

## **Deutsch-Australische Forschungs Kooperation**

# ***Improving Drinking Water Quality From Surface Water Sources***

*Teilprojekt:*

## ***Einfluß von Algen und algenbürtigen Substanzen auf die Wiederverkeimung und die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten***

**Abschlußbericht 1.2.1996 - 31.8.1997  
April 1998**

**Forschungsvorhaben 02 WT 9609/5**

Ausführende Stelle: DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe

Bearbeiter: Dr. B. Hambsch  
Dr. W. Schmidt

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung .....	2
2 Bisheriger Wissensstand - offene Fragen.....	3
3 Material und Methoden .....	4
3.1 Kultivierung der Algen .....	4
3.2 Herstellung verschiedener Algenlösungen .....	4
3.3 Messung des Wiederverkeimungspotentials .....	5
3.4 Messung von Desinfektionsnebenprodukten .....	6
3.5 Analytik von Geosmin und Methyl-iso-Borneol (MIB).....	6
4 Ergebnisse .....	7
4.1 Vergleich deutscher und australischer Realwässer .....	7
4.2 WVP und DNP-Bildung in algenhaltigen Modellwässern nach verschiedenen Desinfektionsverfahren .....	9
4.2.1 Auswirkungen einer Chlorung.....	9
4.2.2 Auswirkungen einer Chlordioxidbehandlung.....	17
4.2.3 Auswirkungen einer Ozonung.....	21
4.2.4 Bewertung der Auswirkungen versch. Desinfektionsmittel - Schlußfolgerungen.....	24
4.3 WVP und DNP-Bildung in algenhaltigen Realwässern .....	25
4.3.1 Wirkung von Flockung und Filtration .....	25
4.3.2 Wirkung einer Membranfiltration.....	27
4.4 Eliminierbarkeit der Algenmetabolite Geosmin und Methyl-iso-Borneol (MIB) .....	29
5 Zusammenfassung .....	33
6 Literatur.....	35
7 Anhang.....	37
7.1 Verwendete Abkürzungen .....	37
7.2 Übersicht der Daten im Anhang .....	38

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Im Rahmen der Deutsch-Australischen Forschungsk Kooperation „Improving Drinking Water Quality From Surface Water Sources“ war in dem Teilprojekt 02 WT 9409/9 das Thema „Einfluß von Algen und algenbürtigen Substanzen auf die Wiederverkeimung und die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten“ am DVGW-Technologiezentrum Wasser bearbeitet worden, wobei als deutsche Projektpartner im Verbund das Institut des WTV und die Universität Duisburg/IWW fungierten. Auf der australischen Seite wurde mit dem Australian Water Quality Centre in Adelaide zusammengearbeitet. Dabei waren nach 2-jähriger Laufzeit noch einige Fragen offen geblieben, die deshalb im Rahmen eines 1-jährigen Anschlußvorhabens gleichen Titels (Nr. 02 WT 9609/5) noch aufgeklärt werden sollten.

Dieses umfaßte neben dem Vergleich deutscher und australischer Realwässer, der aufgrund des zeitversetzten Beginns der Arbeiten in Adelaide im Rahmen des Erstvorhabens noch nicht vollständig abgeschlossen werden konnte, vor allem die Wirkung verschiedener Desinfektionsmittel auf algenbürtige Substanzen. Dabei galt es, die Zusammenhänge zwischen der Veränderung des Wiederverkeimungspotentials und der Bildung von Nebenprodukten genauer aufzuklären. Im Erstvorhaben konnten hier lediglich einige wenige Versuche zur Ozonung sowie zur Ozonung in Kombination mit einer Chlorung durchgeführt werden. Das Ziel waren hier systematische Untersuchungen zur Wirkung von Chlor, Chlordioxid und Ozon, wobei wenn möglich die hauptsächlich für eine Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials verantwortlichen (nicht-halogenierten) Nebenprodukte zu bestimmen waren.

Im Anschluß an bereits im Erstvorhaben begonnene Untersuchungen zur Flockung + Filtration sowie zur Membranfiltration sollten außerdem mit Algen dotierte Modellwässer mit Realwässern verglichen werden, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse zu prüfen. Bei dem Erstvorhaben war außerdem im Rahmen des gegenseitigen Austausches die Problematik der algenbürtigen Geschmacks- und Geruchsstoffe Geosmin und Methyl-iso-Borneol in die Diskussion gekommen, die in den südaustralischen Trinkwässern häufig nachweisbar sind. Hier sollte ein Methodenaustausch zur Analytik erfolgen sowie einige Eckversuche zum chemischen und biologischen Abbau durchgeführt werden.

Mit diesen Untersuchungen sollte es gelingen, zusammen mit den Ergebnissen des Erstvorhabens, ein umfassendes Bild über die Wirkung von Algen und algenbürtigen Substanzen bei der Trinkwasseraufbereitung zu gewinnen. Damit sind wichtige Hinweise für die Aufbereitung von Oberflächenwässern zu erhalten, die eine Optimierung der Wasseraufbereitung im Hinblick auf die Gewinnung biologisch stabilen Trinkwassers [RITTMANN, SNOEYINK, 1984] erlauben. Diese Aspekte sind in Deutschland, aber auch insbesondere in Australien von ausschlaggebender Bedeutung, da dort nahezu ausschließlich Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung genutzt wird.

## 2 Bisheriger Wissensstand - offene Fragen

Die Ergebnisse der im vorangegangenen Projekt durchgeführten Versuche zeigten, daß sowohl die Inhaltsstoffe der Algenzellen als auch die Stoffwechselprodukte biologisch sehr gut abbaubar sind und dadurch eine Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials des Wassers bewirken [HAMBACH, 1996]. Die DOC-Abbauraten im Bakterienvermehrungsexperiment betragen im Fall der Zellinhaltsstoffe bis zu 30 %, bei den Stoffwechselprodukten hingegen nur bis zu 15 %. Verglichen mit Huminstoffen ist dies immer noch sehr viel, da hier die Abbauraten nur bis zu 5 % betragen.

Die THM-Bildung nach einer Chlorung dieser Wässer ist nach einer kurzen Kontaktzeit, verglichen mit huminstoffhaltigen Proben, niedriger, obwohl das Chlor rasch gezehrt wird. Im Gegensatz zur THM-Bildung liegt aber die jeweilige Konzentration der halogenierten Essigsäuren, insbesondere die der Dichloressigsäure, vergleichsweise deutlich über dem aus der Wasserpraxis bekannten Niveau und dem Konzentrationsverhältnis zwischen THM und halogenierten Essigsäuren [THM]/[HAA].

Der Anstieg der THM-Gehalte mit der Reaktionszeit ist in den untersuchten algenhaltigen Modellwässern deutlich ausgeprägt.

Ein hohes Wiederverkeimungspotential dieser Wässer einerseits, eine hohe Chlorzehrung - aber unerwartet geringe THM-Konzentrationen andererseits deuten darauf hin, daß weitere Nebenprodukte entstehen, die möglicherweise die Eigenschaften der Wässer bei der Aufbereitung entscheidend beeinflussen. Aus diesem Grund wurde in diesem Anschlußvorhaben der Zusammenhang zwischen Wiederverkeimungspotential und Nebenproduktbildung bei Anwendung von Chlor, Chlordioxid und Ozon zur Aufbereitung bzw. Desinfektion algenbürtiger Wässer näher untersucht.

Im Erstvorhaben konnte eine empfindliche Analytik für die Bildung nicht-halogenierter Nebenprodukte aufgebaut werden, die es ermöglichen sollte, eine Zuordnung zur Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials durchzuführen.

Im Anschlußvorhaben war außerdem zu untersuchen, ob die Ergebnisse der Untersuchungen an Modellwässern (Algenlösungen) auf Realwässer zu übertragen sind. Dies war vor allem wichtig bei der Untersuchung der Wirkung der Wasseraufbereitungsverfahren Flockung + Filtration sowie Membranfiltration. Die Versuche im Erstvorhaben hatten eine Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials bei der Ultrafiltration von Algenlösungen gezeigt, außerdem war an der Großanlage nach Flockung + Filtration ebenfalls eine leichte Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials aufgetreten. Hier im Anschlußvorhaben wurden deshalb Modell- und Realwässer im Vergleich untersucht, wobei durch den Aufbau einer Laborflockungsanlage beim WTV auch die Untersuchung von Algenlösungen möglich war. Diese Untersuchungen sollten dabei möglichst auch die Bildung von Nebenprodukten (Aldehyde und Säuren) umfassen. Durch die labortechnische Bearbeitung der Proben war hierzu auch ein Vergleich von Inhaltsstoffen und Stoffwechselprodukten möglich.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Kultivierung der Algen

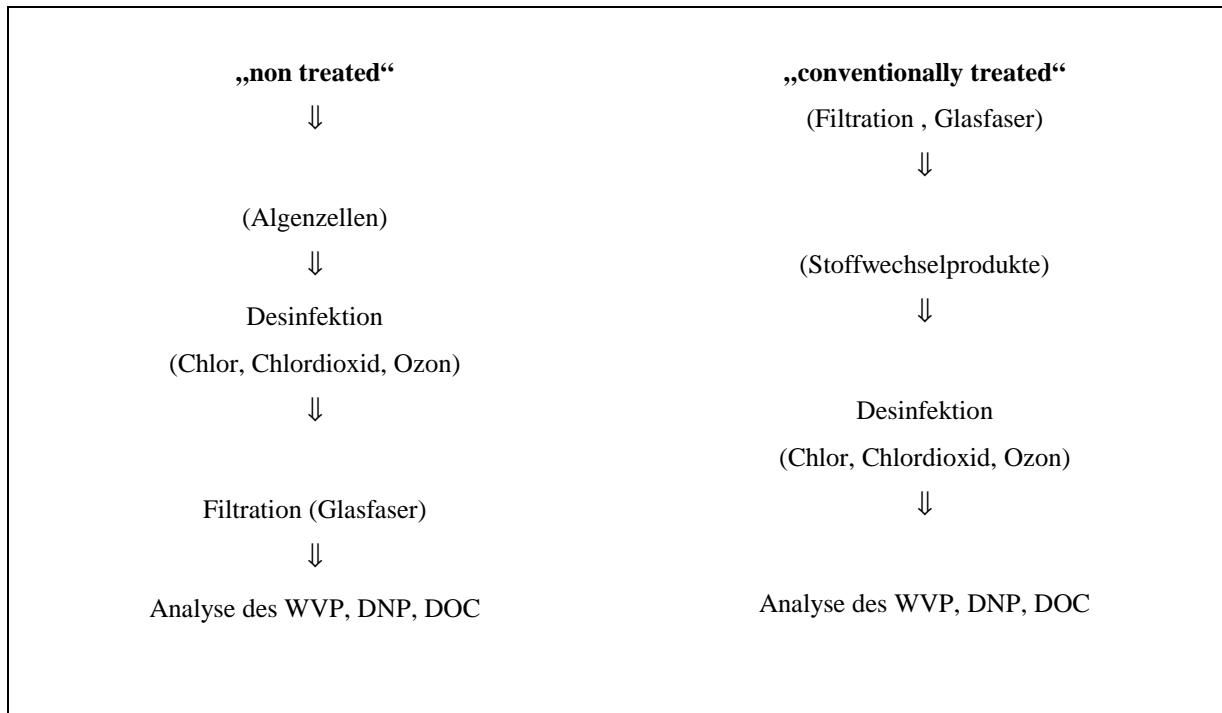
Zur Herstellung der algenhaltigen Modellwässer dienten Algensuspensionen einer Kieselalge (*Navicula pelliculosa*) und einer Blaualge (*Synechococcus aeruginosus*). Die Algen wurden auf einer Lichtbank mit einem 12h/12h Licht-Dunkel-Rhythmus bei  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  als Batch-Kulturen mit periodischer Verdünnung (1 x wöchentlich) angezüchtet. Als Nährlösung wurde ein Medium nach [CHU,1942] verwendet, bei dem jedoch Vitamine und EDTA weggelassen wurden, um keine organischen C-Quellen in der Nährlösung zu haben, die die Ergebnisse der Bakterienvermehrungsexperimente beeinflussen würden.

### 3.2 Herstellung verschiedener Algenlösungen

Zu Beginn der Arbeiten wurde davon ausgegangen, daß zur Klassifizierung der algenbürtigen organischen Materie die Unterteilung in 3 Fraktionen, *die intakten Algenzellen (1), die Zellinhaltsstoffe (2) und die Algenstoffwechselprodukte (Metabolite) (3)* [HAMBSCH,1996] hilfreich ist. Für die Gewinnung der *Algenstoffwechselprodukte* wurden die Algen aus den Algenlösungen möglichst zerstörungsfrei abgetrennt (durch Glasfaserfiltration), zur Gewinnung der *Zellinhaltsstoffe* wurden die Algen in den Algenlösungen durch Ultraschallbehandlung aufgeschlossen. Dabei ist zu beachten, daß die Lösung der Zellinhaltsstoffe die Stoffwechselprodukte mit beinhaltet. Hierzu erfolgt eine nähere Betrachtung in Kapitel 4.2.1.

Die Gewinnung der Zellinhaltsstoffe umfaßte die folgenden Schritte: die Algenlösung wurde zunächst pasteurisiert (30 min.,  $60^\circ\text{C}$ ), um Enzyme zu inaktivieren. Anschließend erfolgte eine Behandlung im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 156H) über 60 min. Diese Lösung wurde anschließend glasfaserfiltriert für die weiteren Untersuchungen (zum Wiederverkeimungspotential, Analyse der Nebenprodukte u.s.w.) eingesetzt.

Zur Untersuchungen des Zusammenhangs von Nebenproduktbildung bei verschiedenen Desinfektionsverfahren und Wiederverkeimungspotential wurde das Aufbereitungsregime der algenhaltigen Modellwässer geringfügig geändert (Bild 3.2.1), da durch die Desinfektionsmittel auch ein Zellaufschluß stattfindet, dessen Auswirkungen näher untersucht werden sollten.



**Bild 3.2.1:** Schema der Aufbereitung algenbürtiger Wässer im Laborexperiment zur Untersuchung des Zusammenhangs von Wiederverkeimungspotential (WVP) und Desinfektionsnebenprodukt (DNP)-Bildung

In einer ersten Phase wurden die Algenzellen in der Lösung mit den in dieser Arbeit verwendeten Agentien, Chlor in Form von Hypochloritlösung, Chlordioxid in Form einer Chlordioxidstammmlösung und Ozon in Form von Starkwasser, dotiert. Nach der entsprechenden Kontaktzeit ("im Anschluß an die Desinfektion" = 0,5 bis 2 h; und "Zustand bei Trinkwasserverteilung" = 48 h) wurden die Proben über Glasfaserfilter gegeben, um verbliebene Algenzellen abzutrennen. Dieses Probenvorbereitungsregime ist in der Praxis der Trinkwasseraufbereitung mit dem Begriff "non treated" zu beschreiben, da vor der Desinfektion keine Algenzellen aus dem Wasser abgetrennt wurden.

In einer zweiten Phase wurden die Modellwässer unbehandelt über Glasfaserfilter gegeben, so daß in der Lösung nur die Algenmetabolite verblieben. Anschließend wurde gechlort bzw. ozont. Diese Vorgehensweise ist in der Praxis mit dem Begriff "conventionally treated" zu beschreiben, da in diesem Fall vor der Desinfektion der Wässer die partikulären Stoffe abgetrennt wurden, was ebenfalls durch die in Australien übliche Flockung + Filtration erreicht wird, eine Aufbereitungskombination die dort als „Conventional Treatment“ bezeichnet wird.

### 3.3 Messung des Wiederverkeimungspotentials

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Bestimmung des Wiederverkeimungspotentials des Wassers ermöglicht es, ein Maß für die Abbaubarkeit der in einem Wasser enthaltenen organischen Verbindungen zu erhalten. Dazu wurden Wachstumsexperimente mit Mischbiozönosen unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Aus den erhaltenen Wachstumskurven können die Maßzahlen Wachstumsrate  $\mu$  und Vermehrungsfaktor  $f$  entnommen werden. Die Methode ist ausführlich beschrieben [HAMBACH, WERNER, FRIMMEL, 1992].

Die Aufnahme der Wachstumskurve erfolgt nach Sterilfiltration der zu untersuchenden Wasserprobe und Beimpfung mit einer Mischbiozönose. Die Biomassezunahme im geschlossenen System wird anhand von Trübungsmessungen ( $12^\circ$  Vorwärtsstreuung) quasi-kontinuierlich verfolgt. Diese Messungen sind automatisiert, ebenso wie die Berechnung der genannten Maßzahlen am Ende des Versuchs.

Vor der Aufnahme der Wachstumskurven werden die zu untersuchenden Wasserproben sterilfiltriert. Die Sterilfiltration wird mit Glasgeräten (Filterfritte, Filteraufsatz, Saugflasche) durchgeführt. Als Membranfilter kommen Polycarbonatfilter der Porenweite 0,2 µm zum Einsatz. Das Filtrat wird danach mit einer ebenfalls sterilfiltrierten anorganischen Nährsalzlösung im Verhältnis 1+10 versetzt. Dadurch wird erreicht, daß ausschließlich der organische Kohlenstoff als das Wachstum begrenzender Faktor auftritt, nicht jedoch anorganische Nährstoffe wie beispielsweise Phosphat. Dies ermöglicht auch den Vergleich zum Beispiel von Trinkwasserproben mit anderen, nährstoffreicheren Wässern. Das Inoculum für diese Untersuchung wird aus der Mischbiozönose des jeweiligen Probenwassers oder zusätzlich einem bakterienreicheren Wasser derselben Herkunft gewonnen (z. B. aus dem Rohwasser eines entsprechenden Trinkwassers).

Die Aufnahme der Wachstumskurven wird mit Monitek-Trübungsmeßgeräten vorgenommen, die mit 300 ml-Glasküvetten bestückt werden, die die zu untersuchende Wasserprobe enthalten.

Zusätzlich werden aus den Küvetten zu Beginn und am Ende eines Versuchs Proben zur DOC-Bestimmung [WÖLFEL, 1974] und zur Gesamtzellzahlbestimmung [HOBBIE, 1977] entnommen.

### 3.4 Messung von Desinfektionsnebenprodukten

Die Reaktionsprodukte (THM und AOX) wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten mittels standardisierter Analysenverfahren erhalten [SCHMIDT, 1993]. Die Bestimmung der halogenierten Essigsäuren erfolgte in Anlehnung an die EPA-Methode 552 mittels Flüssig-Extraktion und Derivatisierung mit Diazomethan [HODGESON, 1990].

Für die Analyse der nichthalogenierten Reaktionsfolgeprodukte wurde das Verfahren der Derivatisierung in wässriger Phase mit Pentafluoro-benzylhydroxylamin (PFBHA) für die Aldehyde und die Doppelderivatisierung mit PFBHA und Diazomethan für die Säuren gewählt. Die Bestimmung erfolgte mittels Gaschromatographie und ECD [GLAZE, 1993, SCHECHTER, 1995 und XIE, 1992].

Die kurzkettigen aliphatischen Carbonsäuren sowie die Hydroxysäuren wurden über eine ionenchromatographische Methode mittels konduktiver Suppression bestimmt [PELDZUS, 1996]. Zur Erreichung der nötigen Analysenempfindlichkeit war in diesem Fall die Injektion eines hohen Probenvolumens (1ml) erforderlich.

### 3.5 Analytik von Geosmin und Methyl-iso-Borneol (MIB)

Zur Analytik der algenbürtigen Geschmacks- und Geruchsstoffe Geosmin und 2-Methyliso-Borneol (MIB) im für Trinkwasser relevanten ng/L - Konzentrationsbereich wurde die CLSA (Closed Loop Stripping Analysis) [GROB, 1973] verwendet. Die aufkonzentrierten Einzelkomponenten wurden anschließend gaschromatographisch mittels massenselektiven Detektor erfaßt [TEDIOLI, 1995].

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Vergleich deutscher und australischer Realwässer

Die im Rahmen des Erstvorhabens in Adelaide installierte Methode zur Messung des Wiederverkeimungspotentials wurde ab Ende 1995 regelmäßig zur Untersuchung australischer Roh- und Reinwässer eingesetzt. Für eine Konferenz in Sydney im Jahr 1996 wurden deutsche und australische Roh- und Reinwässer vergleichend ausgewertet [WITHERS, DRIKAS, HAMBSCH, 1996].

Die Untersuchungen in Adelaide umfaßten zum einen die Wasserwerke in Südaustralien, die allesamt Oberflächenwasser aufbereiten (Talsperren bzw. River Murray), zum anderen Karstgrundwasser aus dem Mt. Gambier-Gebiet, das ein sehr gut geschütztes Einzugsgebiet darstellt, sowie je 1 Grundwasser nach Aufbereitung aus New South Wales und Westaustralien.

Die im Vergleich dazu ausgewerteten deutschen Messungen wurden im Jahr 1993 am TZW gemessen und umfaßten verschiedene Oberflächenwasserwerke (See, Fluß, Talsperren) sowie Grundwässer und Uferfiltrate.

Zum Vergleich wurde eine Klassierung vorgenommen. In Tabelle 4.1.1 sind die in Deutschland und Australien untersuchten Wässer anhand der DOC-Werte verglichen, in Tabelle 4.1.2 anhand der Vermehrungsfaktoren.

Während in Deutschland die DOC-Gehalte meist unter 2 mg/L lagen (34 von 47 Messungen) und lediglich einige Oberflächenwässer auch höhere Werte aufwiesen, lagen bei den australischen Messungen im Großteil der Wässer DOC-Gehalte über 4 mg/L vor (27 von 33 Messungen).



Tabelle 4.1.1 DOC-Werte in deutschen und australischen Wässern

	Anzahl Gesamt	DOC in mg/L			
		0 bis 2	2 bis 4	4 bis 6	6 bis 8
<b>Deutschland</b>	47	34	6	1	1
Grundwasser	13	13	0	0	0
Uferfiltrat	8	8	0	0	0
Oberflächen - wasser	9	3	4	1	1
Aufber. Oberfl.w. incl. Ozon	12	12	0	0	0
Aufber. Oberfl.w.. ohne Ozon	5	3	2	0	0
<b>Australien</b>	33	4	2	17	10
Grundwasser	2	2	0	0	0
Aufber. Grund.w.	1	0	0	1	0
Oberflächen- wasser	16	1	1	7	7
Aufber. Oberfl.w.	14	1	1	9	3

Die Vermehrungsfaktoren lagen in den deutschen Wässern bei Uferfiltraten und Grundwässern fast alle unter 2 (19 von 21 Messungen) und damit im Bereich der Negativkontrollen, die restlichen 2 zeigten Werte unter 5 und waren damit ebenfalls als biologisch stabil zu betrachten. Bei den aufbereiteten Oberflächenwässern lagen die Meßwerte bei Aufbereitung ohne Ozon alle in der Klasse von 2 bis 5, während bei Aufbereitung mit Ozon 4 von 12 Messungen Werte über 5 aufwiesen und damit nicht als biologisch stabil anzusehen waren. Bei den Rohwässern lagen 6 von 9 Messungen bei Vermehrungsfaktoren unter 5. In der Summe über alle Wässer lagen 40 von 47 Messungen mit Vermehrungsfaktoren unter 5 im biologisch stabilen Bereich.

Bei den australischen Wässern lagen dagegen nur bei 6 von 33 Messungen die Meßwerte in diesem Bereich. Vor allem bei den Oberflächenwässern (Rohwässer) waren sehr hohe Werte zu verzeichnen, im Wasser des River Murray wurde sogar ein Vermehrungsfaktor über 100 gemessen. Auch bei den aufbereiteten Oberflächenwässern, die größtenteils ausschließlich durch Flockung + Filtration aufbereitet werden, d.h. keine Ozonung beinhalten, wiesen 13 von 14 Messungen Werte über 5 auf. Dementsprechend sind diese Wässer nicht als biologisch stabil anzusehen. Allerdings lagen die Werte in den aufbereiteten Wässern immer niedriger als in den zugehörigen Rohwässern.

Tabelle 4.1.2 Vermehrungsfaktoren in deutschen und australischen Wässern

	Anzahl Gesamt	Vermehrungsfaktor f				
		0 bis 2	2 bis 5	5 bis 10	10 bis 100	über 100
<b>Deutschland</b>	47	20	20	3	4	0
Grundwasser	13	11	2	0	0	0
Uferfiltrat	8	8	0	0	0	0
Oberflächen - wasser	9	1	5	2	1	0
Aufber. Oberfl.w. incl. Ozon	12	0	8	1	3	0
Aufber. Oberfl.w.. ohne Ozon	5	0	5	0	0	0
<b>Australien</b>	33	2	4	14	12	1
Grundwasser	2	2	0	0	0	0
Aufber. Grund.w.	1	0	0	1	0	0
Oberflächen- wasser	16	0	3	6	6	1
Aufber. Oberfl.w.	14	0	1	7	6	0

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß in den australischen Wasserwerken zum Erreichen biologisch stabiler Reinwässer eine Optimierung der Wasseraufbereitung bei den Oberflächenwässern erforderlich wäre, die dann auch mehrere Stufen umfassen müßte, zumal die Belastung von der Rohwasserseite sehr viel höher ist als bei den deutschen Oberflächenwässern, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden.

## 4.2 WVP und DNP-Bildung in algenhaltigen Modellwässern nach verschiedenen Desinfektionsverfahren

### 4.2.1 Auswirkungen einer Chlorung

Entsprechend des in Kapitel 3 beschriebenen Versuchsschemas wurde der Einfluß der Chlorung einmal direkt auf die intakten Algenzellen und zum Anderen auf die Algenstoffwechselprodukte untersucht. Es wurden zwei verschiedene Chlordosen verwendet. Um den praxisrelevanten Bereich zu simulieren, wurde dem Wasser das Chlor im Verhältnis  $Cl_2 : DOC = 1:1$  (i.d. Regel 1 mg/L) zugegeben. Für die Beschreibung der Wirkung einer höheren Chlorkonzentration wurden 10 mg/L zudosiert.

Die Ergebnisse der Messung des Wiederverkeimungspotentials sind in Tabelle 4.2.1.1 und Bild 4.2.1.1 dargestellt.

Bei der Interpretation der Daten ist immer zu beachten, daß der lösliche, den DOC bildenden Anteil der algenbürtigen Substanzen, den Algenstoffwechselprodukten zugeschrieben wird. Demzufolge sind

die DOC-Werte der nicht-chlorierten, algenzellhaltigen Wässer mit den DOC-Werten der Stoffwechselprodukte identisch.

Tabelle 4.2.1.1: Bildung von BDOC nach der Chlorung kieselalgenhaltiger Wässer

Cl <sub>2</sub> in mg/l	t in h	Algenzelle			Algenstoffwechselprodukte		
		DOC (o)* in mg/l	DOC (B)** in mg/l	DOC-Abbau in %	DOC (o)* in mg/l	DOC (B)** in mg/l	DOC-Abbau in %
0	2				0,9	0,9	<10
0	48				0,8	0,8	<10
1	2	1,0	0,9	10	1,0	0,9	10
1	48	1,2	0,9	25	1,0	0,8	20
10	2	1,6	1,1	31	1,3	1,2	<10
10	48	2,2	1,4	36	1,1	1,0	<10

\* DOC vor biologischem Abbau

\*\* DOC nach biologischen Abbau

Die DOC-Startkonzentrationen, d.h. diejenigen vor Beginn des Wiederverkeimungsexperiments mit algenbürtigen Substanzen, werden bei Zugabe des Chlors deutlich erhöht. Dies konnte schon im Fall der niedrigen Chlordosis von 1 mg/L nachgewiesen werden (vgl. Tab. 4.2.1.1).

Zu erklären ist dieser Effekt mit einem "Aufschluß" der Algenzellen infolge der Oxidationswirkung des Chlors.

Bemerkenswert dabei ist zudem, daß der biologisch abbaubare, nach dem Wiederverkeimungsexperiment ermittelte DOC-Anteil, von etwa 10 % (ohne Chlor) auf 25 % bei einer praxisrelevanten Chlordosis und bis über 35 % bei einer höheren Chlorkonzentration ansteigt (vgl. Tab.4.2.1.1). Dies bedeutet, daß das freie Chlor die weitere Bildung biologisch gut abbaubarer organischer Strukturen im Wasser initiiert.

Der Einfluß der Kontaktzeit des Chlors auf die organische Materie der Algenzellen ist besonders bei einer praxisrelevanten Chlordosis (1mg/L) gut zu erkennen.

Eine längere Kontaktzeit führt zu einem weiteren "Aufschluß" der Algenzellen und damit zu einer Erhöhung der Konzentration löslicher organischer Wasserinhaltsstoffe (DOC). Dies ist mit einer absoluten und auch relativen Erhöhung des biologisch abbaubaren DOC-Anteils (BDOC) verbunden (vgl. Tab. 4.2.1.1).

Bei einer hohen Chlorkonzentration von 10 mg/L war hingegen die deutliche Erhöhung des BDOC-Anteils (in %) schon nach einer kurzen Kontaktzeit zu verzeichnen. Die längere Standzeit der Proben bewirkte demgegenüber nur noch einen leichten Anstieg dieser Größe von 31 auf 36 %.

Bei der Chlorung der Algenstoffwechselprodukte sind die beschriebenen Effekte deutlich geringer ausgeprägt.

Die leichte Erhöhung des DOC, besonders bei einer hohen Chlordosis von 10 mg/L, muß in diesem Fall offensichtlich an experimentellen Unzulänglichkeiten liegen. Eine Erklärung dafür wäre die nicht völlig exakte Trennung zwischen Algenzellen und Algenstoffwechselprodukten infolge der in allen Experimenten angewandten Glasfaserfiltration (vgl. Versuchsschema in Kapitel. 3).

Die Erhöhung des BDOC-Anteils bei den Algenstoffwechselprodukten mit der Chlordosis liegt innerhalb des Meßfehlers der DOC-Bestimmung von 0,1 bis 0,2 mg/L und ist demzufolge als sehr gering einzustufen.

Zwar konnte zwar eine relative Erhöhung des biologisch abbaubaren Anteils des DOC bei der praxisrelevanten Chlordosis mit der Kontaktzeit gemessen werden, jedoch sind die Effekte sehr gering und mit der vergleichsweise unempfindlichen DOC-Messung nicht eindeutig zu belegen (vgl. Tab. 4.2.1.1).

Die über das Wiederverkeimungsexperiment ermittelten Vermehrungsfaktoren "f" der Modellwässer in Bild 4.2.1.1 bestätigen die oben diskutierten Ergebnisse.

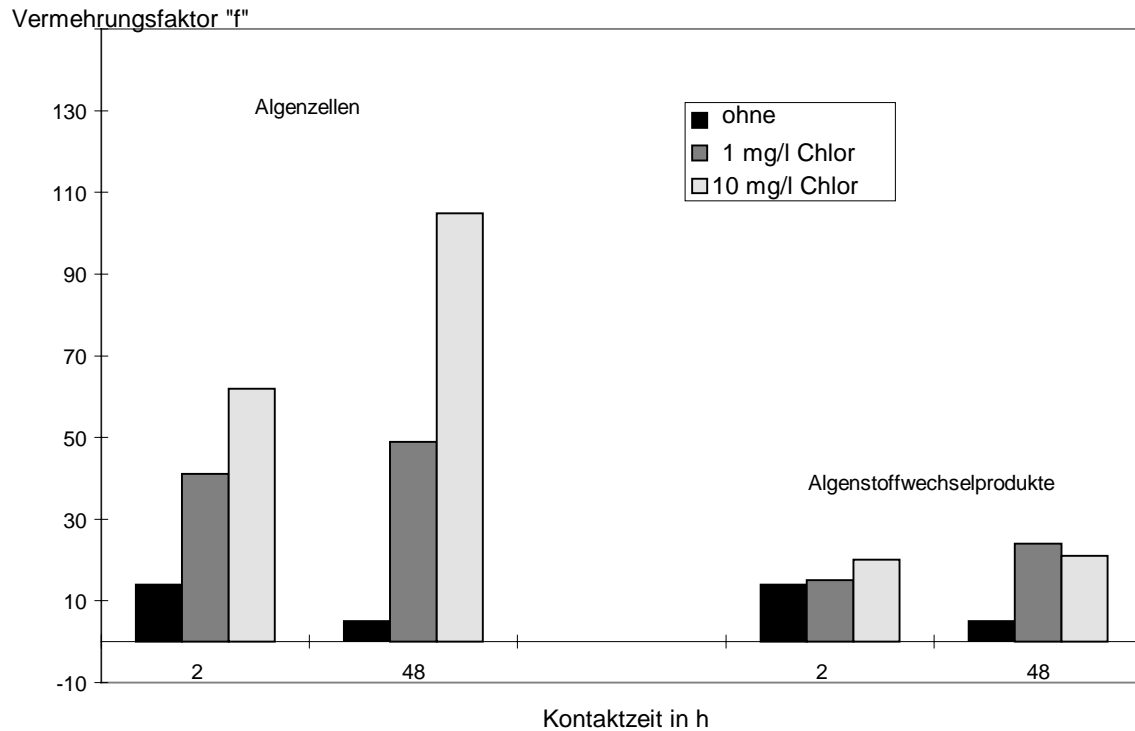


Bild 4.2.1.1: Einfluß einer Chlorung auf das Wiederverkeimungspotential algenhaltiger Modellwässer; Kieselalge; Chlordosis:  $Cl_2$  : DOC = 1 und 10 mg/l; Kontaktzeit 0,5 und 48 h.

Die Chlorung der Algenzellen im Wasser bewirkt eine deutliche Erhöhung des Vermehrungsfaktors, sowohl mit der Chlordosis als auch der Kontaktzeit im Vergleich zu den ungechlorten Wässern. Die Vermehrungsfaktoren erhöhten sich beispielsweise bei einer praxisrelevanten Chlordosis von 1 mg/L nach maximal 2 h Kontaktzeit ca. um das Dreifache. Dies ist mit dem schon erwähnten "Aufschluß" der Algenzellen und der damit verbundenen Erhöhung des DOC zu erklären.

Bei den Stoffwechselprodukten wurde die gleiche Tendenz gemessen. Der Anstieg des Faktors "f" ist jedoch bei unterschiedlichen Chlordosen sehr schwach ausgeprägt. Die Werte nach einer längeren Kontaktzeit (48 h) zeigen demgegenüber auch bei den Algenstoffwechselprodukten eine meßbare Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials der Wässer an, allerdings auf einem deutlich niedrigerem Niveau als bei den Algenzellen.

Unter Berücksichtigung der im Laborversuch möglicherweise nicht vollständig herbeigeführten Trennung zwischen Algenzellen und Stoffwechselprodukten kann die gemessene Erhöhung der Vermehrungsfaktoren bei den Algenstoffwechselprodukten nach der Chlorung u.U. einem Matrixeffekt zugeschrieben werden.

Die reine Fraktion der Algenstoffwechselprodukte hat jedenfalls einen vergleichsweise wesentlich geringeren Einfluß auf das Wiederverkeimungspotential des Wassers nach einer Chlorung als dies bei gleicher Behandlung von Algenzellen ermittelt wurde.

In der Wasserwerkspraxis ist davon auszugehen, daß die Abtrennung von Algenzellen und besonders freigesetzten Zellinhaltsstoffen in den einzelnen Aufbereitungsschritten auch nicht immer vollständig gelingt. Demzufolge muß mit einer Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials auch im Fall gut aufbereiteter, algenhaltiger Wässer nach der Desinfektion mit Chlor gerechnet werden.

Mit dem eindeutigen Ergebnis der Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials algenhaltiger Modellwässer nach der Chlorung stellte sich die Frage nach der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten, die besonders eine Prekursorfunktion für die Wiederverkeimung übernehmen könnten.

Zur Klärung dieser Fragen wurde ein breites Spektrum verschiedener Desinfektionsnebenprodukte analysiert, wobei insbesondere die Bildung biologisch gut abbaubarer organischer Verbindungen beachtet wurde.

Die Auswahl der in Frage kommenden Verbindungen berücksichtigte die Tatsache, daß die Fraktion der halogenierten Desinfektionsnebenprodukte, besonders die der Trihalogenmethane (THM), nach einer Chlorung algenbürtiger Substanzen eine vergleichsweise geringe Rolle spielt und die biologische Abbaubarkeit dieser Verbindungen zudem gering ist [HAMBSCHE, 1996]. Für die deutliche Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials sollten demzufolge besonders die gebildeten nichthalogenierten Komponenten verantwortlich sein.

Beispielsweise wurden in vergangenen Arbeiten eine Anzahl acider Strukturen bei der chemisch-oxidativen Wasseraufbereitung mit Ozon nachgewiesen [SCHMIDT, 1996]. Aufgrund der oxidativen Eigenschaften des Chlors könnten in den untersuchten Wässern die gleichen oder ähnliche Verbindungen entstehen.

Der Vorteil der Einzelstoffanalytik besteht in ihrer wesentlich höheren Empfindlichkeit gegenüber den DOC-Messungen. Nachteilig ist, daß nur nach bestimmten Leitstrukturen gesucht werden kann, d.h. daß das analysierte Substanzspektrum mit Sicherheit nicht vollständig ist.

In Bild 4.2.1.2 sind die Strukturen der in dieser Arbeit analysierten biologisch leicht abbaubaren Einzelkomponenten dargestellt.

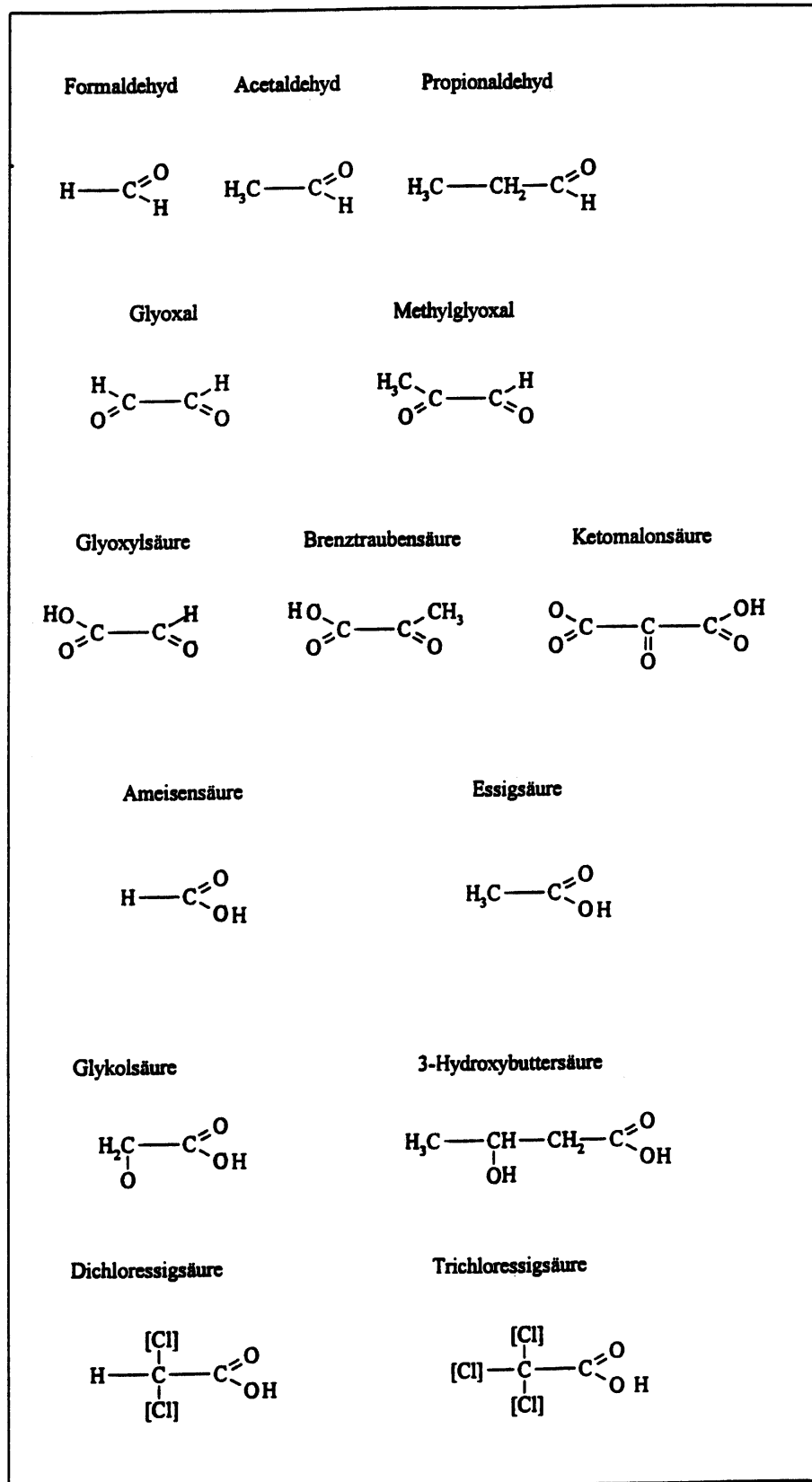


Bild 4.2.1.2 Strukturen der analysierten, biologisch gut abbaubaren Einzelverbindungen

In Tabelle 4.2.1.2 sind für die Algenzellen und deren Stoffwechselprodukte die Ergebnisse einzelner Fraktionen der gebildeten Nebenprodukte zusammengefaßt.

Aufgrund technischer Probleme, die insbesondere durch das für diese Analysen benötigte hohe Probenvolumen bedingt waren, wurde dieser Versuchskomplex mit blaualgenhaltigen Wässern durchgeführt. Ein direkter Vergleich der nachfolgenden Ergebnisse mit den Daten des Wiederverkeimungsexperiments erscheint dennoch sinnvoll, da sich im Erstprojekt ein sehr ähnliches Verhalten der für diese Versuche bestimmten Kiesel- und Blaualgen gezeigt hatte [HAMBACH, 1996].

Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Experimente zu gewährleisten, wurden keine Absolutkonzentrationen, sondern die Quotienten ( $C_{DBP}/DOC$ ) x 1000 angegeben. Diese Größe gibt die C-Konzentration des gebildeten Desinfektionsnebenprodukts relativ zur Gesamt-C-Konzentration gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe (DOC) wieder. Zum direkten Vergleich sind die Quotienten der wichtigsten halogenierten Nebenprodukte Chloroform und Dichloressigsäure mit angegeben.

Tabelle 4.2.1.2: Relative Konzentrationen ( $C_{DBP}/DOC$ ) x 1000 verschiedener nichthalogener Desinfektionsnebenprodukte nach der Chlorung blaualgenhaltiger Modellwässer

$(C_{DBP}/DOC) \times 1000$		Algenzellen		Stoffwechselprodukte	
		Kontaktzeit in h			
Chlordosis in mg/l	Nebenprodukt	0,5 bis 2	48	0,5 bis 2	48
1	Monoaldehyde <sup>1)</sup>	14	22	13	27
10		7,8	3,6	8,6	5,5
1	Dialdehyde <sup>2)</sup>	<1	<1	<1	<1
10		1,6	1,4	2,2	1,6
1	Ketosäuren <sup>3)</sup>	2,0	7,3	5,6	3,6
10		7,7	8,5	9,2	32
1	Carbonsäuren <sup>4)</sup>	43	125	62	91
10		38	29	7,8	32
1	Hydroxycarbon- säuren <sup>5)</sup>	10	28	14	14
10		8,1	7,3	2,2	6,6
1	Chloroform	<0,01	0,03	n.g.	n.g.
10		0,5	1,4	0,24	0,72
1	Dichloressig- säure	0,06	0,12	n.g.	n.g.
10		0,74	1,9	1,8	1,6

)1  $\Sigma$  Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd

)2  $\Sigma$  Glyoxal, Methylglyoxal

)3  $\Sigma$  Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Ketomalomnsäure

)4  $\Sigma$  Ameisensäure, Essigsäure

)5  $\Sigma$  Glykolsäure, 3-Hydroxybuttersäure

Nach der Chlorung der algenbürtigen Wässer wurden Aldehyde und Säuren in unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen. Die Bildung dieser Nebenprodukte ist in ihrer Tendenz in Abhängigkeit der Chlordosis und der Kontaktzeit nicht einheitlich. Dies bedeutet, daß eine höhere

Chlordosis und eine längere Kontaktzeit nicht automatisch eine höhere Nebenproduktbildung im Fall einzelner Komponenten verursacht.

Innerhalb der Fraktion der Aldehyde überwiegt eindeutig die Gruppe der Monoaldehyde, bestehend aus *Form-, Acet- und Propionaldehyd*.

Die Konzentrationen der Dialdehyde *Glyoxal* und *Methylglyoxal*, Verbindungen die beispielsweise zu den wichtigsten Oxidationsnebenprodukten nach einer Ozonung zählen, ist vergleichsweise niedrig.

Es ist besonders anzumerken, daß die Konzentration der Monoaldehyde bei der höheren Chlordosis von 10 mg/L wesentlich niedriger als bei der praxisrelevanten Dosis von 1 mg/L ist. Dies deutet auf den Übergangscharakter dieser Verbindungen hin.

Im Fall der Dialdehyde wird die Konzentration demgegenüber mit der Chlordosis erhöht. Es handelt sich dabei insbesondere um *Glyoxal*, welches biologisch und chemisch zu den stabileren Strukturen zählt [SCHMIDT, 1996].

Aus der Gruppe der Säuren ragt insbesondere die Bildung der Monocarbonsäuren *Ameisen-* und *Essigsäure* heraus. Die relativen, auf den DOC bezogenen Konzentrationen sind von allen identifizierten Einzelstrukturen mit Abstand am höchsten. Mit der Kontaktzeit nimmt die Konzentration dieser Verbindungen zu.

Bei der höheren Chlordosis wurden jedoch weniger Säuren pro DOC-Einheit gebildet. In diesem Fall ist davon auszugehen, daß diese Verbindungen mit dem überschüssigem Chlor weiter reagieren oder anderweitig zersetzt werden.

Aufgrund der relativen, auf DOC-Einheiten bezogenen Nebenproduktbildung, ist ein direkter Vergleich der Prekursorfunktion zwischen der aus den Algenzellen durch die Chlorung freigesetzten organischen Materie (*intrazelluläre organische Materie = DOC aus Zellinhaltsstoffen*) und den Stoffwechselprodukten (*extrazelluläre organische Materie*) auf das Wiederverkeimungspotential der Wässer möglich.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß, entsprechend des gewählten Aufbereitungsschemas (vgl. Bild 3.2.1), die Fraktion der Algenzellen immer die der Stoffwechselprodukte mit enthielt.

Der Quotient  $(C_{DBP}/DOC) \times 1000$  setzt sich demzufolge für die Algenzellen nach einer Chlorung wie folgt zusammen:

$$(C_{DBP-Zelle}/DOC_{Zelle}) \times 1000 = [(C_{DBP-Zellinhalt} + C_{DBP-Stoffwechsel}) / (DOC_{Zellinhalt} + DOC_{Stoffwechsel})] \times 1000$$

Für die Interpretation der Daten bedeutet dies,

wenn  $(C_{DBP-Zelle}/DOC_{Zelle}) \times 1000 = (C_{DBP-Stoffwechsel}/DOC_{Stoffwechsel}) \times 1000$ :

die Prekursorfunktion der Fraktionen Zellinhaltsstoffe und Stoffwechselprodukte ist etwa gleich;

wenn  $(C_{DBP-Zelle}/DOC_{Zelle}) \times 1000 > (C_{DBP-Stoffwechsel}/DOC_{Stoffwechsel}) \times 1000$ :

die Prekursorfunktion der Zellinhaltsstoffe ist höher als die der Stoffwechselprodukte;

wenn  $(C_{DBP-Zelle}/DOC_{Zelle}) \times 1000 < (C_{DBP-Stoffwechsel}/DOC_{Stoffwechsel}) \times 1000$ :

die Prekursorfunktion der Zellinhaltsstoffe ist geringer als die der Stoffwechselprodukte.

Die Daten in Tabelle 4.2.1.2 belegen, daß nach der Desinfektion sowohl den infolge einer Chlorung freigesetzten intrazellulären Stoffen, als auch den extrazellulären Verbindungen, d.h. den



Algenstoffwechselprodukten, ein erhebliches Potential zur Bildung biologisch gut abbaubarer Einzelstrukturen innewohnt.

Der direkte Vergleich der Faktoren in Tabelle 4.2.1.2 zeigt, daß im Ergebnis dieses Modellexperiments der Anteil der durch die Chlorung "aufgeschlossenen" Zellinhaltsstoffe an der Bildung biologisch gut abbaubarer Nebenprodukte etwas höher war als der der Algenstoffwechselprodukte. Dies konnte insbesondere bei der Bildung der aliphatischen Carbonsäuren gemessen werden.

Die Gesamtkonzentrationen der gebildeten und identifizierten biologisch leicht abbaubaren nichthalogениerten Verbindungen werden in Tabelle 4.2.1.3

1. mit dem über das Wiederverkeimungspotential ermittelten DOC-Abbau ( $\Delta$  DOC) und

2. mit der Gesamtkonzentration der nach der Chlorung gebildeten halogenierten Verbindungen(AOX) verglichen.

Zusätzlich sind in dieser Tabelle die Gehalte der gebildeten Essigsäure, als die Struktur mit der höchsten Einzelkonzentration nach der Chlorung der Wässer angegeben.

Alle Konzentrationen wurden auf den Gehalt an C umgerechnet.

Tabelle 4.2.1.3: Vergleich des biologisch abbaubaren DOC-Niveaus mit der Nebenproduktbildung in blualgenhaltigen Modellwässern

Cl <sub>2</sub> in mg/l	t in h	Algenzelle				Algenstoffwechselprodukte			
		$\Delta$ DOC in mg/l	C <sub>(B<sup>+</sup>)</sub> in $\mu$ g/l	AOX in $\mu$ g/l	C <sub>(Essigs.)</sub> in $\mu$ g/l	$\Delta$ DOC in mg/l	C <sub>(B<sup>+</sup>)</sub> in $\mu$ g/l	AOX in $\mu$ g/l	C <sub>(Essigs.)</sub> in $\mu$ g/l
0	2	-	49	-	24	<0,1	55	-	3,2
0	48	-	n.g.**	-	n.g.	<0,1	n.g.	-	n.g.
1	2	0,1	69	26	35,2	0,1	95	10	56,8
1	48	0,3	219	52	136	0,2	135	55	69,6
10	2	0,5	100	88	20,4	0,1	39	68	8
10	48	0,8	111	148	38,8	0,1	78	100	22

\*(B): biologisch verfügbar = Summe von: Monoaldehyden, Dialdehyden, Carbonsäuren, Ketosäuren und Hydroxysäuren (vgl. Anhang)

\*\* nicht gemessen

Die Konzentration der biologisch gut abbaubaren Strukturen ist in den ungechlorten Proben schon recht hoch (bis ca. 50  $\mu$ g C/L ). Bei der niedrigen Chlordosis (1mg/L) nimmt der Gehalt an nicht-halogениerten Aldehyden und Säuren auch mit der Kontaktzeit weiter zu (bis nahe 200  $\mu$ g C/l ), um bei einer Chlordosis von 10 mg/L hingegen wieder abzunehmen (auf ca. 100  $\mu$ g C/l).

Die Konzentration der chlorierten Desinfektionsnebenprodukte (AOX) nahm in diesen Proben demgegenüber erwartungsgemäß mit der Chlordosis und der Kontaktzeit zu (bis 150  $\mu$ g/L).

Essigsäure konnte ebenfalls schon in den ungechlorten Proben nachgewiesen werden. Diese Verbindung wird aber auch infolge der Chlorung gebildet (1mg/L Chlor; Kontaktzeit 48 h) und offensichtlich bei einem Chlorüberschuß (10 mg/L) wieder abgebaut. Dieses Konzentrationsmaximum in Abhängigkeit der Dosis des Desinfektions- bzw. Oxidationsmittels ist charakteristisch für acide Nebenprodukte und wurde schon in vergangenen Arbeiten nachgewiesen [SCHMIDT, 1996].

Der Größenvergleich der Parameter in Tabelle 4.2.1.3 untereinander zeigt, daß der  $\Delta$  DOC-Wert in der Regel höher ist, als die Summe der gemessenen Einzelkomponenten. Dies ist ein erwartetes Ergebnis, da nicht alle biologisch gut abbaubaren Komponenten einzeln erfaßt werden können.

Ungeachtet dessen zeigen die Ergebnisse, daß diese einzelnen Strukturen einen wesentlichen Anteil am  $\Delta$  DOC-Wert bzw. BDOC haben. Bei diesen Versuchen lag dieser Anteil zwischen 13 und 81 %, und besonders bei der niedrigen Chlordosis sehr konstant zwischen 60 und 81 % sowohl bei Algenzellen als auch den Stoffwechselprodukten.

Trotz einiger, teilweise schwierig zu interpretierender Tendenzen können aus den Ergebnissen der Untersuchungen zum Wiederverkeimungspotential und der Nebenproduktbildung algenhaltiger Modellwässer folgende Schlüsse gezogen werden:

*1. Nach der Chlorung algenbürtiger Wässer ist mit einem Anstieg des Wiederverkeimungspotentials im Wasser zu rechnen. Dieser Vorgang ist ursächlich mit der Erhöhung des DOC und BDOC ("Aufschluß der Algenzellen") durch den Einfluß des Chlors verbunden.*

*2. Die Bildung nicht-halogenierter, biologisch gut abbaubarer Nebenprodukte nach einer Chlorung ist in algenbürtigen Wässern deutlich nachweisbar. Es konnte eine gute Korrelation zwischen der Konzentration dieser Komponenten, und dem DOC-Abbau im Wiederverkeimungsexperiment beobachtet werden.*

*3. Die THM-Bildung spielt in den untersuchten algenbürtigen Modellwässern vergleichsweise nur eine untergeordnete Rolle.*

#### 4.2.2 Auswirkungen einer Chlordioxidbehandlung

Analog der Untersuchungen zur Chlorung wurden für eine Desinfektion mit Chlordioxid entsprechende Experimente mit intakten Algenzellen und deren Stoffwechselprodukten durchgeführt.

Es wurde mit einer Chlordioxidosis von 0,3 mg/L gearbeitet, weil dies den praxisnahen Bedingungen recht nah kommt. Bei einzelnen Versuchen wurde zusätzlich mit einer höheren Zugabe von Chlordioxid (1 mg/L) gearbeitet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle 4.2.2.1 und im Bild 4.2.2.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2.2.1 : Bildung von BDOC nach der Chlordioxidbehandlung blaualgenhaltiger Wässer

ClO <sub>2</sub> in mg/l	t in h	Algenzelle			Algenstoffwechselprodukte		
		DOC (o)* in mg/l	DOC (B)** in mg/l	DOC-Abbau in %	DOC (o)* in mg/l	DOC (B)** in mg/l	DOC-Abbau in %
0	2	-	-	-	1,3	1,1	15
0	48	-	-	-	1,3	1,1	15
0,3	2	1,3	1,3	<10	1,3	1,3	<10
0,3	48	1,8	1,5	17	1,2	1,1	<10

\* DOC vor biologischem Abbau

\*\* DOC nach biologischen Abbau

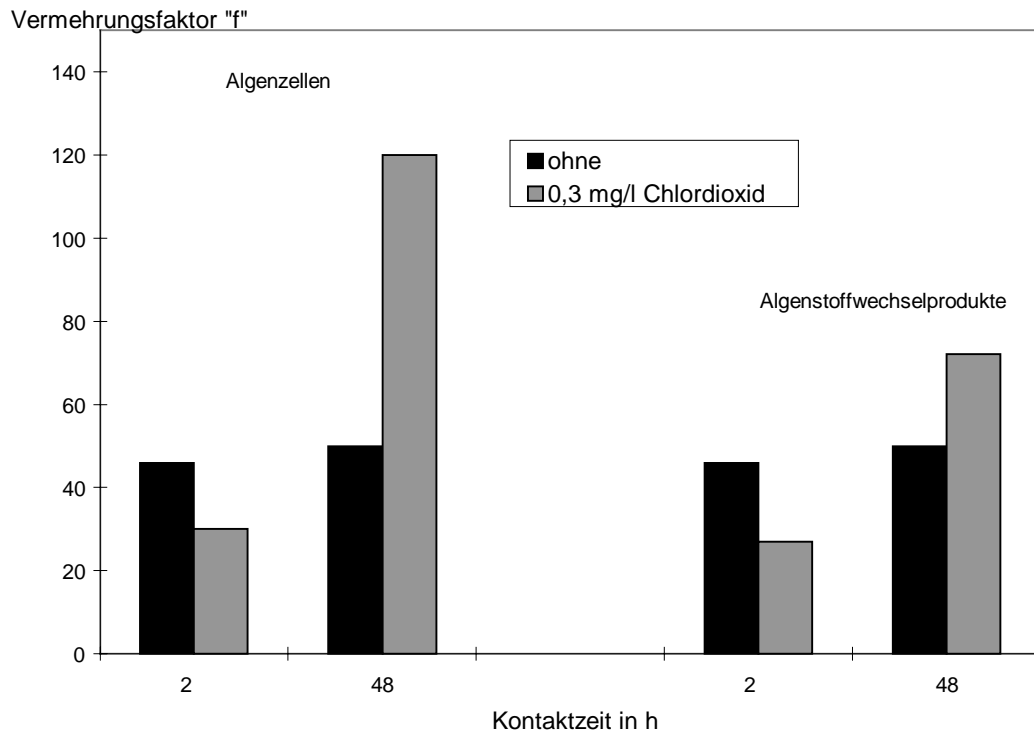


Bild 4.2.2.1.: Einfluß des Chlordioxids auf das Wiederverkeimungspotential algenhaltiger Modellwässer; Blaualge; Chlordioxiddosis: 0,3 mg/l; Kontaktzeit 2 und 48 h.

Nach einer "kurzen" Kontaktzeit des Chlordioxids von maximal 2 h konnte bei intakten Algenzellen im Gegensatz zur Chlorung keine Erhöhung des DOC gemessen werden. Dies war erst nach einer längeren Reaktionszeit von 48 h festzustellen.

Im Fall der Algenstoffwechselprodukte wurden erwartungsgemäß überhaupt keine, die Quantität des DOC beeinflussenden Effekte, gemessen.

Es ist bemerkenswert, daß sich bei einer praxisrelevanten Chlordioxidosis (in diesem Fall 0,3 mg/L) die DOC-Abbauraten, verglichen mit der Ausgangsprobe, nicht signifikant verändert haben. Die Werte liegen im Bereich von <10 bis 17 %. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zur Chlorung bei diesen Wässern der Einsatz des Chlordioxids zumindest nach einer kurzen Kontaktzeit bis zu 2 h zu keiner meßbaren Änderung des biologisch abbaubaren DOC-Anteils führte.

Dafür ist aber die Änderung des Wiederverkeimungspotentials anhand der Vermehrungsfaktoren "f" sehr deutlich zu erkennen.

In Bild 4.2.2.1 sind diese Faktoren für die Wässer mit intakten Algenzellen und die, die nur die Stoffwechselprodukte enthalten, miteinander verglichen. Entscheidend für die Bewertung der Daten ist nicht der Absolutbetrag des Faktors, da dieser chargenabhängig ist, d.h. von der jeweiligen Algenkultur beeinflusst wird, sondern dessen Änderung innerhalb einer Versuchsreihe.

Nach einer kürzeren Kontaktzeit (2h) des Chlordioxids wurde sowohl bei den Algenzellen als auch den Algenstoffwechselprodukten eine Erniedrigung des Vermehrungsfaktors "f" beobachtet.

Nach einer längeren Kontaktzeit (48h) war hingegen eine deutliche Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials zu erkennen.

Analog der Vorgehensweise bei der Chlorung wurde nach der Dotierung der Wässer mit Chlordioxid ein breites Spektrum an Desinfektionsnebenprodukten, insbesondere die aciden Strukturen, analysiert.

Die relativen, auf die DOC-Einheiten (mg/L) bezogenen C-Konzentrationen sind in Tabelle 4.2.2.2 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2.2.2: Relative Konzentrationen ( $C_{DBP}/DOC$ ) x 1000 verschiedener nichthalogener Desinfektionsnebenprodukte nach der Chlordioxidbehandlung blualgenhaltiger Modellwässer

$(C_{DBP}/DOC) \times 1000$		Algenzellen		Stoffwechselprodukte	
		Kontaktzeit in h			
Chlordioxid-dosis in mg/l	Nebenprodukt	0,5 bis 2	48	0,5 bis 2	48
0,3	Monoaldehyde <sup>1)</sup>	11	9,4	14	18
1		12	2,4	7,5	2,6
0,3	Dialdehyde <sup>2)</sup>	<1	<1	<1	<1
1		<1	<1	<1	<1
0,3	Ketosäuren <sup>3)</sup>	4,7	10	0,37	1,1
1		2,8	2,7	0,25	0,63
0,3	Carbonsäuren <sup>4)</sup>	23	70	19	35
1		25	39	21	23
0,3	Hydroxycarbon-säuren <sup>5)</sup>	21	24	<5	<5
1		25	25	6,7	<5
0,3	Chlorit	138	96	158	178
1		-	-	-	-

)1  $\Sigma$  Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd

)2  $\Sigma$  Glyoxal, Methylglyoxal

)3  $\Sigma$  Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Ketomalomnsäure

)4  $\Sigma$  Ameisensäure, Essigsäure

)5  $\Sigma$  Glykolsäure, 3-Hydroxybuttersäure

Aus der Größenordnung der Quotienten geht hervor, daß die Bildung aliphatischer Carbonsäuren (*Ameisen- und Essigsäure*), der Hydroxycarbon-säuren (*Glykolsäure und 3-Hydroxybuttersäure*) und, wenngleich auch etwas geringer, die Bildung von *Form-, Acet- und Propionaldehyd* nach einer Chlordioxidzugabe sehr ausgeprägt ist. Insbesondere bei den aliphatischen Carbonsäuren ist ein Anstieg der Bildungsrate mit der Chlordioxid-Kontaktzeit zu erkennen. Dies korreliert gut mit dem Anstieg des Vermehrungsfaktors "f" (vgl. Bild 4.2.2.1).

Im Gegensatz dazu war bei Erhöhung der Chlordioxid-dosierung kein klarer Effekt bezüglich der Bildung der Nebenprodukte zu erkennen.

Die anderen, in diesem Versuch nachgewiesenen Nebenprodukte, insbesondere die Dialdehyde und die Ketosäuren werden nur in geringer Konzentration gebildet und sollten somit keinen Einfluß auf die Änderung des Wiederverkeimungspotentials des Wassers haben.

Der Vergleich der Quotienten ( $C_{DBP}/DOC$ ) x 1000 von Algenzellen und Algenstoffwechselprodukten zeigt, daß der relative Einfluß beider Fraktionen auf die Bildung biologisch gut abbaubarer Strukturen nach der Desinfektion etwa in der gleichen Größenordnung anzusetzen ist (Tab. 4.2.2.2). Ein meßbar

höherer Anteil der durch Chlordioxid "aufgeschlossenen" Algenzellen war allerdings bei der Bildung von aliphatischen Carbonsäuren zu registrieren.

Deutliche Unterschiede zwischen Algen und Stoffwechselprodukten wurden zudem im Fall der Chloritbildung ermittelt. Insbesondere nach einer Kontaktzeit von 48 h nach der Dosierung des Chlordioxids ist die Chloritbildung pro DOC-Einheit der Stoffwechselprodukte etwa doppelt so hoch wie im Fall der mit intakten Algenzellen dotierten Wässer. Dies bedeutet, daß der DOC-Anteil der Zellinhaltsstoffe eine geringere Rolle bei der Chloritbildung spielt.

In der nachfolgenden Tabelle 4.2.2.3 wird der während des Wiederverkeimungsexperimentes ermittelte DOC-Abbau mit der Konzentration der nichthalogenierten Nebenprodukte (umgerechnet auf Gehalt C) verglichen.

Tabelle 4.2.2.3: Vergleich des biologisch abbaubaren DOC-Niveaus mit der Nebenproduktbildung in blualgenhaltigen Modellwässern

ClO <sub>2</sub> in mg/l	t in h	Algenzelle			Algenstoffwechselprodukte		
		Δ DOC in mg/l	C <sub>(B*)</sub> in µg/l	C <sub>(Essigs.)</sub> in µg/l	Δ DOC in mg/l	C <sub>(B*)</sub> in µg/l	C <sub>(Essigs.)</sub> in µg/l
0	2	-	61	24	0,2	35	27,2
0	48	-	-	-	0,1	n.g.	n.g.
0,3	2	<0,1	77,4	24	<0,1	48	20
0,3	48	0,2	206	122,4	0,1	72	34

\* (B): biologisch verfügbar = Summe von: Monoaldehyden, Dialdehyden, Carbonsäuren, Ketosäuren und Hydroxysäuren (vgl. Anhang)

Nach der Chlordioxidzugabe war ein meßbarer DOC-Abbau nur nach einer längeren Kontaktzeit (48h) zu registrieren. Die Gesamtkonzentration der identifizierten biologisch gut abbaubaren Einzelsubstanzen lag unter diesem Niveau zwischen 65 und 89 %. Dies zeigt, wie auch bereits bei der Chlorung, daß der wesentliche Anteil des biologisch verfügbaren DOC sich aus den analysierten Einzelkomponenten zusammensetzt.

Bemerkenswert ist der relativ große Anteil der nach der Chlordioxidzugabe gebildeten Essigsäure. Dies konnte schon nach der Chlorung algenhaltiger Wässer nachgewiesen werden und zeigt somit, daß die Essigsäure zu jenen Nebenprodukten gehört, die das Wiederverkeimungspotential dieser Wässer ganz entscheidend prägen.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen zur Bildung von Nebenprodukten und der Änderung des Wiederverkeimungspotentials algenbürtiger Wasser nach der Desinfektion mit Chlordioxid können nachfolgende Schlüsse gezogen werden.

1. Nach der Desinfektion der algenbürtigen Wässer mit Chlordioxid war erst nach einer längeren Kontaktzeit (> 2h) ein meßbarer Anstieg des Wiederverkeimungspotentials zu verzeichnen.
2. Die Bildung nichthalogener, biologisch gut abbaubarer Nebenprodukte ist nachweisbar. Es handelt sich insbesondere um aliphatische Carbonsäuren (Ameisen- und Essigsäure), deren Konzentration mit der Kontaktzeit des Chlordioxids ansteigt und maßgeblich zum DOC-Abbau im Wiederverkeimungsexperiment beiträgt.
3. Sowohl die intrazellulären organischen Stoffe als auch die Stoffwechselprodukte sind Prekursoren für ein höheres Wiederverkeimungspotential und die Bildung biologisch gut abbaubarer Nebenprodukte nach der Desinfektion mit Chlordioxid.

Im Fall der Chloritbildung ist jedoch der relative Einfluß der Stoffwechselprodukte deutlicher ausgeprägt als der der intrazellulären Stoffe. Dies bedeutet, daß die Stoffwechselprodukte (pro DOC-Einheit, in mg/L) die Reaktion des Chlordioxids zu Chlorit gegenüber den Algenzellen begünstigen.

#### 4.2.3 Auswirkungen einer Ozonung

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß des Ozons die Algenzellen zerstört und somit intrazelluläre Bestandteile freisetzt. Dies ist mit einer deutlichen Erhöhung des DOC verbunden [HAMBSCH, 1996].

Diese Tendenz wurde in einem weiteren Versuchskomplex mit Algenzellen und deren Stoffwechselprodukten bestätigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2.3.1 zusammengefaßt.

Zunächst wurden die algenhaltigen bzw. algenstoffwechselproduktthaltigen Modellwässer mit Ozon (Einstellung einer Konzentration von 1mg/L Ozon mittels Starkwasser) dotiert. Ein Teil dieser Proben wurde danach zusätzlich mit 1 mg/L Chlor versetzt.

Die Konzentration des DOC im Wasser steigt nach Ozonung der intakten Algen deutlich an. Bei den Stoffwechselprodukten ändert sie sich demgegenüber nur sehr gering. Auffallend ist, daß der im Modellexperiment ermittelte prozentuale, biologisch abbaubare DOC-Anteil in allen Fällen, sowohl nach einer Ozonung als auch der Kombination Ozon/Chlor kaum verändert wird und vor allen Dingen, verglichen mit der Chlorung, relativ niedrig ist (vgl. Tab. 4.2.1.1). Eine Ausnahme bilden die Algenstoffwechselprodukte nach der Ozonung und der Kombination Ozon/Chlor. In diese Fällen war der DOC-Abbau mit 6 % sogar noch niedriger als in den anderen Proben.

Tabelle 4.2.3.1: Bildung von BDOC nach der Ozonung sowie der Kombination Ozonung/Chlorung blualgenhaltiger Wässer

O <sub>3</sub> / Cl <sub>2</sub> in mg/l	t in h	Algenzelle			Algenstoffwechselprodukte		
		DOC (o)* in mg/l	DOC (B)** in mg/l	DOC-Abbau in %	DOC (o)* in mg/l	DOC (B)** in mg/l	DOC-Abbau in %
		1,5	1,3	13	1,5	1,3	13
1/0	0,5	2,2	1,8	18	1,7	1,6	6
1/1	0,5	3,1	2,6	16	1,8	1,7	6
	+0,5						

\* DOC vor biologischem Abbau

\*\* DOC nach biologischen Abbau

Die Zunahme des Vermehrungsfaktors "f" in beiden Modellwässern infolge Ozonung und Ozonung/Chlorung zeigt das Bild 4.2.3.1.

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, daß, wie im Fall der Chlorung und der Desinfektion der algenhaltigen Wässer mit Chlordioxid, das Wiederverkeimungspotential nach Anwendung des Ozons deutlich ansteigt. Dies ist offensichtlich direkt auf dem "Aufschluß" der Algenzellen, und die Freisetzung bzw. Bildung von biologisch verwertbarer organischer Materie im Wasser zurückzuführen (vgl. Tabelle 4.2.3.1).

Bei den nur mit den Stoffwechselprodukten dotierten Modellwässern ist demgegenüber die Veränderung des Wiederverkeimungspotentials nach der Ozonung und der Kombination von Ozon

und Chlor wesentlich geringer. Nach der Ozonung wurde sogar ein geringfügig niedrigeres Wiederverkeimungspotential gemessen.

Vermehrungsfaktor "f"

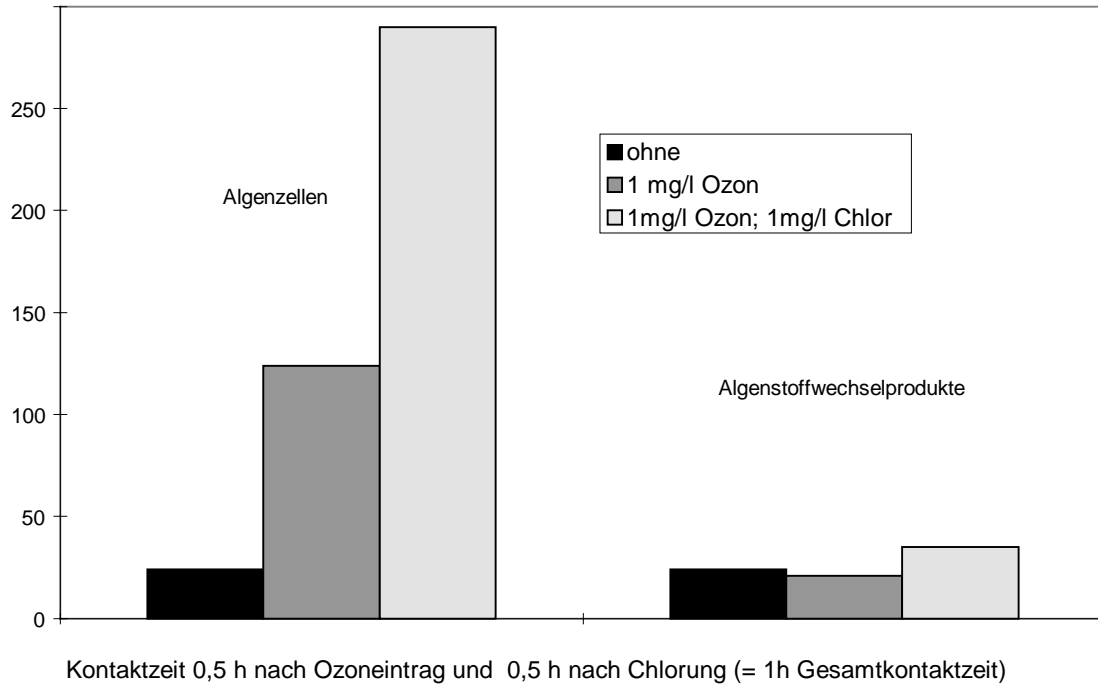


Bild 4.2.3.1: Einfluß einer Ozonung und Chlorung auf das Wiederverkeimungspotential algenhaltiger Modellwässer; Blaualge; Ozondosis 1mg/l; Kontaktzeit 0,5h; Chlordosis 1mg/l; Kontaktzeit 0,5h

Die Entstehung der einzelnen Oxidations- bzw. Desinfektionsnebenprodukte, relativ zum Anteil der gelösten Wasserinhaltsstoffe, ist anhand der Daten in Tabelle 4.2.3.2 zu verfolgen. In diesem Fall konnte aus technischen Gründen nur die höhere Chlorkonzentration zugegeben werden (10 mg/L).

Tabelle 4.2.3.2: Relative Konzentrationen ( $C_{DBP}/DOC$ ) x 1000 verschiedener Ozonungsnebenprodukte blualgenhaltiger Modellwässer

$(C_{DBP}/DOC) \times 1000$			Algenzellen		Stoffwechselprodukte			
Ozon in mg/l	Chlor in mg/l	Neben- produkt	Kontaktzeit in h					
			0,5	0,5 +0,5	0,5 +48	0,5	0,5 +0,5	0,5 +48
1	10	Monoaldehyde <sup>1</sup>	6,7	6,3	7,0	13	15	13
1								
1	10	Dialdehyde <sup>2</sup>	17	1,9	2,7	11	2,5	1,6
1								
1	10	Ketosäuren <sup>3</sup>	6,2	2,3	1,9	5,8	5,5	4,7
1								
1	10	Carbon- säuren <sup>4</sup>	31	23	n.g.	15	6,3	11
1								
1	10	Hydroxy-carbon- säuren <sup>5</sup>	7,4	4,1	n.g.	4,5	2,1	2,5
1								
1	1	Chloroform	-	0,09	n.g.	-	0,11	0,17
1								
1	1	Dichloressigsäure	-	0,11	n.g.	-	0,13	0,20
1								

)1  $\Sigma$  Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd

)2  $\Sigma$  Glyoxal, Methylglyoxal

)3  $\Sigma$  Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Ketomalomnsäure

)4  $\Sigma$  Ameisensäure, Essigsäure

)5.  $\Sigma$  Glykolsäure, 3-Hydroxybuttersäure

Im Gegensatz zur Chlorung und Chlordioxidbehandlung der Wässer (vgl. Tabellen 4.2.1.2 und 4.2.2.2) ist nach dem Ozoneintrag die Fraktion der Dialdehyde in deutlich erhöhter Konzentration nachzuweisen. Diese Verbindungen, insbesondere das Glyoxal und das Methylglyoxal, gehören zu den Strukturen, die nachweislich nach einer Ozonwirkung auf organische Materie gebildet werden [HAMBACH, 1996, SCHMIDT, 1996]. Auffallend dabei ist, daß nach der Chlorung dieser Wässer die Konzentration der Aldehyde wieder abgenommen hat. Dieser Effekt konnte bereits in einer früheren Arbeit beobachtet werden [SCHMIDT, 1996].

Aliphatische Carbonsäuren und Ketosäuren wurden ebenfalls identifiziert. Die Konzentration dieser Verbindungen, vor allem die der aliphatischen Carbonsäuren, ist jedoch nicht so dominierend, wie dies nach einer Chlorung bzw. Chlordioxidbehandlung der Wässer gemessen wurde. Auch bei diesen nach der Ozonung der algenbürtigen Wässer nachgewiesenen Substanzgruppen wurde eine deutliche Abnahme der Konzentration nach der Chlorzugabe gemessen.

Der Vergleich der Quotienten in Tabelle 4.2.3.2 zeigt, daß der Anteil der intrazellulären Verbindungen und der Stoffwechselprodukte, bezogen auf die gelöste organische Materie, an der Bildung biologisch gut abbaubarer Nebenprodukte nach einer Ozonung und anschließenden Chlorung



in der gleichen Größenordnung liegt. Ein meßbarer Unterschied wurde nur im Fall der Carbonsäuren ermittelt, deren Quotienten bei Algenzellen höher als bei Stoffwechselprodukten sind.

Anhand der Vermehrungsfaktoren "f" des Wiederverkeimungspotentials und der Konzentrationen der gebildeten Nebenprodukte ist zu folgern, daß Chlor sowohl mit Ozonungsnebenprodukten reagieren kann und somit eine Verringerung ihrer Konzentration bewirkt, als auch neue biologisch gut abbaubare Substanzen infolge der Reaktion mit der durch das Ozon schon "angegriffenen" organischen Materie hervorbringt, wodurch wiederum ein Anstieg des Wiederverkeimungspotentials hervorgerufen wird.

Somit können aus diesem Versuch nachfolgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Die Ozoneinwirkung auf intakte Algenzellen bewirkt eine signifikante Erhöhung des gelösten Anteils an organischer Materie. Dies ist mit einer Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials im Wasser verbunden.
2. Die Ozonung von Algenstoffwechselprodukten allein führt zu einer unveränderten oder sogar leichten Verringerung des Wiederverkeimungspotentials. Da parallel dazu die THM-Bildung wesentlich erniedrigt wird [Hambusch, 1996], spricht dies für die Anwendung des Ozons im Fall gut aufbereiteter algenbürtiger Wässer.
3. Nach der Chlorung ozonter algenbürtiger Wässer mit höheren Anteilen intrazellulärer Materie ist im Gegensatz zur stark verringerten THM-Bildung mit einem weiteren Anstieg des Wiederverkeimungspotentials zu rechnen.

#### 4.2.4 Bewertung der Auswirkungen versch. Desinfektionsmittel - Schlußfolgerungen

Ein direkter Vergleich der mit Chlor, Chlordioxid, Ozon und Ozon/Chlor durchgeführten Experimente ist nur bedingt aussagefähig, da entsprechend der im Labor verfügbaren Möglichkeiten zu jedem Versuch neue Algen gezüchtet werden mußten. Demzufolge waren die Proben nicht völlig identisch. Ungeachtet dessen kann aber anhand der Vielzahl der durchgeführten Versuche erkannt werden, welche Veränderung eine entsprechende Maßnahme, d.h. der Einsatz von Chlor, Chlordioxid oder Ozon in algenbürtigen Wässern, bezüglich des Wiederverkeimungspotentials und der Desinfektionsnebenproduktbildung bewirkt.

In Tabelle 4.2.4.1 sind beispielhaft die Ergebnisse der ermittelten Tendenzen zusammengefaßt.

Tabelle 4.2.4.1: Tendaussage zur Entwicklung des Wiederverkeimungspotentials und der Desinfektionsnebenproduktbildung in algenbürtigen Wässern, (Desinfektionsmittelkontaktzeit 0,5 bis 2h)

Ozon in mg/l	Chlor in mg/l	Chlor- dioxid in mg/l	Algenzellen		Stoffwechselprodukte	
			THM	WVP	THM	WVP
0	0	0	-	<b>1</b>	-	<b>1</b>
0	1	0	<b>1</b>	↑ (3)	<b>1</b>	≡ (1)
1	0	0	-	↑ (5)	-	≡ (1)
0	0	0,3	-	↓(<1)	-	↓ (<1)
1*	1*	0	↓(0,2)	↑ (10)	↓ (0,4)	↑ (1,5)

\* Kontaktzeit 0,5 h nach Ozoneintrag und 0,5 h nach Chlorung (=1h Gesamtkontaktzeit)

Zum Zweck einer anschaulichen Darstellung wurden auf den Wert 1 normierte Quotienten gebildet.

Im Fall des Wiederverkeimungspotentials erhielt die Ausgangsprobe den Normierungsfaktor 1, da algenhaltige Wässern in jedem Fall ein meßbares Wiederverkeimungspotential aufweisen. Für die THM-Bildung ist dies in den ungechlorten Ausgangsproben nicht der Fall, dafür erhielten die einfach gechlorten Wässer die Normierungsgröße 1.

Anhand der Quotienten in Tabelle 4.2.4.1 ist zu erkennen, daß nach einer Desinfektion algenhaltiger Wässer, mit Ausnahme des Chlordioxids bei kurzer Kontaktzeit, mit einer Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials zu rechnen ist. Je höher der Effekt der Entfernung partikulärer Bestandteile bzw. von Zellinhaltsstoffen ist, desto niedriger wird der Anstieg des Wiederverkeimungspotentials ausfallen, denn der Anstieg bei den Stoffwechselprodukten selbst ist vergleichsweise sehr gering. Beim Einsatz von Ozon in Kombination mit einer nachgeschalteten Chlorung wurden jeweils die markantesten Erhöhungen des Wiederverkeimungspotentials gemessen. Im Gegensatz dazu kann mit diesem Verfahren aber die THM-Bildung stets deutlich reduziert werden.

Die Entscheidung, welches Desinfektionsverfahren nach Abschluß der Aufbereitung eines Wassers, welches algenbürtige Substanzen enthalten könnte, anzuwenden ist, hängt somit maßgeblich mit der Effizienz der Aufbereitung, d.h. der Eliminierung partikulärer Bestandteile, die die Zellinhaltsstoffe freisetzen können, zusammen.

### 4.3 WVP und DNP-Bildung in algenhaltigen Realwässern

#### 4.3.1 Wirkung von Flockung und Filtration

In Zusammenarbeit mit dem Institut des WTV wurde die Wirkung der Aufbereitungsstufen Flockung + Filtration auf algenbürtige Substanzen mit den Auswirkungen auf das Wiederverkeimungspotential (WVP) und z.T. auf Desinfektionsnebenproduktbildung (DBP) untersucht.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden in Erweiterung des Erstvorhabens auch Untersuchungen mit einer Laborflockungsanlage [CLASEN, 1997] durchgeführt, bei der dann auch die Möglichkeit bestand, Algen in den Zulauf zuzudotieren. Hierbei wurde die Blaualge *Synechocystis* verwendet. Als Zulauf wurde der Ablauf der Großanlage des WTV (Reinwasser vor Desinfektion) verwendet. Zu diesem Wasser wurden dann die *Synechocystis*-Algen in einer hohen Konzentration (ca.  $10^6$ /mL) zugesetzt. Als Flockungsmittel wurde Aluminiumsulfat eingesetzt, wobei zuvor der pH-Wert auf 5 - 6 eingestellt wurde. Die entnommenen Proben „Zulauf“ (Reinwasser mit Algendotierung) und „Ablauf“ der Laborflockung wurden jeweils im TZW nach dem Aufbereitungsschema, das unter Kapitel 3 dargestellt ist, mit der Behandlung zur Gewinnung der Stoffwechselprodukte (nach Glasfaserfiltration) und der Algeninhaltsstoffe (nach Ultraschallbehandlung) aufbereitet und jeweils das WVP bestimmt. Darüber hinaus wurden auch nichthalogenierte Reaktionsfolgeprodukte (Aldehyde und Säuren) bestimmt. Allerdings wurden zu diesem Zeitpunkt noch keine kurzkettigen aliphatischen Carbonsäuren gemessen.

Diese Untersuchungen wurden insgesamt 3 mal wiederholt. In Bild 4.3.1.1 sind beispielhaft die Untersuchungsergebnisse einer Serie graphisch dargestellt. Alle 3 Meßreihen sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. Durch die Ultraschallbehandlung des Zulaufes „Zulauf Inhaltsstoffe“ trat eine Zerstörung der Algenzellen ein, was sowohl zu einer Erhöhung des DOC als auch des Wiederverkeimungspotentials im Vergleich zu der Probe „Zulauf Stoffwechselprodukte“ führte. Vergleicht man die beiden Ablauf-Proben „Stoffwechselprodukte“ und „Inhaltsstoffe“ so ist ebenfalls eine Erhöhung durch den Zellaufschluß zu erkennen, was darauf hinweist, daß der Ablauf der Laborflockung nicht frei von partikulären organischen Bestandteilen ist. Außerdem lag der „Ablauf Stoffwechselprodukte“ deutlich über dem „Zulauf Stoffwechselprodukte“, was darauf schließen läßt, daß durch die Behandlung in der Laborflockungsanlage auch bereits ein Zellaufschluß stattfindet (z.B. durch die pH-Wert-Änderung).

Diese Tendenzen waren in allen 3 Meßreihen zu erkennen, was im Bild 4.3.1.2 dargestellt ist. Die Ergebnisse der Messung des Wiederverkeimungspotentials sind hierbei in Acetat-C-Äquivalenten in

Bezug auf den DOC-Gehalt angegeben, wodurch sich eine dimensionslose Kennzahl ergibt (vgl. Kapitel 4.2). Durch die Bestimmung der Aldehyde und Säuren ließ sich die Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials nicht nachvollziehen (Ergebnisse siehe Anhang). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die kurzkettigen aliphatischen Carbonsäuren hier noch nicht gemessen werden konnten, aber diese vermutlich den wichtigsten Beitrag zu Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials liefern (Essigsäure und Ameisensäure).

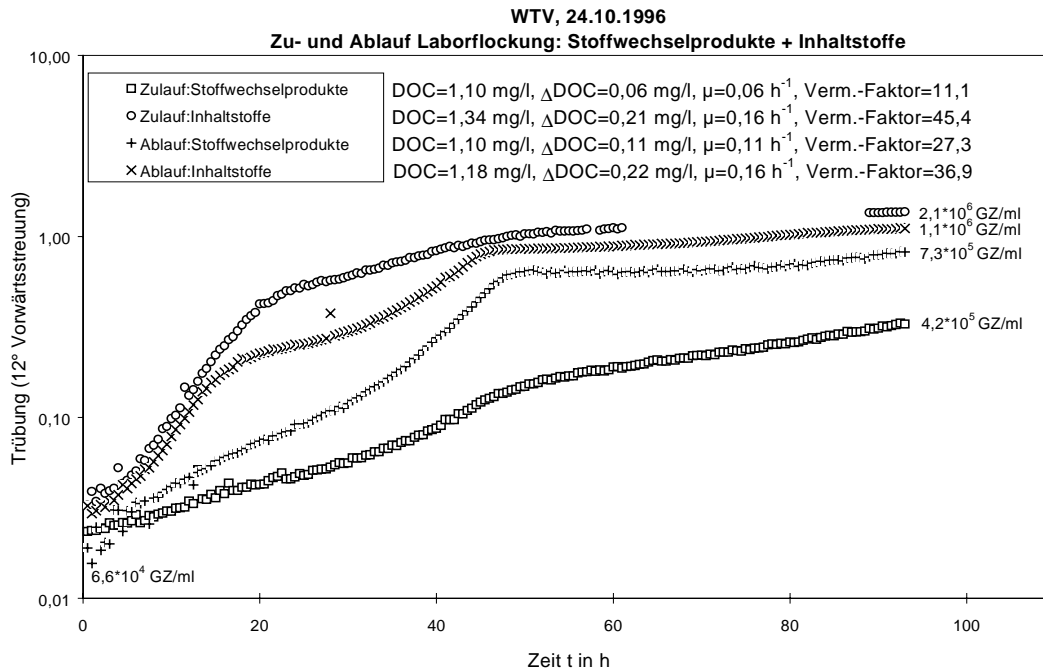


Bild 4.3.1.1 Meßreihe des WVP an der Laborflockungsanlage mit Algendotierung am 24.10.1996

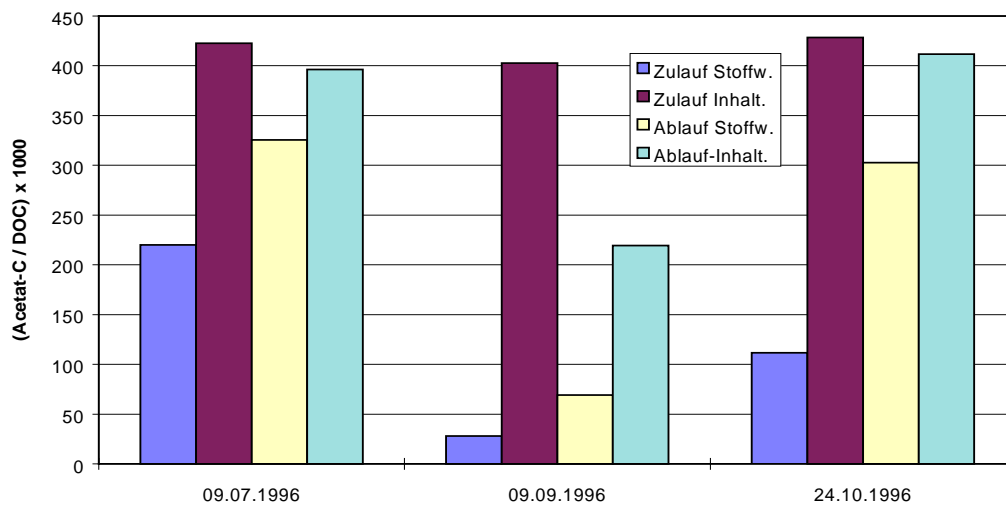


Bild 4.3.1.2 Zusammenfassung der WVP-Meßreihen an der Laborflockungsanlage mit Algendotierung

Die Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials durch den Einfluß einer Flockung + Filtration ließ sich auch anhand der Messungen an der Großanlage tendenziell bestätigen. Die Daten der einzelnen Meßreihen hierzu sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. In Bild 4.3.1.3 sind die Untersuchungen der Stoffwechselprodukte im Zu- und Ablauf der Großanlage des WTV zusammenfassend wiederum anhand der dimensionslosen Zahl Acetat-C/DOC dargestellt. Bei 4 von 5 Messungen traten im Ablauf höhere Werte als im Zulauf auf. Die Werte im Ablauf der Großanlage lagen jedoch immer unter 50 und sind damit in einem sehr viel niedrigeren Bereich als die Werte in der Laborflockungsanlage, die teilweise bis 400 anstiegen. Dabei ist sicher ausschlaggebend, daß die Algenbelastung im Rohwasser im allgemeinen sehr viel niedriger liegt, als sie im Zulauf zur Laborflockungsanlage eingestellt wurde.

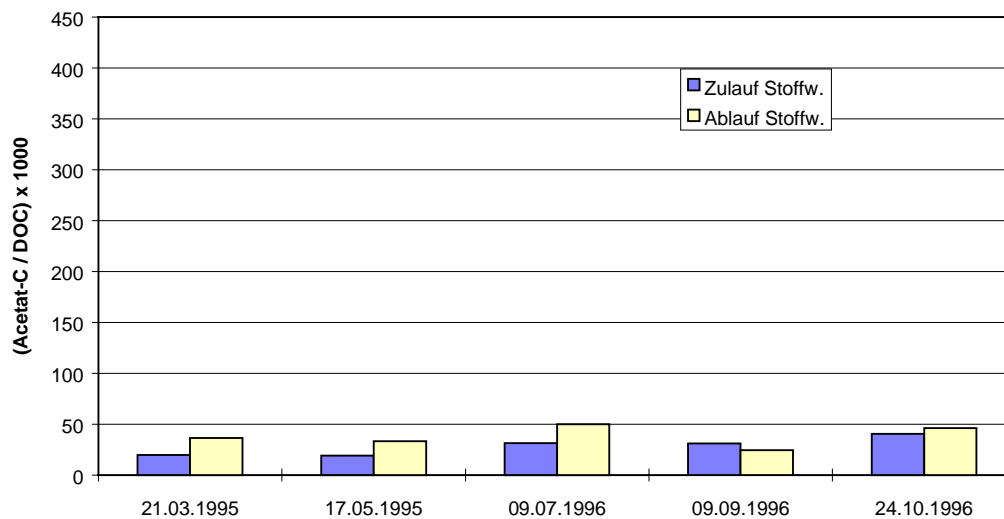


Bild 4.3.1.3 Zusammenfassung der WVP-Meßreihen an der Großanlage des WTV (Aufbereitung Flockung + Filtration)

#### 4.3.2 Wirkung einer Membranfiltration

In Zusammenarbeit mit dem IWW wurde die Wirkung der Aufbereitungsstufe Ultrafiltration untersucht. Dabei stand zum einen eine Laborultrafiltrationsanlage zur Verfügung, bei der ebenfalls mit der Blaualge *Synechocystis* der Zulauf (Feed) dotiert wurde. Zum anderen konnten Untersuchungen an einer Pilot-Ultrafiltrationsanlage durchgeführt werden, die beim WTV aufgestellt war und als Feed zunächst PEA-Ablauf, dann Vorstaustufe und schließlich Vorsperre erhielt. Eine Algendotierung erfolgte hierbei nicht.

Die Ergebnisse der Labor-Ultrafiltrationsanlage mit Algendotierung sind im Bild 4.3.2.1 zusammengefaßt. Die Daten der einzelnen Meßreihen sind im Anhang aufgeführt. In allen Fällen trat eine Erhöhung vom Feed zum Permeat auf, was unter Umständen auf eine Zerstörung der Algen an der Membran zurückgeführt werden muß. Bei den beiden letzten Meßreihen wurde wie auch bei den Untersuchungen an der Laborflockungsanlage jeweils nach Stoffwechselprodukten und Inhaltsstoffen differenziert. Dabei zeigte sich, daß die Werte im Permeat auch höher liegen als im „Feed Inhaltsstoffe“. Dementsprechend kam es nicht nur zu einer Zerstörung der zum Versuchszeitpunkt zugeführten Algen, sondern im Permeat waren sogar deutliche Überhöhungseffekte feststellbar, wobei die einzelnen Versuchsläufe um Größenordnungen differierten. Wie die Werte im Anhang zeigen, war fast bei jeder Meßreihe eine DOC-Erhöhung vom Feed zum Permeat meßbar.

Bei diesen beiden Meßreihen wurden jeweils auch Aldehyde und Säuren untersucht, allerdings war hierbei keine Erhöhung vom Feed zum Permeat zu erkennen. Die Meßwerte sind im Anhang dokumentiert. Wie auch bei den Laborflockungsversuchen wurden hierbei noch keine kurzkettigen aliphatischen Carbonsäuren gemessen.

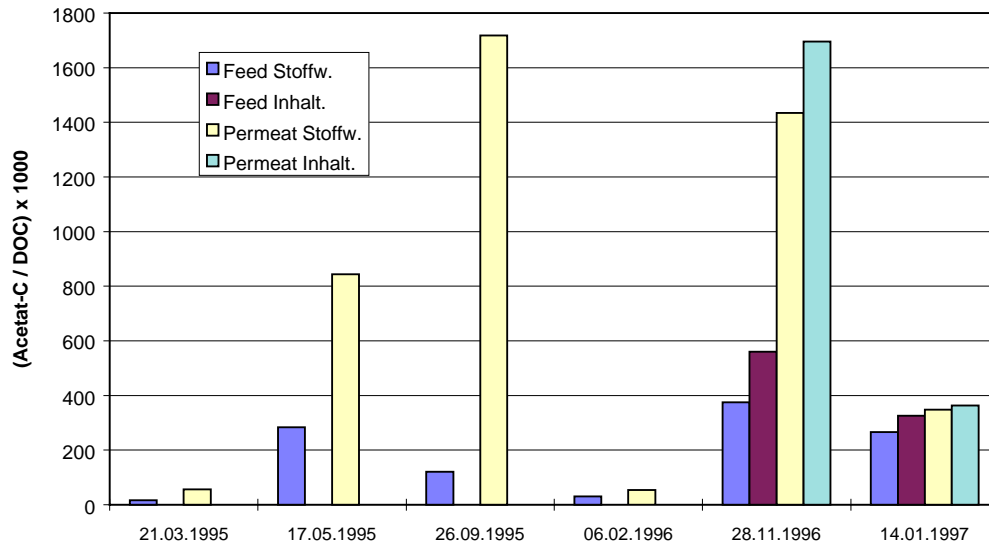


Bild 4.3.2.1 Zusammenfassung der WVP-Meßreihen an der Laborultrafiltrationsanlage mit Algendotierung

An der Pilot-Ultrafiltrationsanlage wurden keine Algen dotiert, sondern diese wurde lediglich mit relativ stark DOC-belasteten Rohwässern betrieben. Die jeweilige Algenbelastung war nicht dokumentiert. Im Bild 4.3.2.2 sind die Meßreihen der Pilot-Ultrafiltrationsanlage zusammengefaßt. Bei insgesamt 8 Meßreihen wurde in 2 Fällen eine Erhöhung des WVP festgestellt, bei den restlichen Meßreihen trat dagegen eine Erniedrigung auf 30 - 50 % des Feedwertes ein. Die Erhöhung war jeweils erst nach längerem Betrieb des Moduls zu beobachten und war im Fall der Meßreihe vom 22.05.1997, bei der nach Stoffwechselprodukten und Inhaltsstoffen differenziert wurde, auch mit einer Überhöhung gegenüber der Probe „Feed Inhaltsstoffe“ verbunden, was ja so auch bei der Laboranlage beobachtet worden war. Eine Bestimmung der Aldehyde und Ketosäuren konnte hier aufgrund eines Gerätedefekts nicht erfolgen. Hier wurde lediglich das THM-Bildungspotential parallel bestimmt (Daten siehe Anhang), wobei lediglich Chloroform in Konzentrationen um 1 µg/L gefunden wurde. Bei den letzten beiden Meßreihen war mit Pulverkohledosierung gearbeitet worden, wobei sich die Ergebnisse jedoch nicht deutlich von den restlichen Meßreihen unterschieden.

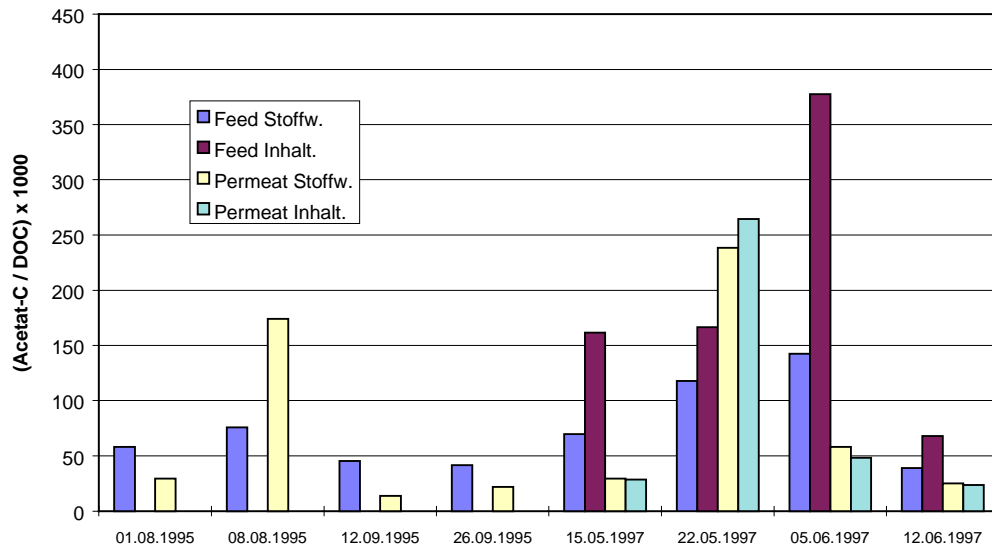


Bild 4.3.2.2 Zusammenfassung der WVP-Meßreihen an der Pilot-Ultrafiltrationsanlage

Zusammenfassend läßt sich aus den Untersuchungen zur Membranfiltration schließen, daß in Wässern mit starker Algenbelastung mit einer Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials durch Algenaufschlußeffekte an der Membran gerechnet werden muß. In solchen Fällen wäre daher eine Vorbehandlung des Wassers empfehlenswert, ansonsten müßte eine sehr häufige Reinigung bzw. Rückspülung der Membran erfolgen. Bei den üblichen Belastungen in Rohwässern ohne Algendotierung, die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens an der Wahnachtalsperre untersucht wurden, sind jedoch keine sehr starken Erhöhungen zum Permeat hin aufgrund von Aufschlußeffekten zu erwarten.

#### 4.4 Eliminierbarkeit der Algenmetabolite Geosmin und Methyl-iso-Borneol (MIB)

Neben den allgemeinen Untersuchungen zum Wiederverkeimungspotential und der Nebenproduktbildung in algenbürtigen Wässern bestand ein weiteres Ziel dieses Vorhabens darin, anhand von Eckversuchen die Konzentrationsänderung wichtiger Algengeschmacks- und -geruchsstoffe (*Geosmin und MIB*) während der Chlorung und des biologischen Abbaus zu untersuchen.

Die Wirkung einer Chlorung ist im Bild 4.4.1 beispielhaft für die Komponenten Geosmin und MIB, welche in Milli-Q-Wasser dotiert wurden, dargestellt. Die Daten weisen auf eine relativ hohe Stabilität beider Komponenten hin. Durch die Zugabe von Chlor (1mg/L) trat kein Abbau auf.

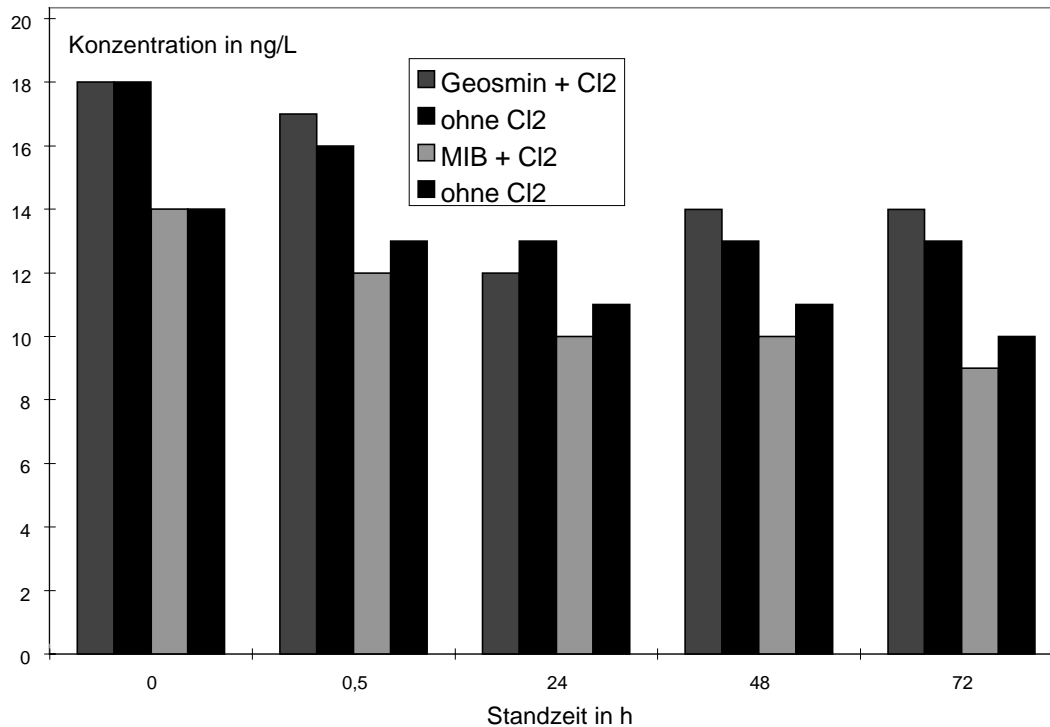


Bild 4.4.1: Abbau von Geosmin und MIB in gechlorten und ungechlortem deionisiertem Wasser

Für Geosmin wurden darüber hinaus auch Eckversuche zum biologischen Abbau durchgeführt. Hierzu wurden zum einen Bakterienvermehrungsexperimente mit Trübungsmessung über 3 - 4 Tage durchgeführt, wobei zusätzlich die Geosminkonzentration zu Beginn und am Ende gemessen wurde. Diese wurden in 2 verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt: zum einen bei einer Sollkonzentration von 45 ng/L, zum anderen bei einer Sollkonzentration von 9000 ng/L.

Bei den Kurzzeitexperimenten wurde Geosmin zum einen als alleinige C-Quelle eingesetzt, wobei als Verdünnungswasser Nullwasser mit Grundlösung verwendet wurde, zum anderen wurde es einer Acetat-Lösung mit Grundlösung zugegeben, um festzustellen, ob es eventuell cometabolisch verwertet wird.

Die Ergebnisse des Experiments im niedrigen Konzentrationsbereich sind in Tabelle 4.4.1 dargestellt, die des Experiments im hohen Konzentrationsbereich in Tabelle 4.4.2. Das Bakterienwachstum, hier quantifiziert über die Acetat-C-Äquivalente, ist in den Proben mit Geosmin jeweils nicht höher als in den Proben ohne Geosmin. Auch die Geosminkonzentrationen bei Vergleich der Start- und Endwerte waren im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Im Kurzzeitexperiment war also kein Abbau zu verzeichnen.

Tabelle 4.4.1 Geosminabbauversuch im Kurzzeitexperiment bei 0,045 µg/L Geosmin

	Acetat-C µg/L	Geosmin, 0h µg/L	Geosmin, 92h µg/L
Nullwasser	3	-	-
Nullwasser mit Geosmin	3	0,035	0,028
Acetat	127	-	-
Acetat mit Geosmin	123	0,026	0,035

Tabelle 4.4.2 Geosminabbauversuch im Kurzzeitexperiment bei 9 µg/L Geosmin

	Acetat-C µg/L	Geosmin, 0h µg/L	Geosmin, 70h µg/L
Nullwasser	8	-	-
Nullwasser mit Geosmin	9	7,87	5,30
Acetat	156	-	-
Acetat mit Geosmin	140	5,96	6,67

Um die Möglichkeit abzuklären, ob sich die Bakterien eventuell erst nach längerer Exposition adaptieren und erst dann ein Abbau erfolgt, wurde ein Langzeitexperiment (unter Rühren, im Dunkeln, bei Raumtemperatur) über 80 Tage durchgeführt. Als Meßparameter wurden die Gesamtzellzahl und die Geosminkonzentration bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Bildern 4.4.2 und 4.4.3 zusammengefaßt. Es wurde jeweils eine Geosminlösung in Nullwasser, eine in Acetat sowie eine Blindprobe mit Geosmin und Quecksilberchlorid untersucht, wobei durch das Quecksilberchlorid der biologische Abbau verhindert wird.

Wie Bild 4.4.2 zeigt, tritt zwar eine allmähliche Konzentrationsabnahme des Geosmins ein, allerdings nicht nur in den biologisch aktiven Proben, sondern auch in der Blindprobe. Diese Abnahme ist dementsprechend nicht auf biologischen Abbau, sondern auf Verdunstung des Geosmins zurückzuführen. Unter den hier geprüften Bedingungen konnte im Labor kein biologischer Abbau des Geosmins erreicht werden.



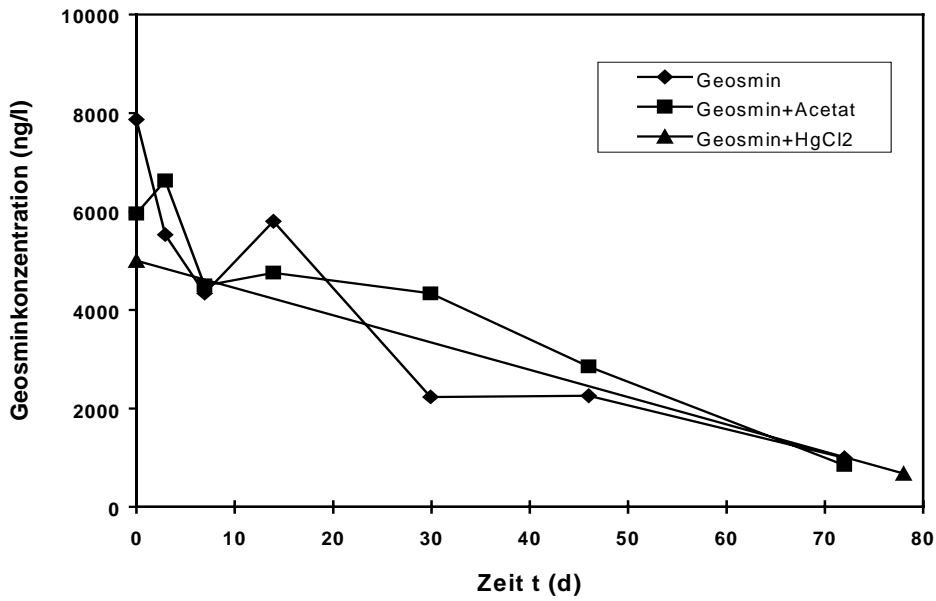


Bild 4.4.2 Geosminkonzentration im Langzeitabbauversuch

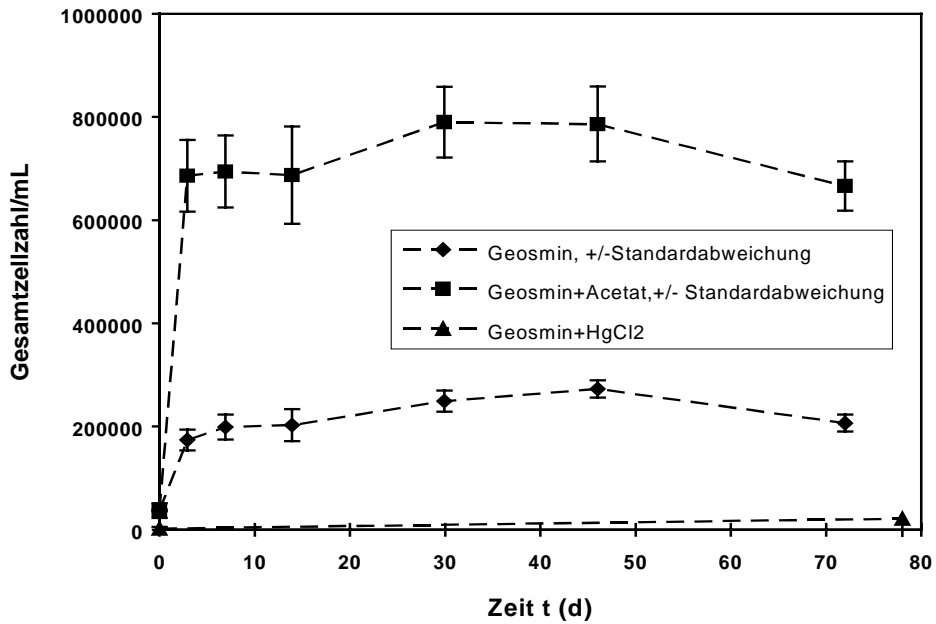


Bild 4.4.3 Gesamtzellzahlkonzentration im Geosmin-Langzeitabbauversuch

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Teilprojekts der Deutsch-Australischen Forschungs Kooperation „Improving Drinking Water Quality From Surface Water Sources“ war der „Einfluß von Algen und algenbürtigen Substanzen auf die Wiederverkeimung und die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten“ zu untersuchen. In diesem Anschlußvorhaben sollten noch einige offene Fragen des Erstvorhabens geklärt werden.

Der **Vergleich deutscher und australischer Realwässer** in Bezug auf das Wiederverkeimungspotential zeigte, daß in den australischen Oberflächenwässern, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, ein relativ hohes Wiederverkeimungspotential vorliegt. Die Belastung ist deutlich höher als in deutschen Oberflächenwässern, die als Rohwasser zur Trinkwassergewinnung eingesetzt werden. Durch die in Australien übliche Aufbereitung durch Flockung + Filtration („conventional treatment“) wird das Wiederverkeimungspotential zwar reduziert, allerdings kommen auch diese Reinwässer im Allgemeinen nicht in den Bereich für biologisch stabile Wässer, d.h. auf Vermehrungsfaktoren unter 5. Eine Verteilung dieser Wässer ohne Desinfektionsmittelrestgehalte käme daher nur nach einer Optimierung der Aufbereitungstechnik, die mehrere Stufen umfassen sollte, in Frage. Demgegenüber sind in Deutschland die aufbereiteten Oberflächenwässer in vielen Fällen bereits als biologisch stabil einzustufen.

In Fortsetzung des Erstvorhabens wurden weitere Untersuchungen zur Flockung + Filtration sowie zur Membranfiltration durchgeführt, wobei mit Algen dotierte **Modellwässer mit Realwässern** verglichen wurden, um die **Übertragbarkeit** der Ergebnisse zu prüfen. Sowohl bei den Untersuchungen zur Flockung + Filtration als auch zur Membranfiltration zeigte sich, daß die an den Laboranlagen mit algendotierten Modellwässern gefundenen Effekte vergleichbar auch bei den Großanlagen zu beobachten waren, allerdings aufgrund der sehr viel geringeren Algenbelastung der Realwässer nur in deutlich geringerem Umfang. Bei beiden Aufbereitungsverfahren war eine Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials zu beobachten, vermutlich durch den Aufschluß bzw. die Zerstörung von Algenzellen, die zur Produktion gut abbaubarer, gelöster organischer Substanzen führt. Im Gegensatz zur Flockung waren bei der Membranfiltration sogar z. T. deutliche Überhöhungseffekte vorhanden, d.h. das Wiederverkeimungspotential im Permeat lag oft sogar höher als das Wiederverkeimungspotential im Feed (Algenlösung) nach Zellaufschluß durch Ultraschall. Dies läßt sich wohl durch Anreicherung partikulärer Substanz (Algen) über die Laufzeit an der Membran erklären. Für stark algenbelastete Rohwässer sollte daher bei Aufbereitung durch Membranfiltration möglichst eine Vorbehandlung des Wassers erfolgen.

Die algenbürtigen **Geschmacks- und Geruchsstoffe Geosmin und Methyl-iso-Borneol**, die in den südaustralischen Trinkwässern häufig nachweisbar sind, wurden ebenfalls im Rahmen dieses Anschlußvorhabens untersucht. Die in Adelaide hierzu vorhandene Analytik wurde auch am TZW aufgebaut und es gelang damit, diese im erforderlichen ng/L-Bereich zu messen. Eckversuche zum chemischen und biologischen Abbau zeigten, daß diese Substanzen sehr stabil sind und daher im Rahmen der Wasseraufbereitung sehr schlecht zu eliminieren sind.

Der Schwerpunkt dieses Anschlußvorhabens lag jedoch vor allem auf der Untersuchung der **Wirkung verschiedener Desinfektionsmittel auf algenbürtige Substanzen**. Dabei galt es, die Zusammenhänge zwischen der Veränderung des Wiederverkeimungspotentials und der Bildung von Nebenprodukten genauer aufzuklären. Dies ist vor allem auch für die australischen Projektpartner von Interesse, da dort in manchen Fällen Oberflächenwasser direkt, lediglich nach Desinfektion, verteilt wird. Dabei reagiert das Desinfektionsmittel dann direkt mit den u. U. algenhaltigen Rohwässern.

Durch systematische Untersuchungen zur Wirkung von Chlor, Chlordioxid und Ozon konnte gezeigt werden, daß besonders Chlor und Ozon zu einer Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials führen, wenn sie direkt auf die Algenzellen einwirken. Chlordioxid zeigte dagegen nur bei längerer Kontaktzeit einen meßbaren Anstieg des Wiederverkeimungspotentials. Die Wirkung auf die von Algen befreiten Modellwässer (Stoffwechselprodukte) war demgegenüber deutlich geringer. Dies stimmt gut überein mit dem im Erstvorhaben gefundenen Effekt, daß die Zellinhaltsstoffe (nach

Ultraschallaufschluß) besser abbaubar sind als die Stoffwechselprodukte. Durch die oxidative Wirkung der Desinfektionsmittel kommt es ebenfalls zu einem Zellaufschluß, was meist sogar mit einer deutlich meßbaren DOC-Erhöhung verbunden war.

Durch Ausweitung der Messung der Bildung von nichthalogenierten Nebenprodukten auch auf die kurzkettigen, aliphatischen Carbonsäuren (Ameisensäure und Essigsäure) gelang es, einen Großteil des biologisch verfügbaren DOC ( $\Delta$ DOC im Wiederverkeimungsexperiment) über die identifizierten biologisch gut abbaubaren Einzelsubstanzen (Aldehyde und Säuren) zu erklären. Die Gesamtkonzentration dieser Verbindungen entsprach meist 60 bis 80% des biologisch verfügbaren DOC. Den größten Anteil daran hatte meist die Essigsäure.

Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß es unbedingt vermieden werden sollte, algenbelastete Oberflächenwässer direkt mit Chlor, Chlordioxid oder Ozon zu behandeln, da es dabei jeweils zu einem Zellaufschluß kommen kann, der mit der Freisetzung sehr gut abbaubarer Substanzen verbunden ist. Dadurch kommt es zu einem starken Anstieg des Wiederverkeimungspotentials des Wassers. Es ist generell anzustreben, in diesen Oberflächenwässern zunächst Partikel bzw. Algen zu eliminieren, und erst danach ein Desinfektionsmittel einzusetzen.

## 6 Literatur

- Chu, S. P.: The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae. *I.-J. Ecol.* 30 (1942), p. 284-325.
- Clasen, J. et al.: Improving drinking water quality from surface water sources: Teilprojekt: Flockung und Festbettfiltration zur Abtrennung von Algen und algenbürtigen Stoffen. Abschlußbericht BMBF-Forschungsvorhaben 02WT9610/1, 1997.
- Glaze, W.H. und Weinberg, H.S.: Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water. AWWA Research Foundation and American Water Works Association 1993.
- Grob, K: Organic substances in potable water and in its precursor, Part I. *J. Chromatogr.*, 84, 255-273 (1973).
- Hambusch, B., Werner, P. und Frimmel, F.H.: Bakterienvermehrungsmessungen in aufbereiteten Wässern verschiedener Herkunft, *Acta hydrochim. hydrobiol.* 20 (1992) 1, S. 9-14.
- Hambusch, B. et al.: Improving drinking water quality from surface water sources: Teilprojekt: Einfluß von Algen und algenbürtigen Substanzen auf die Wiederverkeimung und die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten. Abschlußbericht, BMBF-Forschungsvorhaben 02 WT 9409/9, 1996.
- Hobbie, J. E., Daley, R. J. und Jasper, S.: Use of Nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 33, (1977), p. 1225-1228.
- Hodgeson, J. W et al.: Determination of haloacetic acids in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection. EPA Method 552 (1990).
- Peldzus, S. et al.: Determination of short-chain aliphatic, oxo- and hydroxy-acids in drinking water at low microgram per liter concentrations. *J. Chromatogr. A*, 723, 27-34 (1996).
- Rittmann, B.D. und Snoeyink, V.L.: Achieving biologically stable drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.* 76, 106-114 (1984).
- Schechter, D. S. und Singer Ph. C.: Formation of aldehydes during ozonation. *Ozone Sci. and Eng.* 17 (1995), p. 53-59.
- Schmidt, W., Böhme, U. und Brauch, H.-J.: Systematische Untersuchungen zur Bildung von Bromat und bromorganischen Verbindungen bei der Aufbereitung bromidhaltiger Trinkwässer in den neuen Bundesländern. *Vom Wasser* 85 (1995), p. 109-122.
- Schmidt, W., Petzoldt, H., Böhme, U. und Brauch, H.-J.: Systematic investigations of aldehyde- and keto acid formation after ozonation and chlorination: their influence on the bacterial regrowth in drinking water treatment. IOA Regional Conference, Amsterdam, 1996.
- Tedioli, G. et al.: Control of odorous compounds produced by algae and cyanobacterial hepatotoxins in drinking water using ozone. 12th World Congress of the IOA, Lille, 1995.

Withers, N., Drikas, M., Hamsch, B.: Comparison of bacterial regrowth potential in German and Australian Waters. Proceedings Water Tech, Australian Water and Waste Water Association, Sydney, 1996.

Wölfel, P.: Entwicklung einer photochemischen Methode zur Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs in Wässern. Dissertation, Karlsruhe, 1974.

Xie, Y .und Reckhow, D.A.: Formation of ketoacids in ozonated drinking water. Ozone Sci. and Eng. 14 (1992), p. 269-275.

## 7 Anhang

### 7.1 Verwendete Abkürzungen

CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
DCAA	Dichloressigsäure
FA	Formaldehyd
AA	Acetaldehyd
PA	Propionaldehyd
GL	Glyoxal
MGL	Methylglyoxal
GLS	Glyoxylsäure
BTS	Brenztraubensäure
KMS	Ketomalonsäure
AS	Ameisensäure
ES	Essigsäure
GKS	Glykolsäure
HBS	3-Hydroxy-Buttersäure
WVP	Wiederverkeimungspotential
DNP	Desinfektionsnebenprodukt
THM	Trihalogenmethane
DOC	Gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff

## 7.2 Übersicht der Daten im Anhang

Nebenproduktbildung bei Chlorung von Algenlösungen	39
Nebenproduktbildung bei Anwendung von Chlordioxid auf Algenlösungen	40
Nebenproduktbildung bei Ozonung von Algenlösungen	41
Wiederverkeimungspotential bei Chlorung von Algenlösungen	42
Wiederverkeimungspotential bei Anwendung von Chlordioxid auf Algenlösungen	43
Wiederverkeimungspotential bei Ozonung von Algenlösungen	44
Algenhaltige Realwässer-Wiederverkeimungspotential: Flockung	45
Algenhaltige Realwässer-Wiederverkeimungspotential: Ultrafiltration, Laboranlage	46
Algenhaltige Realwässer-Wiederverkeimungspotential: Ultrafiltration, Pilotanlage	47
Algenhaltige Realwässer-Nebenproduktbildung: Bestimmung von Aldehyden	48
Algenhaltige Realwässer-Nebenproduktbildung: Bestimmung von Aldo- und Ketosäuren	49
Algenhaltige Realwässer-Nebenproduktbildung: THM-Bildungspotential	50

## Nebenproduktbildung bei Chlorung von Algenlösungen

alle Konzentrationsangaben in µg C / l

### Algenzellen

Chlor	Zeit	CHCl <sub>3</sub>	DCAA	FA	AA	PA	GL	MGL	GLS	BTS	KMS	AS	ES	GKS	HBS
in mg/l	in h	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l
		<0,01	<0,1	0,96	<1	<1	<1	<1	<1	5,6	<2	1,82	24	<5	16,45
1	2	<0,01	0,06	2,4	4,4	7,2	<1	<1	<1	2	<2	8,06	35,2	<5	9,87
1	48	0,04	0,14	3,68	8,5	14,4	<1	<1	<1	8,8	<2	14,56	136	<5	33,37
10	2	0,8	1,18	2,92	6,5	3,06	2,52	<1	5,1	7,2	<2	39,78	20,4	4,5	8,46
10	48	3,1	4,2	<1	5,5	2,52	3,08	<1	12	6,8	<2	26	38,8	4,8	11,28

### Algenstoffwechselprodukte

Chlor	Zeit	CHCl <sub>3</sub>	DCAA	FA	AA	PA	GL	MGL	GLS	BTS	KMS	AS	ES	GKS	HBS
in mg/l	in h	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l
		<0,01	<0,1	1,48	2,35	3,3	<1	<1	<1	16,8	<2	<2	3,2	<5	28,2
1	2			2,68	4,05	6,6	<1	<1	<1	5,6	<2	5,2	56,8	<5	14,1
1	48			6,0	8,00	12,6	<1	<1	<1	3,6	<2	21,58	69,6	<5	13,63
10	2	0,31	2,4	6,4	2,9	1,92	2,8	<1	4,8	7,2	<2	2,08	8	<5	2,82
10	48	0,72	1,58	1,84	2,35	1,32	1,64	<1	9,9	22,4	<2	9,88	22	<5	6,58



## Nebenproduktbildung bei Anwendung von Chlordioxid auf Algenlösungen

alle Konzentrationsangaben in  $\mu\text{g C} / \text{l}$

### Algenzellen

Chlor- dioxid	Zeit in h	$\text{ClO}_2^-$ in $\mu\text{g/l}$	FA in $\mu\text{g/l}$	AA in $\mu\text{g/l}$	PA in $\mu\text{g/l}$	GL in $\mu\text{g/l}$	MGL in $\mu\text{g/l}$	GLS in $\mu\text{g/l}$	BTS in $\mu\text{g/l}$	KMS in $\mu\text{g/l}$	AS in $\mu\text{g/l}$	ES in $\mu\text{g/l}$	GKS in $\mu\text{g/l}$	HBS in $\mu\text{g/l}$
		<10	0,96	<1	<1	<1	<1	0,39	2,8	<2	1,82	24	23,4	7,52
0,3	2	179	5,2	2,8	6,6	<1	<1	0,48	5,6	<2	5,98	24	13,5	13,16
0,3	48	173	5,6	4,7	6,6	<1	<1	0,56	18	<2	4,42	122,4	10,2	33,84
1	2	-	3,44	5,5	8,4	<1	<1	0,63	3,6	<2	12,22	26	12,6	25,38
1	48	-	4	<1	1,08	<1	<1	1,35	4,4	<2	13	68,8	10,5	41,36

### Algenstoffwechselprodukte

Chlor- dioxid	Zeit in h	$\text{ClO}_2^-$ in $\mu\text{g/l}$	FA in $\mu\text{g/l}$	AA in $\mu\text{g/l}$	PA in $\mu\text{g/l}$	GL in $\mu\text{g/l}$	MGL in $\mu\text{g/l}$	GLS in $\mu\text{g/l}$	BTS in $\mu\text{g/l}$	KMS in $\mu\text{g/l}$	AS in $\mu\text{g/l}$	ES in $\mu\text{g/l}$	GKS in $\mu\text{g/l}$	HBS in $\mu\text{g/l}$
		<10	1,48	2,35	3,3	<1	<1	0,48	<2	<2	<2	27,2	<5	<5
0,3	2	206	7,6	4,2	5,88	<1	<1	0,48	<2	<2	5,2	20	<5	4,23
0,3	48	213	7,6	6,0	7,8	<1	<1	1,32	<2	<2	7,54	34	<5	7,99
1	2	-	3,84	2,5	3,36	<1	<1	0,33	<2	<2	5,46	22	<5	6,58
1	48	-	3,16	<1	<1	<1	<1	0,75	<2	<2	4,68	22,8	<5	5,64

## Nebenproduktbildung bei Ozonung von Algenlösungen

alle Konzentrationsangaben in µg C / l

### Algenzellen

Ozon	Zeit	Chlor	Zeit	CHCl <sub>3</sub>	DCA	FA	AA	PA	GL	MGL	GLS	BTS	KMS	AS	ES	GKS	HBS
in mg/l	in h	in mg/l	in h	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l
0		-	-	-	-	4,4	3,05	1,8	<1	<1	<2	<2	<2	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
1	0,5	-	-	-	-	9,2	n.g.	5,52	24	12,5	7,2	2,00	4,5	25,48	42,8	6	10,34
1	0,5	1	2	0,01	0,02	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
1	0,5	1	48	0,01	0,02	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
1	0,5	10	2	0,29	0,4	12	3,05	4,56	6,0	<1	3	3,16	1,11	25,22	46,8	7,5	5,17
1	0,5	10	48	0,34	0,56	13,2	3,00	4,92	7,6	0,5	1,38	1,36	2,91	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.

### Algenstoffwechselprodukte

Ozon	Zeit	Chlor	Zeit	CHCl <sub>3</sub>	DCA	FA	AA	PA	GL	MGL	GLS	BTS	KMS	AS	ES	GKS	HBS
in mg/l	in h	in mg/l	in h	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l	in µg/l
0		-	-	-	-	<1	2,4	<1	<1	<1	<2	<2	<2	9,36	11,6	0,6	2,35
1	0,5	-	-	-	-	22	n.g.	<1	14,4	5,0	4,5	2,00	3,3	9,62	16	2,4	5,17
1	0,5	1	2	<0,1	0,02	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	25,22	18,8	3,6	7,52
1	0,5	1	48	0,02	0,02	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	11,7	16,8	1,8	6,58
1	0,5	10	2	0,2	0,24	20,4	4,55	2,22	3,64	0,8	4,8	4,4	0,78	8,06	3,2	2,4	1,41
1	0,5	10	48	0,31	0,36	18,4	3,2	1,96	2,96	<1	0,87	1,04	6,6	12,22	7,6	2,1	2,35

### Wiederverkeimungspotential bei Chlorung von Algenlösungen

Algenchlorungsversuch 619/620 Aug 96  
Kieselalge (Navicula)

Algenlösung u. - behandlung	Chlor- konzentration	Einwirk- Zeit	DOC mg/L	Acetat-C µg/L	Ac.-C / DOC x 1000	ΔDOC mg/L	Vermehrungs- faktor f
Stoffwechselfpr.	0 mg/L	2h	0,92	205	223	0,05	17
Stoffwechselfpr.	1 mg/L	2h	0,95	283	298	0,04	23
Stoffwechselfpr.	10mg/L	2h	1,30	284	218	0,11	23
Stoffwechselfpr.	0 mg/L	48h	0,82	53	65	0,00	5
Stoffwechselfpr.	1 mg/L	48h	0,97	468	482	0,14	37
Stoffwechselfpr.	10mg/L	48h	1,14	462	405	0,17	36
Inhaltsstoffe	0 mg/L	2h	1,91	2312	1210	0,92	180
Zellen	1 mg/L	2h	1,18	695	589	0,31	54
Zellen	10mg/L	2h	1,55	980	632	0,45	76
Inhaltsstoffe	0 mg/L	48h	1,82	2143	1177	0,81	165
Zellen	1 mg/L	48h	1,34	765	571	0,40	59
Zellen	10mg/L	48h	2,24	1763	787	0,85	136

Algenchlorungsversuch 610/611 Apr 96  
Kieselalge (Navicula, N), Blaualge (Synechococcus, S)

Algenlösung u. - behandlung	Chlor- konzentration	Einwirk- Zeit	DOC mg/L	Acetat-C µg/L	Ac.-C / DOC x 1000	ΔDOC mg/L	Vermehrungs- faktor f
Stoffwechsel. N	0 mg/L	2h	1,05	97	92	0,06	8
Stoffwechsel. N	1 mg/L	2h	1,20	137	114	0,11	11
Stoffwechsel. N	10mg/L	2h	1,20	143	119	0,08	12
Stoffwechsel. N	0 mg/L	48h	1,02	77	75	0,00	7
Stoffwechsel. N	1 mg/L	48h	1,20	187	156	0,09	15
Stoffwechsel. N	10mg/L	48h	1,33	192	144	0,15	16
Stoffwechsel. S	0 mg/L	2h	0,44	57	130	0,05	5
Stoffwechsel. S	1 mg/L	2h	0,44	79	180	0,04	7
Stoffwechsel. S	10mg/L	2h	0,49	115	235	0,04	10
Stoffwechsel. S	0 mg/L	48h	0,43	46	107	0,03	4
Stoffwechsel. S	1 mg/L	48h	0,49	117	239	0,05	10
Stoffwechsel. S	10mg/L	48h	0,69	229	332	0,17	18

### Wiederverkeimungspotential bei Anwendung von Chlordioxid auf Algenlösungen

Algenchlordioxidversuch  
Blualge (Synechococcus)  
Chlordioxid 0,3mg/L

AP 0331

Apr 97

Algenlösung u. - behandlung	Chlordioxid- konzentration	Einwirk- Zeit	DOC mg/L	Acetat-C µg/L	Ac.-C / DOC x 1000	ΔDOC mg/L	Vermehrungs- faktor f
Stoffwechselfr.	ohne	2h	1,30	791	608	0,20	62
Stoffwechselfr.	0,3mg/L	2h	1,30	317	244	0,00	25
Zellen	ohne	2h	1,30	791	608	0,20	62
Zellen	0,3mg/L	2h	1,30	504	388	0,00	40
Inhaltsstoffe	ohne	2h	2,60	3826	1472	1,00	294
Stoffwechselfr.	ohne	48h	1,30	1117	859	0,10	87
Stoffwechselfr.	0,3mg/L	48h	1,25	1278	1022	0,05	99
Zellen	ohne	48h	1,30	1117	859	0,10	87
Zellen	0,3mg/L	48h	1,80	2070	1150	0,20	160
Inhaltsstoffe	ohne	48h	2,60	2565	987	1,10	198

## Wiederverkeimungspotential bei Ozonung von Algenlösungen

Algenozonierungsversuch                      AC 0346                      Apr 97  
 Blaualge (Synechococcus)  
 Ozon/ Chlor:                      je 1mg/L

Algenlösung u. - behandlung	Ozon-/Chlor- konzentration	Einwirk- Zeit	DOC mg/L	Acetat-C µg/L	Ac.-C / DOC x 1000	ΔDOC mg/L	Vermehrungs- faktor f
Inhaltsstoffe	keine Zugabe	0,5h	1,80	3113	1729	0,50	180
Zellen	Ozon	0,5h	2,20	2130	968	0,40	125
Inhaltsstoffe	Ozon	0,5h	2,00	1200	600	0,25	70
Stoffwechselfpr.	keine Zugabe	0,5h	1,50	391	261	0,10	24
Stoffwechselfpr.	Ozon	0,5h	1,65	343	208	0,05	22
Inhaltsstoffe	Ozon/Chlor	0,5h	2,10	1374	654	0,20	80
Zellen	Ozon/Chlor	0,5h	3,10	5087	1641	0,50	293
Stoffwechselfpr.	Ozon/Chlor	0,5h	1,80	609	338	0,10	35
Inhaltsstoffe	Ozon/Chlor	48h	1,70	552	325	0,00	33
Zellen	Ozon/Chlor	48h	4,20	8696	2070	2,00	513
Stoffwechselfpr.	Ozon/Chlor	48h	1,40	335	239	0,00	20

### Algenhaltige Realwässer- Wiederverkeimungspotential

#### Flockung Laboranlage mit Algendotierung

		09.07.1996					09.09.1996					24.10.1996				
		Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%	Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%	Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%
		Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.
DOC	mg/L	1,00	1,34	1,06	1,06	106	0,82	1,15	0,88	0,93	107	1,10	1,34	1,10	1,18	100
ΔDOC	mg/L	0,08	0,23	0,20	0,21		0,00	0,15	0,03	0,06		0,07	0,21	0,12	0,23	
μ	h <sup>-1</sup>	0,07	0,28	0,16	0,17		0,04	0,32	0,14	0,26		0,06	0,18	0,11	0,16	
f		17,9	45	27,5	33,5		2,8	36,5	5,7	16,6		10,3	44,9	26,5	38	
Acetat-Äqu.	μg/L	220	566	345	420	157	23	463	61	204	265	123	574	333	486	271
(Ac.-C/DOC) x 1000		220	422	325	396	148	28	403	69	219	247	112	428	303	412	271
Zusätzlich		Aldehyde+Säuren, ohne Essigsäure					Aldehyde+Säuren, ohne Essigsäure					Aldehyde+Säuren, ohne Essigsäure				

#### Flockung Großanlage

		21.03.1995					17.05.1995				
		Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%	Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%
		Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.
DOC	mg/L	1,21		1,18		98	1,05		0,96		91
ΔDOC	mg/L	0,06		0,20			0,00		0,06		
μ	h <sup>-1</sup>	0,05		0,08			0,05		0,06		
f		2,9		4,5			2,5		3,5		
Acetat-Äqu.	μg/L	24		43		179	20		32		160
(Ac.-C/DOC) x 1000		20		36		184	19		33		175

#### Flockung Großanlage

		09.07.1996					09.09.1996					24.10.1996				
		Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%	Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%	Zulauf	Zulauf	Ablauf	Ablauf	%
		Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.	Veränd.
DOC	mg/L	1,15		1,00		87	1,16		0,90		78	1,13		0,91		81
ΔDOC	mg/L	0,00		0,05			0,00		0,01			0,00		0,00		
μ	h <sup>-1</sup>	0,05		0,06			0,03		0,03			0,02		0,05		
f		3,7		4,9			3,8		2,7			4,5		4,2		
Acetat-Äqu.	μg/L	36		50		139	36		22		61	46		42		91
(Ac.-C/DOC) x 1000		31		50		160	31		24		79	41		46		113

## Algenhaltige Realwässer- Wiederverkeimungspotential

Ultrafiltration Laboranlage mit Algendotierung

		21.03.1995					17.05.1995					26.09.1995				
		Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.	Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.	Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.
DOC	mg/L	0,66		0,53		80	0,48		0,85		177	0,70		1,24		177
$\Delta$ DOC	mg/L	0,09		0,07			0,05		0,38			0,15		0,63		
$\mu$	$h^{-1}$	0,08		0,10			0,10		0,32			0,07		0,15		
f		1,8		3,3			11,5		57			7,6		165		
Acetat-Äqu.	$\mu g/L$	11		30		273	136		717		527	85		2130		2.506
(Ac.-C/DOC) x 1000		17		57		340	283		844		298	121		1718		1.415

		06.02.1996					20.02.1996				
		Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.	Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.
DOC	mg/L	1,21		1,21		100	5,52		5,93		107
$\Delta$ DOC	mg/L	0,00		0,00			0,43		0,27		
$\mu$	$h^{-1}$	0,05		0,09			0,08		0,10		
f		3,8		6			71		66		
Acetat-Äqu.	$\mu g/L$	37		65		176	913		851		93
(Ac.-C/DOC) x 1000		31		54		176	165		144		87
Bemerkung		PEA-Filtrat mit Algen als Feed					wie 6.2., aber Spülung 3 Tage vorher				

		28.11.1996					14.01.1997				
		Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.	Feed Stoffw.	Feed Inhalt.	Permeat Stoffw.	Permeat Inhalt.	% Veränd.
DOC	mg/L	0,16	0,25	0,99	2,10	619	0,18	0,20	0,27	0,27	150
$\Delta$ DOC	mg/L	0,02	0,10	0,76	1,70		0,00	0,00	0,03	0,03	
$\mu$	$h^{-1}$	0,10	0,18	0,25	0,24		0,04	0,07	0,07	0,06	
f		5,6	11,7	110	274		4,6	5,9	8,2	8,5	
Acetat-Äqu.	$\mu g/L$	60	140	1420	3560	2.367	48	65	94	98	196
(Ac.-C/DOC) x 1000		375	560	1434	1695	382	267	325	348	363	131
Zusätzlich		Aldehyde+Säuren, ohne Essigsäure					Aldehyde+Säuren, ohne Essigsäure				
Bemerkung		Algen-Suspension als Feed					Algen-Suspension als Feed				

## Algenhaltige Realwässer- Wiederverkeimungspotential

Ultrafiltration Pilotanlage beim WTV

	12.09.1995						26.09.1995						01.08.1995						08.08.1995					
	Feed		Permeat		%	Veränd.	Feed		Permeat		%	Veränd.	Feed		Permeat		%	Veränd.	Feed		Permeat		%	Veränd.
	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.			Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.			Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.			Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.		
DOC mg/L	2,40	2,38	2,38	1,83	99	3,24	3,08	3,08	2,38	95	5,15	4,21	4,21	2,15	82	4,58	4,17	4,17	2,26	91				
ΔDOC mg/L	0,15	0,11	0,11	0,00		0,21	0,10	0,10	0,00		0,12	0,11	0,11	0,00		0,39	0,22	0,22	0,04					
μ h <sup>-1</sup>	0,16	0,05	0,05	0,11		0,07	0,06	0,06	0,11		0,28	0,10	0,10	0,05		0,26	0,23	0,23	0,06					
f	9,4	3,5	3,5	4,9		11,3	6,2	6,2	7,3		24	10	10	9		28	56	56	5,1					
Acetat-Äqu. μg/L	109	33	33	52	30	135	68	68	936	225	300	123	123	104	31	348	726	726	53	42				
(Ac.-C/DOC) x 1000	45	14	14	28	31	42	22	22	238	202	58	29	29	48	41	76	174	174	23	65				
Bemerkung	PEA als Feed						PEA als Feed						Vorstaustufe als Feed						Vorstaustufe als Feed					

	15.05.1997						22.05.1997						05.06.1997						12.06.1997					
	Feed		Permeat		%	Veränd.	Feed		Permeat		%	Veränd.	Feed		Permeat		%	Veränd.	Feed		Permeat		%	Veränd.
	Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.			Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.			Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.			Stoffw.	Inhalt.	Stoffw.	Inhalt.		
DOC mg/L	2,28	2,33	1,88	1,83	82	3,18	3,44	3,54	3,54	111	2,78	2,90	2,10	2,15	76	3,44	3,56	2,25	2,26	65				
ΔDOC mg/L	0,01	0,13	0,00	0,00		0,00	0,17	0,57	0,63		0,00	0,18	0,00	0,00		0,11	0,18	0,02	0,04					
μ h <sup>-1</sup>	0,09	0,33	0,12	0,11		0,09	0,19	0,23	0,26		0,09	0,48	0,05	0,05		0,13	0,28	0,11	0,06					
f	13,2	30	5,2	4,9		30	45	65	73		31	85	10	9		11,3	20	5,4	5,1					
Acetat-Äqu. μg/L	159	376	55	52	35	375	573	844	936	225	396	1095	122	104	31	135	242	57	53	42				
(Ac.-C/DOC) x 1000	70	161	29	28	42	118	167	238	264	202	142	378	58	48	41	39	68	25	23	65				
Zusätzlich	THM	THM	THM	THM		THM	THM	THM	THM		THM	THM	THM	THM		THM	THM	THM	THM					
Bemerkung	Vorsperre als Feed						Vorsperre als Feed						Vorsperre als Feed, mit Pulverkohledosierung						Vorsperre als Feed, mit Pulverkohledosierung					



## Algenhaltige Realwässer- Nebenproduktbildung Bestimmung von Aldehyden

Datum	Probe	Formaldehyd [µg/l]	Ethanal [µg/l]	Propanal [µg/l]	Butanal [µg/l]	Glyoxal [µg/l]	Methylglyoxal [µg/l]
10.07.96	Laborflockung glasfaserfiltriert/Zulauf	16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Laborflockung ultraschall /Zulauf	9,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Laborflockung glasfaserfiltriert/Ablauf	8,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Laborflockung ultraschall /Ablauf	14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,5
06.09.96	Laborflockung glasfaserfiltriert/Zulauf	n.n.	6,5	9,6	11	n.n.	0,7
	Laborflockung ultraschall /Zulauf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,1
	Laborflockung glasfaserfiltriert/Ablauf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,5
	Laborflockung ultraschall /Ablauf	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,7
24.10.96	Laborflockung glasfaserfiltriert/Zulauf	19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Laborflockung ultraschall /Zulauf	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,9
	Laborflockung glasfaserfiltriert/Ablauf	12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Laborflockung ultraschall /Ablauf	13	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,6
29.11.96	Permeat glasfaserfiltriert	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Permeat ultraschall	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Algensuspension glasfaserfiltriert	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Algensuspension ultraschall	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
15.01.97	Algensuspension glasfaserfiltriert	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,6
	Algensuspension ultraschall	3,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,8
	Permeat glasfaserfiltriert	3,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,7
	Permeat ultraschall	4,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,8
BG		3	1,0	1,5	1,5	0,5	0,5

Die Substanzen Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal und Benzaldehyd wurden mit gemessen.

Die Ergebnisse lagen ausschließlich unter der Bestimmungsgrenze.

BG: Bestimmungsgrenze

**Algenhaltige Realwässer- Nebenproduktbildung**  
**Bestimmung von Aldo - und Ketosäuren**

Datum	Probe	Glyoxylsäure [µg/l]	Brenztraubensäure [µg/l]	Ketomalonsäure [µg/l]
10.07.96	Laborflockung glasfaserfiltriert/Zulauf	n.n.	2,9	n.n.
	Laborflockung ultraschall /Zulauf	2,4	4,4	2,3
	Laborflockung glasfaserfiltriert/Ablauf	n.n.	3,1	2,6
	Laborflockung ultraschall /Ablauf	2,0	3,5	3,2
06.09.96	Laborflockung glasfaserfiltriert/Zulauf	n.n.	2,0	2,2
	Laborflockung ultraschall /Zulauf	n.n.	7,2	2,5
	Laborflockung glasfaserfiltriert/Ablauf	n.n.	3,1	2,2
	Laborflockung ultraschall /Ablauf	n.n.	3,6	2,3
24.10.96	Laborflockung glasfaserfiltriert/Zulauf	n.n.	2,5	2,2
	Laborflockung ultraschall /Zulauf	n.n.	3,4	2,9
	Laborflockung glasfaserfiltriert/Ablauf	n.n.	2,7	2,0
	Laborflockung ultraschall /Ablauf	n.n.	2,6	2,7
29.11.96	Permeat glasfaserfiltriert	n.n.	n.n.	n.n.
	Permeat ultraschall	n.n.	n.n.	n.n.
	Algensuspension glasfaserfiltriert	n.n.	n.n.	n.n.
	Algensuspension ultraschall	n.n.	n.n.	n.n.
15.01.97	Algensuspension glasfaserfiltriert	n.n.	3,4	n.n.
	Algensuspension ultraschall	n.n.	4,2	n.n.
	Permeat glasfaserfiltriert	n.n.	2,4	n.n.
	Permeat ultraschall	n.n.	n.n.	n.n.
BG		2,0	2,0	2,0

BG: Bestimmungsgrenze

## Algenhaltige Realwässer- Nebenproduktbildung THM-Bildungspotential

Proben Karlsruhe vom 15.5.97 und 20.5.97 (vor und nach der Wiederverkeimung)

Probenahmestelle	Chlordosis mg/l	Zeit	Chloroform µg/l	Bromdichlor- methan µg/l	Chlordibrom- methan µg/l
Feed Stoffwechseip. vor WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Feed Stoffwechseip. nach WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe vor WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe nach WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. vor WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. nach WV	1mg/l	0,5h	0,9	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. vor WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. nach WV	1mg/l	0,5h	0,6	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.

Proben Karlsruhe vom 22.5.97 und 28.5.97 (vor und nach der Wiederverkeimung)

Probenahmestelle	Chlordosis mg/l	Zeit	Chloroform µg/l	Bromdichlor- methan µg/l	Chlordibrom- methan µg/l
Feed Stoffwechseip. vor WV	1mg/l	0,5h	0,7	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.
Feed Stoffwechseip. nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe vor WV	1mg/l	0,5h	0,7	n.n.	n.n.
		48h	0,8	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,8	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. vor WV	1mg/l	0,5h	1,3	0,3	0,4
		48h	0,8	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. vor WV	1mg/l	0,5h	0,7	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.

## Algenhaltige Realwässer- Nebenproduktbildung

### THM-Bildungspotential

Proben Karlsruhe vom 06.06.97 und 11.06.97 (vor und nach der Wiederverkeimung)

Proben Karlsruhe vom 13.06.97 und 18.06.97 (vor und nach der Wiederverkeimung)

Probenahmestelle	Chlordosis mg/l	Zeit	Chloroform µg/l	Bromdichlor- methan µg/l	Chlordibrom- methan µg/l
Feed Stoffwechself. vor WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Feed Stoffwechself. nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe vor WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. vor WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,6	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. vor WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. nach WV	1mg/l	0,5h	1,4	n.n.	n.n.
		48h	0,7	n.n.	n.n.

Probenahmestelle	Chlordosis mg/l	Zeit	Chloroform µg/l	Bromdichlor- methan µg/l	Chlordibrom- methan µg/l
Feed Stoffwechself. vor WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Feed Stoffwechself. nach WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe vor WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Feed Inhaltsstoffe nach WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. vor WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Permeat Stoffwechs. nach WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. vor WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.
Permeat Inhaltsst. nach WV	1mg/l	0,5h	n.n.	n.n.	n.n.
		48h	n.n.	n.n.	n.n.