Kläranlagenablaufs und des Fließgewässers zu empfehlen.

Durchströmt das den Klärablauf aufnehmende Fließgewässer im weiteren Verlauf größere Standgewässer, ist eine Sedimentation der Eisenverbindungen und eine damit verbundene Anreicherung im Sediment der Standgewässer nicht auszuschließen. Tritt in den Standgewässern jahreszeitlich bedingt eine Sauerstoffarmut in der Kontaktzone zwischen Wasserkörper und Sediment ein, können an das Eisen gebundene Nähr- und Schadstoffe abrupt remobilisiert werden und das aquatische System u. U. erheblich beeinträchtigen (vgl. Kap. 10.2.7.1).

Die in Standard 4 (DVGW, 1996) im Hinblick auf die Nutzung eines Fließgewässers zur Trinkwasserversorgung in erster Linie aufbereitungstechnisch motivierte Normalanforderung von 0,2 mg Fe/l bezieht sich auf den Gehalt an gelöstem Eisen. Gelöst kommt Eisen weitgehend als Fe(II) vor. Da das Fe(II) aus KRONOFLOC die Oxidation in der Belebungsstufe durchlaufen hat, ist anzunehmen, dass überwiegend Fe(III) in das Fließgewässer eingeleitet wird. Die in Tab. 13.7 aufgeführte Überschreitung des Standards 4 bezüglich Eisen ist demnach nicht aussagekräftig.

Auch der unter Standard 4 für *Mangan* angegebene Wert von 0,03 mg Mn/l bezieht sich auf die gelöste Form des Schwermetalls. Es ist aber davon auszugehen, dass Teile des mit KRONOFLOC zudosierten Mn(II) durch Oxidation im Belebungsbecken zu schwer löslichen partikulären Mn(IV)-Verbindungen oxidiert werden, so dass der als Standard-Ausnutzungsgrad angegebene Wert von 1.784 % die tatsächlichen Gegebenheiten überschätzt. Allerdings ist angesichts der erheblichen Überschreitung des Standards und der Tatsache, dass Mn(II) nicht so leicht oxidierbar ist wie Fe(II), im Einzelfall eine nähere Untersuchung geboten. Beachtenswert ist, dass Mangansalze im Gewässer bereits ab 0,5 mg Mn/l auf Fische als Nervengift wirken (DVWK, 1996); allerdings liegen die für Fische letalen Konzentrationen bei 75 – 1.200 mg Mn/l, also um ein Vielfaches höher. Was die möglichen Auswirkungen in Standgewässern anbelangt, gelten die weiter oben zum Parameter Eisen getroffenen Aussagen analog.

Die Emission des Parameters *Chlorid* wird durch die Standards 2 und 4 gleichermaßen stark eingeschränkt. So sind aus Sicht der aquatischen Lebensgemeinschaften sowie der Trinkwasserversorgung Chloridkonzentrationen von maximal 100 mg/l im Gewässer anzustreben. Da die mittlere Chloridkonzentration häuslichen Schmutzwassers bereits ca. 105 mg/l beträgt und zusätzliche, erhebliche Chloridbelastungen aus betrieblichem Abwasser nicht ausgeschlossen werden können, muss die Aufsalzung durch abwassertechnische Hilfsstoffe im Bereich von Entwässerungssystemen, die in schwach wasserführende oder ökologisch sensible Gewässer einleiten, auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben.

Die mit KRONOFLOC eingebrachten *Calcium-, Magnesium- und Phosphor-Konzentrationen* sind in Bezug auf die tolerierbaren Werte vernachlässigbar gering.

Der Blick auf die als *toxisch eingestuft*en Schwermetalle sowie AOX zeigt erwartungsgemäß, dass die aquatischen Lebensgemeinschaften (Standard 3) die höchsten Anforderungen an die Wasserqualität

stellen. Für die Parameter Pb, Zn, Ni, Cd werden die Zielvorgaben dieses Standards mit bis zu ca. 5,5 % ausgeschöpft.

13.1.2.2 Undichte Kanalisation

Das mit KRONOFLOC dotierte Abwasser kann grundsätzlich auch über Undichtigkeiten die Kanalisation verlassen und auf diesem Weg das Grundwasser belasten. Nach Kap. 10.1.1 exfiltriert im Durchschnitt nicht mehr als 1% des Schmutzwasserabflusses und damit auch des Dosiermittels aus der Kanalisation. In Kanalstrecken, die als baulich sanierungsbedürftig eingestuft werden, mehr.

Von den Inhaltsstoffen der Substanz KRONOFLOC (vgl. Tab. 9.2) sind folgende für die Qualität des Grundwassers relevant:

- Chlorid
- Schwermetalle

Die Erdalkalimetalle *Calcium* und *Magnesium* sind im Grundwasser stark vertreten und werden nicht durch Gütestandards reglementiert. Der Gehalt an *freier Salzsäure* (HCl) ist gering und führt, i. V. m. mit der Freisetzung von HCl bei der Eisensulfidbildung zu keiner signifikanten pH-Wert-Absenkung (vgl. Kap. 12.5.3.3), so dass der pH-Wert kommunalen Abwassers auch mit KRONOFLOC-Dosierung i. a. im basischen Bereich liegen wird (Hinweis: dies ist relevant für das Bindungsverhalten exfiltrierter Schwermetalle im Bodenkörper, s. u.). Die *Phosphor*-Konzentration in KRONOFLOC ist deutlich geringer als die im Abwasser. Die zugeführte Phosphor-Fracht kann aufgrund des gegenüber dem Abwasserstrom um Größenordnungen geringeren Dosierstromes vernachlässigt werden; gleiches gilt für den Parameter AFS. Die Frachterhöhung bezüglich AOX liegt nur im Bereich weniger Promillepunkte, so dass auch dieser Parameter nicht näher betrachtet wird.

Chlorid wird im Boden kaum adsorbiert und besitzt eine hohe Mobilität. Die Mobilität ist abhängig vom Bodenwasserhaushalt; ein hoher Sickerwasserstrom (versickernder Niederschlag) begünstigt den Transport aus der ungesättigten Bodenzone in den Grundwasserkörper. Legt man die Verhältnisse der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen zugrunde und nimmt eine Exfiltrationsrate von 1% an (s. o.), so tritt ohne Dosierung täglich eine Fracht von ca. 10,6 kg Cl⁻/d aus der Kanal-Teststrecke aus (Berechnungsgrundlage: am Ende der Teststrecke gemessene, mittlere Konzentration von 113 mg Cl⁻/l; Trockenwetterabfluss von i. M. 9.410 m³/d). Bei einer Dosiermenge von i. M. 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser ergibt sich eine zusätzliche Chlorid-Exfiltration von 1,4 kg/d, d. h. eine Erhöhung der austretenden Tages-Chloridfracht von ca. 13 %. Je nach hydrogeologischen Gegebenheiten, Vorbelastung und Nutzung (z. B. Trinkwasser, Beregnungswasser) des Grundwassers muss im Einzelfall beurteilt werden, ob eine zusätzliche Fracht in dieser Größenordnung toleriert werden kann. Zur Beurteilung heranzuziehen sind dabei die in Tab. 10.8 aufgeführten Standards. Von einer KRONOFLOC-Dosierung in baulich sanierungsbedürftige Kanalstrecken ist aufgrund der hohen Chloridbelastung des Dosiermittels abzusehen.

Schwermetalle können im Boden vergleichsweise gut an Bodenpartikel gebunden werden. Die Bindung erfolgt durch Adsorption, chemische Fällung oder organische Bindung. Im basischen Milieu ist diese Bindung stark (vgl. Tab. 10.1) und die Grundwassergefährdung ist – bei ausreichendem Abstand zwischen Kanalsohle und Grundwasserspiegel – als gering einzustufen. Zieht man die bereits im Abwasser vorhandenen Frachten *toxisch wirkender Schwermetalle* in Betracht, ist zwar die Erhöhung einzelner Schwermetallkonzentrationen infolge KRONOFLOC-Dosierung erkennbar (vgl. Tab. 13.2), unter der Voraussetzung der genannten starken Bindung an Bodenpartikel ist aber nicht von einer signifikant erhöhten Gefahr für den Grundwasserkörper auszugehen.

Im Vergleich zu den Konzentrationen an toxischen Schwermetallen ist der *Eisen- und Mangan-Gehalt* von KRONOFLOC so hoch, dass die Dosierung dieser Substanz i. a. die Konzentrationen der beiden Schwermetalle im Abwasser dominieren wird (vgl. Kap. 12.5.3). Sowohl Eisen als auch Mangan können im Grundwasser bereits geogen bedingt in höheren Konzentrationen auftreten (vgl. Kap. 10.2.7); dementsprechend existieren für das Grundwasser auch keine Standards, die reglementieren bzw. zur orientierenden Beurteilung herangezogen werden können. Bei hohem oder mittlerem Sauerstoffgehalt im Boden wird Eisen in Form ungelöster Fe(III)-Verbindungen vorliegen, die Bodenporen verstopfen und damit den Kanal im Bereich der Undichtigkeit u. U. teilweise abdichten; bei niedrigem Sauerstoffgehalt und ausreichendem Sulfidvorkommen kann auch die Bildung unlöslicher Sulfidverbindungen die Durchlässigkeit des Bodens reduzieren. Mangan hingegen liegt bereits bei mittlerem Sauerstoffgehalt als Mn(II) vor und ist dann sehr mobil.

Die Gefährdung des Grundwassers durch exfiltrierende toxische Schwermetalle nimmt zu, wenn die den Kanal umgebenden Böden geringes Bindungsvermögen besitzen, die Filterstrecke zwischen Kanal und Grundwasserspiegel gering ist (Extremfall: Abwasserkanal liegt im Grundwasser) oder wenn größere Mengen von versickerndem, saurem Niederschlagswasser eine Remobilisierung gebundener Schwermetalle bewirken können. In diesen Fällen ist eine nähere Beurteilung der Sachlage aufgrund hydrogeologischer Aspekte erforderlich. Als Orientierungswerte können dabei die Geringfügigkeitschwellenwerte gem. LAWA (2004) verwendet werden (vgl. Tab. 10.20).

13.1.2.3 Entlastung

Bei Regenwetter besteht i. a. keine Notwendigkeit, dem Abwasser geruchsvermeidende Substanzen zuzuführen (vgl. Kap. 10.1.2). Durch eine abflussgeregelte Dosierung ist daher sicherzustellen, dass dem Mischwasserabfluss kein KRONOFLOC zudosiert wird.

Fällt die Dosiersteuerung aus, kann es zur Entlastung des mit KRONOFLOC dotierten Abwassers kommen. Anhand einer Modellrechnung soll der ungünstige Fall betrachtet werden, dass die Dosierstelle unmittelbar oberhalb eines Entlastungsbauwerks liegt (vgl. Abb. 10.1, Fall 2). Zugrunde gelegt wird dabei ein KRONOFLOC-Dosierstrom von 0,112 l KRONOFLOC/m³ Abwasser; eine Remobilisierung von infolge KRONOFLOC-Dosierung gebildeten Ablagerungen wird nicht angesetzt, da diese in

der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht beobachtet wurden. Dem Dosierstrom liegt die Annahme zugrunde, dass die Dosierung in einen Teilstrom erfolgt, der 50 % des mit KRONOFLOC zu behandelnden Abwasserstroms in der geruchsbelasteten Kanalstrecke ausmacht (Hinweis: Das Verhältnis des Abwasserstroms, in den dosiert wird, zu dem behandlungsbedürftigen Abwasserstrom hängt davon ab, in welchem Umfang unterhalb des Dosierpunktes weitere Zuflüsse hinzukommen. Auf der Strecke zwischen dem Dosierpunkt und der geruchsbelasteten Strecke wird KRONOFLOC daher i. a. bereichsweise überdosiert sein. Bei der durchgeführten Modellrechnung wird in Anlehnung an die Verhältnisse in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen davon ausgegangen, dass der mit KRONOFLOC zu behandelnde Abwasserstrom am Ende der Teststrecke eine Größe von ca. 160 l/s hat. Die hierfür erforderliche spezifischen Dosiermenge beträgt 0,056 l KRONOFLOC/m³ Abwasser. Da die Dosierung an einer Stelle erfolgt, an der nur etwa 80 l/s Abwasser fließen, ist die KRONOFLOC-Konzentration im Dosierpunkt doppelt so hoch wie in dem zu behandelnden Abwasserstrom am Ende der Teststrecke. Daher werden 2·0,056 = 0,112 l KRONOFLOC/m³ Abwasser angesetzt.). Weiterhin wird in der Modellrechnung ein für die Bemessung von RÜ bzw. RÜB gem. ATV-Arbeitsblatt A 128 (ATV, 1992) zugrundezulegendes Mindestmischverhältnis von m=7 angesetzt (vgl. Kap. 10.1.2). Auf dieser Grundlage ergeben sich die potenziellen Konzentrationserhöhungen im Entlastungsabfluss infolge KRONOFLOC-Dosierung gem. Tab. 13.8. Als Referenz dienen die üblicherweise im Entlastungsabfluss auftretende Stoffkonzentrationen C_x (Hinweis: Für die Parameter NO₂-N, Ca, AFS TR und AOX liegen diesbezüglich keine Angaben vor).

Dosiermittel				Entlastungsabfluss		
Stoff X		Massenanteil	C _x [mg/l]	Konz. ohne Dosierung ¹⁾	pot. Konz.-Erhöhung infolge Dosierung	
				C _x [mg/l]	ΔC _x [μg/l]	ΔC _x [%]
Fe		8,7 %	118.755	0,71	1.663	234,2
Cl		19,2 %	262.000	13,13	3.668	27,9
Ca		2,5 %	34.125	k.A.	478	k. A.
Mn		1,4 %	19.110	0,025	268	1.070,2
Mg		0,6 %	8.190	k. A.	115	k. A.
AFS TR	<	10 ppm	13,650	k. A.	0,191	k. A.
P		0,6 ppm	0,800	1,530	0,011	0,0
Pb		9 ppm	12,285	0,055	0,172	0,3
Cd	<	0,1 ppm	0,137	0,001	0,002	0,2
Cr		3 ppm	4,095	0,021	0,057	0,3
Cu		0,3 ppm	0,410	0,090	0,006	0,0
Ni	<	5 ppm	6,825	0,012	0,096	0,8
Hg	<	0,01 ppm	0,014	0,000	0,000	1,0
Zn		11 ppm	15,015	0,387	0,210	0,1
AOX	<	2 ppm	2,730	k. A.	0,038	k. A.

Tab. 13.8: Potenzielle Konzentrationserhöhungen im Entlastungsabfluss einer Mischwasserentlastungsanlage infolge einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,112 l/m³ Abwasser; *Graudruck*: Wert basiert auf BG; (Datei: Kap_13 > Kap_13_01 > Modellrechnungen_KRONOFLOC.xls)

1) Für Cl, Fe und Mn durch Mischungsrechnung ermittelt (m=7; Konz. im RW: 0 mg Cl/l, 0,38 mg Fe/l (Kap. 10), 0 mg Mn/l), übrige Konzentrationen: Mittelwerte bzw. Mediane gem. Kap. 10

Erkennbar ist, dass die Konzentrationen von Fe, Cl⁻ und Mn, deutlich angehoben werden - im Gegensatz zu den übrigen Parametern.

Die ohne KRONOFLOC-Dosierung im Entlastungsabfluss anzutreffende *Eisenkonzentration* von ca. 0,7 mg Fe/l wird infolge KRONOFLOC-Dosierung um ca. 1,7 mg Fe/l auf 2,4 mg Fe/l erhöht. Im Gewässer wird sich diese Konzentration bei Regenwetter i. a. reduzieren. Es ist davon auszugehen, dass mit KRONOFLOC zudosiertes Fe(II) größtenteils über den im Regenwasserabfluss i. a. in ausreichendem Umfang vorhandenen freien Sauerstoff zu Fe(III) oxidiert wird; eine Gefährdung von Fischen durch Kiemenschäden (vgl. Kap. 10.2.7) kann insofern weitgehend ausgeschlossen werden.

Die *Mangankonzentration* im Entlastungsabfluss erhöht sich infolge der zugrunde gelegten KRONOFLOC-Dosierung um 1.070 % auf insgesamt ca. 0,3 mg/l. Eine Schädigung im Gewässer (vgl. Kap. 10.2.7) ist bei dieser Konzentration nicht zu erwarten, zumal eine weitere Verdünnung im Gewässer bei der Modellrechnung unberücksichtigt geblieben ist. Gleiches gilt für die ca. 28 %-ige Erhöhung der *Chloridkonzentration*.

13.2 Auswirkungen von NUTRIOX auf Kläranlagen und Gewässer

In Analogie zur Betrachtung des Dosiermittels KRONOFLOC in Kap. 13.1 werden in Tab. 13.9 die stofflichen Eigenschaften der Substanz NUTRIOX den Richtwerten des Merkblattes DWA-M 115-2 (DWA, 2005) im Sinne einer Ersteinschätzung gegenübergestellt. In Graudruck dargestellte Werte basieren hier und im weiteren Text auf den für die jeweiligen Parameter angegebenen Bestimmungsgrenzen (BG), sind tatsächlich also kleiner und werden nur zur Orientierung genannt. Auch ist zu beachten, dass die stoffliche Zusammensetzung des Dosiermittels schwankt (vgl. Gegenüberstellung der typischen Zusammensetzung von NUTRIOX und der Zusammensetzung verschiedener Produktmuster in Tab. 9.1).

Nach Tab. 13.9 liegen die Stoffkonzentrationen C_x in NUTRIOX durchweg unter den Richtwerten des Merkblattes DWA-M 115-2. Allerdings liegen zu Nitrit und Quecksilber keine Analysedaten vor. Es ist auch darauf hinzuweisen, dass die Angaben über den Schwermetallgehalt nicht der Herstellerangabe entstammen, wie dies bei KRONOFLOC der Fall war, sondern durch Analyse mehrerer Produktmuster durch die STEB KÖLN AÖR bestimmt wurden. Der pH-Wert von NUTRIOX liegt mit ca. 7 in dem durch das Merkblatt vorgegebenen Toleranzbereich von 6,5 bis 10.

Stoff X		Massenanteil	C _x [mg/l]	Richtwert für Abwasser DWA-M 115-2 (2005) [mg/l]	Ausnutzung Richtwert [%]
NO ₃ -N		7,65 %	109.013	k. A.	k. A.
NO ₂ -N		k. A.	k. A.	10	k. A.
NH ₄ -N	<	0,002 %	28,5	200	14,3
Ca		10,9 %	155.325	k. A.	k. A.
AFS TR	<	10 ppm	14.300	k. A.	k. A.
P	<	1 ppm	1.430	50	2,9
Pb		0,006 ppm	0,008	1	0,8
Cd		0,005 ppm	0,008	0,5	1,5
Cr		0,13 ppm	0,180	1	18,0
Cu		0,07 ppm	0,096	1	9,6
Ni		0,10 ppm	0,140	1	14,0
Hg		k. A.	k. A.	0,1	k. A.
Zn		0,09 ppm	0,130	5	2,6
AOX	<	0,14 ppm	0,200	1	20,0

Tab. 13.9: Stoffkonzentrationen im Dosiermittel NUTRIOX und Vergleich mit Richtwerten für das Einleiten nicht häuslichen Abwassers in öffentliche Abwasseranlagen gem. DWA-M 115-2; Graudruck: Wert basiert auf BG;

(Datei: Kap_13 > Kap_13_02 > Indirekteinleitung_NUTRIOX.xls)

Hinweis: Der für NH₄-N angegebene Richtwert bezieht sich auf Anlagen > 5.000 EW

Die nachstehende Tab. 13.10 zeigt die potenziellen Konzentrationserhöhungen im Trockenwetterabfluss infolge einer NUTRIOX-Dosierung von 0,048 l NUTRIOX/m³ Abwasser (vgl. Einleitung zu Kap. 13). Zu erkennen ist, dass bei der angesetzten Dosierstärke der Nitratgehalt des Trockenwetterabflusses durch die NUTRIOX-Dosierung dominiert wird, die Calciumerhöhung eher untergeordnete Rolle spielt und der Anstieg der übrigen Stoffkonzentrationen mit weniger als 1 ‰ vernachlässigbar gering ist.

Dosiermittel				Trockenwetterabfluss		
Stoff X		Massenanteil	C _x [mg/l]	Konz. ohne Dosierung ¹⁾ C _x [mg/l]	pot. Konz.-Erhöhung infolge Dosierung ΔC _x [μg/l]	ΔC _x [%]
NO ₃ -N		7,65 %	109.013	0,4	5.233	1.308,2
NO ₂ -N		k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
NH ₄ -N	<	0,002 %	28,5	41	1	0,0
Ca		10,9 %	155.325	70	7.456	10,7
AFS TR	<	10 ppm	14.300	352	0,686	0,0
P	<	1 ppm	1.430	7,13	0,069	0,0
Pb		0,006 ppm	0,008	0,020	0,000	0,0
Cd		0,005 ppm	0,008	0,001	0,000	0,0
Cr		0,13 ppm	0,180	0,024	0,009	0,0
Cu		0,07 ppm	0,096	0,068	0,005	0,0
Ni		0,10 ppm	0,140	0,040	0,007	0,0
Hg		k. A.	k. A.	0,001	k. A.	k. A.
Zn		0,09 ppm	0,130	0,232	0,006	0,0
AOX	<	0,14 ppm	0,200	0,075	0,010	0,0

Tab. 13.10: Potenzielle Konzentrationserhöhungen im Trockenwetterabfluss infolge einer NUTRIOX-Dosierung von 0,048 l/m³ Abwasser; Graudruck: Wert basiert auf BG;

(Datei: Kap_13 > Kap_13_02 > Modellrechnungen_NUTRIOX.xls)

1) N-Konzentrationen: Mediane der Messdaten im lrh. Kanalnetz des GWK Stammheim 1995 - 2003, Gehalt an AFS TR: Median der Messdaten in den Zuläufen zur Kanaltreststrecke Köln-Ensen; übrige Konzentrationen: Mittelwerte bzw. Mediane gem. Kap. 10, wobei für Ni und Hg die Mittelwerte für häusliches Schmutzwasser angesetzt werden

13.2.1 Auswirkungen auf eine Kläranlage

Mit der Dosierung von NUTRIOX (Calciumnitrat-Lösung) in die Kanalisation sind nach Kap. 9.1.2 folgende Effekte verbunden:

- Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, vorzugsweise durch Denitrifikation
- Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen
- Erhöhung der Calcium-Konzentration und damit der Gesamthärte des Abwassers
- Fällungsreaktionen infolge Dosierung

Unter Berücksichtigung der beim Einsatz von NUTRIOX im lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim (vgl. Kap. 11) und in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen gewonnenen Erkenntnisse (vgl. Kap. 12) ist festzuhalten:

Der zudosierte Nitrat-Stickstoff (vgl. Tab. 13.10) kann in der Kanalisation weitgehend denitrifiziert werden, so dass im Zulauf zur Kläranlage keine signifikante Erhöhung des Gesamt-Stickstoffgehaltes eintritt. Voraussetzungen hierfür sind:

- Bedarfsgerechte NUTRIOX-Dosierung
- Ausreichend große Denitrifikationsgeschwindigkeit (Einflussfaktoren: ausreichender Gehalt an leichter abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, anoxisches Milieu, wenig bzw. keine Hemmstoffe, pH-Wert im Bereich 6 bis 9, Temperaturen > 10° C; vgl. Kap. 9.1.2)
- Ausreichend großer Abstand zwischen Dosierstelle und Kläranlage

Die beiden letztgenannten Voraussetzungen sind i. a. bei üblichem kommunalem Schmutzwasser in größeren Kanalnetzen während der für die Entwicklung von Gerüchen maßgebenden Frühjahrs- bis Herbstphase gegeben.

Die mit der NUTRIOX-Dosierung verbundene *Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen* (BSB₅, vgl. Kap. 9.1.2) wurde in Kap. 11.5.3 in einer Modellrechnung für das lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim zu ca. 3 % abgeschätzt; der Wert basiert auf vereinfachenden Annahmen und überschätzt das tatsächliche Maß der Reduzierung. Bei bedarfsgerechter Dosierung von NUTRIOX kann davon ausgegangen werden, dass zwar eine Reduzierung des BSB₅-Gehaltes stattfindet, diese aber in einer Größenordnung bleibt, die innerhalb der üblichen Schwankungsbreite dieses Parameters liegt. Eine Dosierung von leichter abbaubarer organischer Substanz auf der Kläranlage zur Kompensation des BSB₅-Verlustes wird i. a. nicht erforderlich sein.

Durch die NUTRIOX-Dosierung erhöht sich die *Calcium-Konzentration* des Abwassers um ca. 11 % (vgl. Tab. 13.10) und damit auch dessen Gesamthärte. Wird auf der Kläranlage Kalkhydrat zur Phosphorelimination eingesetzt, ist aufgrund dieser Aufhärtung eine höhere Kalkhydratmenge erforderlich (vgl. Kap. 10.2.6.1). Ein erhöhter Calcium-Gehalt wirkt sich günstig auf den Düngewert von Klärschlamm aus.

Was die mit der NUTRIOX-Dosierung u. U. einhergehenden *Fällungsreaktionen* (Calciumcarbonatbildung und Calciumphosphatfällung bei erhöhtem pH-Wert; Fällungsprozesse durch die im Dosiermittel enthaltenen Schwermetalle) anbelangt, wurde in Kap. 12.5.2.4 für die Teststrecke Köln-Ensen festgestellt, dass diese unter den dort geltenden, für kommunales Abwasser typischen Bedingungen, nur von untergeordneter Bedeutung sind und sich daher in der Folge auch nicht auf einer Kläranlage bemerkbar machen werden.

13.2.2 Auswirkungen auf Gewässer

13.2.2.1 Kläranlagenablauf

Zur Beurteilung der Auswirkungen einer NUTRIOX-Dosierung auf die Konzentrationen bzw. Frachten relevanter Stoffe im Kläranlagenablauf wird eine Modellrechnung durchgeführt (Tab. 13.11). Betrachtet wird das Szenario, dass der lrh. Zufluss des GW Köln-Stammheim in Höhe von 45.336.794 m³/a (Wert im Jahr 2003) zur Geruchsreduzierung vollständig mit NUTRIOX behandelt wird (Hinweis: die Vorgabe einer Jahresschmutzwassermenge ist nur für die Frachtberechnung relevant). Die NUTRIOX-Dosierung wird mit i. M. 0,048 l NUTRIOX/m³ Abwasser angesetzt und orientiert sich damit an den Verhältnissen in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen. Der einwohnerspezifische Schmutzwasseranfall beträgt 130 l/(E·d). Die Retentionsraten im Klärschlamm werden gem. ATV (1999), KOPPE UND STOZEK (1999) und LWA NRW (1989) gewählt; die Retentionsraten für die Parameter Ca und AFS TR wurden angenommen (rote Zahlenwerte) da keine Literaturangaben zur Verfügung standen.

Die auf die NUTRIOX-Dosierung zurückzuführenden, rechnerischen Erhöhungen der Konzentrationen C_x bzw. Frachten B_x im Kläranlagenablauf werden in Analogie zur Betrachtung von KRONOFLOC (vgl. Kap. 13.1.2.1) den Standards des Abwasserabgabengesetzes (ABWAG, 1976) und des Europäischen Schadstoff-Emissionsregisters (EPER; EG, 2000) zur Beurteilung gegenübergestellt.

Tab. 13.11 macht deutlich, dass die auf NUTRIOX zurückzuführenden Konzentrations- und Frachterhöhungen vernachlässigbar klein bzw. sehr gering sind – ausgenommen Calcium; allerdings wird Calcium weder durch das ABWAG noch durch das EPER reglementiert. Trotz der hohen Jahresschmutzwassermenge (s. o.) werden die Frachtschwellenwerte des ABWAG nur zu einem kleinen Teil, die des EPER vernachlässigbar gering ausgenutzt.

Tab. 13.11: Auswirkung einer NUTRIOX-Dosierung von 0,048 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftiges Abwasser auf den Kläranlagenablauf; der Frachtberechnung liegt die Jahresschmutzwassermenge des lrh. Einzugsgebietes des GWK Köln-Stammheim zugrunde; *Graudruck*: Wert basiert auf BG; (Datei: Kap_13 > Kap_13_02 > Modellrechnungen_NUTRIOX.xls)

Dosiermittel				Retentionsrate im Klärschlamm [%]	Kläranlagenablauf							
Stoff X	Massenanteil		C _x [mg/l]		C _x [µg/l]	B _x [kg/a]	Standard 1 AbwAG (1976) [µg/l]	Ausnutzung Standard 1 [%]	Standard 2 AbwAG (1976) [kg/a]	Ausnutzung Standard 2 [%]	Standard 3 EPER (EG, 2000) [kg/a]	Ausnutzung Standard 3 [%]
NO ₃ -N	7,65	%	109.013	k. A.	irrelevant, da dosierter N in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert wird							
NO ₂ -N	k. A.	%	k. A.	k. A.								
NH ₄ -N	< 0,002	%	28,5	k. A.								
Ca	10,9	%	155.325	50	3.728	169.007	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
AFS TR	< 10	ppm	14.300	50	0,343	15,56	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
P	< 1	ppm	1.430	30	0,048	2,18	100	0,0	15	14,5	5.000	0,0
Pb	0,006	ppm	0,008	80	0,000	0,00	50	0,0	2,5	0,1	20	0,0
Cd	0,005	ppm	0,008	50	0,000	0,01	5	0,0	0,5	1,7	5	0,2
Cr	0,13	ppm	0,180	60	0,003	0,16	50	0,0	2,5	6,3	50	0,3
Cu	0,07	ppm	0,096	50	0,002	0,10	100	0,0	5,0	2,1	50	0,2
Ni	0,10	ppm	0,140	40	0,004	0,18	50	0,0	2,5	7,3	20	0,9
Hg	k. A.	ppm	k. A.	80	k. A.	k. A.	1	k. A.	0,1	k. A.	1	k. A.
Zn	0,09	ppm	0,130	50	0,003	0,14	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	100	0,1
AOX	< 0,14	ppm	0,200	15	0,005	0,22	100	0,0	10,0	2,2	1.000	0,0

Die nachfolgende Tab. 13.12 löst sich von der emissionsbezogenen Sichtweise und setzt die in einer Modellrechnung ermittelten, rechnerischen Konzentrationserhöhungen infolge NUTRIOX-Dosierung in Bezug zu Standards, die Anforderungen an die Wasserqualität aus Sicht der Wassernutzungen und aquatischer Biozönosen formulieren. Im einzelnen sind dies:

- **Standard 1:** Anforderungen an Fließgewässer bei Nutzung zur Trinkwasserversorgung (DVGW, 1996); als Standard verwendet werden die Normalanforderungen.
- **Standard 2:** Allgemeine Güteanforderungen (AGA) für Fließgewässer (LWA NRW, 1991).
- **Standard 3:** Chemische Güteklassifikation von Fließgewässern (LAWA, 1998); als Standard verwendet werden Anforderungen gemäß Gewässergüteklasse II.
- **Standard 4:** Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink (LAWA, 1998 A); als Standard verwendet werden die Zielvorgaben für das Schutzgut „Aquatische Gemeinschaften“.

Möglich wird diese Betrachtung durch die vereinfachende Annahme, dass die Kläranlage in ein „trockenes“ Gewässer einleitet (Einzelheiten vgl. Kap. 13.1.2.1). Darüber hinaus wird folgendes zugrunde gelegt:

- NUTRIOX-Dosierung von i. M. 0,048 l NUTRIOX/m³ Abwasser (s. o.)
- Einwohnerbezogener Schmutzwasseranfall: 130 l/(E·d)
- Retentionsraten im Klärschlamm gem. ATV (1999), KOPPE UND STOZEK (1999), LWA NRW (1989); die Retentionsraten für die Parameter Ca und AFS TR wurden angenommen (rote Zahlenwerte) da keine Literaturangaben zur Verfügung standen.

Tab. 13.12: Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses einer NUTRIOX-Dosierung von 0,048 l/m³ Abwasser auf den Stoffgehalt im Gewässer und Vergleich mit verschiedenen Umweltstandards; vereinfachende Annahme: Abfluss im Gewässer oberhalb des Kläranlagenzulaufs vernachlässigbar klein; Graudruck: Wert basiert auf BG; (Datei: Kap_13 > Kap_13_02 > Modellrechnungen_NUTRIOX.xls)

Dosiermittel			Retentionsrate im Klärschlamm [%]	Gewässer									
Stoff X	Massenanteil	C _x [mg/l]		C _x [µg/l]	Standard 1 DVGW (1996) [µg/l]	Ausnutzung Standard 1 [%]	Standard 2 LWA NRW (1991) [µg/l]	Ausnutzung Standard 2 [%]	Standard 3 LAWA (1998) [µg/l]	Ausnutzung Standard 3 [%]	Standard 4 LAWA (1998 a) [µg/l]	Ausnutzung Standard 4 [%]	
NO ₃ -N	7,65%	109.013	k. A.	irrelevant, da dosierter N in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert wird									
NO ₂ -N	k. A.	%	k. A.										
NH ₄ -N	< 0,002%	28,5	k. A.										
Ca	10,9%	155.325	50	3.728	100.000	3,7	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	
AFS TR	< 10	ppm	14,300	50	0,343	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	
P	< 1	ppm	1,430	30	0,048	k. A.	k. A.	300	0,0	150	0,0	k. A.	k. A.
Pb	0,006	ppm	0,008	80	0,000	10	0,0	20	0,0	k. A.	k. A.	3,4	0,0
Cd	0,005	ppm	0,008	50	0,000	1	0,0	1	0,0	k. A.	k. A.	0,07	0,3
Cr	0,13	ppm	0,180	60	0,003	30	0,0	30	0,0	k. A.	k. A.	10,0	0,0
Cu	0,07	ppm	0,096	50	0,002	20	0,0	40	0,0	k. A.	k. A.	4,0	0,1
Ni	0,10	ppm	0,140	40	0,004	30	0,0	30	0,0	k. A.	k. A.	4,4	0,1
Hg	k. A.	ppm	k. A.	80	k. A.	1	k. A.	0,5	k. A.	k. A.	k. A.	0,04	k. A.
Zn	0,09	ppm	0,130	50	0,003	100	0,0	300	0,0	k. A.	k. A.	14,0	0,0
AOX	< 0,14	ppm	0,200	15	0,005	30	0,0	40	0,0	25	0,0	k. A.	k. A.

Tab. 13.12 zeigt, dass die Konzentrationserhöhungen infolge NUTRIOX so niedrig sind, dass sämtliche Vorgaben der Standards nur in geringem bzw. sehr geringem Umfang ausgenutzt werden, die Gewässerqualität von der NUTRIOX-Dosierung demnach nahezu unbeeinflusst bleibt.

13.2.2.2 Undichte Kanalisation

Das mit NUTRIOX dotierte Abwasser kann die Kanalisation grundsätzlich auch über Undichtigkeiten der Kanalisation verlassen und auf diesem Weg das Grundwasser belasten. Nach Kap. 10.1.1 exfiltriert im Durchschnitt nicht mehr als 1% des Schmutzwasserabflusses und damit auch des Dosiermittels aus der Kanalisation; in Kanalstrecken, die als baulich sanierungsbedürftig eingestuft werden, mehr.

Von den Inhaltsstoffen der Substanz NUTRIOX (vgl. Tab. 9.1) ist nur der Nitrat-Stickstoff für die weitere Betrachtung von Interesse.

Das ebenfalls in NUTRIOX enthaltene Erdalkalimetall *Calcium* ist im Grundwasser stark vertreten und wird nicht durch Gütestandards reglementiert. Die *Ammonium-Stickstoff-Konzentration* in NUTRIOX liegt maximal in gleicher Größenordnung wie die des kommunalen Abwassers; die mit NUTRIOX zugeführte NH₄-N-Fracht kann aufgrund des gegenüber dem Abwasserstrom um Größenordnungen geringeren Dosierstromes vernachlässigt werden. Gleiches gilt für *Phosphat*, wobei auch die Konzentration im Dosiermittel deutlich kleiner ist als die des Abwassers. Alle übrigen Inhaltsstoffe von NUTRIOX sind in so geringer Konzentration vertreten, dass sie außer acht gelassen werden können.

Das im weiteren zu betrachtende *Nitrat* ist gut wasserlöslich und besitzt eine hohe Mobilität. Die Mobilität ist abhängig vom Bodenwasserhaushalt; ein hoher Sickerwasserstrom (versickernder Niederschlag) begünstigt den Transport aus der ungesättigten Bodenzone in den Grundwasserkörper.

Welcher Anteil des mit NUTRIOX dosierten Nitrat-Stickstoffs aus der Kanalisation austreten und in das Grundwasser gelangen kann, lässt sich nur sehr schlecht abschätzen, da der Umfang der stattfindenden Denitrifikation unbekannt ist. Nicht zu beurteilen ist darüber hinaus, in wie weit in dem an die Kanalisation angrenzenden Bodenkörper eine Umwandlung des Nitrat-Stickstoffs in andere Stickstoffformen stattfindet.

Geht man bei all diesen Unwägbarkeiten vereinfachend davon aus, dass in der Kanalisation keine Denitrifikation stattfindet, setzt man eine Exfiltrationsrate von 1% an (s. o.) und legt die Randbedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen zugrunde (Trockenwetterabfluss von i. M. 9.410 m³/d; Dosiermenge von i. M. 0,048 l NUTRIOX/m³ Abwasser; kein Nitrat-Stickstoff im undotierten Abwasser), so beträgt die auf die NUTRIOX-Dosierung zurückzuführende, exfiltrierende NO₃-N-Fracht ca. 0,5 kg/d. Je nach hydrogeologischen Gegebenheiten, Vorbelastung (in nordrhein-westfälischen Grundwasser-Messstellen wurde eine Konzentration von i. M. 21,7 mg NO₃/l (entspricht 4,9 mg NO₃-N/l) gemessen (MUNLV NRW, 2000); das 90%-Perzentil liegt bei 95,7 mg NO₃/l (entspricht 21,6 mg NO₃-N/l)) und Nutzung (z. B. Trinkwasser, Beregnungswasser) des Grundwassers muss im Einzelfall beurteilt werden, ob eine Fracht in dieser Größenordnung toleriert werden kann. Als Beurteilungsmaßstab kann der Entwurf der Grundwasserrichtlinie (EG, 2003) herangezogen werden, der als Qualitätsnorm einen Wert von 50 mg NO₃/l nennt, entsprechend 11,3 mg NO₃-N/l. Von einer NUTRIOX-Dosierung in baulich sanierungsbedürftigen Kanalstrecken ist aufgrund des hohen Nitrat-Stickstoffgehaltes des Dosiermittels abzusehen.

13.2.2.3 Entlastung

Bei Regenwetter besteht i. a. keine Notwendigkeit, dem Abwasser geruchsvermeidende Substanzen zuzuführen (vgl. Kap. 10.1.2). Durch eine abflussgeregelterte Dosierung ist daher sicherzustellen, dass dem Mischwasserabfluss kein NUTRIOX zudosiert wird.

Fällt die Dosiersteuerung aus, kann es zur Entlastung des mit NUTRIOX dotierten Abwassers kommen. Anhand einer Modellrechnung soll der ungünstige Fall betrachtet werden, dass die Dosierstelle unmittelbar oberhalb eines Entlastungsbauwerks liegt (vgl. Abb. 10.1, Fall 2). Zugrunde gelegt wird dabei ein NUTRIOX-Dosierstrom von 0,096 l NUTRIOX/m³ Abwasser (2·0,048=0,096 l NUTRIOX/m³ Abwasser); eine Remobilisierung von infolge NUTRIOX-Dosierung gebildeten Ablagerungen wird nicht angesetzt, da diese in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht beobachtet wurden. Dem Dosierstrom liegt die Annahme zugrunde, dass die Dosierung in einen Teilstrom erfolgt, der 50 % des mit NUTRIOX zu behandelnden Abwasserstroms in der geruchsbelasteten Kanalstrecke ausmacht (vgl. Hinweis in Kap. 13.1.2.3). Weiterhin wird in der Modellrechnung ein für die Bemessung von RÜ

bzw. RÜB gem. ATV-Arbeitsblatt A 128 (ATV, 1992) zugrundezulegendes Mindestmischverhältnis von $m=7$ angesetzt (vgl. Kap. 10.1.2). Auf dieser Grundlage ergeben sich die potenziellen Konzentrationserhöhungen im Entlastungsabfluss infolge NUTRIOX-Dosierung gem. Tab. 13.13. Als Referenz dienen üblicherweise im Entlastungsabfluss auftretende Stoffkonzentrationen C_x (Hinweis: Für die Parameter $\text{NO}_2\text{-N}$, Ca, AFS TR und AOX liegen diesbezüglich keine Angaben vor).

Dosiermittel				Entlastungsabfluss		
Stoff X	Massenanteil		C_x [mg/l]	Konz. ohne Dosierung ¹⁾	pot. Konz.-Erhöhung infolge Dosierung	
				C_x [mg/l]	ΔC_x [µg/l]	ΔC_x [%]
$\text{NO}_3\text{-N}$	7,65	%	109.013	1,47	1308,15	89,0
$\text{NO}_2\text{-N}$	k. A.	%	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
$\text{NH}_4\text{-N}$	< 0,002	%	28,5	2,39	0,34	0,0
Ca	10,9	%	155.325	k. A.	k. A.	k. A.
AFS TR	< 10	ppm	14.300	k. A.	k. A.	k. A.
P	< 1	ppm	1.430	1,53	0,017	0,0
Pb	0,006	ppm	0,008	0,055	0,000	0,0
Cd	0,005	ppm	0,008	0,001	0,000	0,0
Cr	0,13	ppm	0,180	0,021	0,002	0,0
Cu	0,07	ppm	0,096	0,090	0,001	0,0
Ni	0,10	ppm	0,140	0,012	0,002	0,0
Hg	k. A.	ppm	k. A.	0,000	k. A.	k. A.
Zn	0,09	ppm	0,130	0,387	0,002	0,0
AOX	< 0,14	ppm	0,200	k. A.	0,002	k. A.

Tab. 13.13: Potenzielle Konzentrationserhöhungen im Entlastungsabfluss einer Mischwasserentlastungsanlage infolge einer NUTRIOX-Dosierung von $0,096 \text{ l/m}^3$ Abwasser; Graudruck: Wert basiert auf BG;

(Datei: Kap_13 > Kap_13_02 > Modellrechnungen_NUTRIOX.xls)

1) Mittelwerte bzw. Mediane gem. Kap. 10

Die Tabelle verdeutlicht, dass bei unvorhergesehener NUTRIOX-Dosierung in der o. g. Stärke lediglich der Nitrat-Stickstoff eine signifikante Konzentrationserhöhung erfährt. In der Summe liegt die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration mit ca. $2,8 \text{ mg/l}$ in der Größenordnung der Zielvorgabe von $2,5 \text{ mg NO}_3\text{-N/l}$ der Chemischen Gewässergüteklassifizierung (LAWA, 1998). Bei dieser Konzentration ist nicht davon auszugehen, dass in größerem Umfang fischgiftiges Nitrit gebildet wird.

14 Zusammenfassung

Die im Projekt behandelten Fragestellungen sind zwei Arbeitsbereichen zuzuordnen:

- Grundlagen der Geruchsstoffentstehung
- Verfahren der Geruchsminderung

14.1 Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“

Im Arbeitsbereich „*Grundlagen der Geruchsstoffentstehung*“ ging es um die Beantwortung folgender Fragestellungen:

- Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?
- Mit Hilfe welcher Methode lässt sich „Geruch“ zur Beurteilung der Effizienz geruchsminimierender Substanzen objektiv erfassen und quantifizieren?
- Kann Abwasser aus Indirekteinleitungen als ein maßgebender Verursacher für Geruchsbelastungen in Kanalisationen identifiziert werden?
- Inwieweit beeinflussen verschiedene Faktoren (Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien, Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen von Indirekteinleitern, Wassersparmaßnahmen, Abwassertemperatur, Ablagerungen etc.) die Geruchsstoffentstehung?

Auf der Grundlage umfangreicher labormaßstäblicher Untersuchungen, Literatursichtung, Datensammlung und –auswertung, Umfragekampagnen sowie angewandter verschiedener Geruchsmessmethoden, können folgende Antworten gegeben werden:

Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?

Übergeordnetes Ziel war es, die Geruchsstoffentstehung exemplarisch anhand der Sulfidentwicklung im Vergleich der untersuchten Medien untereinander (Sediment, Sielhaut, fließende Welle) abzuschätzen. Auf Grundlage umfangreicher labormaßstäblicher Untersuchungen sowie Literatursichtung ergaben sich hierzu folgende Erkenntnisse:

Bei den untersuchten Medien Sediment und Sielhaut konnte unter *anoxischen Milieubedingungen* (Nitratgehalt > 0,5 mg NO₃-N/l) sowie *aeroben Milieubedingungen* (Sauerstoffgehalt > 0,5 mg O₂ /l) keine Desulfurikation festgestellt werden. Diese Wirkung wurde zudem nicht durch Zugaben an organischen Substanzen und/oder Sulfat beeinflusst.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf anaerobe Milieubedingungen. Tab. 3.12 zeigt die maximalen Sulfidproduktionsraten in Abhängigkeit vom Medium auf.

Bei den Sedimentversuchen wurde sowohl kommunal geprägtes Abwasser aus dem Kanalnetz der Stadt Köln als auch kommunal geprägtes Abwasser der Stadt Kassel eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Herkunft des Abwassers keine sichtbaren Auswirkungen auf die Sulfidentwicklung hat.

a) Sulfidentwicklung in der fließenden Abwasserwelle...

...über Desulfurikation (anaerobe Milieubedingungen)

In der Wasserphase wurde, trotz Zugabe von sulfatreduzierenden Bakterien (SRB), organischer Substanz, Sulfat, sowie einer Erhöhung der Abwassertemperatur auf bis zu 23 °C keine Desulfurikation (Sulfatatmung) festgestellt.

Bei einem Kanal ohne Sielhaut und ohne Ablagerungen ist auch bei mitgeschwemmten sulfatreduzierenden Bakterien in der fließenden Abwasserwelle durch Desulfurikation (Sulfatatmung) keine Sulfidbildung zu erwarten!

...über Desulfuration (anaerobe Milieubedingungen)

Eine Desulfuration (Abbau organischer Schwefelverbindungen) wurde bereits bei einer Abwassertemperatur von 20°C festgestellt.

Bei punktuellen Industrieleitungen mit hohen Konzentrationen an organischen Schwefelverbindungen sowie gleichzeitiger hoher BSB₅-Konzentration von im Mittel 1.000 mg/l, wie diese z. B. über punktuelle Abwassereinleitungen aus Lebensmittelindustrien in das Abwasser einer Kanalisation gelangen können, kann über Desulfuration (Proteinabbau) eine geringe Sulfidentwicklung im Abwasser von bis zu 1,64 mg S²⁻/(l*h) stattfinden. Bei häuslichem Abwasser spielt die Desulfuration infolge der in geringen Konzentrationen vorhandenen organischen Schwefelverbindungen eine untergeordnete Rolle.

b) Sulfidentwicklung in der Sielhaut in Abhängigkeit von...

...pH-Wert (anaerobe Milieubedingungen)

Die Laborversuche zur Sielhaut zeigten, dass der optimale pH-Wertbereich für die Desulfurikation zwischen pH 7 und pH 8 und demnach in einem für häusliches Abwasser relevanten Bereich liegt.

Die pH-Wert-Regulierung bewirkt keine Verhinderung der Desulfurikation, da SRB in einem pH-Wertbereich von pH 5 bis pH 9,5 überleben können. Zudem stellt eine pH-Wert-Regulierung keine geeignete Maßnahme zur Verminderung von Geruchsemissionen aus Kanalisationen dar, da die Einstellung des pH-Wertes jenseits des optimalen pH-Wertbereiches zu H₂S- oder Ammoniakbildungen führen kann.

...Sielhautdicke (anaerobe Milieubedingungen)

Mit einem Beginn der Sulfidentwicklung ist nach drei bis vier Tagen Sielhautwachstum zu rechnen.

Die Dicke der Sielhaut beeinflusste unwesentlich die Sulfidproduktionsrate.

Im Kanalbetrieb kann nur durch häufige Kanalspülungen (in langen Trockenwetterperioden z. B. wöchentlich) – die zu sehr hohen Betriebskosten führen – die durch die Sielhaut verursachte H₂S-Problematik verringert werden, da bereits geringe Sielhautdicken zu Sulfidproblemen führen können. Aufgrund der Sielhautneubildung führen Kanalspülungen daher nur zu kurzfristigen Effekten der Sulfidvermeidung.

...Fließzeit (anaerobe Milieubedingungen)

Die maximale Sulfidproduktionsrate stellte sich bei den Laborversuchen etwa zwei Stunden nach Versuchsbeginn ein und blieb anschließend weitgehend konstant. In der Wachstumsphase der Bakterien wurde dabei das Substrat zunächst logarithmisch, dann zunehmend stationär und später mit abnehmender Abbaurate gemäß Michaelis-Menten-Beziehung umgesetzt.

...organische Belastung (BSB₅, anaerobe Milieubedingungen)

Die Laborversuche zur Sielhaut zeigten, dass die Sulfidproduktionsrate wesentlich durch die im Abwasser enthaltene Konzentration an organischer Substanz beeinflusst wird. Eine deutliche Beeinflussung der Sulfidproduktionsrate war bei einer BSB₅-Konzentration > 500 mg/l zu beobachten.

Belastungsschwankungen im Abwasser durch organische Substanz, z. B. verursacht durch punktuelle Industrieabwassereinleitungen der Lebensmittelindustrie, führen zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten. Nur eine an die stofflichen Abflussbedingungen im Kanal adaptierte Dosierstrategie führt zu einem effektiven Geruchsmanagement.

...Sulfatgehalt (anaerobe Milieubedingungen)

Die Laborversuche zur Sielhaut zeigten, dass die Sulfidproduktionsrate durch die im Abwasser enthaltene Konzentration an Sulfat beeinflusst wird. Die Sulfidproduktionsrate wurde bei einer Sulfatkonzentration > 600 mg/l deutlich beeinflusst. Die maximalen Sulfidproduktionsraten lagen bei einem Sulfat zu BSB₅ -Verhältnis von 1,5:1 bis 2:1.

Belastungsschwankungen im Abwasser durch Sulfat z. B. verursacht durch punktuell eingeleitete Industrieabwassereinleitungen können zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten führen.

c) Sulfidentwicklung im Sediment in Abhängigkeit von...

...pH-Wert, ...Fließzeit (anaerobe Milieubedingungen)

Vgl. Ausführungen zur Sulfidentwicklung in der Sielhaut.

...organische Belastung (BSB₅, anaerobe Milieubedingungen)

Wie bei den Laborversuchen zur Sielhaut zeigte sich bei den Laborversuchen zum Sediment, dass eine steigende organische Belastung im Abwasser mit einer Zunahme der Sulfidproduktionsrate einherging. Eine deutliche Beeinflussung der Sulfidproduktionsrate war bei einer BSB₅-Konzentration > 500 mg/l zu beobachten.

Ablagerungen im Kanal stellen eine Quelle der Sulfidproduktion dar. Besonders in Kanalhaltungen mit punktuell eingeleiteten organisch belasteten Abwässern aus der Industrie sollte bei Geruchsproblemen das Auftreten von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen, wie z. B. gelegentliche Schwallspülungen, eingeleitet werden.

...Sulfatgehalt (anaerobe Milieubedingungen)

Die Laborversuche zum Sediment zeigten, dass mit steigender Sulfatkonzentration im Abwasser die Sulfidproduktionsrate anstieg. Es zeigte sich zudem, dass bereits bei niedrigen Sulfatgehalten Sulfid produziert wurde, was vermutlich damit zusammenhängt, dass in die Sedimentschichten diffundierte Sulfat dort als Sauerstoffreserven fungierten und somit auch bei niedrigen Sulfatkonzentrationen hohe Sulfidproduktionsraten hervorriefen.

Besonders in Kanalstreckenbereichen mit punktuell eingeleiteten sulfathaltigen Abwässern sollte bei Geruchsproblemen das Vorhandensein von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden.

...Sedimentschichtdicke (anaerobe Milieubedingungen)

Die Sedimentschichthöhen, welche bis zu einer Dicke von 4 cm variiert wurde, beeinflusste unwesentlich die Sulfidproduktionsrate. Bereits geringe Schichthöhen führten zu Sulfidproduktionen.

Ablagerungen in geringen Schichthöhen können bereits zu Geruchsproblemen führen.

...Sedimentzusammensetzung (anaerobe Milieubedingungen)

Die stoffliche Zusammensetzung des Abwassers sowie des Sedimentes spielte bei den Laborversuchen eine untergeordnete Rolle. Es zeigte sich bei den Laborversuchen, dass mit Zunahme des Korndurchmessers der Anteil an organischer Trockensubstanz abnahm. Bei einer Zunahme der organischen Trockensubstanzkonzentration im Sediment konnte eine leichte Zunahme der Sulfidproduktionsrate beobachtet werden.

Die stoffliche Zusammensetzung des Abwassers sowie des Sedimentes hat nicht zwingend eine begünstigende Auswirkung auf die Desulfurikation.

Mit der Abnahme des Korndurchmessers steigt der Anteil an organischer Trockensubstanz und damit ggf. das einhergehende Sulfidbildungspotential.

d) Hemmfaktoren auf die Wachstumsrate von SRB

Eine Zugabe von Nitrat oder Sauerstoff in das Abwasser führten bei den Siedhaut- sowie Sedimentbatchversuchen je nach Abwasserzusammensetzung zu einer kurzzeitigen oder langzeitigen *Hemmung der Desulfurikation*:

Nitratzugabe:

- Nitratkonzentrationen von $> 0,5$ mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ führten zu Reduktionen der Sulfidproduktion. Für eine effektive Hemmung ist eine mehrtägige Zugabe an Nitrat von mindestens drei Tagen erforderlich.
- Hohe Sulfatkonzentrationen von > 400 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ begünstigen in der Umstellphase von anaerob nach anoxischen Milieubedingungen unter labortechnischen Versuchsbedingungen die Desulfurikation, so dass zur Verhinderung der Sulfidproduktion eine mehr als zwei- bis dreitägige Zugabe an Nitrat notwendig werden kann.

Sauerstoffzugabe:

- Sobald gelöster Sauerstoff dem System zugeführt wurde, fand keine Sulfidproduktion statt.
- Die Hemmwirkung durch gelösten Sauerstoff schien stärker zu sein, als die durch Nitrateinfluss.
- Nach Absetzen der Sauerstoffzufuhr und anschließenden anaeroben Bedingungen begünstigte die Sulfatzugabe ein Wiedereinsetzen der Desulfurikation, während die Zugabe an organischem Substrat, die Sulfidproduktion nicht beeinflusste.

Mit Hilfe welcher Methode lässt sich „Geruch“ zur Beurteilung der Effizienz geruchsminimierender Substanzen objektiv erfassen und quantifizieren?

Die Messung von Geruch erfolgt, da es sich um eine Empfindung des Menschen handelt, unter Zuhilfenahme menschlicher Nasen, also mit Testpersonen („Schnüfflern“). Da der Geruchssinn auch als olfaktorischer Sinn bezeichnet wird, wird dieses Geruchsmessverfahren, das seit 1986 in der VDI-Richtlinie 3881 (1989) und seit 2003 europaweit in der DIN EN 13725 (2003) genormt ist, als „Olfaktometrie“ bezeichnet. Andere Verfahren zur Messung des Geruchs existieren bisher nicht.

Allerdings ist dieses Messverfahren nicht nur personal- und zeitaufwendig und somit teuer, sondern es hat auch den Nachteil, dass keine direkte, kontinuierliche Messung erfolgen kann. Da aber zum einen Geruchsprobleme im Abwasserbereich oft mit Fäulnisprozessen und somit mit hohen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen in der Luft über dem Abwasser einhergehen und zum anderen Schwe-

felwasserstoff in Luft verhältnismäßig einfach und auch online messbar ist, wird bislang in der abwassertechnischen Praxis der Schwefelwasserstoff-Gehalt in der Kanalatmosphäre als Leitparameter für die Geruchsrelevanz verwendet.

Allerdings bringt dies zwei Probleme mit sich. Zum einen kann ein Geruch vorhanden sein, obwohl kein Schwefelwasserstoff gemessen wird – dann reicht die Methode nicht aus. Zum anderen ist die Messung von Schwefelwasserstoff in Luft ungeeignet, wenn es, wie in diesem Projekt, um die Beantwortung der Frage geht, ob durch Zugabe von Chemikalien eine objektive Verbesserung der Abwassereigenschaften in Bezug auf die enthaltenen Geruchsstoffe eintritt oder nicht. Diese Frage hat mit dem Abwasser selbst zu tun, nicht mit der Luft oberhalb des Abwassers. Diese Fragestellung kann derzeit nur nach der Methode der „Geruchsstoff-Emissions-Potentialmessung“ (GEP-Messung) nach FRECHEN UND KÖSTER (1998) beantwortet werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurde diese Methode daher angewendet. Daneben wurden mittels Olfaktometrie, gasanalytischer Messverfahren, und handelsüblicher Online-Messtechnik die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalluft, die Schwefelwasserstoffkonzentration sowie weitere analytisch messbare Parameter erfasst.

Untersucht wurde sowohl häuslich als auch industriell geprägtes Abwasser.

Zu Testzwecken wurde zusätzlich, über einen begrenzten Zeitraum, das chemosensorische Messsystem ODOURVECTOR™ der FA. ALTRASENS auf seine Eignung zur Online-Geruchsüberwachung an Kanalsystemen eingesetzt.

Die Messungen mit dem GC-MS und parallelem Sniffing haben sowohl bei Abwasser häuslicher als auch industrieller Herkunft gezeigt, dass qualitativ eine Detektion von Geruchsstoffen möglich ist. Unter Berücksichtigung des analysierten GEP konnte bei einem exemplarischen Vergleich von zwei Proben, bei der Probe mit dem höheren GEP auch höhere Totalionenströme festgestellt werden. Neben Sulfidverbindungen waren in der Abluft der Kanalatmosphäre der Teststrecke Köln-Ensen (Messschacht 0631) verschiedenste organische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Benzol, Siloxane, Heptan, Oktan, Toluol und Tridecan detektiert worden. Es sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig, um z. B. die in den Gaschromatogrammen der untersuchten kommunal geprägten Abwasserproben aufgefallenen Analogien klären zu können. Messungen des GEP, die zu den GC-MS-Analysen durchgeführt wurden, gaben Aufschluss über die Geruchsrelevanz der untersuchten Industrieabwässer.

Die Messungen an verschiedenen Probenahmeorten der Teststrecke Köln-Ensen haben die prinzipielle Messbarkeit von Kanalemissionen mittels ODOURVECTOR™ gezeigt. Allerdings handelt es sich bei dem Gerät um einen Prototypen, so dass bis zu einem Einsatz des Meßsystems als Geruchsmonitor noch unbeantwortete Fragen geklärt werden müssen. Besonders die Probenahme, unabhängig vom Messsystem (H₂S-Onlinemessgeräte, chemosensorische Messsysteme), ist problematisch, da

durch die ungeklärten Luftströmungsverhältnisse in der Kanalisation nicht erkennbar machen, welche Emissionen mit welcher Verdünnung durch Außenluft gemessen werden.

Die Ergebnisse der im Rahmen des Arbeitsbereiches „*Verfahren der Geruchsminderung*“ durchgeführten Geruchsuntersuchungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen sowie an ausgewählten Stellen des linksrheinischen Kölner Kanalnetzes zeigten sowohl für häusliches als auch für industrielles Abwasser, dass es eben nicht nur H₂S bzw. Sulfid sind, die Geruchsprobleme verursachen. Trotz niedriger Konzentrationen an Schwefelwasserstoff in der Kanalatmosphäre konnten bedenklich hohe GEP im Abwasser festgestellt werden.

Eine Detektion organischer Geruchsstoffe ist über GC-MS mit parallelem Sniffing qualitativ möglich. Jedoch ist die Anwendung dieser Methodik zur Beurteilung der Effizienz von in den Abwasserstrom dosierten geruchsminimierenden Chemikalien als routinemäßige Analyse sowohl aus Zeit- als auch Kostengründen nicht praktikabel. Zu den GEP-Messungen parallel durchgeführte chemosensorische Messungen zeigten, dass mit einer methodisch fundierten Vorgehensweise, nämlich die technisch-sensorische Geruchsmessung, in Kombination mit der GEP-Messmethodik, Geruchsmessungen in ihrer Aussagekraft zu verbessern und zu erweitern sind.

Eine Charakterisierung von Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz kann derzeit nur nach der Methode der „Geruchsstoff-Emissions-Potentialmessung“ (GEP-Messung) nach FRECHEN UND KÖSTER (1998) vorgenommen werden. Andere Verfahren zur Messung der Geruchsrelevanz einer Flüssigkeit existieren bislang nicht.

Kann Abwasser aus Indirekteinleitungen als ein maßgebender Verursacher für Geruchsbelastungen in Kanalisationen identifiziert werden?

Auf der Grundlage von GEP-Messungen wurden direkt am Übergabeschacht in die öffentliche Kanalisation Abwässer verschiedenster Industriezweige untersucht.

Die Untersuchungen zeigten, dass industrielle Abwässer in erhöhtem Masse als potentielle Geruchsquelle relevant sind. Dabei können die Abwasserströme nicht nur produktionsbedingt bereits Geruchsstoffe enthalten. Infolge hoher Abwassertemperaturen sowie hoher Konzentrationen an stark zehrenden Stoffen im Abwasser kann es bereits vor der Übergabestelle in die öffentliche Kanalisation, z. B. durch lange Standzeiten in einem Vorlagebehälter, zur Bildung geruchsintensiver Stoffe kommen.

Bei den Untersuchungen wurde die charakteristische, produktspezifische Geruchsbelastung deutlich, die je nach Ausrichtung der Produktion mehr oder weniger ausgeprägt war. So zeigte sich z. B. dass die untersuchten Abwässer aus den fleischverarbeitenden Betrieben und Brauereien höher mit Geruchsstoffen beladen waren, als das Abwasser der Spedition. Ohne Neutralisation (Vorbehandlung)

lagen die gemessenen GEP der untersuchten Brauereiabwässer deutlich höher als bei einer vor Abgabe in die öffentliche Kanalisation vorbehandelten Abwasserprobe.

Das von einem Betrieb der chemischen Industrie in die öffentliche Kanalisation eingeleitete Abwasser zeigte produktspezifisch unterschiedlich hohe GEP.

Aufgezeigt werden konnte, dass punktuell eingeleitete Abwasserströme aus unterschiedlichen Industrien mittels GEP-Messungen hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz objektiv quantifiziert werden können. Gasanalytische Messungen bis zur Bestimmung der Geruchsart ermöglichten ggf. eine weitere Spezifizierung potentieller Ursachen. Trotz hoher GEP-Werte wurden geringe bis keine Schwefelwasserstoffkonzentrationen festgestellt, so dass dieser Parameter nicht immer als Leitparameter für die Geruchsrelevanz geeignet scheint. Anhand der GEP könnten Einleitbeschränkungen für Geruchsstoffe ausgesprochen und überwacht werden. An dieser Fragestellung muss weiterhin intensiv geforscht werden.

Auf effiziente Weise können zudem mittels GEP-Messungen maßgebliche geruchsbeladene Teilströme und damit Schwachstellen eines Systems aufgezeigt und auf dieser Grundlage gezielt geruchsmindernde Maßnahmen angesetzt werden. Präventivmöglichkeiten zur Minderung der Entstehung von Gerüchen sind stets Symptombekämpfungsmaßnahmen vorzuziehen.

Inwieweit beeinflussen weitere ausgewählte Faktoren die Geruchsentstehung?

a) *Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien*

Auf Grundlage einer umfangreichen Literatursichtung wurden Inhaltsstoffe von Waschmitteln exemplarisch hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz beurteilt. Darauf basierend sollten Umfragen bei Herstellern von Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) weiteren Aufschluss über Mengenänderungen von Inhaltsstoffen aus Haushaltschemikalien aufzeigen. Die WRM-Hersteller verweigerten jedoch die Umfrage, so dass keine Daten zu den Verbrauchsmengen bzw. zu den Veränderungen der Inhaltsstoffmengen erhoben werden konnten. Vielmehr wurde von den Herstellern auf vorhandene Daten des Industrieverbandes Körperpflege- und Waschmittel eV (IKW) verwiesen. Unter Berücksichtigung dieser und vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellten Daten, ergaben sich folgende wesentlichen Ergebnisse:

Seit 1990 werden im Vergleich zu 1994 40% mehr hochkonzentrierte Waschmittel als normal konzentrierte Waschmittel eingesetzt. Kompaktwaschmittel werden erheblich niedriger dosiert als herkömmliche Vollwaschmittel und zeichnen sich im Vergleich zu konventionellen Waschmitteln durch eine niedrigere Abwasserbelastung aus. Bei konventionellen Vollwaschmitteln gelangen pro Waschgang erheblich mehr waschaktive Substanzen und Salze in die Kanalisation, als bei der Verwendung von Kompaktwaschmitteln (UBA, 2005).

Ein Einsatz und die Weiterentwicklung von „Multifunktions-Produkten“ ist bei Geschirrspülmitteln, mit einem verstärkten Einsatz von Phosphaten verbunden. Typische Rezepturen von kompakten und tablettenförmigen Maschinengeschirrspülmitteln enthalten 30% bis 60% Phosphat (UBA, 2005).

Darüber hinaus zeigten sich deutliche Trends zu einem verstärkten Einsatz biologisch leicht abbaubarer Substanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln, wie z. B. den so genannten Zuckertensiden (APG). Inwieweit solche Substanzen in Kanalisationen unter entsprechenden Randbedingungen, z. B. bei sehr langen Aufenthaltszeiten, zu veränderten Umsetzungsprozessen sowie verstärkter Sauerstoffzehrung führen können, wurde bislang nicht untersucht. Es gilt demnach zu klären, ob solche Substanzen bereits bei den Umsetzungsprozessen in der Kanalisation und nicht erst bei den Umsetzungsprozessen in der Kläranlage oder nach 28 Tagen im Gewässer (s. OECD-Abbautests) eine Rolle spielen. Dies müssen praktische Untersuchungen zeigen. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Seit mehreren Jahren wächst der Markt für antibakterielle Reinigungsmittel. Immer mehr Produkte mit bakterizider, antibakterieller oder antimikrobieller Wirkung werden entsprechend der steigenden Nachfrage angeboten. Bislang fehlen Angaben, inwieweit biozide Wirkstoffe, die z. B. Phenole und Chlor enthalten, bei entsprechenden Konzentrationen die mikrobielle Tätigkeit in der Kanalisation beeinträchtigen können und somit ggf. einer mikrobiell verursachten Geruchsstoffbildung entgegenwirken.

b) *Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen aus Indirekteinleitern*

Umfragekampagnen mit Indirekteinleitern in Köln ergaben kaum Rückantworten, so dass die Datengrundlage für eine statistisch abgesicherte Auswertung nicht geeignet war. Eine aufwendige Literatursichtung offenbarte, dass Hinweise sowie Daten zu mikrobiell verursachten Geruchsbelästigungen infolge von sich ändernden Einleitungen spezifischer Abwasserinhaltsstoffe industrieller Abwässer bisher gänzlich fehlen, da insbesondere aus Gründen fehlender, geeigneter Messmethodiken eine Geruchserfassung und -quantifizierung nicht möglich war.

Über eine Erfassung der für eine Geruchsbelastung notwendigen Kenngröße, der Geruchsstoffkonzentration, lassen sich spezielle Probleme der Geruchsbelastung durch industrielle Abwässer dadurch charakterisieren, dass ihr Geruchsstoffemissionspotential bestimmt wird. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zeigten, dass mit Hilfe der GEP-Messmethodik die Relevanz verschiedener industrieller Abwässer gut erfassbar und zu beschreiben ist.

c) *Wassersparmaßnahmen*

Seit den neunziger Jahren ist der Wasserverbrauch allgemein rückläufig. Auf Grundlage der durchgeführten aufwendigen Studien, Datenauswertungen sowie Modellberechnungen konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion des Trinkwasserverbrauchs infolge von Wassersparmaßnahmen stattgefunden hat. In den Jahren 1983 bis 2003 konnte für Deutschland eine durchschnittliche Reduktion des

genutzten Trinkwassers um etwa 15 % nachgewiesen werden. Für die Stadt Köln ergab sich in den Jahren 1986 bis 2001 eine durchschnittliche Reduktion des genutzten Trinkwassers um etwa 10%, für die Stadt Kassel eine durchschnittliche Reduktion des genutzten Trinkwassers um etwa 14%.

Die nachgewiesene Reduktion an tatsächlich genutztem Trinkwasser infolge von Wassersparmaßnahmen kann potentiell eine Reihe von bedenklichen Nebenwirkungen mit sich ziehen.

Die Dimensionierung von Rohrleitungen für die öffentliche Kanalisation erfolgt nach bautechnischen, betriebstechnischen und vor allem nach hydraulischen Gesichtspunkten. So werden Kanalisationen für eine Nutzungsdauer von bis zu 30 Jahren konzipiert, da eine akute Anpassung eines vorhandenen Rohrnetzes an die jeweilige vorherrschende Abwassersituation eines Einzugsgebietes mit erheblichen Kosten verbunden ist. Die Dimensionierung wird auf den höchsten, in ferner Zukunft zu erwartenden Volumenstrom bezogen. Bei einer vermehrten Anwendung von wassersparenden Maßnahmen in den Haushalten kann dies eine beim Zeitpunkt der Bemessung eines Rohrleitungsnetzes nicht berücksichtigte Reduktion der Trinkwasserverbrauchsmenge hervorrufen. Die damit einhergehende Reduktion der zu entsorgenden Abwassermenge kann, aufgrund der veränderten hydraulischen Bedingungen im Kanal, zu einer geringeren Schleppspannung und infolge dessen zu einer geringeren Fließgeschwindigkeit bis hin zu einer Zunahme des Abwasseralters und damit zu einer Begünstigung der Geruchsstoffentstehung führen.

Zukünftig scheint eine weitere drastische Verbrauchssenkung nicht realistisch. Es konnte nachgewiesen werden, dass dem durch Wassersparmaßnahmen nachgewiesenen Spareffekt in den letzten Jahren, vermutlich infolge höherer Ansprüche an Hygiene und Komfort, ein Wassermehrverbrauch entgegengewirkt hat. Unter Berücksichtigung dieses Effektes, sowie des Umstandes, dass viele wassersparende Maßnahmen bereits umgesetzt worden sind und die Grenze des technisch Machbaren und Bezahlbaren bei vielen Haushaltsgeräten erreicht ist, ist mittelfristig keine weitere nennenswerte Abnahme des Pro-Kopf-Wasserverbrauchs zu erwarten.

d) *Abwassertemperatur*

Eine Literaturrecherche ergab keine fundierten Aussagen über die Veränderung der Abwassertemperatur innerhalb von Kanalisationen in den letzten Jahrzehnten. Zur Verfügung stehender Abwassertemperaturdaten aus den Städten Köln und Kassel sollten weiteren Aufschluss über diese Thematik geben. Die Ergebnisse aus Datenerhebungen der Städte Köln und Kassel zeigten, dass hauptsächlich eine Abnahme des Mischwasseranfalls bzw. der Niederschlagsmenge mit einer Zunahme der Abwassertemperatur einhergeht.

Die vorhandene Datengrundlage aus den Städten Köln und Kassel lässt keine statistisch aussagekräftigen Rückschlüsse auf nennenswerte Veränderungen der Abwassertemperatur und damit einhergehenden Geruchsproblemen zu.

Eine Zunahme der Abwassertemperatur im Kanal kann mit einer Erhöhung der mikrobiologischen Aktivität im Abwasser einhergehen. Darüber hinaus sinkt mit steigender Abwassertemperatur die Löslichkeit von Gasen, so dass sich die Konzentration an gelöstem Sauerstoff reduziert. Durch die geringeren Sauerstoffkonzentrationen im Abwasser kann sich ein anaerobes Milieu ausbilden.

Aus beiden zuvor genannten Prozessen kann verstärkt Schwefelwasserstoff entstehen. Die Abwassertemperatur ist damit ein wichtiger Einflussfaktor auf die Geruchsstoffentstehung.

e) Ablagerungsverhalten und Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen

In Ablagerungen kommt es zu anaeroben Abbauprozessen organischer Stoffe und zur Freisetzung der Abbauprodukte sowie der gebildeten Geruchsstoffe in das vorbeiströmende Abwasser, was in der Summe zu erheblichen Geruchsemissionen führen kann. Dies haben die zu Beginn des Kapitels erläuterten Laborversuche gezeigt.

Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Sedimente werden im Wesentlichen durch die organischen Bestandteile beeinflusst (ASHLEY ET AL., 2004). Eine besondere Rolle spielen, im Hinblick auf die Intensität der mikrobiologisch ablaufenden Prozesse, vor allem Sedimente mit Partikelgrößen von 10^{-3} μm bis 1 μm . Dabei weisen Ablagerungen aus Trockenwetterabflüssen einen wesentlich höheren Anteil an organischen Bestandteilen auf, als Ablagerungen aus Oberflächenabflüssen, während Ablagerungen aus Entwässerungsflächen einen deutlich höheren Anteil an anorganischen Bestandteilen aufweisen (SCHÖNHERR, 2003). Da Sedimente aus Kanalsystemen bei Abnahme des Wassergehaltes zur Verkittung neigen, kann es in Zeiten geringeren Durchflusses und einer Aufenthaltszeit von mehreren Stunden zur Verfestigung der am Kanalboden abgelagerten Sedimente kommen. Ablagerungen können vermieden werden, wenn eine erforderliche Mindestwandschubspannung, die von der Volumenkonzentration an absetzbaren Feststoffen abhängig ist, erreicht oder überschritten wird. Zur Vermeidung von Ablagerungen sollte eine Wandschubspannung τ_{min} von $1,0 \text{ N/m}^2$ in keinem Fall unterschritten werden (ATV-DVWK, 2001). Unter der Annahme einer betrieblichen Rauigkeit $k_b = 1,5 \text{ mm}$ sollte z. B. bei einem Mischwasserkanal mit einer Nennweite von DN 1000 und einem Füllungsgrad von $h_T/d = 0,3$ die Fließgeschwindigkeit nicht geringer als $0,87 \text{ m/s}$ betragen (ATV-DVWK, 2001).

Aufgrund komplexer Prozesse in Ablagerungen, wie Konsolidierung, chemische und biologische Interaktionen, zeitliche und räumliche Einflussfaktoren bleiben in der Fachwelt viele Fragestellungen zum Ablagerungsverhalten und Ablagerungsprozess von Fest- und Schwebstoffen bisher unbeantwortet. International nicht vereinheitlichte Vorgehensweisen von Analyseverfahren und Methoden erschweren zudem die Interpretation von Ergebnissen. Hier besteht Forschungsbedarf.

An ausgewählten Stellen der Teststrecke Köln-Ensen wurden die dort *sohlnah transportierten und in Sedimentfallen gesammelten* Feststoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Anhand der Korngrößenverteilung sowie des organischen Feststoffanteils und der Parameter N_{org} und $\text{NH}_4\text{-N}$ kön-

nen die Feststoffe einem so genannten Ablagerungstyp C zugeordnet werden, wonach es sich hierbei um Feststoffe mit einem als hoch einzustufenden Verschmutzungspotential handelt. Der festgestellte mittlere Durchmesser d_{50} von 196 μm bis 600 μm kann als typisch für Mischwasser führende Kanalhaltungen angesehen werden.

Die zur Verfügung stehende Datengrundlage reicht sowohl in Kassel als auch in Köln nicht aus, um statistisch gesicherte Aussagen zum Ablagerungszustand in den Kanalisationen bzw. über die Veränderungen in den letzten Jahren abbilden zu können. Die Daten wurden in der Vergangenheit zum Teil gar nicht oder sehr lückenhaft erfasst. Trotz der Einführung einer digitalen Erfassung der Ablagerungsdaten bestehen weiterhin Defizite in einer gesicherten Datengrundlage zum Ablagerungszustand der Kanalisationen.

Hierzu fehlt es bislang an einer technischen Lösung, die unter wirtschaftlich vertretbarem Aufwand die Ablagerungszustände in begehbaren und nichtbegehbaren Kanalquerschnitten vor der Kanalreinigung messen und vorhersagen lässt. Eine allein im Rahmen einer Kanalbegehung durch Inaugenscheinnahme vorgenommene Beurteilung des Ablagerungszustandes kann zu einer falschen Einschätzung des Ist-Zustandes führen und ist zudem mit hohem personellem und zeitlichem Aufwand verbunden. Sowohl aus technischer und ökologischer als auch aus volkswirtschaftlicher Sicht besteht hierbei dringend Forschungsbedarf.

Einer Umfragekampagne des IKT (MUNLV NRW, 2000 A) zufolge wollen zukünftig 40 % der befragten Netzbetreiber in NRW bedarfsorientierte, haltungsbezogene Reinigungspläne mit angepassten Zeitintervallen erstellen. Eine Möglichkeit besteht z. B. in einer vollständigen Automatisierung der Kanalspülungen. Demzufolge könnten Kanalreinigungen wirtschaftlicher durchgeführt werden. Besonders in Kanalnetzen mit geringem Gefälle könnten Geruchsbelastungen infolge von Ablagerungen über tägliche Schwallspülungen erfolgreich vermindert werden.

Damit zukünftig ein steigender Bedarf an Kanalreinigungen durch ein verbessertes Kosten-Nutzen-Verhältnis dieser Maßnahme aufgefangen werden kann, sind Kenntnisse über die Bildung und Remobilisierung von Ablagerungen im Kanalnetz notwendig. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

14.2 Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“

Der Arbeitsbereich „*Verfahren der Geruchsminderung*“ befasste sich mit der Dosierung geruchsreduzierender bzw. -vermeidender Substanzen in den Abwasserstrom. Der Bericht enthält hierzu eine Auflistung auf dem freien Markt angebotener Verfahren. Die Übersicht gibt Hinweise zu Wirkungsweise, Zugabeform, Erfordernisse, Handhabung, sowie möglichen Problemen bei der Anwendung der jeweiligen Verfahren.

Drei in ihrer Wirkungsweise unterschiedliche Substanzen konnten in diesem Vorhaben näher untersucht werden. Der Schwerpunkt der Betrachtung lag auf der Verwendung der Eisen(II)chlorid-Lösung KRONOFLOC und der Calciumnitrat-Lösung NUTRIOX. Folgende Fragen waren zu klären:

- Wie verhalten sich KRONOFLOC und NUTRIOX beim Transport in der Kanalisation?
- Welche Dosierung von KRONOFLOC und NUTRIOX ist sachgerecht, d. h. effizient in Bezug auf ihr Ziel der Geruchsminimierung und sparsam in der Dosierung?
- Welche Auswirkungen haben KRONOFLOC und NUTRIOX bei sachgerechter Dosierung auf Kläranlage und Gewässer?

NUTRIOX wird, zeitweise begleitet durch ein Abwassermessprogramm, seit mehreren Jahren im *linksrheinischen Kanalnetz des GW Köln-Stammheim* eingesetzt. In Ergänzung hierzu wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes KRONOFLOC und NUTRIOX in einem Versuchsprogramm in einer *rechtsrheinisch gelegenen Kölner Kanal-Teststrecke (Teststrecke Köln-Ensen)* angewendet.

In einer *Kanal-Teststrecke der Stadt Mönchengladbach* wurde, parallel zu den Kölner Untersuchungen, in einem gesondert abgewickelten Versuchsprogramm die Dosierung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) betrachtet. Hier war folgende Frage zu klären:

- Wie effizient ist eine Wasserstoffperoxiddosierung zur Geruchsminimierung?

Eine Untersuchung der Auswirkungen von Wasserstoffperoxid auf Kläranlagen und Gewässer war nicht vorgesehen und erübrigt sich, da die Substanz nach Dosierung in den Abwasserstrom in H_2O und O_2 umgesetzt wird und daher keine negativen Auswirkungen auf Kläranlage und Gewässer erwarten lässt.

Auf der Grundlage von Daten aus den durchgeführten Versuchsprogrammen können auf die o. g. Fragen folgende Antworten gegeben werden:

Wie verhalten sich die KRONOFLOC und NUTRIOX beim Transport in der Kanalisation?

a) KRONOFLOC

KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid-Lösung) besteht im wesentlichen aus Eisen und Chlorid. Calcium und Mangan sind mit Anteilen über 1% enthalten, die Anteile von Magnesium und Salzsäure liegen unter 1%. Schwermetalle und AOX liegen nur in geringen Konzentrationen vor.

Unter den Bedingungen des Untersuchungsprogramms „Abwasser“ wurde in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen folgendes festgestellt:

Fällungsprozesse

Die Wirkung von KRONOFLOC als Fällmittel war deutlich erkennbar. Über den Umfang der Sulfidfällung lassen sich aus Gründen der Abwasseranalytik keine Aussagen treffen; eine für die Eisensulfidfällung typische Grau- bis Schwarzfärbung des Abwassers trat jedoch ein.

Die Fällungsprodukte wurden unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen ablagerungsfrei abgeführt (Sohlneigung i. M. 1 ‰; Sohlschubspannung bei mittlerem Trockenwetterabfluss > 1,07 N/m²). In ablagerungsgefährdeten Kanalstrecken und in strömungsberuhigten Bereichen (z. B. vor Pump- und Hebewerken) ist im Einzelfall eine Überprüfung angebracht; eine Beeinträchtigung von Einrichtungen zur Pumpensteuerung (z. B. Höhenstandsmessung) muss ausgeschlossen sein.

Sulfid- und Phosphatfällung stehen in Konkurrenz. Die Fällung gelösten Phosphors nahm in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen mit steigender KRONOFLOC-Dosierung zu. War der Sulfidgehalt des Abwassers niedrig, fand bereits bei moderater KRONOFLOC-Dosierung eine Fällung des gelösten Phosphors in größerem Umfang statt.

Ein systematischer Einfluss der Fällmittelzugabe auf TOC, DOC und CSB war in der Teststrecke Köln-Ensen nicht erkennbar. Eine durch die Calciumdosierung verstärkte Bildung von Calciumcarbonat und Calciumphosphat war bei den anzutreffenden pH-Werten von i. M. 8,1 bis 8,4 nicht zu vermuten.

Aufsalzung des Abwassers

KRONOFLOC bewirkt eine deutliche Aufsalzung des Abwassers, die mit der Dosierstärke zunimmt. In der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen bewegte sich die Erhöhung der Chloridkonzentration allerdings in der Größenordnung der Chlorid-Belastungsschwankungen des Abwasserstroms.

Reduzierung der Säurekapazität des Abwassers, pH-Wert

Die mit der KRONOFLOC-Dosierung verbundene Senkung der Säurekapazität wird für die untersuchten Dosierstärken von 0,022 bis 0,085 l KRONOFLOC pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers mit Werten zwischen etwa 0,1 und 0,4 mmol/l abgeschätzt und ist damit gering. Unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen war eine Reduzierung des pH-Wertes um 0,1 bis 0,4 festzustellen; eine eindeutige Korrelation zwischen Dosierstärke und pH-Wert-Senkung war nicht erkennbar.

Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften

Ein Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften war auf Grundlage des zur Verfügung stehenden Stichprobenumfangs für die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht zu erkennen.

b) NUTRIOX

NUTRIOX (Calciumnitrat-Lösung) besteht im wesentlichen aus Calcium und Nitrat. Die übrigen Bestandteile liegen nur in geringen Konzentrationen bzw. Spuren vor.

Folgende Aspekte wurden im Untersuchungsprogramm „Abwasser“ in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen näher betrachtet, z. T. ergänzt um Erkenntnisse aus dem Abwassermessprogramm im lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim:

Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, vorzugsweise durch Denitrifikation

Unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen wurde der mit einer Dosierung von i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers zugeführte Nitrat-Stickstoff auf einer Strecke von ca. 3.250 m (Fließzeit ca. 80 min) nahezu vollständig durch Denitrifikation in elementaren Stickstoff umgewandelt, der ausgast. Ein Anstieg der Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff und organischem Stickstoff infolge einer möglichen Nitrat-Ammonifikation war nicht zu erkennen.

Im lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim zeigte sich bei einer Dosierung von im Wochenmittel schätzungsweise 0,03 bis 0,09 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers, dass der zugeführte Nitrat-Stickstoff am Ende der Hauptsammler, d. h. nach Fließzeiten von ca. 130 bis 200 min - vermutlich bereits früher - vollständig umgewandelt ist. Zieht man Daten im lrh. Zulauf zum GWK Stammheim hinzu, ist davon auszugehen, dass die Umwandlung weitgehend durch Denitrifikation erfolgte, der zugeführte Nitrat-Stickstoff also als elementarer Stickstoff ausgast.

Erhöhung der Calcium-Konzentration infolge Dosierung

Unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen lag die rechnerische Erhöhung der Calcium-Konzentration von ca. 9 % (Dosierung: i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers) im Bereich der ohne Dosierung auftretenden Schwankungen des Calcium-Gehaltes.

Veränderung des BSB₅ sowie CSB/BSB₅-Verhältnisses infolge Dosierung

Unter den in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen herrschenden Bedingungen wurde keine Reduzierung des BSB_{5ges} und BSB_{5filt} sowie keine Erhöhung des BSB_{5part} infolge NUTRIOX-Dosierung gemessen. Eine Erhöhung des CSB/BSB_{5ges}-Verhältnisses war schwach zu erkennen, kann aber zahlenmäßig nicht konkretisiert werden, da es dem Einfluss größerer, aber nicht untypischer Werteschwankungen von CSB und BSB_{5ges} unterlag.

Im lrh. Kanalnetz schwankten sowohl der BSB₅- als auch der CSB-Gehalt über den Betrachtungszeitraum von Mitte 1995 bis Ende 2003 erheblich. Eine verstärkte Reduzierung des BSB₅-Gehaltes infolge Denitrifikation des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, die z. B. für das Jahr 2003 mit 3 % nach oben abgeschätzt wird, wurde durch die starken Schwankungen des Parameters überlagert und ist daher als solche nicht erkennbar. Gleiches gilt für den Anstieg des Verhältnisses CSB/BSB₅.

Fällungsreaktionen infolge Dosierung

Signifikante Fällungsreaktionen infolge einer erhöhten Calciumkonzentration waren in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen aufgrund des zwischen 7,9 und 8,5 liegenden pH-Wertes nicht zu erwarten und konnten auch nicht festgestellt werden. Der Anteil der Schwermetalle in NUTRIOX ist gering. Die durch sie ausgelösten Fällungsprozesse sind zwar zu vermuten, können jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen.

Ablagerungen infolge NUTRIOX-Dosierung waren nicht zu erwarten und traten in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht auf.

Veränderung des pH-Wertes infolge Dosierung

Eine Veränderung des pH-Wertes infolge NUTRIOX-Dosierung konnte unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht festgestellt werden.

Wirkung der Dosierung auf den Sulfidgehalt des Abwassers

Die ohne Dosierung vorhandene Sulfidbelastung der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen war vergleichsweise gering. Der Einsatz von NUTRIOX zeigte unter diesen Bedingungen eine den Sulfidgehalt leicht reduzierende Wirkung.

Im geruchsbelasteten Bereich des lrh. Kanalnetzes des GWK Stammheim waren die über den Betrachtungszeitraum von Mitte 1995 bis Ende 2003 gemessenen Sulfid-Konzentrationen im Vergleich zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen zeitweise deutlich höher. Durch die NUTRIOX-Dosierung konnte der Sulfidgehalt weitgehend auf Werte zwischen der Bestimmungsgrenze und 5 mg S²⁻/l gesenkt und damit seine Streubreite verringert werden.

Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften

Ein Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften war auf Grundlage des zur Verfügung stehenden Stichprobenumfangs in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht erkennbar.

Welche Dosierung von KRONOFLOC und NUTRIOX ist sachgerecht, d. h. effizient in Bezug auf ihr Ziel und sparsam in der Dosierung?

Geruchsbelastung des Abwassers und der Kanalluft

Am Messschacht 0628, also im zufließenden Abwasser vor der Dosierstelle, wurden während des gesamten Untersuchungszeitraumes Messungen durchgeführt, um die Belastung, wie sie am Anfang der Teststrecke gegeben ist, festzustellen.

In der Kanalluft wurde bezogen auf das 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) über die gesamte Versuchsphase an der Teststrecke höchstens 1,3 ppm H₂S festgestellt. Selbst die maximale H₂S-

Konzentration lag nur in zwei der Dosierphasen über 10 ppm (MAK-Wert). In den übrigen Dosierphasen lagen die Maximalwerte bei 0,8 ppm bis 5,6 ppm H₂S.

Im Abwasser wurden am Messschacht 0628 Sulfidkonzentrationen im Mittel von 1 mg S²⁻/l festgestellt. Das 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) wurde in Höhe von 1,6 mg S²⁻/l ermittelt. Die maximal analysierte Sulfidkonzentration lag am Messschacht 0628 bei 3,4 mg S²⁻/l.

Die GEP-Werte des Abwassers lagen im Mittel bei 195.400 GE_E/m³_{Abwasser} mit einem 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) von 637.700 GE_E/m³_{Abwasser}. Oberhalb einer Abwassertemperatur von 17 °C zeigte sich ein signifikanter Anstieg der GEP-Werte. Das maximal ermittelte GEP am Messschacht 0628 lag bei 674.000 GE_E/m³_{Abwasser}. Am Messschacht 0079 konnten bis zu 1.060.000 GEE/m³_{Abwasser} gemessen werden.

Die Erkenntnisse aus den an der Teststrecke Köln-Ensen durchgeführten Abwasser- und Geruchsuntersuchungen verdeutlichen, dass die vorherrschenden Geruchsbelastungen nicht auf ein alleiniges Sulfidproblem zurückzuführen waren.

In der gesamten Untersuchungsphase konnten über die kontinuierlichen Messungen in der Kanalatmosphäre nur geringe H₂S-Konzentrationen festgestellt werden, so dass eine Beurteilung der Effektivität der Chemikaliengabe durch die kontinuierlich gemessenen H₂S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre als schwierig bis unmöglich erachtet wurde.

Die Wirkung einer Chemikaliendosierung konnte somit nur durch Geruchsstoff-Emissions-Potential-Messungen (GEP-Messungen) objektiv quantifiziert werden. Als Bewertungsmaßstab wurde somit das GEP herangezogen.

a) KRONOFLOC

Aus Gründen der Abwasseranalytik konnte über den Umfang der infolge der Dosierung von KRONOFLOC hervorgerufenen Sulfidfällung keine Aussagen getroffen werden.

Da an der Teststrecke Köln-Ensen Sulfid nicht der wesentliche Verursacher der Geruchsbelastung war, konnte in diesem speziellen Fall mit einer Dosierung von KRONOFLOC keine hinlängliche Geruchsbeseitigung erzielt werden.

Für eine Reduktion von Sulfid im Abwasser wird empfohlen, die zu dosierenden Mengen an KRONOFLOC anhand der im zu behandelnden Abwasser vorherrschenden Sulfidkonzentration stöchiometrisch unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen, wie z. B. der Bildung von Eisen(II)phosphat, abzuschätzen.

Bezogen auf den Behandlungspunkt (Messschacht 0079) ergibt sich in Abhängigkeit von einer an der Teststrecke Köln-Ensen am Messschacht 0628 festgestellten Sulfidbelastung von ca. 2 bis 3 mg S²⁻ pro Liter Abwasser eine Dosiermenge von im Mittel 0,056 l KRONOFLOC /m³ behandlungsbedürfti-

gem Abwasser. Die Dosiermenge enthält den Zusatzbedarf für die Nebenreaktionen ($\beta = 1,5$). Die Dosiermenge ist an die sich wechselnden spezifischen Sulfidbelastungen anzupassen.

Bezogen auf einen an der Teststrecke ermittelten, mittleren werktäglichen Trockenwetterabfluss von $Q_{d,m,werktgl.} = 9.410 \text{ m}^3/\text{d}$ ergeben sich für eine KRONOFLOC-Dosierung Kosten in Höhe von 0,005 € pro m^3 behandlungsbedürftigem Abwasser.

b) NUTRIOX

Anhand der Ergebnisse der GEP-Messungen konnte festgestellt werden, dass infolge einer Dosierung von im Mittel 0,048 l NUTRIOX pro m^3 behandlungsbedürftigem Abwasser, das GEP entlang der Teststrecke Köln-Ensen deutlich und zufriedenstellend reduziert werden konnte.

Für eine bedarfsgerechte Dosierung kann eine gezielte Erhöhung der Dosiermenge erforderlich werden, um sich den im Laufe des Jahres ändernden Geruchsbelastungen anpassen zu können.

Die Übertragung der als optimal identifizierten Dosiermenge auf andere Kanalsysteme, würde in der Praxis aus Gründen anderer Randbedingungen, wie einer stark wechselnden Zusammensetzung des Abwassers und insbesondere einer stark variierenden Fracht an im Abwasser enthaltenen Geruchsstoffe, tendenziell zu einer Unter- bzw. Überdosierung führen. Zudem wurde das GEP-Messverfahren bisher noch kaum beschrieben und demzufolge an anderen Kanalabschnitten noch nicht verbreitet eingesetzt, so dass die Zahl der Messungen naturgemäß noch nicht ausreichend groß ist, um auf Erfahrungswerten basierend eine Quantifizierung der optimalen Dosiermenge vornehmen zu können.

Bezogen auf einen an der Teststrecke ermittelten, mittleren werktäglichen Trockenwetterabfluss von $Q_{d,m,werktgl.} = 9.410 \text{ m}^3/\text{d}$ ergeben sich für eine NUTRIOX-Dosierung Kosten in Höhe von 0,012 € pro m^3 behandlungsbedürftigem Abwasser.

Die Verfahren wurden, basierend auf den Ergebnissen und Erfahrungen an der Teststrecke Köln-Ensen unter Berücksichtigung der Aspekte Umsetzbarkeit, Wirksamkeit, Nebenwirkungen auf Kanal, Kläranlage und Gewässer und Funktionalität beurteilt. Es zeigte sich, dass in diesem Projekt das Verfahren NUTRIOX unter Beachtung aller herangezogenen Kriterien die höhere Punktzahl erreicht. Die Dosierung von KRONOFLOC konnte *in diesem speziellen Fall* die Geruchsbelastungen bis zum Messschacht 0079 nicht effektiv beseitigen.

Welche Auswirkungen haben KRONOFLOC und NUTRIOX bei sachgerechter Dosierung auf Kläranlage und Gewässer?

Die Auswirkungen der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX auf Kläranlage und Gewässer werden mit Hilfe von Modellrechnungen abgeschätzt. Messdaten, die diese Abschätzungen untermauern könnten, liegen nicht vor. Die Modellrechnungen beruhen auf den für die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen empfohlenen, mittleren Dosierströme, d. h.:

- Dosierung von i. M. 0,056 l KRONOFLOC pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers
- Dosierung von i. M. 0,048 l NUTRIOX pro m³ behandlungsbedürftigen Abwassers

Je nach Sulfid- oder Geruchsbelastung kann die erforderliche Dosierung größer oder kleiner sein. Eine direkte Übertragbarkeit auf die Bedingungen in anderen Kanalnetzen ist nicht gegeben, so dass die durchgeführten Modellrechnungen auf den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen sind.

a) KRONOFLOC

i) Auswirkungen auf eine Kläranlage

Im Kanalnetz einer Kläranlage mit *Tropfkörperanlage* ist aufgrund der Verockerungsgefährdung des Tropfkörpers auf die *Dosierung von KRONOFLOC zu verzichten*.

Vorklärung

Im Vorklärbecken ist bei nicht bedarfsgerechter Dosierung von KRONOFLOC, z. B. bei Überdosierung in Phasen geringer Sulfidgehalte, mit einer signifikanten Ausfällung des gelösten Phosphors zu rechnen. Wird infolge von Absetzvorgängen der Phosphatgehalt im Ablauf des Vorklärbeckens auf unter 1,5 bis 2,5 mg/l reduziert, ist der Phosphatbedarf der biologischen Stufe nicht mehr gedeckt. Durch die Mitfällung suspendierter Stoffe, die als organische Belastung gemessen werden (BSB₅, CSB), wird einerseits die nachfolgende biologische Stufe entlastet. Andererseits kann dieser Effekt das BSB₅/N-Verhältnis in einen ungünstigen Bereich verschieben, so dass bei Anlagen mit Denitrifikation ggf. eine unzureichende Stickstoffelimination eintreten kann.

Phosphorelimination

Wird auf der Kläranlage eine chemisch-physikalische Phosphorelimination durchgeführt, so muss die dazu eingesetzte Fällmittelmenge auf die zur Geruchsvermeidung eingesetzte KRONOFLOC-Menge angepasst sein, um eine unnötige Fällmittelzugabe zu vermeiden. Dazu ist eine ganzheitliche Bilanzierung des in der Kanalisation zur Sulfidfällung und des auf der Kläranlage zur Phosphatfällung eingesetzten Fällmittels erforderlich. Aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge lässt sich dies nur durch eine messwertgestützte Regelung der jeweiligen Dosieranlagen erreichen.

Klärschlamm

Mit der Dosierung von KRONOFLOC verbessern sich nach Herstellerangaben die Eindick- und Entwässerungseigenschaften des Klärschlammes, sein Heizwert verringert sich. Es fällt mehr Schlamm an, was zu einer Verminderung der Aufenthaltsdauer im Faulraum und zu einer Erhöhung des Wärmebedarfs führt. Während der Schlammfäulung kann u. a. Eisenphosphat wiederum mit dem entstehenden Schwefelwasserstoff unter Bildung von Eisensulfid wirken und auf diese Weise den H₂S-Gehalt des Faulgases reduzieren und so die Gasqualität verbessern. Allerdings treten alle vorgenannten Aspekte auch dann ein, wenn auf der Kläranlage Eisensalze zur Phosphorelimination verwendet werden, manche der Aspekte bei der Verwendung von Kalk bzw. Aluminiumsalzen. Je nachdem, wie gut der Fällmitteleinsatz zur Sulfidverminderung und zur Phosphatelimination aufeinander abgestimmt sind, werden die Auswirkungen einer KRONOFLOC-Dosierung erkennbar sein oder nicht.

Bei Dosierung von KRONOFLOC ist mit einem erhöhten Primärschlammfall zu rechnen, der durch Einsparung von Fällmittel bei der Phosphorelimination in Abhängigkeit von den jeweils herrschenden Randbedingungen teilweise kompensiert werden kann.

Der Einfluss der KRONOFLOC-Dosierung auf die Belastung des Klärschlammes mit als toxisch eingestuften Schwermetallen und AOX kann bei der der Modellrechnung zugrunde liegenden Dosierung als gering bezeichnet werden. Im Falle einer thermischen Klärschlammverwertung sollte der durch die KRONOFLOC-Dosierung erhöhte Mangangehalt Beachtung finden.

Die durch KRONOFLOC hervorgerufene Aufsalzung und die Reduzierung der Säurekapazität können bei der in der Modellrechnung angesetzten Dosierung für den Reinigungsprozess als unkritisch eingestuft werden. Ob und in welchem Umfang tatsächlich eine Aufsalzung und Reduzierung der Säurekapazität eintritt, kann nur im Einzelfall unter Einbeziehung der Fällmittel der Phosphorelimination beurteilt werden.

ii) Auswirkungen auf Gewässer

Den nachfolgenden Aussagen liegen z. T. Modellrechnungen zugrunde, die von einer bestimmten Dosierung ausgehen und daher nicht unmittelbar auf andere Situationen übertragbar sind. Effekte, die sich aus einer Einsparung von Hilfsstoffen zur Phosphorelimination ergeben können (s. o.), blieben in den Modellrechnungen unberücksichtigt.

Kläranlagenablauf

Die KRONOFLOC-Dosierung ruft eine signifikante Eisen-, Mangan- und Chloridkonzentration im Kläranlagenablauf hervor. Die zugeführte Eisen- und Manganfracht wird für die aquatische Lebensgemeinschaft der Fließgewässer grundsätzlich als nicht kritisch angesehen, da davon auszugehen ist, dass diese beiden Schwermetalle überwiegend in ungelöster Form in das Fließgewässer eingeleitet werden. Im Einzelfall, d. h. bei höherer KRONOFLOC-Dosierung i. V. m. dem Einsatz eisen- bzw.

manganhaltiger Hilfsstoffe bei der Abwasserreinigung, ist eine Analyse des Kläranlagenablaufs und des Fließgewässers zu empfehlen.

Durchläuft das Fließgewässer ein größeres Standgewässer, ist eine Anreicherung der Eisen- und Manganverbindungen im Sediment des Standgewässers nicht auszuschließen. Im Zuge von Rücklöseprozessen kann dies einen negativen Einfluss auf den aquatischen Raum haben.

Die durch KRONOFLOC-Dosierung zugeführte Chlorid-Konzentration ist aufgrund der üblicherweise bereits hohen Chloridbelastung des Schmutzwassers nicht unkritisch für die Gewässer. Im Bereich von Entwässerungssystemen, die in schwach wasserführende oder ökologisch sensible Gewässer einleiten, sollte die Aufsalzung durch abwassertechnische Hilfsstoffe auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben.

Von den toxisch eingestuften Schwermetallen werden für die Parameter Pb, Zn, (Ni und Cd bei Ansatz der Bestimmungsgrenze) die Zielvorgaben zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften oberirdischer Gewässer gem. LAWA (1998 A) durch die KRONOFLOC-Zugabe mit bis zu ca. 5,5 % am weitesten, aber im tolerierbaren Umfang ausgeschöpft.

Undichte Kanalisation

Was den Stoffaustritt durch Undichtigkeiten in das Grundwasser anbelangt, ist von den KRONOFLOC-Inhaltsstoffen aufgrund der Stoffkonzentration und der -mobilität lediglich Chlorid relevant.

Bei der in der Modellrechnung angesetzten Dosierung ergibt sich eine Erhöhung der aus einer undichten Kanalisation austretenden Tages-Chloridfracht von ca. 13 %. Je nach hydrogeologischen Gegebenheiten, Vorbelastung und Nutzung (z. B. Trinkwasser, Beregnungswasser) des Grundwassers muss im Einzelfall beurteilt werden, ob eine zusätzliche Fracht in dieser Größenordnung toleriert werden kann. Anzusetzende Standards sind Tab. 10.8 zu entnehmen.

Von einer KRONOFLOC-Dosierung in baulich sanierungsbedürftigen Kanalstrecken ist aufgrund der hohen Chloridbelastung des Dosiermittels abzusehen.

Entlastung aus Mischkanalisationen

Dosierstellen sollten unterhalb von Entlastungsbauwerken angeordnet sein.

Bei Regenwetter besteht i. a. keine Notwendigkeit, dem Abwasser geruchsvermeidende Substanzen zuzuführen. Durch eine abflussgeregelte Dosierung ist daher sicherzustellen, dass dem Mischwasserabfluss kein KRONOFLOC zudosiert wird.

Fällt die Dosiersteuerung aus, kann es zur Entlastung des mit KRONOFLOC dotierten Abwassers kommen. Für eine Dosierung von 0,112 l KRONOFLOC pro m³ Abwasser wurde durch Modellrechnung abgeschätzt, dass insbesondere aufgrund des bei Regenwetter auftretenden Verdünnungseffektes eine Schädigung des Gewässers nicht zu erwarten ist.

b) NUTRIOX

i) Auswirkungen auf eine Kläranlage

Der zudosierte *Nitrat-Stickstoff* kann in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert werden, so dass im Zulauf zur Kläranlage keine signifikante Erhöhung des Gesamt-Stickstoffgehaltes eintritt. Voraussetzungen hierfür sind:

- Bedarfsgerechte NUTRIOX-Dosierung
- Ausreichend große Denitrifikationsgeschwindigkeit
- Ausreichend großer Abstand zwischen Dosierstelle und Kläranlage

Die mit der NUTRIOX-Dosierung verbundene *Verringerung des Anteils leichter abbaubarer Kohlenstoffverbindungen* wurde in einer Modellrechnung für das lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim zu ca. 3 % abgeschätzt; der Wert basiert auf vereinfachenden Annahmen und überschätzt das tatsächliche Maß der Reduzierung. Bei bedarfsgerechter Dosierung von NUTRIOX wird eine Dosierung von leichter abbaubarer organischer Substanz auf der Kläranlage zur Kompensation des BSB₅-Verlustes i. a. nicht erforderlich sein.

Durch die NUTRIOX-Dosierung erhöht sich die *Calcium-Konzentration* des Abwassers und damit auch dessen Gesamthärte. Wird auf der Kläranlage Kalkhydrat zur Phosphorelimination eingesetzt, ist aufgrund dieser Aufhärtung eine höhere Kalkhydratmenge erforderlich. Ein erhöhter Calcium-Gehalt wirkt sich günstig auf den Düngewert von Klärschlamm aus.

Die mit der NUTRIOX-Dosierung u. U. einhergehenden *Fällungsreaktionen* sind bei bedarfsgerechter Dosierung i. a. von untergeordneter Bedeutung daher auch nicht auf einer Kläranlage bemerkbar.

ii) Auswirkungen auf Gewässer

Den nachfolgenden Aussagen liegen z. T. Modellrechnungen zugrunde, die von einer bestimmten Dosierung ausgehen und daher nicht unmittelbar auf allgemeine Situationen übertragbar sind.

Kläranlagenablauf

Die Konzentrationserhöhungen infolge NUTRIOX-Dosierung sind gem. Modellrechnung so gering, dass sämtliche Vorgaben der Umweltstandards nur in geringem bzw. sehr geringem Umfang ausgenutzt werden, die Gewässerqualität von der NUTRIOX-Dosierung demnach nahezu unbeeinflusst bleibt.

Undichte Kanalisation

Was den Stoffaustritt durch Undichtigkeiten in das Grundwasser anbelangt, ist von den NUTRIOX-Inhaltsstoffen aufgrund der Stoffkonzentration und der -mobilität und der Umweltrelevanz lediglich der Nitrat-Stickstoff relevant.

Welcher Anteil des mit NUTRIOX dosierten Nitrat-Stickstoffs aus der Kanalisation austreten und in das Grundwasser gelangen kann, lässt sich nur sehr schlecht abschätzen. Nicht zu beurteilen ist darüber hinaus, in wie weit in dem an die Kanalisation angrenzenden Bodenkörper eine Umwandlung des Nitrat-Stickstoffs in andere Stickstoffformen stattfindet.

Unter stark vereinfachenden Annahmen wird in einer Modellrechnung für eine vorgegebene NUTRIOX-Dosierung eine exfiltrierende $\text{NO}_3\text{-N}$ -Fracht von 0,5 kg/d bestimmt. Je nach hydrogeologischen Gegebenheiten, Vorbelastung und Nutzung des Grundwassers muss im Einzelfall beurteilt werden, ob eine Fracht in dieser Größenordnung toleriert werden kann. Als Beurteilungsmaßstab kann der Entwurf der Grundwasserrichtlinie (EG, 2003) herangezogen werden, der als Qualitätsnorm einen Wert von 50 mg $\text{NO}_3\text{/l}$ nennt, entsprechend 11,3 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$.

Von einer NUTRIOX-Dosierung in baulich sanierungsbedürftigen Kanalstrecken ist aufgrund des hohen Nitrat-Stickstoffgehaltes des Dosiermittels abzusehen.

Entlastung aus Mischkanalisationen

Dosierstellen sollten unterhalb von Entlastungsbauwerken angeordnet sein.

Bei Regenwetter besteht i. a. keine Notwendigkeit, dem Abwasser geruchsvermeidende Substanzen zuzuführen. Durch eine abflussgeregelte Dosierung ist daher sicherzustellen, dass dem Mischwasserabfluss kein NUTRIOX zudosiert wird.

Fällt die Dosiersteuerung aus, kann es zur Entlastung des mit NUTRIOX dotierten Abwassers kommen. Für eine Dosierung von 0,096 l NUTRIOX pro m^3 Abwasser wurde durch Modellrechnung abgeschätzt, dass insbesondere aufgrund des bei Regenwetter auftretenden Verdünnungseffektes keine Schädigung des Gewässers zu erwarten ist.

Wie effizient ist eine Wasserstoffperoxyddosierung zur Geruchsminimierung?

Die Dosierung von H_2O_2 wurde an der Teststrecke Köln-Ensen nicht untersucht, da dieses Verfahren die Erfordernisse der Großstadt Köln nicht erfüllte (vgl. Kap. 7.10).

Die Untersuchungen fanden an der Kanal-Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder statt. Hierbei handelt es sich um einen Schmutzwasserkanal, bestehend aus Druck- und Freispiegelleitung. Die Gesamtlänge der Teststrecke beträgt 6.357 m, die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit etwa 0,5 m/s.

Wesentliche Ursachen für die sehr hohe Geruchsbelastung an dieser Kanaltteststrecke sind hohe Sulfidbelastungen aus der Druckleitung sowie, aus Einleitungen eines Hospitals in die Schmutzwasserkanalisation (VIETEN, 2005).

Die Dosierung von H_2O_2 erfolgt in die der Druckleitung folgende Freispiegelleitung. Vor der Dosierstelle wurden z. B. an einem Messtag infolge der genannten Ursachen sehr hohe GEP-Werte von $1.300.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ gemessen, die durch die Zugabe innerhalb einer Fließstrecke von 1.950 m auf $247.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ gesenkt werden konnten.

Die Dosierung von H_2O_2 führte somit zu einer deutlichen Reduktion der Geruchsbelastung. Eine alleinige Dosierung von H_2O_2 wird nach diesen ersten Versuchen als nicht ganz ausreichend bewertet. Hier sind ergänzende Maßnahmen nötig.

15 Literatur

- ABELING, U. (1994): *Stickstoffelimination aus Industrieabwässern*, Veröffentlichungen des Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft, Universität Hannover, Heft 86.
- ABFKLÄRV (1992): *Klärschlammverordnung*, v. 15.04.1992, BGBl. Teil I, S. 912.
- ABWAG (1976): *Gesetz über das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz)* vom 13.09.1976, BGBl. Teil I, S. 2721, ber. S. 3007.
- ABWV (2004): *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer* v. 17.06.2004, BGBl. Teil I S. 1108.
- ACHTNICH, C.; F. BAK; R. CONRAD (1995): *Biol. Fertil. Soils* 19, S. 65-72, 1995. In: KJELDSSEN (2004).
- AIHA (1989): *Odor Threshold for Chemicals with Established Occupational Health Standards*, American Industrial Hygiene Assoc., Akron OH. In: SUFFET ET AL (2003).
- ANDREE, H.; B. MIDDELHAUVE, (1991): *Möglichkeiten des Einsatzes Alkylpolyglucosiden in Wasch- und Spülmitteln*, Tensides Surfactantes Detergentes, Carl Hanser Verlag, München, 28. Jg.
- ANTHONY, R. M.; L. H. BREIMHURST (1981): *Determining maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants*, JWPCF, 53, S. 1457-1468.
- ANUTSCH, E. (2002): *Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen durch Sichelhautuntersuchungen*, Schriftenreihe des Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, Dissertation, Band 106, 2002.
- ASHLEY, R. M.; R. W. CRABTREE (1992): *Sediment origins, deposition and build-up in combined sewer systems*, Wat. Sci. Tech., Vol. 25, No. 8, S. 1-12, 1992. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- ASHLEY, R. M.; J.-L. BERTRAND-KRAJEWSKI; T. HVITVED-JACOBSEN; M. VERBANCK (2004): *Solids in Sewers – Characteristics, Effects and Control of Sewer solids and Associated Pollutants*, Scientific and Technical Report No. 14, IWA Publishing, London 2004.
- ATV (1983): *Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band III: Grundlagen für Planung und Bau von Abwasserkläranlagen und mechanische Klärverfahren*, 3. A., Verlag Ernst und Sohn, Berlin, München.
- ATV (1983 A): *Hinweise für das Einleiten von Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage*, Arbeitsblatt ATV-A 115, 1983, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., St. Augustin.
- ATV (1992): *Richtlinien für die Bemessung und Gestaltung von Regenentlastungsanlagen in Mischwasserkanälen*, ATV A 128, April, 1992, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, St. Augustin.
- ATV (1993): *Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 2.1.3 „AOX und Gewässerbeschaffenheit“ im ATV-Fachausschuss 2.1 „Grundsätze der Abwasserreinigung hinsichtlich der Einleitung in Gewässer und deren Nutzung“.*
- ATV (1993 A): *Betriebsaufwand für die Kanalisation, Teil 1: Betriebsaufgaben und Intervalle*, Arbeitsblatt A 147, Regelwerk Abwasser – Abfall; GFA, Hennef Mai 1993.
- ATV (1994): *Einleiten von nicht häuslichem Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage, Regelwerk Abwasser-Abfall*. Arbeitsblatt ATV-A 115, Oktober 1994, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef.
- ATV (1994 A): *Abluftemissionen aus kommunalen Abwasseranlagen Erfassung/Vermeidung / Verminderung*, ATV Dokumentation und Schriftenreihe aus Wissenschaft und Praxis Nr. 33, Hennef 1994. In: Schubert; Günthert (2003).
- ATV (1994 B): *Nitrit in Fließgewässern*, Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 2.1.4 „Grundsätze der Abwasserreinigung hinsichtlich der Einleitung in Gewässer und deren Nutzung“, Korrespondenz Abwasser, Heft 11.

- ATV (1994 C): *Planung der Kanalisation*, ATV-Handbuch, Verlag Ernst und Sohn, 4. Aufl., Berlin, 1994.
- ATV (1996): *Klärschlamm*, 4. A., ATV-Handbuch, Verlag Ernst und Sohn.
- ATV (1996 A): *Stand und Anwendung der Emissionsminderungstechnik bei Kläranlagen – Gerüche, Aerosole*, Merkblatt ATV-M 204, Oktober 1996; Hrsg: ATV
- ATV (1999): *Schwermetalle in der aquatischen und terrestrischen Umwelt*, ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef.
- ATV (1999 A): *Richtlinien für die hydraulische Berechnung von Schmutz-, Regen- und Mischwasserkanälen*; ATV-Arbeitsblatt A 118, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. (GFA).
- ATV (2000): *Industrieabwasser – Lebensmittelindustrie*, 4. Aufl., ATV-Handbuch, Abwassertechnische Vereinigung e.V. (Hrsg.), Hennef, 2000, Verlag Ernst und Sohn, Berlin 2000.
- ATV-DVWK (2001): *Hydraulische Dimensionierung und Leistungsnachweis von Abwasserkanälen und Leitungen*, ATV-DVWK A 110, ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef.
- ATV-DVWK (2003): *Geruchsemissionen aus Entwässerungssystemen – Vermeidung oder Verminderung* -, Merkblatt ATV-DVWK-M 154, Oktober 2003; Hrsg.: ATV-DVWK.
- ATV-DVWK (2004): *Gasförmige Emissionen aus kommunalen Abwasseranlagen*, Arbeitsbericht des ATV-DVWK-Fachausschuss KA-14 „Emissionen aus Abwasseranlagen“; Hrsg: ATV-DVWK.
- ATV-DVWK (2004 A): *Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser*, Arbeitsblatt ATV-DVWK A 202, April 2004, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V., St. Augustin.
- ATV-DVWK (2004 B): *Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers, Teil 2: Anforderungen (ENTWURF)*, Merkblatt ATV-DVWK M 115-2, März 2004, ATV-DVWK, Hennef.
- ATV-DVWK (2004 C): *Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers, Teil 3: Praxis der Indirekteinleiterüberwachung*, Merkblatt ATV-DVWK M 115-3, August 2004, ATV-DVWK, Hennef.
- AURAND, K.; U. HÄSSELBARTH ; G. MÜLLER (1980): *Atlas zur Trinkwasserqualität der Bundesrepublik Deutschland*, Erich Schmidt Verlag.
- BACHOC, A. (1992): *Location and general characteristics of sediment deposits into man-entry combined sewers*, Wat. Sci. Tech., Vol. 28, No. 8, S. 47-55, 1992. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- BARTON, L. L. (EDITOR) (1995): *Sulfate Reducing Bacteria*, Biotechnical Handbooks, Vol. 8, New York, 1995.
- BAUER, A. (2004): *Persönliche Mitteilung*, Kasseler Stadtentwässerungsbetrieb, Kassel
- BAUER, J. (1990): *Vermeiden und Vermindern AOX-haltiger Abwässer, Teil 2*. Galvanotechnik 81, S. 2489-2495. In: GULYAS (2003).
- BEFORT, O.; C. LACHMUND; A. DITZE; K. OCHS; H.-D. SPECKMANN; S. GLATHE; K. DRÄGER; H. SCHUMACHER; H. DVORAK; Z. LEITNER; B. PFEIL; K. LANGE; E. ROTH; N. SCHAFFRATH (2003): *Haushalt & Pflege. Putz- und Pflegemittel für Reinheit, Hygiene und Werterhalt*, IKW Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V., Referat Putz- und Pflegemittel, Frankfurt am Main 2003.
- BEIJERINCK, W. (1985): *Ueber Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulfatreduction*, Centralbl. Bakteriologie. II Abt. 1:1-9, 49-59, S. 104-114. In: SASS (2001).
- BENOIST, A. P.; L. LIJKLEMA (1990): *Distribution of sedimentation rates of suspended solids and heavy metals in combined sewer overflows*, Wat. Sci. Tech., Vol. 22, No. 10/11, pp. 61-68.
- BERGS, C.-G. (2004): *Überblick zu gesetzlichen Regelungen im Bereich der Klärschlammverwertung / Bioabfallverwertung in Deutschland, Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen und*

Bioabfällen – Status Quo und Perspektiven, Veranstaltung der ATV-DVWK am 12.05.2004 in Marburg.

- BERTH, P.; P. GERIKE; P. GODE; J. STEBER (1988): *Zur ökologischen Bewertung technisch wichtiger Tenside*, Tenside Sufractants Detergents 25, S. 108-115.
- BEVER, J.; A. STEIN; H. TEICHMANN (1993): *Weitergehende Abwasserreinigung - Stickstoff- und Phosphorelimination, Sedimentation und Filtration*, 2. A., Oldenbourg Verlag.
- BGIA (2005): *GESTIS-Stoffdatenbank*, <http://biade.itrust.de/>.
- BGW (2003): *Trinkwasserverwendung im Haushalt*, Informationsbroschüren, Bundesverband der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft (BGW), 1996, 2003, 2003.
- BGW (2004): *Entwicklung des Trinkwasser-Verbrauchs von Haushalten und Kleingewerbe*, Internet: www.bgw.de.
- BJERRE, H. L.; T. HVITVED-JACOBSEN; B. TEICHGRÄBER; S. SCHLEGEL (1998): *Modelling of aerobic wastewater transformations under sewer conditions in the Emscher river, Germany*, Wat. Env. Res. 70 (6), S. 1151-1160.
- BJÖRNSEN, G.; U. ROTH (1993): *Einfluss der Haushaltsgröße auf den Wasserbedarf*, Wasser und Boden, 45, Heft 3, 1993, S. 155-158.
- BJÖRNSEN, G. (1994): *Wasser sparen*, Neue DELIWA-Zeitschrift, Heft 11, 1994, S. 557-561
- BLFW (1996): *Biochemische und ökologische Wirkmuster von Stoffen im aquatischen Bereich*, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.), Institut für Wasserforschung, München, 1996.
- BLFW (2001): *Moderne Wasch- und Reinigungsmittel – Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen*, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.), München.
- BMU (1989): *Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag über die Wirkungen des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes vom 19. Dezember 1986*, Drucksache 11/4315 vom 07.04.1989.
- BMU (2001): *Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Oktober 2001.
- BMU/BMVEL (2002): *Auf Bodenarten bezogene Grenzwertvorschläge für verschiedene Düngemittel gem. BMU/BMVEL-Vorschlag „Gute Qualität und sichere Erträge“*, Juni 2002.
- BOEKER, P.; T. HAMACHER; D. MANNEBECK; P. WIMMER; G. HORNE (2003): *Methodik und Technik der Online-Geruchsmessung*, Gefahrst. Reinhalt. Luft 63, Nr. 7-8, S. 283-289.
- BOEKER, P.; G. HORNER (2004): *Odour-sensor-assisted olfactometry, continues on-line odour measurements*, International Conference: Environmental Odour Management, Cologne, 17.-19.11.2004, VDI Berichte 1850, S. 441-451.
- BOEKER, P. (2004): *Persönliche Mitteilung*, November 2004.
- BOEKER, P. (2004 A): *„Elektronische Nasen“ für technisch-sensorische Geruchsmessungen*, WLB „Wasser, Luft und Boden“, Nr. 3-4, S.2-5.
- BOER, H. W. (1996): *Schone was in Duurzame consumptie: voorbeelden en kosten, Raad voor hat Milieubeheer*, Den Haag. In: PFITZNER; BEHRENDT (2000).
- BÖHM, A. (2001): *Abwasserrohrleitungen und -rohrnetze – Betrieb, Erneuerung und Instandhaltung*. Vulkan-Verlag, Essen, 2001, ISBN 3-8027-2841-6. In: SCHÖNHERR (2003).
- BÖHM, E.; T. HILLENBRAND; F. MARSCHEIDER-WEIDEMANN; CH. SCHEMPF, S. FUCHS, U. SCHERER (2001): *Bilanzierung des Eintrags prioritärer Schwermetalle in Gewässer*, Texte des Umweltbundesamtes, 20/01, 2001.
- BÖHM, A. (2002): *Abwasserrohrleitungen und -rohrnetze*, Vulkan-Verlag, Essen 2002.

- BOON, A. G.; A. R. LISTER (1975): *Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen*, Prog. Wat. Tech. 7 (2), S. 289-300. In: HVITVED-JACOBSEN; NIELSEN (2000).
- BOSELER, B.; T. BIRKNER; O. SOKOLL; T. BRÜGGEMAN (2003): *Umsetzung der Selbstüberwachungsverordnung Kanal (SüwV Kan) bei den kommunalen Netzbetreibern und Wasserverbänden in NRW*, Institut für Unterirdische Infrastruktur (IKT), Gelsenkirchen.
- BRAUER, L. (1988): *Gefahrstoff-Sensorik: Farbe, Geruch, Geschmack; Reizwirkung gefährlicher Stoffe; Geruchsschwellenwerte*, Ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg, 1988.
- BROMBACH, H.; S. MICHELBAACH, C. WÖHRLE (1992): *Schmutzstofftransport im Abwasserkanal*, Präsentation des BMFT-Verbundprojektes „Niederschlagsbedingte Schmutzwasserbelastung der Gewässer aus städtischen befestigten Flächen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft Universität Karlsruhe, pp. 169-189.
- BROMBACH, H.; S. FUCHS (2001): *Datenpool gemessener Verschmutzungskonzentrationen von Trocken- und Regenwasserabflüssen in Misch und Trennkanalisationen*, Projekt 1-01, gefördert durch ATV-DVWK-Forschungsfonds.
- BROMBACH, H.; S. FUCHS (2003): *Datenpool gemessener Verschmutzungskonzentrationen in Misch- und Trennkanalisationen*, KA-Abwasser, Abfall (50) Nr. 4, S. 441-450, 2003.
- BURLINGAME, G. A.; I. H. SUFFET; D. KHIARI; A. L. BRUCHET (2002): *Development of an Odor Wheel Classification Scheme for Wastewater*, Sixth IWA Symposium on Off-Flavours in the Aquatic Environment, Barcelona, Spain.
- BWK (2003): *Begleitband zum Leitfaden zur Ableitung von Anforderungen an Niederschlagswasser-einleitungen unter Berücksichtigung örtlicher Verhältnisse*, Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau e. V.; erarbeitet für das MURL NRW.
- CHARACKLIS, W. G. (1989): *Laboratory Biofilm Reactors*. In: W. G. CHARACKLIS; K. C. MARSHALL: *Biofilms*, 1. Aufl., New York, John Wiley & Sons, 1989, S. 55-93. In: HORN (1995).
- CHEBBO, G.; P. MUSQUERE; V. MILISIC; A. BACHOC (1990): *Characterization of solids transferred into sewer trunks during wet weather*, Wat. Sci. Tech. 22, No. 10/11, pp. 231-238.
- CHRISTEN, H. R. (1984): *"Chemie"*, 12. Aufl. (1984), Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co., Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer AG, Aarau, 1984, S.284.
- CHRISTENSEN, M. H.; P. HARREMOES (1977): *Biological Denitrification in Water Treatment*, Progress in Water Technology, Vol. 8, S. 505-555.
- CRABTREE, R. W. (1988): *A classification of combined sewer sediment types and characteristics*, WRc Engineering, Wiltshire. In: SCHMITT (1992).
- CRABTREE, R. W. (1989): *Sediment in sewers*, Journal IWEM, Vol. 3, No. 6, S. 569-578, 1989. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- CRABTREE, R. W.; R. M. ASHLEY; A. J. SAUL (1991): *Review of Research into Sediments in Sewers and Ancillary Structures*, Foundation for Water Research, Report No. FR 0205, 1991. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- CRABTREE, R. W.; R. ASHLEY; R. GENT (1995): *Mousetrap: Modelling of real sewer sediment characteristics and attached pollutants*, Wat. Sci. Tech., Vol. 31, No. 7, S. 43-50, 1995.
- CYPIONKA, H. (2000): *Oxygen respiration by Desulfovibrio species*, Annu. Rev. Microbiol 54, pp 827-848. In: SASS (2001).
- DAGUE, R. R. (1972): *Fundamentals of odour control*, J. Water Poll, Control Fed., 44, 583-595, . In: HVITVED-JACOBSEN; VOLLERTSEN (2001).
- DAMRATH, H.; K. CORD-LANDWEHR (1998): *Wasserversorgung, II.*, neu bearbeitete und erweiterte Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, 1998.

- DANNENBERG, S.; M. KRODER; W. DILLING; H. CYPIONKA (1992): *Oxidation of H₂, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O₂ or nitrate by sulfate-reducing bacteria*, Arch. Microbiol. 158, S. 93-99. In: SASS (2001).
- DAUBER, L.; B. NOVAK (1982): *Quellen und Mengen der Schmutzstoffe in Regenabflüssen einer städtischen Mischkanalisation*, Gekürzte Fassung des Berichtes Nr. 29-104, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Separatum Nr. 927, Zürich 1993. In: SCHÖNHERR (2003).
- DAUBER, L.; B. NOVAK (1983): *Quellen und Mengen der Schmutzstoffe in Regenabflüssen einer städtischen Mischkanalisation*, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Separatum Nr. 927, Zürich. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- DETTE, H.-H.; E. MACKE; P. PETERSEN; F. SPINGAT (1996): *Ermittlung von Grenzwerten für eine Modellierung des Feststofftransports in Abwasserkanälen*, In: Stoffaustrag aus Kanalisationen, Herausgeber: J. Beichert; H. Hahn; S. Fuchs. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, ISBN 3-527-27135-X. In: SCHÖNHERR (2003).
- DEV: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*, Verlag Chemie, Weinheim.
- DEVOS, M.; F. PATTE; J. ROUAULT; P. LAFFORT; L. J. GEMERT VAN (1990): *Standardized Human Olfactory Thresholds*, Oxford University Press, New York, 1990.
- DILLING, W.; H. CYPIONKA (1990): *Aerobic respiration in sulfate-reducing bacteria*, FEMS Microbiol. Lett. 71, S. 123-128. In: SASS (2001).
- DIN 18123 (1996): *Bestimmung der Korngrößenverteilung. Baugrund, Untersuchung von Bodenproben*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1996.
- DIN EN (1997): DIN EN 752-4, *Entwässerungssysteme außerhalb von Gebäuden: Teil 4 Hydraulische Berechnung und Umweltschutzaspekte*, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1997.
- DIN EN 13725 (2003): *Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie*, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a, Juli 2003.
- DINKELACKER, A. (1984): *Zur Reinigung von Schmutzwasserkanälen mit Hilfe von mitlaufenden Kugeln*, KA, Jahrg. 31, Nr. 9, S. 770 – 777.
- DOHMANN, M.; J. DECKER; B. MENZENBACH (1999): *Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Belastung von Boden, Grund- und Oberflächenwasser durch undichte Kanäle*, In: M. Dohmann (Hrsg.): Wassergefährdung durch undichte Kanäle, Springer, Berlin, Heidelberg.
- DORGELOH, E. (1994): *Gewässerbelastungen durch Wasch- und Reinigungsmittel*, RWTH Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Dissertation, 1994.
- DURTH, A. (2000): *Einfluss von Temperatur, Anlagenkonfiguration und Auslastung auf die Ablaufkonzentration bei der biologischen Abwasserreinigung*, Schriftenreihe Wasserversorgung – Abwassertechnik – Abfalltechnik - Umwelt- und Raumplanung, Nr. 126, Dissertation, TU Darmstadt, 2000.
- DVGW (1996): *Eignung von Fließgewässern für die Trinkwasserversorgung*, Merkblatt W 251, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
- DVGW (1999): *Wassertransport und -verteilung, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Band 2*, Deutscher Verein des gas- und Wasserfaches e.V. (Hrsg.), Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 1999.
- DVWK (1988): *Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen – Teil I: Beurteilung der Fähigkeit von Böden, zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren*, DVWK-Merkblatt 212/1988.
- DVWK (1993): *Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern – Teil I: Allgemeine Kenngrößen, Nährstoffe, Spurenstoffe und anorganische Schadstoffe, biologische Kenngrößen*. DVWK-Merkblatt 227/1993, ATV-DVWK, Hennef.

- DVWK (1996): *Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern – Teil II: Summenparameter Kohlenstoffverbindungen und sauerstoffverbrauchende Substanzen, Mineralstoffe, Organische Schadstoffe, Hygienische Kennwerte*, DVWK-Merkblatt 228/1996, ATV-DVWK, Hennef.
- DWA (2005): *Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers, Teil 2: Anforderungen*, Merkblatt DWA-M 115-2, Juli 2005, DWA, Hennef.
- DWD (2004): *Niederschlagshöhen in den Städten Köln und Kassel*, Deutscher Wetterdienst, Persönliche Mitteilungen.
- EG (1976): *Richtlinie 76/160/EWG des Rates vom 8.12.1975 über die Qualität der Badegewässer (Badegewässerrichtlinie)*, ABl. EG vom 05.02.1976 Nr. L 31 S. 1.
- EG (1976 A): *Richtlinie 76/464/EWG des Rates der Europäischen Gemeinschaften vom 4.05.1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft*, ABl. EG Nr. L 129 S. 23.
- EG (1978): *Richtlinie 78/659/EWG des Rates vom 18.07.1978 über die Qualität von Süßwasser, das schutz- oder verbesserungsbedürftig ist, um das Leben von Fischen zu erhalten*, ABl. Nr. L 222 v. 14.08.1978 S. 1.
- EG (1980): *Richtlinie 80/68/EWG des Rates vom 17. Dezember 1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe*, ABl. EG Nr. L 20 S. 43 v. 26.01.1980.
- EG (1982): *Richtlinie 82/176/EWG vom 22.03.1982 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilberableitungen aus dem Industriezweig Alkalichloridelektrolyse*, ABl. EG Nr. L 81 S. 29.
- EG (1983): *Richtlinie 83/513/EWG vom 26.09.1983 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmiumableitungen*, ABl. EG Nr. L 291 S. 1.
- EG (1984): *Richtlinie 84/156/EWG vom 8.03.1984 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Quecksilbereinleitungen mit Ausnahme des Industriezweiges Alkalichloridelektrolyse*, ABl. EG Nr. L 74 S. 49 und Nr. L 99 S. 38.
- EG (1986): *Richtlinie 86/278/EWG des Rates der Europäischen Gemeinschaften vom 12.06.1986 über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft*, ABl. EG Nr. L 181.
- EG (1986 A): *Richtlinie 86/280/EWG des Rates der Europäischen Gemeinschaften vom 12.06.1986 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe im Sinne der Liste I im Anhang der Richtlinie 76/464 /EWG*, ABl. EG Nr. L 181 S. 16.
- EG (1991): *Richtlinie 91/271/EWG des Rates vom 21.05. 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser*, ABl. EG Nr. L 135 v. 30.05.1991 S.40 – 52.
- EG (1996): *Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24.09.1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung*, ABl. EG Nr. L 257 v. 10.10.1996, S. 26-40.
- EG (1998): *Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3.11.1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch*, ABl. EG Nr. L 330 v. 5.12.1998 S. 32.
- EG (2000): *Entscheidung der Kommission vom 17.07.2000 über den Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß Artikel 15 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IPPC)*, ABl. EG vom 28.07.2000 Nr. L 192 S. 36.
- EG (2000 A): *Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23.10.2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik*, ABl. EG vom 22.12.2000 Nr. L 327 S. 1

- EG (2001): *Entscheidung 2455/2001/EG des europäischen Parlamentes und des Rates vom 20.11.2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG*, Abl. EG vom 15.12.2001 Nr. L 331 S. 1.
- EG (2002): *Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität der Badegewässer*, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 24.10.2002.
- EG (2003): *Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung*, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 2003.
- EISWIRTH, M.; H. HÖTZL (1997): *The impact of leaking sewers on urban Groundwater*, In: J. Chilton (Hrsg.): *Groundwater in the Urban Environment*, Balkema Publications, Rotterdam, Niederlande, pp. 399-404.
- ELLIS, J. B.; D. M. REVITT, P. LISTER, C. WILLGRESS, A. BUCKLEY (2003): *Experimental Studies of sewer exfiltration*, *Water Science and Technology*, 47 (4), pp. 61-67.
- ERMEL, G. (1983): *Stickstoffentfernung in einstufigen Belebungsanlagen – Steuerung der Denitrifikation*, Veröff. des Inst. f. Stadtbauwesen, TU Braunschweig, Heft 35, 1983.
- ESCHKE, H.-D.; J. TRAUD; H.-J. DIBOWSKI (1994): *Analytik und Befunde künstlicher Nitromoschussubstanzen in Oberflächen- und Abwässern sowie Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr*, In: Fachgruppe Wasserchemie Jahrestagung 1994. Kurzfassungen und Teilnehmerverzeichnis. Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., Karlsruhe V17.
- ESCHKE, H.-D. ET AL. (1995): *Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten (2. Mitteilung)*, In: UWSF – Z.Umweltchem. Ökotox. 7 (3), s. 131-138. In: ANTUSCH (2002).
- EU (2000): *Arbeitspapier der EU vom 27.04.2000 zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie*, (Auszüge in BERGS, 2004).
- FALBE, J.; M. REGITZ (1995): *Römpf Chemie Lexikon*, 9. erweiterte und neu bearbeitete Aufl., Band 1-6, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- FALK, C.; M. SCHLÜTER; P. MEYER; F. SCHLEMMINGER (2000): *Empfehlungen zur Kanalreinigung*, Forschungsvorhaben am IKT im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW; Gelsenkirchen Mai 2000. In: BOSSELER ET AL. (2003).
- FAUQUE, G. D. (1995): *Ecology of Sulfate-Reducing Bacteria*, In: BARTON (1995), Chapter 8.
- FENZ, R.; A. P. BLASCHKE; M. CLARA; H. KROIB; M. ZESSNER; D. G. MASCHER (2005): *Quantifizierung der Exfiltration aus undichten Kanalnetzen durch Analyse der Carbamazepin-Konzentration in Abwasser und Grundwasser*, *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2005 (52), Nr. 4.
- FISCHGEWV (1997): *Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 78/659/EWG des Rates vom 18. Juli 1978 über die Qualität von Süßwasser, das schutz- oder verbesserungsbedürftig ist, um das Leben von Fischen zu erhalten* (ABl. EG Nr. L 222 S. 1), *Fischgewässerordnung NRW* (FischgewV) v. 27. August 1997, GV.NW. 1997 S. 286.
- FLETSCHER, M.; K. C MARSHALL (1982): *Are solid surfaces of ecological significance to aquatic bacteria?* *Adv. Microb.Ecol.* 6, S. 199-236. In: SASS (2001).
- FORUM TRINKWASSER (2001): <http://www.forum-trinkwasser.de>, Stand: 2004.
- FRANCESCONI, K. A.; J. S. EDMONDS (1995): *Short-Term Effects on Sea Trumpeter (Theraon humeralis) of Oxidizing iron(II) in Seawater*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 54, S. 15-21.
- FRECHEN, F.-B.; W. KÖSTER (1998): *Odour Emission Capacity of Wastewaters – Standardization of Measurement Method and Application*, *Water Science and Technology*, Vol. 38, No. 3, IAWQ, Elsevier Science Ltd., Oxford, Great Britain, S. 61-69, 1998.
- FRECHEN, F.-B. (2001): *Grundlagen zu Geruchsemissionen und Geruchsimmissionen*, Vortrag zum ATV-Seminar „Geruchsemissionen an Abwasseranlagen“, Stuttgart, 09.07.2001.

- FRECHEN, F.-B. (2002): *Emissionsminderung an Abwasseranlagen, Seminar „Geruch aus Abwasseranlagen“*, Wasserverband Eifel-Rur, unveröffentlicht, 18.11.2002.
- FRECHEN, F.-B. (2004): *Geruchsemissionen aus dem Kanalnetz – Grundlagen, Ursachen, Maßnahmen, Neue Entwicklungen -*, VEDUNIA – vom „Dritten Mann“ ins dritte Jahrtausend Das Abwassersystem der Zukunft für Wien, Vortragsmanuskript, 28. Oktober 2004.
- FRECHEN, F.-B. (2005): *Verminderung von Geruchsbelastungen durch industrielle Abwässer*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA), Fortbildungskurs L/5: “Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser. Grundlagen und neue Technologien“, Hennef 2005.
- FRECHEN, F.-B.; M. FREY (2005): *Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen*, KA – Abwasser, Abfall (52), Nr. 4, 2005.
- FREY, M. (2002): *Geruchsemissionen aus der Kanalisation – Ursache und Minderungskonzepte*. Seminar „Geruch aus Abwasseranlagen“, Wasserverband Eifel-Rur, unveröffentlicht, 18.11.2002.
- FRÖHLICH, G. R. (1985): *Über den Einfluss der Sohlform auf den Sandtransport bei geringen Feststoffkonzentrationen in teil- und vollgefüllten Rohrleitungen*, Dissertation. Braunschweig, 1985. In: SCHÖNHERR (2003).
- FUCHS, S.; U. SCHERER; T. HILLEBRAND; F. MARSCHIEDER-WEIDEMANN; H. BEHRENDT; D. OPITZ (2002): *Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands*, Forschungsbereich 20022233, UBA FB 000328, UBA Texte 54/02.
- FUCHS, S.; S. LUCAS; H. BROMBACH; G. WEIß; B. HALLER (2003): *Fremdwasserprobleme erkennen – methodische Ansätze*, KA-Abwasser-Abfall, 50. Jahrgang, 01/2003, S. 28-32.
- FÜHRER, W. (2005): *Entwicklung der Gewässerschutzpolitik und ihre fortlaufende Dynamik*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA), Fortbildungskurs L/5: “Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser. Grundlagen und neue Technologien“, Hennef 2005.
- FUKUI, M.; S. TAKII (1990): *Survival of sulfate-reducing bacteria in oxic surface sediment of a seawater lake*, FEMS Microbiol. Ecol. 73, S. 317-322. In: SASS (1997).
- GEBHARD, V. (2000): *Sedimente in der Dresdner Kanalisation*, In: Dresdner Berichte, Institut für Siedlungs- und Industrierwirtschaft, TU Dresden, Band 16, s. 57-83. In: SCHÖNHERR (2003).
- GEIGY, I. R. (1968): *Documenta Geigy – wissenschaftliche Tabellen*, 7. Auflage.
- GENT, R.; R. W. CRABTREE; R. M. ASHLEY (1996): *A review of model development based on sewer sediments research in the UK.*, Wat. Sci. Tech., Vol. 33, No. 9, S. 1-7, 1996. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- GEUTHER (2005): (<http://www.uni-giessen.de/~ge1016/publikation/geuther/waschen/waschmittel.html>).
- GEWQV (2001): *Verordnung über Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe und zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme*, Gewässerqualitätsverordnung NRW – GewQV NRW vom 1. Juni 2001.
- GEW RHEINENERGIE AG (2004): *Trinkwasserverwendung im Haushalt*, GEW Rheinenergie, Persönliche Mitteilungen, 2004.
- GEW RHEINENERGIE AG (2004 A): *Analyseergebnisse des Trinkwassers, Köln linksrheinisch, 2004*; rheinenergie.de.
- GIESE, R.; M. GLÖCKNER (2004): *Abwasserverlust der Kanalisation – ein Gefährdungspotenzial für das Grundwasser?*, BMBF-Projekt „Hochwassernachsorge Grundwasser Dresden“, Abschlusspräsentation, Dresden, 26.10.2004.
- GIRL (1998): *Feststellung und Beurteilung von Geruchsimmissionen*, Geruchsimmissions-Richtlinie, 13. Mai 1998, MURL-Erl. n.V.

- GLASENAPP, J. (1992): *Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit von Verfahrensvarianten zur Stickstoffelimination beim Belebtschlammverfahren*, Schriftenreihe WAR, Bd. 57, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, 307 S.
- GLATHE, S.; D. SCHERMER (2003): *Alles sauber? Wasser, Wäsche, Umwelt*, Chem. Unserer Zeit, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Nr. 37, S. 336 – 346, 2003.
- GOßLER, K.; R. MIESS (1987): *Verhalten von linearen Alkylbenzolsulfonaten aus Haushaltswaschmitteln bei der Abwasserbehandlung*, Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA), Literaturstudie, Veröffentlichungen des Bereichs Materialprüfung, 1987. In: DORGELOH (1994).
- GOSTELOW, P.; S. A. PARSONS (2001): *Hydrogen Sulphide Measurement*, In: STUETZ; FRECHEN (2001), S. 120-129.
- GREENE, E. A.; C. HUBERT; M. NEMATI; G. E. JENNEMANN; G. VOORDOUW (2003): *Nitrite reductase activity of sulphate-reducing bacteria prevents their inhibition by nitrate-reducing, sulphide-oxidizing bacteria*, Environmental Microbiology 5 (7), S. 607-617, 2003.
- GRUNDWV (1997): *Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 80/68/EWG des Rates vom 17.12.1979 über den Schutz des Grundwassers*.
- GUJER, W. (1999): *Siedlungswasserwirtschaft*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- GULYAS, H. (2003): *Organische Problemstoffe in Abwässern: Wirkungen und Behandlungsverfahren*, Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 42, Hamburg, 2003.
- GUTEKUNST, B. (1988): *Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen*, Dissertation, Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe, Band 49, ISSN 0722-7698. In: SCHÖNHERR (2003).
- GUTEKUNST, B. (1995): *Sielhautkataster der Stadt Zürich – Grundlagen, Funktionsweise und praktische Anwendung*, In: Gas-Wasser-Abwasser, 75. Jahrgang, Ausgabe 11/1995, s. 981-987. In: SCHÖNHERR (2003).
- HÄRIG, F.; R. MULL (1992): *Undichte Kanalisationssysteme – die Folgen für das Grundwasser*, gwf-Wasser/Abwasser, 133 (4), pp 196-200.
- HAGENDORF, U. (1987): *Bilanzierung halogenorganischer Verbindungen im Indirekteinleiterbereich von Kläranlagen*, Gewässerschutz Wasser Abwasser 100, S. 681-703. In: GULYAS (2003).
- HAGER, W.; G. OLIVETTO (2001): *Vereinfachte Shields-Bedingungen im Wasserwesen*, GWF Wasser-Abwasser, 142. Jahrgang, Ausgabe 05/2001, ss. 373-376, 2001. In: SCHÖNHERR (2003).
- HAHN, H. H.; J. KRAUS (2001): *Geruchemissionen*, Institut für Siedlungswasserwirtschaft Universität Karlsruhe (TH), Tagungsband der 15. Flockungstage 2001, Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe, Bd. 105, ISBN 3-9807000-8-9, S. 27-44.
- HAHN, J. (1996): *Untersuchungen von Vorkommen von Moschusduftstoffen in Umwelt, Lebensmitteln und Humanmilch*, In: Lebensmittelchemie 50, Heft 4, S. 77. In: ANTUSCH (2002).
- HAMM, A. (1991): *Studie über Wirkungen und Qualitätsziele von Nährstoffen in Fließgewässern*, Academia Verlag, St. Augustin.
- HANSEN, T. A. (1993): *Carbon Metabolism of Sulfate-Reducing Bacteria*, In: ODOM; SINGELTON (1993).
- HARDY, J. A.; W.A. HAMILTON (1981): *The oxygen tolerance of sulphate-reducing bacteria isolated from North Sea waters*, Curr. Microbiol. 6, pp: 259-262. In: SASS (1997).
- HARTINGER, L. (1985): *Metallverarbeitende Industrie*, In: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik Bd. VII: Industrieabwässer mit anorganischen Inhaltsstoffen. 3. Aufl. Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung e.V., Ernst und Sohn, Berlin, S. 195-486. In: GULYAS (2003).
- HARTMANN, L. (1992): *Biologische Abwasserreinigung*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992.

- HAUTHAL, H. G.; G. WAGNER (2003): *Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt. Chemie, Anwendung, Ökologie und Verbrauchersicherheit*. Verlag für chemische Industrie. H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg 2003.
- HEA (2002): *Waschmaschinen - Bilderdienst, Informationen über Elektrizität und ihre Anwendungen*, Fachverband für Energie-Marketing und –Anwendung (HEA) e.V. beim Verband der Elektrizitätswirtschaft (VDEW), 1. Aufl. 1998 und 2. Aufl. 2002.
- HEA (2004): *Geschirrspüler - Bilderdienst, Informationen über Elektrizität und ihre Anwendungen*, Fachverband für Energie-Marketing und –Anwendung (HEA) e.V. beim Verband der Elektrizitätswirtschaft (VDEW), Aufl.n: 1981, 1984, 1987, 1990, 1994, 1999, 2004.
- HENZE, M.; P. HARREMOES; J. LACOUR JANSEN; E. ARVIN (1995): *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, 3rd Ed., Springer Verlag, Berlin.
- HMUEJFG (1997): *Jeder Tropfen zählt – Informationen zum Trinkwasser sparen*, Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit (Hrsg.), 9. Aufl., 1997.
- HMULV (2003): *Jeder Tropfen zählt – Informationen zum Trinkwasser sparen*, Hessisches Ministerium für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz (Hrsg.), 11. Aufl., 2003.
- HOFFMANN, C. (2004): *Persönliche Mitteilung*, Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 1.2, Umweltprüfung Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel, Berlin November 2004.
- HÖKE, H.; D. C. HEMPEL (1990): *Biologischer Aufbau komplexer Gemische stickstoffhaltiger Aromaten in einem Teerraffinerieabwasser*, GWF Wasser/Abwasser 131, ss. 660-664. In: GULYAS (2003).
- HÖLL, K. (1986): *Wasser*, 7. A., Verlag de Gruyter, Berlin, New York.
- HORN, H. (1995): *Substratumsatz und Stofftransport in Biofilmsystemen: Quantitative Messungen und Modellierung*, Universität Kassel, Fachbereich Biologie, Dissertation, Kassel, 1995.
- HUBERT, C.; M. NEMATI; G. JENNEMANN; G. VOORDOUW (2003): *Containment of Biogenic Sulfide Production in Continuous Up-Flow Packed-Bed Bioreactors with Nitrate or Nitrite*, Biotechnology Prog., 19, S. 338-345, 2003.
- HVBG (2002): *BIA-Report, Gefahrstoffliste 2002 – Gefahrstoffe am Arbeitsplatz*, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaft (HVBG, Sankt Augustin, Hrsg.), DCM – Druck Center, Meckenheim, auch unter www.hvbg.de/bia/stoffdatenbank.
- HVITVED-JACOBSEN, T.; P. H. NIELSEN (2000): *Sulfur transformations during sewage transport*, In: LENS; HULSHOFF (2000).
- HVITVED-JACOBSEN, T.; J. VOLLERTSEN (2001): *Formation of Hydrogen Sulfide and Odorous Substances in Wastewater*, In: HAHN; KRAUS (2001).
- HVITVED-JACOBSEN, T.; J. VOLLERTSEN (2001A): *Odour formation in sewer networks*, In: STUETZ; FRECHEN (2001).
- HWANG, Y.; T. MATSUO; K. HANAOKI; N. SUZUKI (1995): *Identification and quantification of sulfur and nitrogen containing odorous compounds in wastewater*, Water Res. 29 (2), S. 711-718. In: HVITVED-JACOBSEN; VOLLERTSEN (2001).
- IFO (1993): *Am meisten für Sauberkeit und Hygiene*, Institut für Wirtschaftsforschung, aus Kommunales Abwasser (KA) 4/93, Spektrum, 40. Jahrgang, S. 453.
- IKW (2002): *Waschmittelverbrauch*, IKW-Arbeitsgruppe Marktschätzung, 31. Oktober 2002.
- IKW (2004): *Persönliche Mitteilung von Herrn Olschewski am 23.02.2004*.
- IMHOFF, K.; K. R. IMHOFF (1993): *Taschenbuch der Stadtentwässerung*, 28. Aufl., Oldenbourg Verlag GmbH, München, 2003.

- IOSSIFIDIS, V. (1985): *Die Rolle der Ablagerungen bei der Schmutzfrachtberechnung in Kanalisationsnetzen*, Dissertation. Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe, Band 43, Karlsruhe 1985. In: SCHÖNHERR (2003).
- IRMER, H. (1987): *Einleitung von Abwasser mit gefährlichen Inhaltsstoffen – Aspekte zur Ermittlung des „Standes der Technik“*, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 100, S. 705-715.
- JÄGER, B.; J. JÄGER (1980): *Ermittlung und Bewertung von Geruchsemissionen bei der Kompostierung von Siedlungsabfällen, Müll und Abfall*, Heft 1, 1980, S. 22-28 aus KÖSTER (1996).
- JANDER, G.; E. BLASIUS (1985): *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. A., Verlag S. Hirzel, Stuttgart.
- JANKE, H. D. (2002): *Umweltbiotechnik*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, ISBN 3-8252-2279-9 (UTB).
- JANSON, O. (N.B.): *Instrumentelle Analytik zur Überwachung und Bewertung von Abluftreinigungsanlagen aus der biologischen Abluftreinigung*, Expert Verlag, Bd. 212, S. 111-146. In: KÖSTER (1996).
- JORGENSEN, B. B.; F. BAK (1991): *Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulphate reduction in a marine sediment* (Kattegat, Denmark), *Allp. Environ. Microbiol.* 57, S. 847-856. In: FAUQUE (1995).
- KARPF, C.; P. KREBS (2004): *Application of the leakage model to assess exfiltration*, Conference on Urban Drainage Modelling, Dresden, pp. 217-224.
- KAYSER, R. (1996): *Ein neuer Ansatz zur Berechnung der Denitrifikationskapazität*, *gwf Wasser-Abwasser*, 137 (1996).
- KEMPF, T. (1987): *Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Eisen*, In: K. Aurand et al. (Hrsg.): *Die Trinkwasserversorgung. Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden*, 2. A., E. Schmidt Verlag, Berlin.
- KIM, I. S.; J. H. SON (2000): *Impact of COD/N/S ratio on denitrification by the mixed cultures of sulphate reducing bacteria and sulfur denitrifying bacteria*, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 42, No. 3-4, S. 69-76, 2000.
- KITTNER, H.; W. STARKE; D. WISSEL (1985): *Wasserversorgung*, 5. A., VEB Verlag für Bauwesen, Berlin.
- KJELDSSEN, K. U.; C. JOULIAN; K. INGVOSEN (2004): *Oxygen Tolerance of Sulfate-Reducing Bacteria in Activated Sludge*, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, No. 7, S. 2038-2043, 2004.
- KNABBEN, M. (1991): *Umweltbelastungen durch private Haushalte – Dargestellt am Wasserverbrauch*, Schriftenreihe zur Wirtschaftslehre des Haushalts, Institut für Wirtschaftslehre des Haushalts und Verbrauchsforschung Justus-Liebig-Universität, Gießen, 1991.
- KNOCH, W. (1991): *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung – Chemische und analytische Grundlagen*, VCH-Verlag, Weinheim.
- KOCH, E. R. (1985): *Umweltschutz zu Hause – Was jeder tun kann!*, München, 1985. In: KNABBEN (1991).
- KOPPE, P.; A. STOZEK (1999): *Kommunales Abwasser – Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme*, 4. Auflage, Vulkan-Verlag.
- KÖSTER, W. (1989): *Auswirkungen von wassersparenden Maßnahmen in der Haustechnik auf die öffentliche Kanalisation*, RWTH Aachen, Forschungsbericht, 1989.
- KÖSTER, W. (1996): *Die Bedeutung von Geruchsemissionen und Geruchsemissionen für die Planung und den Betrieb von Abwasser- und Abfallentsorgungsanlagen*, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Nr. 154, Dissertation, RWTH Aachen, 1996.

- KRAUTH, K.; O. VETTER (2001): *Ablagerungsarme Mischwasserkanalisationen*, Schlussbericht zum Forschungsvorhaben im Auftrag des UMV Baden-Württemberg. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft. Stuttgart 2001. In: SCHÖNHERR (2003).
- KREKELER, D.; H. CYPIONKA (1995): *The preferred electron acceptor of Desulfovibrio desulfuricans CSN*, FEMS Microbiol. Ecol. 17, S. 271-278. In: SASS (2001).
- KRONOS (2002): *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Abwassersammlern durch Einsatz von Eisensalzen*, Technische Information 3.09, KRONOS INTERNATIONAL INC., KRONOS ECOCHEM.
- KRONOS (2002 A): *KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung*, Technische Information 1.05, KRONOS INTERNATIONAL INC., KRONOS ECOCHEM.
- KRONOS (2005): *Ergänzende Angaben zum Gehalt an Chlorid und Nickel in KRONOFLOC*.
- KÜSTER, F. W.; A. THIEL (1982): *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, 102. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin, New York.
- KUSCK, P. (1991): *Untersuchungen zur mikrobiologisch anaeroben Reinigung von Braunkohlepyrolyseabwässern*, Dissertation, Universität Oldenburg, 1991. In: GULYAS (2003).
- LAPLACE, D.; A. BACHOC; Y. SÁNCHEZ; D. DARTUS (1992): *Trunk sewer clogging development: description and solutions*, Wat. Sci. Tech., Vol. 25, No. 8, S. 91-100, 1992. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- LAWA (1998): *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergüteklassifikation*, Hrsg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 1. A., Berlin, August 1998, ISBN 3-88961-224-5.
- LAWA (1998 A): *Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink*, Kulturbuchverlag Berlin GmbH.
- LAWA (1998 B): *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)*, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.), Kulturbuchverlag, Berlin, 6. Aufl., 1998.
- LAWA (2003): *Empfehlungen des LAWA-Ausschusses „Anlagenbezogener Gewässerschutz“*, in: Langfassung zum Jahresbericht 2003, LUA NRW.
- LAWA (2004): *Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser*, Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) unter Vorsitz von Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, Dezember 2004.
- LDS NRW (2004): *Frischwasserabgabemengen der Stadt Köln*, Landesamt für Daten und Statistik Nordrhein-Westfalen, Persönliche Mitteilungen, 2004.
- LEGALL, J.; A. V. XAVIER (1996): *Anaerobes response to oxygen: the sulfate-reducing bacteria*, Anaerobe 2: 1-9. In: SASS (1997).
- LENS, P.N.L.; L. HULSHOFF POL (2000): *Environmental Technologies to threat sulfur pollution – Principles and Engineering*, IWA Publishing, London, 2000.
- LIDE, D. R. (ED.) (1994): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994. In: DURTH (2000).
- LITTLETON, X.; Z. REN (1992): *The treatment of wastewater from coke oven and chemical recovery plants by means of bioferric process – an innovative technique*, Wat. Sci. Tech. 25, S. 143-156. In: GULYAS (2003).
- LÖFFLER, H. (1991): *Behandlungstechnologien für Abwasserteilströme der Zellstoffproduktion*, Gewässerschutz Wasser Abwasser 119, S. 599-618. In: GULYAS (2003).
- LOHSE, M. (1986): *Schwefelverbindungen in Abwasseranlagen unter besonderer Berücksichtigung der biogenen Schwefelkorrosion*, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abwassertechnik der Universität Hannover, Hannover, 1986.

- LWA NRW (1989): *Technischer Leitfaden zur Elimination von Phosphor in kommunalen Kläranlagen*, LWA Merkblätter Nr. 1, Düsseldorf, 1989.
- LWA NRW (1991): *Allgemeine Güteanforderungen für Fließgewässer (AGA), Entscheidungshilfe für die Wasserbehörden in wasserrechtlichen Erlaubnisbescheiden*, LWA Merkblätter Nr. 7, Düsseldorf, 1991.
- MACKE, E. (1982): *Über den Feststofftransport bei niedrigen Konzentrationen in teilgefüllten Rohrleitungen*, Dissertation. Braunschweig 1982. In: SCHÖNHERR (2003).
- MALZ, F. R. (1979): *Einführung in die Analytik von Geruchsemissionen und andere Messprobleme an der Schnittstelle Wasser/Luft*, Technische Akademie Wuppertal, 1979.
- MARTIN, M. A.; P. ORMAD; J. SARASA; M. P. ROCHE; A. PUIG; J. L. OVELLERIO (1994): *Study of the effluents from the bleaching process of a hardwood Kraft mill and by-products of ozonation*, In: First International Symposium on Water Treatment By-Products, September 29th and 30th 1994, Poitiers (France), Gruttee, ss. 40-1 – 40-12. In: GULYAS (2003).
- MARTZ, G. (1995): *Siedlungswasserbau, Teil 2 Kanalisation*, 4. überarbeitete und erweiterte Aufl., 1995.
- MATSUI, S.; Y. OKAWA; R. OTA (1988): *Experience of 16 years' operation and maintenance of the Fukushima industrial wastewater treatment plant of the Kashima petrochemical complex – II, Biodegradability of 37 organic substances and 28 process wastewaters*, Wat. Sci. Tech. 20, S. 201-210. In: GULYAS (2003).
- MEYER, R.; H. KREBS (2005): *Erfahrungsbericht über den Betrieb einer Wasserstoffperoxid-Dosieranlage zur Desodorierung von Abwasser aus einem kommunalen Einzugsbereich*, KA Abwasser Abfall 2005 (52) Nr. 4.
- MICHAELIS, L.; M. L. MENTEN (1913): *Die Kinetik der Invertinwirkung*, Biochemische Zeitschrift 49 (1913).
- MÖBIUS, C. H. (1986): *Papier- und Zellstofffabriken*. In: *Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. Bd. VI: Organisch verschmutzte Abwässer sonstiger Industriegruppen*, 3. Aufl. Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung e.V., Ernst und Sohn, Berlin, S. 291-347. In: GULYAS (2003).
- MOORE, J. M. (1991): *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*, Springer-Verlag New York, Berlin, Heidelberg.
- MÜLLER, N. (1997): *Eisen im Ablauf kommunaler Kläranlagen – eine Gefahr für die aquatische Fauna?*, Korrespondenz Abwasser, 1997 (44) Nr. 1.
- MUNLV NRW (1995): *Anforderungen an den Betrieb und die Unterhaltung von Kanalisationsnetzen*, RdErl. des Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft v. 03.01.1995; Ministerialblatt für das Land NRW, Nr. 14: S. 251-253; Düsseldorf 1995.
- MUNLV NRW (2000): *Grundwasserbericht 2000*, Hrsg.: MUNLV NRW, Düsseldorf.
- MUNLV NRW (2000 A): *Kanalreinigung*, Hrsg.: MUNLV NRW, Düsseldorf .
- MUNLV NRW (2001): *Erfahrungen mit der Umsetzung der Selbstüberwachungsverordnung Kanal*.
- MUNLV NRW (2004): *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen*, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, März 2004.
- MUTSCHMANN, J.; F. STIMMELMAYR (1999): *Taschenbuch der Wasserversorgung*, 12. überarbeitete Aufl., bearbeitet von Gerhard Brendel, Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1999.
- MYHR, S.; B.-L. P. LILLIBØ; E. SUNDE; J. BEEDER; T. TORSVIK (2002): *Inhibition of microbial H₂S production in an oil reservoir model column by nitrate injection*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 58, S. 400-408.
- NEMATI, M.; T. J. MAZUTINEC; G. E. JENNEMANN; G. VOORDOUW (2001): *Control of biogenic H₂S production with nitrite and molybdate*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 26, S. 350-355, 2001.

- NEUMÜLLER, J.; H. SCHWEITZER; E. SCHRAMM (1999): *Rationelle Wasserverwendung in privaten Haushalten – Wirksamkeit geförderter Maßnahmen aus der Hessischen Grundwasserabgabe*, Energie Wasser Praxis, 7-8/99, 1999, S. 300-302.
- NIELSEN, P. H. (1991): *Sulfur sources for hydrogen sulfide production in biofilm from sewer systems*, Wat. Sci. Tech. 23, 1265-1274.
- NIELSEN, P. H.; K. RAUNKJAER; T. HVITVED-JACOBSEN (1998): *Sulfide production and wastewater quality in pressure mains*, Wat. Sci. Tech. 37 (1), S. 97-104. In: HVITVED-JACOBSEN; NIELSEN (2000).
- NISIPEANU, P. (1996): *Rechtliche Beurteilung von Rückständen, die bei der Trinkwasserherstellung anfallen („Wasseraufbereitungsrückstände“)*, Korrespondenz Abwasser, Heft 10, 1996.
- NOVAK, B.; C. NALLURI (1975): *Sediment Transport in Smooth Fixed Bed Channels*, In: Proc. ASCE, Vol. 101, HY9, S. 1139-1154, 1975. In: SCHÖNHERR (2003).
- NOVAK, B. (1984): *Ablagerungen in Abwasserkanälen*, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Kanalisation und Regenwasserbehandlung, Heft 79, ss. 45-46, 1984. In: SCHMITT (1992).
- ODOM, J. M.; R. SINGELTON (1993): *The Sulfat-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*, Springer-Verlag, New York, ISBN 0-387-97865-8, 1993.
- OKABE, S.; H. SATOH; T. ITOH; Y. WATANABE (1999): *Microbial ecology of sulfate-reducing bacteria in wastewater biofilms analyzed by microelectrodes and fish (fluorescent in situ hybridization) technique*, Wat. Sci. Tech. Vol. 39, No. 7, S. 41-47, 1999.
- PECHER (1987): *Aufstellung des „Kanalentwässerungsplans“ der Stadt Köln durch das Ingenieurbüro Pecher*.
- PECHER, R. (1988): *Sind Regenüberläufe so schlecht wie ihr Ruf?*, Korrespondenz Abwasser, Heft 7, 1988.
- PECHER (1993): *Nachweis der RW-Behandlung im rechtsrheinischen Einzugsgebiet des KW Stammheim, Rechennetzplan Porz-Ensen (Endzustand)*, 05.11.1993; Ingenieurbüro Pecher; Auftraggeber: Stadt Köln, Amt für Stadtentwässerung.
- PECHER (1998): *Gutachten des Ingenieurbüros Pecher zur Bestimmung des Trockenwetterzuflusses zum GW Köln-Stammheim*.
- PFITZNER, R.; S. BEHRENDT (2000): *Nachhaltig Waschen - Umweltentlastung durch gemeinschaftliche Nutzungsformen?*, Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT), Berlin, 2000.
- PINNEKAMP, J.; W. LINDNER (2005): *Verbundvorhaben Stoff- und Datenmanagement in Flusseinzugsgebieten am Beispiel von Schwermetallen in der Erft (SAFE)*, Schlussbericht, BMBF, Förderkennzeichen 0330063/0330063A.
- PIRT, S. J. (1985): *Principles of Microbe and Cell Cultivation*, Verlag: Blackwell Scientific Publications Oxford London Edinburgh, 1985.
- POMEROY, R. D.; J. D. PARKHURST (1977): *The forecasting of sulfide buildup rates in sewers*, Prog. Wat. Tech. 9 (3), S. 621-628.
- POPPE, A. (2001): *Neue Möglichkeiten der Identifizierung von Indirekteinleitern*, Entwicklungen in der Kanalisationstechnik, Köln 2001, Tagungsband.
- POPPE, A. (2005): *Indirekteinleiterkataster und –überwachung*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA), Fortbildungskurs L/5: “ Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser. Grundlagen und neue Technologien“, Hennef 2005.
- POPPE, A. (2005 A): *Persönliche Mitteilung*, Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR.
- POSTGATE, J. R. (1984): *The sulphate-reducing bacteria*, 2nd., Cambridge: Univ. Press, p. 208.

- POWER, M. E.; J. C. ARAUJO; J. R. MEER VAN DER; H. HARMS; O. WANNER (1999): *Monitoring sulfate reducing bacteria in heterotrophic Biofilms*, Wat. Sci. Tech. Vol. 39, No. 7, S. 49-56, 1999.
- RAUCH, W.; T. STEGNER (1994): The colmation of leaks in sewer systems during dry weather flow, *Water Science and Technology*, 30 (1), pp. 205-210.
- REBMANN ET AL (1998): *Polycyclische Moschusverbindungen in Fischen und Humanmilch*, In: Lebensmittelchemie 52, Heft 2, S. 51. In: ANUTSCH (2002).
- REIFF, H. (1992): *Wachstum und Abtrag der Sichelhaut in Mischwasserkanälen*, Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft, Universität Kassel, Nr. 9, Kassel, 1992.
- REINCKE, H.; J. KRINITZ; B. STACHEL (2000): *Stoffkonzentrationen in mittels Hubschrauber entnommenen Elbewasserproben (1979 – 1998) – Allgemeine Gewässergüte, biologische Kenngrößen, Schwermetalle und Arsen, Organische Schadstoffe*; Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe.
- RHEINHEIMER, G.; W. HEGEMANN; J. RAFF (1988): *Stickstoffkreislauf im Wasser*, Oldenbourg-Verlag, München.
- RHEINHEIMER, G. (1991): *Mikrobiologie der Gewässer*, 5. A., Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, 1991.
- RICE, R. C. (1974): *Soil clogging during infiltration of secondary effluent*, WPCF, 46 (4), pp. 708-716.
- RIES, T.; H. ORTH; H. H. NIEHOFF (1992): *Bemessungsansatz für die Reduzierung von Schwefelwasserstoff im Faulgas durch Sulfidfällung mit Eisenchlorid*, Korrespondenz Abwasser, 1992, Nr. 8.
- RIES, T. (1993): *Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid*, Ruhr- Universität Bochum, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Nr. 25.
- RISTENPART, E. (1995): *Feststoffe in der Mischwasserkanalisation. Vorkommen, Bewegung und Verschmutzungspotential*, PhD thesis, Universität Hannover, 1995. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- ROTH, U. (1993): *Regenwassernutzung im häuslichen Bereich*, Wasser & Boden, 03/1993, S. 158ff.
- ROTH, U. (1995): *Der Einfluss moderner Haushaltsgeräte auf den Wasserverbrauch der Haushalte*, Wasser & Boden, 47. Jahrg., 10/1995, S. 58-62.
- RÜFFER, H. (1986): *Pharmazeutische Industrie*, In: *Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. Bd. VI: Organisch verschmutzte Abwässer sonstiger Industriegruppen*. 3. Aufl. Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung e.V., Ernst und Sohn, Berlin, ss. 14-142. In: GULYAS (2003).
- SANDER, R. (2000): *Henry's law Constants*, In: Chemistry WebBook, (W.G. Mallard and Lindstrom P.J. (eds), NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, USA, [http:// webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry), aus Hvitved-Jacobsen and Vollertsen (2001).
- SASS, A. (2001): *Mikrobielle Gemeinschaften an oxisch-anoxischen Grenzschichten*, Universität Oldenburg, Fachbereich Biologie, Dissertation, Hartung-Gorre Verlag Konstanz .
- SASS, H. (1997): *Vorkommen und Aktivität sulfatreduzierender Bakterien in der Oxykline limnischer Sedimente*, Universität Oldenburg, Fachbereich Biologie, Dissertation, Hartung-Gorre-Verlag Konstanz, 1997, ISBN 3-89649-248-9.
- SASS, H.; M. BERCHTOLD; J. BRANKE; H. KÖNIG; H. CYPIONKA; H.-D. BABENZIEN (1997 A): *Psychrotolerant sulfate-reducing bacteria from an oxic freshwater sediment, description of *Desulfovibrio cuneatus* sp. nov. and *Desulfovibrio litoralis* sp. nov.* System, Appl. Microbiol. In: SASS (1997).
- SCHERB, K.; A. STEINER (1982): *Zur Toxizität von Schwermetallen bei der biologischen Abwasserreinigung*, Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie, Band 34, S. 191-209.

- SCHLEGEL, H. G. (1985): *Allgemeine Mikrobiologie*, 6. A., Thieme-Verlag.
- SCHLEGEL, H. G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*, 7. A., Thieme-Verlag.
- SCHMITT, F. (1992): *Einfluss von Ablagerungen auf den Betrieb von Abwasserkanälen*, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 82, Hannover 1992.
- SCHNITKER, W. (2004): *Abwassertemperaturdaten*, Kasseler Entwässerungsbetriebe, Persönliche Mitteilungen.
- SCHÖBERL, P.; K. J. BOCK; L. HUBER (1988): "Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln", (Sachstandsbericht des Hauptausschusses Detergentien), Tens. Surf. Det. 1988, 25, S. 96.
- SCHÖBERL, P. (1989): *Aerobe und anaerobe Abbaumechanismen von Tensiden*, 44. Abwasserbiologischer Fortbildungskurs, Bayrische Landesanstalt für Wasserforschung, Kurzfassung, Oktober, 1989. In: DORGELOH (1994).
- SCHÖNHERR, F. (2003): *Kanalablagerungen und ihre Bedeutung für den Schmutzstoffaustrag aus Kanalisationen*, Diplomarbeit. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH).
- SCHRÖDER, V. (2004): *Einsatzmengenentwicklung von Tensiden in WRMG-relevanten Fertigprodukten*, Verband TEGEWA e.V., Frankfurt am Main, Persönliche Mitteilung, 2004.
- SCHUBERT, W.; F. W. GÜNTHERT (2003): *Odours from pressure mains – Prevention and solutions*, 2nd IWA International Conference on Odours and VOCs, Measurement, regulation and Control Techniques, Singapore, 15. – 17. September 2003.
- SCHUBERT, M. (2004): *Auswirkungen der geruchsvermeidenden Substanz NUTRIOX*, Auswertung vorhandenen Datenmaterials für das lrh. Einzugsgebiet des GWK Köln-Stammheim, Diplomarbeit, FH Köln.
- SCHWEDT, G. (1996): *Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- SCHWOERBEL, J. (1993): *Einführung in die Limnologie*, 7. A., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena.
- SENETAR, J. J. (1986): *Characterization and treatment of coal-gasification condensate waters*. Dissertation, University of California, Berkeley, 1986. In: GULYAS (2003).
- SKALICKY, H. (2004): *Persönliche Mitteilung*, Verband der Chemischen Industrie e.V., Bereich Umweltmedien, Abfall, Anlagen, April 2004.
- SKIPWORTH, P. J.; S. TAIT; A. J. SAUL (1996): *Laboratory investigations into cohesive sediment transport in pipes*, Wat. Sci. Tech., Vol. 33 No. 9, S. 187-193, 1996. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- SMULDERS, E. (2002): *Laundry Detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 3-527-30420-3.
- SOCHER, M.; K. GLÄSER (1992): *Untersuchungen zur heterotrophen Denitrifikation*, Teil 1 (Der Einfluß verschiedener organischer C-Quellen); gwf Wasser Abwasser 133 (1992), No. 2, p. 92 f.
- SOCHER, M.; K. GLÄSER (1992 A): *Untersuchungen zur heterotrophen Denitrifikation*, Teil 2 (Der Einfluß der Milieu-Bedingungen); gwf Wasser Abwasser 133 (1992) No. 3, p. 130 f.
- SONNENBERGER, B. (2000): *Umweltaspekte der Reinigungschemie*, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim.
- SONTHEIMER, H.; P. SPINDLER; U. ROHMANN (1980): *Wasserchemie für Ingenieure*, DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.
- STADT KASSEL (2004 A): *Einwohnerzahl und Anzahl Haushalte der Stadt Kassel*, Amt für Statistik, Persönliche Mitteilungen.
- STADT KASSEL (2004 B): *Einwohnerzahl und Anzahl Haushalte der Stadt Kassel*, Städtische Werke, Persönliche Mitteilungen.

- STADT KÖLN (2004): *Einwohnerzahl und Anzahl Haushalte der Stadt Köln*, Amt für Stadtentwicklung und Statistik, Persönliche Mitteilungen.
- STATISTISCHES BUNDESAMT(2004): *Persönliche Mitteilungen*, Abteilung XIII D
- STEB KÖLN (2001): *Satzung des Kommunalunternehmens Stadtentwässerungsbetriebe Köln, Anstalt des öffentlichen Rechts über die Entwässerung der Grundstücke, die Abwasserbeseitigung und den Anschluss an die öffentliche Abwasseranlage (Abwassersatzung)*, vom 25. September 2001, Amtsblatt der Stadt Köln vom 29.Oktober 2001, Nr.53, Seite 453 ff.
- STEB KÖLN (2004): *Niederschlagshöhen am Messpunkt Ensener Weg*. Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, Persönliche Mitteilungen.
- STEB KÖLN (2004 A): *Daten zu Ablagerungshöhen, Abwassertemperatur und Kanallufttemperatur*. Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, Persönliche Mitteilungen.
- STEIDLE, L. (1985): *Keramische Industrie*, In: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. Bd. VII: Industrieabwässer mit anorganischen Inhaltsstoffen. 3. Aufl. Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung e.V., Ernst und Sohn, Berlin, ss. 609-643. In: GULYAS (2003).
- STOTZ, G.; K. H. KRAUTH (1986): *Depositions in combined sewers and their flushing behaviour*, Proc. Int. Symp. on Comparison of Urban Drainage Models with Real Catchment Data. UDM 86, Dubrovnik, edited by C. Maksimovic; M. Radojkovic. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- STUA SIEGEN (2004): *Flussgebiet Rhein, Bearbeitungsgebiet Niederrhein, Arbeitsgebiet Sieg: Dokumentation der wasserwirtschaftlichen Grundlagen: Bestandsaufnahme*, Bericht StUA Siegen, www.sieg.nrw.de/bericht/.
- STUETZ, R.; F.-B. FRECHEN (2001): *Odours in Wastewater Treatment – Measurement, Modelling and Control*, IWA Publishing, London.
- STUETZ, R. M.; P. GOSTELOW; J. E. BURGESS (2001): *Odour perception*, In: STUETZ; FRECHEN (2001).
- SUFFET, I. H.; G. A. BURLINGAME; P. E. ROSENFELD; A. BRUCHET (2003): *The value of an odor-quality-wheel classification scheme for wastewater treatment plants*, 2ND IWA International Conference on Odour and VOC's: Measurement, Regulation and Control Techniques. Singapore, 15.-17. September 2003.
- SULLIVAN, R. J. (1969): *Preliminary Air Pollution Survey of Odours Compounds*, National Air Pollution Control Administration, US Dept. of HEW, Raleigh, NC. In: SUFFET ET ALL (2003).
- SUTTON, P. M.; K. L. MURPHY; B. E. JANK (1978): *Design Considerations for Integrated Nutrient Removal Systems*, Progress Water Technology 10, S. 469-478.
- SZEWZYK, R. (1987): *Untersuchungen zur Konkurrenz zwischen sulfatreduzierenden und gärenden Bakterien um gemeinsame Substrate*, Universität Konstanz, Fakultät für Biologie, Dissertation, 1987.
- TECHNIQUES SCIENCES METHODES (1993): *Les solides en réseaux d'assainissement*, ISSN 0299-7258, October, 1993. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- TEICHGRÄBER, B. (1988): *Zur Nitrifikation von Abwässern mit geringer Säurekapazität*, Veröff. des Inst. F. Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig, Heft 45.
- THIBODEAUX, L. J. (1979): *Chemodynamics – Environmental Movement of Chemicals in Air, Water and Soil*, John Wiley & Sons, S. 501. In: HVITVED-JACOBSEN; VOLLERTSEN (2001).
- THISTLETHWAYTE, D. K. B. (1972): *Sulfide in Abwasseranlagen – Ursachen, Auswirkungen, Gegenmaßnahmen*, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 1972, Deutsche Ausgabe 1979.
- THISTLETHWAYTE, D. K. B.; E. E. GOLEB (1972): *The composition of sewer air*, Proc. 6th International Conference on Water Pollution Research, Israel, June 1972, S. 281-289. In: HVITVED-JACOBSEN; VOLLERTSEN (2001).
- TORFS, H. (1995): *Erosion of mud/sand mixtures*, PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven. In: ASHLEY ET AL. (2004).

- TRAIN, R. E. (1979): *Quality Criteria for Water*, Castle House Publications, London.
- TRINKWV (2001): *Verordnung für die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser-Verordnung)*, vom 21.05.2001.
- UBA (1983): *Einsparung von Wasser und Energie durch geeignete Armaturen*, Informationsbroschüre
- UBA (1989): *Verfahrensregelung zur Mitteilung der Angaben nach § 9 Wasch- und Reinigungsmittelgesetz*, Bundesanzeiger Nr. 40 vom 25. Februar 1989.
- UBA (1997): *Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung*, UBA-Text 39/97, Berlin, Umweltbundesamt 1997, ISSN 0722-186 X, 1997.
- UBA (1997 A): *Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland*, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- UBA (2001): <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/wasch/wie.htm#1> , Stand: April 2005.
- UBA (2005): *„Wasch- und Reinigungsmittel: Weitere Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln*, <http://www.umweltbundesamt.de>, Stand: April 2005.
- UHLMANN, D.; W. HORN (2001): *Hydrobiologie der Binnengewässer*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- US EPA (1974): *Process Design manual for sulfide Control in sanitary Sewerage Systems*, U.S. Environmental Protection Agency.
- US EPA (1985): *Design Manual, Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Plants and Treatment Plants*, Center for Environmental Research Information U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development Cincinnati, OH 45268.
- VERBANCK, M. (ED.) (1992): *Workshop on origin, occurrence and behaviour of sediments in sewer systems*, Wat. Sci. Tech., Vol. 25, No. 8, 234 S., 1992. In: ASHLEY ET AL. (2004).
- VDI 3881 (1989): *Olfaktometrie – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration*, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Blatt 1, Mai 1986; Blatt 2, Februar 1987; Blatt 3, November 1986; Blatt 4, Entwurf Dezember 1989.
- VGS NW (1991): *Ordnungsbehördliche Verordnung über die Genehmigungspflicht für die Einleitung von Abwasser mit gefährlichen Stoffen in öffentliche Abwasseranlagen*, vom 25. September 1989 GV. NW. S. 564; geändert 19.10.1991 GV. NW. S 405.
- VINCENT, A.; J. HOBSON (1998): *Odour Control*, CIWEM Monographs on Best Practise No. 2, Terence Dalton Publishers, London. In: STUETZ ET AL. (2001).
- VINCENT, A. J. (2001): *Sources of odours in wastewater treatment*, In: STUETZ; FRECHEN (2001).
- VIETEN, P. (2005): *Persönliche Mitteilung*, NVV AG Mönchengladbach.
- VINCKE, E.; M. JOKE; A. BEELDENS; N. BELIE DE; L. TAERWE; D. GEMERT VAN; H. W. VERSTRAETE (2000): *Recent developments in research on biogenic sulfuric acid attack of concrete*, In: LENS; HULSHOFF POL (2000).
- VOGT, M.; A. HUET VAN (2003): *Informationssystem zur Auswahl geeigneter Geruchsminderungsmaßnahmen*, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg, www.veu.de/Gerueche.htm, Stand: 2003.
- VOLLERTSEN, J.; T. HVITVED-JACOBSEN (2002): *Exfiltration from gravity sewers: a pilot scale study*, Water Science & Technology, 47 (4), pp. 69-76.
- WAGNER, G. (1993): *Waschmittel – Chemie und Ökologie*, 2. aktualisierte Aufl., Ernst Klett Verlag GmbH, Stuttgart, ISBN 3-12-993663-7.
- WALZ, B.; P. WIESERT (1986): *Studie zum Verhalten wichtiger Inhaltsstoffe von Haushaltswaschmitteln bei der Abwasserbehandlung*, Batelle Institut, Frankfurt, September 1986. In: DORGELOH (1994).

- WASSERMANN, C. D. (2005): *www.schwefelwasserstoff.de*.
- WEAST, R. C. (1988): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1. A., CRC Press Inc.
- WEDGEWOOD, P.; R. L. COOPER (1953): *The detection and determination of traces of polynuclear hydrocarbons in industrial effluents and sewage*, Analyst 79, S. 163-169. In: GULYAS (2003).
- WHG, (1996): *Wasserhaushaltsgesetz, Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (WHG)*, BGBl. I Nr. 58 vom 18.11.1996 S. 1695.
- WICHT, H.; M. BEIER (1995): *N₂O-Emissionen aus nitrifizierenden und denitrifizierenden Kläranlagen*, Korrespondenz Abwasser, Heft 3/1995.
- WIDDEL, F.; N. PFENNIG (1984): *Dissimilatory sulfate- or sulfur-reducing bacteria*, In: N.R. Krieg, J.G. Holt (eds): *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. Williams & Wilkins, Baltimore, London, S. 663-679. In: SASS (2001).
- WIDDEL, F. (1988): *Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria*, In: LENS; HULSHOFF (2000).
- WIDDEL, F.; T. A. HANSEN (1992): *The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria*, In: A. Balows; H.G. Trüper; M. Dworkin; W. Harder; K.H. Schleifer (eds): *The Prokaryotes*, Springer, New York, S. 583-624. In: SASS (2001).
- WLR (2000): *Dimensionen des Problems "Geruch" im Bereich der städtischen Kanäle in NRW*, Bericht zum Forschungsvorhaben, Wasserlaboratorien Roetgen GmbH.
- WRMG, (1987): *Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (WRMG)*, vom 5. März 1987 (BGBl. I S. 875).
- YARA (2003) (ehemals FA. HYDRO GAS AND CHEMICALS): *Stoffliche Spezifikation von NUTRIOX*, Document ID HGC-SS-070, Revision date: 2003-05-09.
- ZIETZ, U. (1979): *Die Beseitigung von geruchsaktivem Schwefelwasserstoff aus dem Abwasser von Kläranlagen*, Das Gas- und Wasserfach (gwf), 120, 6/1979, S. 259-268.

