

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Science

Anwendungsmöglichkeit eines Online- Toxizitäts- Frühwarnsystems vor dem Zulauf der Belebungsstufe des Hamburger Klärwerksverbundes

Bachelorarbeit im Studiengang Umwelttechnik
Zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science (B.Sc.)

vorgelegt von

Monique Voetz

Matrikelnummer: 1883932

Hamburg

am 21. Januar 2015

Gutachter 1: Prof. Dr.-Ing. Jörn Einfeldt HAW Hamburg

Gutachter 2: Dipl. Ing. Frank Laurich HAMBURG WASSER

Die vorliegende Bachelorarbeit wurde bei Hamburg Wasser auf dem Klärwerk Köhlbrandhöft in Zusammenarbeit mit der Firma SENSATEC erstellt.

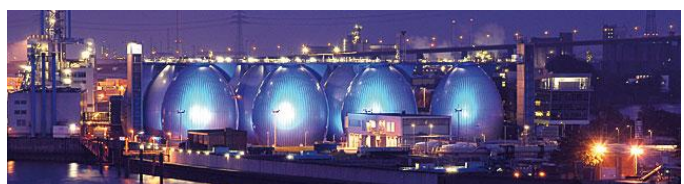
HAMBURG WASSER
Hamburger Stadtentwässerung
Klärwerk Köhlbrandhöft
Abteilung Prozessführung
Fachdienst Abwasser (WE21)
Köhlbranddeich 1
20457 Hamburg (Hamburg)



HSE



HAMBURG
WASSER



Zusammenfassung

Die meisten der üblicherweise in der Selbstüberwachung von Kläranlagen betrachteten chemischen und physikalischen Parameter lassen keine Rückschlüsse auf die ggf. toxische Wirkung eines Zulaufes zu. Inzwischen werden vermehrt biologische Testverfahren bei der Überwachung von Grundwasser eingesetzt. Der Einsatz solcher Testverfahren im Bereich der biologischen Abwasserreinigung könnte eine interessante Ergänzung der klassischen Abwasseranalytik darstellen. Im Rahmen dieser Bachelor-Arbeit wurden Tests mit einer Biomonitoranlage im Abwasserbereich durchgeführt. Für die Versuche wurden Gammariden der Art *Gammarus pulex* sowie Asseln der Art *Asellus aquaticus* verwendet. Im ersten Teil der Arbeit wurden Toxizitätstests mit Gammariden durchgeführt. Mit diesen Tests sollte festgestellt werden, bei welcher Konzentration der Testsubstanzen eine Aktivitätserhöhung durch die Kontamination erfolgt. Es wurden die vier Substanzen Kupfer, Chrom, Nickel und als Mineralöl Dieselkraftstoff untersucht. Der zweite Teil der Bachelor-Arbeit bestand aus der Durchführung von Toxizitätstests mit Asseln. Das wichtigste Ergebnis der Toxizitätstest mit Gammariden war, dass geringe Konzentrationen des Schadstoffes, nahe der Sensibilitätsgrenze der Gammariden, eine deutliche Aktivitätserhöhung von der Phase ohne Kontamination zu der Phase mit Kontamination aufweisen. Dieser Effekt war bei Kupfer am deutlichsten erkennbar. Bei hohen Konzentrationen der Schwermetalle konnte keine Erhöhung der Aktivität bestimmt werden. Entweder verzögerte sich der ganze Prozess oder es kam zu keiner sichtbaren Reaktion im Biomonitor. Beim Dieselkraftstoff war der Effekt zwischen Phase ohne Kontamination und Phase mit Kontamination ebenso im Biomonitor erkennbar, allerdings konnte anhand der Aufbauweise des SensaGuards die Konzentration des Diesels nicht zu den Organismen gelangen, die ursprünglich eingeleitet wurde. Dies zeigte eine hohe Sensibilität der Organismen gegenüber Dieselkraftstoff. Dennoch scheint der Aufbau und die Integration der Biomonitoranlage als ungeeignet für eine Detektion von Mineralölen. Die Toxizitätstests mit Asseln ergaben keine weiteren Erkenntnisse. Es konnten nur die Vorversuche der Verdünnungsreihe zwischen Abwasser und Trinkwasser durchgeführt werden. Diese Versuche ergaben, dass Asseln sich bereits im reinen Trinkwasser unkontrolliert auf dem Biomonitor verhalten. Die Untersuchung des Verhaltens in Kontaminationszuständen war daher nicht möglich.

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass der betrachtete Biomonitor grundsätzlich geeignet erscheint Schadstoffe, insbesondere bestimmte Schwermetalle, zu detektieren. Dabei werden geringere Schadstoffkonzentrationen besser erkannt als hohe Konzentrationen. Es sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, um präzisere Aussagen zur Sensitivität der eingesetzten Organismen treffen zu können.

Summary

Most of the commonly observed in the self-monitoring of plants of chemical and physical parameters do not allow conclusions about the possibility toxic effects of inflow. Meanwhile biological tests for the monitoring of groundwater are increasingly used. The use of tests in the field of biological wastewater treatment may be an interesting addition to the classical wastewater analysis.

As part of this bachelor thesis tests were carried out with a biomonitor in the wastewater sector. For the experiments, *Gammarus pulex* and *Asellus aquaticus* were used. In the first part of the work toxicity tests were conducted with Gammarids. With these tests was to determine the concentration at which the test substances show an increase in activity is carried out by the contamination. There the four substances copper, chromium, nickel and mineral oil as diesel fuel have been investigated. The second part of undergraduate work consisted of conducting toxicity tests with woodlice. The most important result of the toxicity test with *Gammarus* was that they have low concentrations of the pollutant, near the sensitivity limit of *Gammarus*, a significant increase in activity of the phase without contamination to the phase with contamination. This effect could be seen most clearly in copper. At high concentrations of the heavy metals were no increase in the activity. Either delayed the whole process and there was no visible reaction seen in the Biomonitor. The effect between phase and phase without contamination for diesel was evident with contamination as well in the biomonitor, but it was based on the construction of the SensaGuards, they didn't reach the organisms, which was originally introduced. This showed a high sensitivity of organisms to diesel fuel. Nevertheless, the structure and integration of the biomonitor seems to be unsuitable for detection of mineral oils. The toxicity tests with woodlice were no other findings. It was only the preliminary dilution series between wastewater and drinking water. These experiments showed that woodlice has uncontrolled behavior to pure drinking water on the biomonitor. The study of behavior in states contamination was therefore not possible.

In this work it was found that the considered suitable in principle Biomonitor appears pollutants, particularly certain heavy metals to detect. This lower pollutant concentrations are better recognized than high concentrations. There is still more research needed in order to make precise statements about the sensitivity of the organisms.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
1. Einleitung.....	1
2. Zielsetzung der Arbeit.....	1
3. Theoretische Grundlagen.....	2
3.1 Rechtlicher Rahmen.....	7
4. Material und Methoden	8
4.1 Aufbau und Funktionsweise des Biomonitor.....	8
4.1.1 Aufbau.....	8
4.1.2 Funktionsweise	10
4.2 Die Testspezies.....	12
4.2.1 <i>Gammarus pulex</i> (Linnaeus,1758) (Crustacea, Amphipoda, Gammaridae) – Gewöhnlicher Flohkrebs/Bachflohkrebs	12
4.2.2 <i>Asellus aquaticus</i> (Linnaeus, 1758) (Crustacea, Isopoda, Asselidae) – Wasserassel.....	14
4.3 Die Testsubstanzen.....	15
4.3.1 Kupfer.....	15
4.3.2 Chrom	17
4.3.3 Nickel	19
4.3.4 Weitere Tests	21
4.3.4.1 Mineralöl.....	22
4.4 Durchführung der Versuche	22
4.4.1 Tracer.....	22
4.4.2 Verdünnung.....	23
4.4.3 Kontamination	24
4.5 Auswertung	26
5. Ergebnisse.....	27
5.1 Diagramm-Typen.....	28
5.2 Tracer.....	29
5.3 Verdünnung.....	29

5.4	Toxizitätstests mit Gammariden	32
5.4.1	Kupfer.....	32
5.4.2	Chrom	37
5.4.3	Nickel	43
5.4.4	Diesel	48
5.5	Toxizitätstests mit Wasserasseln	50
6.	Diskussion	51
6.1	Bewertung der Ergebnisse	51
6.1.1	Schwermetalle.....	51
6.1.2	Mineralöle.....	54
6.2	Funktionalität und Aufwand	55
6.3	Ausblick.....	56
Anhang	VI
T-Test	Erläuterung	VI
Dieselmotoren	Analyse	VII
Fotos	VIII
Literaturverzeichnis	X

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Fließbild von Abwasser und Trinkwasser mit Verdünnung und Integration des SensaGuards</i>	<i>9</i>
<i>Abbildung 2: Versuchsanlage SensaGuard mit SensaFlow (Frontalansicht) 10</i>	<i>10</i>
<i>Abbildung 3: Sensorkammer mit Elektrodenpaar</i>	<i>10</i>
<i>Abbildung 4: Sensaflow mit Auslassventil</i>	<i>10</i>
<i>Abbildung 5: Benutzeroberfläche der Biomonitorsoftware (Version 2.2.0.7) mit Signalfenster in der detaillierten Ansicht aller acht Kammern.....</i>	<i>11</i>
<i>Abbildung 6: Benutzeroberfläche der Biomonitorsoftware (Version 2.2.0.7) mit Signalfenster in der kompakten Summenansicht</i>	<i>12</i>
<i>Abbildung 7: Gammarus pulex</i>	<i>13</i>
<i>Abbildung 8: Asellus aquaticus</i>	<i>14</i>
<i>Abbildung 9: Verlauf der Kupfer Konzentrationen von 2004 bis 2014. Dargestellt nach maximaler, minimaler und mittleren Konzentration des jeweiligen Jahres. Die Messwerte stammen aus dem Zulauf nach Dradenau bzw. dem Ablauf der Vorklärung.</i>	<i>17</i>
<i>Abbildung 10: Verlauf der Chrom Konzentrationen von 2004 bis 2014. Dargestellt nach maximaler, minimaler und mittleren Konzentration des jeweiligen Jahres. Die Messwerte stammen aus dem Zulauf nach Dradenau bzw. dem Ablauf der Vor-klärung.</i>	<i>19</i>
<i>Abbildung 11: Verlauf der Nickel Konzentrationen von 2004 bis 2014. Dargestellt nach maximaler, minimaler und mittleren Konzentration des jeweiligen Jahres. Die Messwerte stammen aus dem Zulauf nach Dradenau bzw. dem Ablauf der Vor-klärung.</i>	<i>21</i>
<i>Abbildung 12: Durchführungskreislauf eines Toxizitätstest</i>	<i>25</i>
<i>Abbildung 13: Rohdatendiagramm vom 3.11.14 bei einer Verdünnung von 1:10</i>	<i>30</i>
<i>Abbildung 14: Rohdatendiagramm vom 2.11.14 bei einer Verdünnung von 1:15</i>	<i>30</i>
<i>Abbildung 15: Rohdatendiagramm vom 4.11.14 bei einer Verdünnung von 1:12</i>	<i>31</i>
<i>Abbildung 16: Toxizitätsdiagramm von Kupfer 3 am 6.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 150 µg/l</i>	<i>33</i>
<i>Abbildung 17: Toxizitätsdiagramm von Kupfer 4 am 7.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 µg/l</i>	<i>34</i>
<i>Abbildung 18: Toxizitätsdiagramm von Kupfer 5 und Kupfer 6 am 7.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 µg/l</i>	<i>35</i>
<i>Abbildung 19: Amplitudendiagramm für Kupfer in den Konzentrationen zwischen 0 µg/l und 200 µg/l</i>	<i>36</i>
<i>Abbildung 20: Datenpunktdiagramm von Kupfer. Vergleich von 15 Minuten vor Kontamination und 15 Minuten während der Kontamination. Zugabe von 66 µg Kupfer pro Minute.....</i>	<i>37</i>

<i>Abbildung 21: Toxizitätsdiagramm von Chrom 2 am 12.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 35 µg/l</i>	<i>38</i>
<i>Abbildung 22: Toxizitätsdiagramm von Chrom 9 am 19.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 µg/l</i>	<i>39</i>
<i>Abbildung 23: Amplitudenverhalten/Aktivität von Chrom 9 am 20.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 µg/l von Kammer 8.....</i>	<i>40</i>
<i>Abbildung 24: Toxizitätsdiagramm von Chrom 13 am 20.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 375 µg/l.....</i>	<i>41</i>
<i>Abbildung 25: Amplitudendiagramm für Chrom in den Konzentrationen zwischen 0 µg/l und 375 µg/l.....</i>	<i>42</i>
<i>Abbildung 26: Datenpunktdiagramm von Chrom. Vergleich von 15 Minuten vor Kontamination und 15 Minuten während der Kontamination. Zugabe von 25,5 µg Chrom pro Minute.....</i>	<i>43</i>
<i>Abbildung 27: Toxizitätsdiagramm von Nickel 6 und Nickel 7 am 25.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 160 µg/l.....</i>	<i>45</i>
<i>Abbildung 28: Toxizitätsdiagramm von Nickel 10 am 26.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 90 µg/l.....</i>	<i>45</i>
<i>Abbildung 29: Toxizitätsdiagramm von Nickel 16 am 2.12.14 bei steigender Konzentration bis maximal 68 µg/l</i>	<i>46</i>
<i>Abbildung 30: Datenpunktdiagramm von Nickel. Vergleich von 15 Minuten vor Kontamination und 15 Minuten während der Kontamination. Zugabe von 125 µg Nickel pro Minute.....</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 31: Amplitudendiagramm für Nickel für die Konzentrationen zwischen 0 µg/l und 180 µg/l.....</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 32: Toxizitätsdiagramm von Diesel 2 am 11.12.14 bei steigender hinzugefügten Konzentration bis maximal 46 mg/l</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 33: Toxizitätsdiagramm von Diesel 1 am 10.12.14 bei steigender hinzugefügten Konzentration bis maximal 55 mg/l</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 34: Rohdatendiagramm vom 21.12.14 beim Versuch mit Wasserasseln und reinem Trinkwasser.....</i>	<i>50</i>
<i>Abbildung 35: Rohdatendiagramm vom 21.12.14 beim Versuch mit Wasserasseln und einer Verdünnung von 1: 15 zwischen Vorklärwasser und Trinkwasser.....</i>	<i>51</i>
<i>Abbildung 36: Chromatogramm Diesel 2.....</i>	<i>VII</i>
<i>Abbildung 38: SensaFlow mit Einlassschlauch</i>	<i>VIII</i>
<i>Abbildung 37: Rathmannsdorfer Schleuse am Zufluss des alten Eiderkanals (Herkunft der Gammariden)</i>	<i>VIII</i>
<i>Abbildung 39: SensaGuard mit SensaFlow im Messcontainer.....</i>	<i>IX</i>
<i>Abbildung 40: Aquarium/Rehabilitationsbecken mit Filtereinheit, links davon die Membranpumpe und Futtermittel.....</i>	<i>IX</i>

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Nickelgehalte in Lebensmitteln (in mg/kg Feuchtgewicht) (Koppe & Stozek, 1990)</i>	<i>20</i>
<i>Tabelle 2: Berechnung zur Tracer-Konzentration von Natrium (Na) aus Natriumchlorid (NaCl)</i>	<i>23</i>
<i>Tabelle 3: Zusammenfassung der Kupfer Versuche mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm</i>	<i>32</i>
<i>Tabelle 4: Zusammenfassung der Chrom Versuche mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm</i>	<i>37</i>
<i>Tabelle 5: Zusammenfassung der Nickelversuche mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm</i>	<i>43</i>
<i>Tabelle 6: Zusammenfassung der Mineralölversuche am Beispiel von Diesel mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm</i>	<i>48</i>

Abkürzungsverzeichnis

AAS:	Atomabsorptionsspektrometrie
AbwAG:	Abwasserabgabengesetz
BBodSchV:	Bundesbodenschutzverordnung
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf (Summenparameter)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (Summenparameter)
DRZL	Dradenau Zulauf
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
HmbAbwG:	Hamburgisches Abwassergesetz
HmbGVBl:	Hamburgisches Gesetz von Bauleitplänen
ICP:	induktiv gekoppeltes Plasma (engl. Inductively coupled plasma)
ICP/MS:	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
KNVKAL	Bezeichnung für die Probenherkunft, KN=Köhlbrandhöft Nord, VK= Vorklärung, AL=Ablauf
MFB:	Multispecies Freshwater Biomonitor
n.b.	nicht berechnet
TrinkwV:	Trinkwasserverordnung
WHG:	Wasserhaushaltsgesetz

1. Einleitung

Abwasser fällt täglich in so großen Mengen in der Bundesrepublik Deutschland an, dass dessen Entsorgung und Behandlung allein schon aus quantitativen Gründen eine große Bedeutung zukommt.

Die ökonomische Bedeutung der möglichst gewässerschonenden Entsorgung des kommunalen Abwassers entspricht dem ökologischen Stellenwert des Gewässerschutzes als einer der wichtigsten Voraussetzungen für das menschliche Leben und die heutige Zivilisation. Kommunales Abwasser setzt sich aus häuslichem und industriellem Abwasser zusammen. Die Behandlung von industriellem Abwasser ist der wirksamste Schutz für Gewässer. Die Produktion von Schadstoffen sollte auf ein absolutes Minimum reduziert werden, so dass die Übertragung dieser Stoffe in der Trägerflüssigkeit Wasser begrenzt wird (Brauer, 1991).

Trotz moderner Verfahrenstechnik gelangt eine bestimmte Menge an schädlichen Substanzen noch ins Abwasser, was zu Schäden an der Umwelt führen kann (Brauer, 1991).

Neben vielen anderen Stoffen, die im Abwasser enthalten sind und die in einer Kläranlage zum größten Teil abgebaut werden, gibt es auch solche, die zumeist unverändert die Kläranlage passieren und entweder die Gewässer verschmutzen oder im Klärschlamm bleiben. Schwermetalle bilden einer dieser Stoffgruppen. Diese können in hohen Konzentrationen die Abwasserreinigung und den Schlammbehandlungsprozess empfindlich stören, da die beteiligten Mikroorganismen vergiftet werden. Außerdem belasten Schwermetalle den Klärschlamm. Es gilt aber auch heute noch die Aussage von Paracelsus: „Die Dosis macht ein Gift aus“ (Dosis facit venenum).

2. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es zu zeigen, dass die Testspezies der Art *Gammarus pulex* auf für das Abwasser relevante Schadstoffe mit einer erhöhten Aktivität reagiert.

Es muss eine Verdünnungskonzentration des Abwassers ermittelt werden, bei der sich die Testspezies ohne Schadstoffeinfluss in einer Ruhephase befindet. Ein möglicher Schadstoffeintritt wird gleichermaßen verdünnt und sollte bei Auftritt einen Alarm auslösen. Ebenso könnten diese Versuche mit einer robusteren Testspezies der Art *Asellus aquaticus* durchgeführt werden um die Verdünnungsrate herabzuset-

zen. Naheliegender ist es, dass die robuste Art *Asellus aquaticus* weniger empfindlich ist als die generell als empfindlich geltende Art *Gammarus pulex*. Zeigt somit *Gammarus pulex* eine höhere Sensitivität gegenüber Schadstoffen als *Asellus aquaticus*?

Eine weitere Frage ist, ob die Möglichkeit besteht, aufgrund der Ergebnisse der Toxizitätstests eine mögliche Alarm- bzw. Kontrollkonzentration der einzelnen Schadstoffe festzulegen. Zusätzlich soll gezeigt werden, ob die ermittelten Konzentrationswerte einen expliziten Unterschied zwischen Phasen ohne Kontamination und Phasen mit Kontamination aufweisen.

Zu überprüfen ist zudem, wie hoch der Betreuungsaufwand der Messeinrichtung mit Bachflohkrebsen und im Vergleich dazu mit Wasserasseln ist. Und es wird überprüft ob diese Organismen auch als Indikator für Mineralöle geeignet sind.

Letztendlich stellt sich die Frage, welche Möglichkeiten die Anlage als Frühwarnsystem besitzt, um konventionelle Methoden der Abwasserüberwachung in Zukunft zu unterstützen

3. Theoretische Grundlagen

In der Frühphase der Abwassertechnik reinigte man kommunales Schmutzwasser nur mechanisch. Im Überstandswasser der eingesetzten Absetzbecken konnte bei genügend langer Aufenthaltszeit regelmäßig eine Flockenbildung beobachtet werden. Bakterien, Protozoen usw. häufen sich an den Schlammpartikeln an und besitzen die Eigenschaft organische Inhaltsstoffe im Überstandswasser abzubauen. Das Verfahren der biologischen Behandlung kommunaler Abwässer durch Bakteriensuspension war erkannt und für die zukünftige technische Verwirklichung sowie das Reinigungspotential essentiell (Koppe & Stozek, 1990).

Die Abwasserbehandlung erfolgt in Hamburg zentral in dem Klärwerksverbund Köhlbrandhöft/Dradenau. Die Anlage wird mit 2,9 Millionen Einwohnerwerten belastet. Täglich werden auf dem Klärwerk durchschnittlich 450.000 Kubikmeter Abwasser gereinigt. Die erste Reinigungsstufe findet im Klärwerk Köhlbrandhöft statt. Das zugeführte Abwasser wird auf Köhlbrandhöft zunächst mechanisch und teilweise auch schon biologisch und chemisch vorbehandelt. Die zweite Reinigungsstufe befindet sich im Klärwerk Dradenau. Dorthin wird das zuvor auf Köhlbrandhöft geklärte Abwasser durch eine 2,3 Kilometer lange Verbindungsleitung unter dem Köhlbrand hindurch gepumpt. In den auf Dradenau befindlichen Belebungsbecken bauen Mikroorganismen die im Abwasser enthaltenen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindun-

gen auf natürliche Art und Weise ab. Der letzte Schritt in der Abwasserbehandlung geschieht in den Nachklärbecken. Es setzt sich der beim Nährstoffabbau durch die Mikroorganismen gebildete Belebtschlamm ab (Hamburg Wasser, 2014).

Die biologische Stufe bildet den wichtigsten Teil der Abwasserreinigung (Kunz, 1992). In dieser Stufe ernähren sich die Mikroorganismen- Bakterien, Pilze, Rädertierchen und andere- von feinsten Schwebstoffen und gelösten organischen Partikel im Abwasser. Hierbei wird die Selbstreinigung natürlicher Gewässer auf engstem Raum nachgeahmt (Bruch, 1988). Mit einer relativ kleinen Bakterienmenge können hohe Stoffumsätze erzielt werden. Allerdings dauert es sehr lange, bis sich nach einer Störung das System wieder erholt hat (Kunz, 1987).

Schwermetalle wie Blei oder Kupfer werden seit Jahrtausenden als Gebrauchsgegenstände in menschlichen Wohnungen benutzt und gelangen bei deren Reinigung mit dem Wasch- und Spülwasser in das Abwasser. Auch Nickel hat im menschlichen Haushalt mehrere Herkunftsquellen und gelangt über das häusliche Schmutzwasser in eine Kläranlage (Koppe & Stozek, 1990). Schwermetallhaltige Abwässer fallen jedoch auch bei vielen Arbeitsgängen und Bearbeitungsmethoden an, bei denen mit metallischen Werkstoffen umgegangen wird. Bei folgenden Metallbearbeitungen können Schwermetalle freigesetzt werden:

- Beizerei
- Galvanik
- Verzinkung
- Lackierung
- Emaillierung
- Anodisierbetrieb
- Reparatur von Maschinen und Motoren

Schwermetalle und einige andere Substanzen werden in der mechanischen Stufe konventioneller Kläranlagen nur unzureichend eliminiert und können in hohen Konzentrationen in die biologische Abwasserbehandlung gelangen. Mikroorganismen, speziell Nitrosomonas werden in ihrer Aktivität durch höhere Konzentrationen von Schwermetallen gehemmt. Kupfer hemmt Nitrosomonas um 75 % bei einer Konzentration von 150 g/m³. Reinkulturen sind bei einer viel geringeren Konzentration an Schwermetallen gehemmt als Kulturen im Belebtschlamm (Henze et al, 2002). Somit beeinflussen Schadstoffe, insbesondere Schwermetalle, unmittelbar die Kulturen in der biologischen Abwasserbehandlung. Nitrosomonas sind maßgeblich an der Nitrifi-

kation beteiligt. Sie setzen Ammonium-Stickstoff über mikrobielle Oxidation zu Nitrit-Stickstoff um.



Ein weiterer Bakterienstamm, die Nitrobacter, oxidieren anschließend das entstandene Nitrit zum Endprodukt Nitrat.



Eine schnelle Umwandlung der Nitritsalze durch die Bakterien ist lebensnotwendig, da Nitrit für höhere Organismen bei niedrigem pH-Wert giftig wirkt (Bruch, 1988).

Die bei der Abwasserbehandlung aktiven Mikroorganismen müssen nicht nur geschützt werden, sondern auch der Schadstoffeinfluss überwacht werden. Jedoch gestaltet sich beides in der Umsetzung schwierig. Die herkömmliche Methode der Schwermetallüberwachung besteht aus regelmäßigen Probenahmen, die analysiert, ausgewertet und verglichen werden. Diese chemisch-physikalischen Methoden sind nicht nur zeit- und kostenintensiv, die Ergebnisse der Analysen liefern auch keine Aussagen über die biologische Wirkung eines Schadstoffes auf Testorganismen (Schmitz-Möller & Krebs, 1996). Wenn es nun aber darum geht, den genauen Zeitpunkt eines eintreffenden Schadstoffs zu ermitteln, fehlt es der Kläranlage von Hamburg Wasser an einem Messgerät, um rechtzeitig reagieren zu können, damit die Schadstoffe nicht unbemerkt in die biologische Abwasserbehandlung gelangen. Dieses Problem könnte mit Hilfe einer kontinuierlichen Biomonitoranlage gelöst werden.

Biomonitoring ist das zeitlich regelmäßig wiederholte Beobachten und Messen des Zustandes und Bestandes von Pflanzen und Tieren und deren Gemeinschaften. Aus Zustands- oder Bestandsänderungen der Lebenswelt werden Rückschlüsse auf Qualität und Quantität von chemisch/physikalischen Umweltveränderungen anthropogenen Ursprungs gezogen. Die Bewertung gemessener Veränderungen gegenüber dem Normalzustand erfolgt unter Ausnutzung indikativer Eigenschaften dieser Organismen (Gerhardt et al., 2006). Dieses Prinzip des Frühwarnsystems fand seit über 30 Jahren erfolgreiche Anwendung bei der Überwachung von Oberflächengewässern. Bei dieser Methode wird die Reaktion von Organismen auf Schadstoffe betrachtet. Das führt zu der Überlegung, dass theoretisch dasselbe Prinzip auf Abwasser in einer Kläranlage übertragbar wäre. Das Vorklärwasser müsste kontinuierlich überwacht werden, damit im Schadstoffeinfall dieses Abwasser nicht in die

nächste Stufe der Abwasserbehandlung fließen kann und die vorherrschenden Mikroorganismen schädigt.

Seit einigen Jahren arbeitet man intensiv an der Idee der Überwachung von Oberflächengewässern mittels eines Biomonitoring und konnte diese erfolgreich im Feldeinsatz anwenden. So werden Algen-, Daphnien- und Muscheltests in Deutschland bereits an den großen Flüssen wie Rhein, Elbe, Donau eingesetzt (Gunatilaka & Diehl, 2001).

Die Grundidee zur Entwicklung einer Qualitätskontrolle mithilfe des Biomonitoring wurde 1970 von Cairns et al. veröffentlicht. Seitdem sind neben Mikroben und Vertebraten (Wirbeltiere) auch Oligochaeta (eine Ordnung der Ringelwürmer) und Arthropoden (Gliederfüßer) als indikative Organismen in Biomonitoring verwendet worden. Jede der Organismen reagiert mit physiologischen Veränderungen oder Verhaltensänderungen auf Schadstoffeinträge und Umwelteinflüsse.

Die Firma LAR wirbt ebenfalls mit einem Biomonitoring als Online BSB Messsystem zur Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) und kann dadurch die Toxizität in Abwässern bestimmen. Ähnlich dem Funktionsprinzip einer biologischen Kläranlage wird das zu untersuchende Abwasser mit Belebtschlamm und Luft vermischt und kontinuierlich durch die Messkaskaden geleitet. Beim Austritt aus dieser Reaktorkaskade wird der Restsauerstoff gemessen, wobei die Volumenströme von Abwasser, Belebtschlamm und Luft genau definiert beziehungsweise kontrolliert werden. Anhand des Sauerstoffverbrauchs kann der schädliche Einfluss bestimmt werden und somit die Toxizität. Dieses Gerät wurde bereits erfolglos bei Hamburg Wasser auf dem Klärwerk betrieben. Der Wartungsaufwand stand nicht im Verhältnis zum Nutzen.

Eine kurze Übersicht über den bisherigen Stand der Biomonitoring-Entwicklung ist in dem von Gerhardt et al. 2006 verfassten Review-Artikel zusammengestellt, dessen Ergebnisse hier kurz dargestellt werden.

Bei Bakterien werden die Atmung, das Wachstum oder Reaktionen mit Biolumineszenz (z.B. *Vibrio fischeri*) als Biomonitoring verwendet. Grünalgen und Cyanobakterien werden hinsichtlich ihrer Fotosyntheseaktivität eingesetzt. Bei Algen im Allgemeinen werden das Zellwachstum, die Sauerstoffproduktion oder die Fluoreszenz als Biomonitoring genutzt. Diese Organismen sind beispielweise bei der Detektion von Herbiziden im Wasser unverzichtbar. Muscheln und Daphnien kommen ebenfalls in Biomo-

nitoren zum Einsatz. Während bei Muscheln der Schließmechanismus der Schalen als Bioindikator benutzt wird, zeigen Daphnien bei Veränderungen des Milieus teils starke Abweichungen von ihrem normalen Verhaltens- und Bewegungsmuster. Des Weiteren werden das Schwimmverhalten, die Schwarmformation, die Herzfrequenz oder die Wenderate bei Fischen als Indikatoren in Biomonitoren verwendet. Benthische Makroinvertebraten wie Insekten, Krebs- bzw. Schalentiere und Ringelwürmer können unter anderem zur Überprüfung von kleineren Fließgewässern genutzt werden, wobei die Veränderung im Bewegungsverhalten als Indikatoren genutzt und aufgezeichnet werden.

Zu Beginn der Biomonitor-Entwicklung wurden die Verhaltensänderungen der Organismen nur visuell, beispielweise durch Videoaufzeichnung oder Infrarotlicht beobachtet (Knie, 1978). Später wurden zusätzlich unter anderem der pH-Wert, die Leitfähigkeit oder die Temperatur des Wassers über Sonden gemessen (Küster et al., 2004). 1994 nutzen Gerhardt et al. einen Impedanzkonverter zur Aufzeichnung der Bewegungsmuster von Wasserorganismen. Diese Technik wurde stetig weiterentwickelt und findet zum Beispiel in Multispecies Freshwater Biomonitoren (MFBs) Verwendung, die zur Quantifizierung der Ergebnisse gleichzeitig mehrere Individuen in abgeschlossenen und voneinander getrennten Sensorkammern mit jeweils zwei Elektrodenpaaren zur Aufnahme der Bewegung nutzen. Sobald die als Bioindikatoren genutzten Mechanismen eine Abweichung vom Normalverhalten indizieren, wird im Gerät Alarm ausgelöst.

Verfolgt und weiterentwickelt wird die Idee des MFBs vor allem von Almut Gerhardt und Mitarbeitern. Hierher stammen auch die meisten bisherigen Befunde (siehe beispielweise: Gerhardt et al., 2007; Kunz et al., 2010). Es wurde von ihr der Bachflohkrebs *Gammarus pulex* (Linnaeus, 1758) als Testspezies eingesetzt. Diese Art zeigt eindeutige Veränderungen in ihrem Verhalten bei einer Schadstoffkonzentrationsänderung (vgl. Gerhardt et al., 2007). Von der ursprünglichen Idee, bei der Entwicklung des Gerätes eine parallele Überwachung der Wasserqualität durch den Einsatz von verschiedenen auf unterschiedliche Kontaminanten sensibel reagierende Taxa durchzuführen, ist das Gerät in der Entwicklung noch weit entfernt. Bisher wurden von der Entwicklerin des MFBs keine weiteren Versuche mit anderen Testspezies durchgeführt, die Vergleiche mit den Befunden an *Gammarus pulex* (Linnaeus, 1758) ermöglicht hätten. Allerdings gab es bereits im Rahmen einiger wissenschaftlicher Arbeiten Versuche mit einer weiteren Art der Amphipode, der Wasserassel *Asellus*

aquaticus (Linnaeus, 1758). Die Wasserassel erwies sich viel robuster als der Bachflohkrebs und könnte somit eine gute Wahl für die Abwasserbehandlung sein. *Asellus aquaticus* gilt im Allgemeinen als eine robuste Testspezies gegenüber Schadstoffen (Nicola Giudici et al., 1978).

Seit einiger Zeit entwickelt die Kieler Firma WALTER TECYARD GmbH & Co. KG einen Biomonitor, dessen Funktionsweise dem Prinzip des MFB ähnelt und bei dem Verhaltensreaktionen von Organismen zu einem Alarm führen (für weitere Informationen siehe Kapitel 2.1). Auf Grund der permanenten Überwachung wird der Alarm früher ausgelöst, als es bei aufwendigen und nur stichprobenartigen Analysen des Wassers auf Schadstoffe möglich ist.

Die Firma SENSATEC GmbH bietet den Biomonitor auf dem freien Markt an und stellte im Speziellen das SENSAGUARD-System zum Biotoxizitätsmonitoring auf dem Klärwerk Köhlbrandhöft von Hamburg Wasser zur Verfügung.

Da in dieser Arbeit grundlegende Untersuchungen für den Einsatz in der Abwasserbehandlung gemacht werden, die für die Entwicklung und den Einsatz des Biomonitoring wichtig sind, werden zu testende Schadstoffe Kupfer, Chrom und Nickel sein. Hier gibt es bereits Erfahrungen mit dem Biomonitor und dem Bachflohkrebs als Organismus, aber auch in der Literatur sind bereits viele Befunde gegenüber den Mikroorganismen der biologischen Abwasserbehandlung vorhanden (siehe Beispielsweise Gerhardt et al., 2007 & Henze et al., 2002).

3.1 Rechtlicher Rahmen

Die Arbeit der Hamburger Stadtentwässerung ist in eine Vielzahl umweltrechtlicher Vorschriften eingebunden.

Nach den gesetzlichen Anforderungen (Wasserhaushaltsgesetz (WHG, 2010), Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 1976) und Hamburgisches Abwassergesetz (HmbAbwG, 2001)) dürfen Schwermetalle nur in begrenzten Mengen im Abwasser enthalten sein. Für diese Stoffe gibt es Grenzwerte, die nicht überschritten werden dürfen. Darüber hinaus sind Richtlinien der Europäischen Union zu beachten, die Deutschland beispielsweise mit der Abwasserverordnung (AbwV, 1997) umgesetzt hat. Dort sind die Mindestanforderungen für die Hamburger Klärwerke festgeschrieben. Für den Betrieb der Hamburger Klärwerke ist eine wasserrechtliche Erlaubnis erforderlich, die von der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt als zuständige Fachbehörde erteilt wird. Sie legt fest, welche Ablaufqualität das Abwasser haben

muss, bevor es in die Elbe eingeleitet werden darf. Dabei geht es hauptsächlich um den Gewässerschutz, aber auch die Kläranlagen müssen geschützt werden.

Bei den meisten o.g. Metallbearbeitungen fällt Abwasser mit Schwermetallkonzentrationen an, die über den gesetzlich festgelegten Grenzwerten der Abwasserverordnung liegen. Das HmbAbwG regelt für die Stadt Hamburg die Abwasserbeseitigung über die öffentlichen Abwasseranlagen. Maßgeblich für die Einleitung von Abwasser ist hier §11: Es werden Stoffe, Stoffgruppen und Stoffeigenschaften aufgeführt, die nicht ins Siel eingeleitet werden dürfen, weil sie die Umwelt schädigen, Abwasseranlagen oder das Wartungspersonal gefährden.

4. Material und Methoden

4.1 Aufbau und Funktionsweise des Biomonitor

4.1.1 Aufbau

Die Biomonitor-Anlage SensaGuard dient der unspezifischen Erfassung der Wasserqualität durch den Einsatz von Testorganismen wie zum Beispiel *Gammarus pulex*. Deren Verhalten und Reaktionen werden im SensaGuard aufgezeichnet, analysiert und gegebenenfalls als Alarm ausgegeben (Benutzerhandbuch SensaGuard 2013). Die Organismen benötigen für ihre artgerechte Haltung nur wenig Licht. Die Integration des Biomonitor erfolgt somit in einem Messcontainer auf dem Klärwerk Köhlbrandhöft Nord. Dort befindet sich bereits eine Messstation für Messungen des Abwassers aus der Vorklärung. Analysiert werden soll das Vorklärwasser, um rechtzeitig die biologische Abwasserbehandlung im nächsten Schritt zu schützen. Ein Zu- und Ablauf des entsprechenden Abwassers ist somit vorhanden. Dennoch ist dieses Abwasser unverdünnt so schädlich für die Organismen, dass diese ständig einen Alarm geben würden. Das Abwasser wird mit Trinkwasser so verdünnt, dass die Organismen im Ruhezustand keinen Alarm geben. Die Abbildung 1 verdeutlicht das Fließbild aus Abwasser und Trinkwasser mit Einbindung des SensaGuards. Da nur geringe Mengen in den SensaGuard fließen können, wird eine Membranpumpe verwendet, die das Abwasser mit dem Trinkwasser verbindet und die Verdünnung regelt. Der Regelungshahn vereinfacht die Handhabung in der Überprüfung der Wassermengen oder im Falle eines Austausches der Membranpumpe.

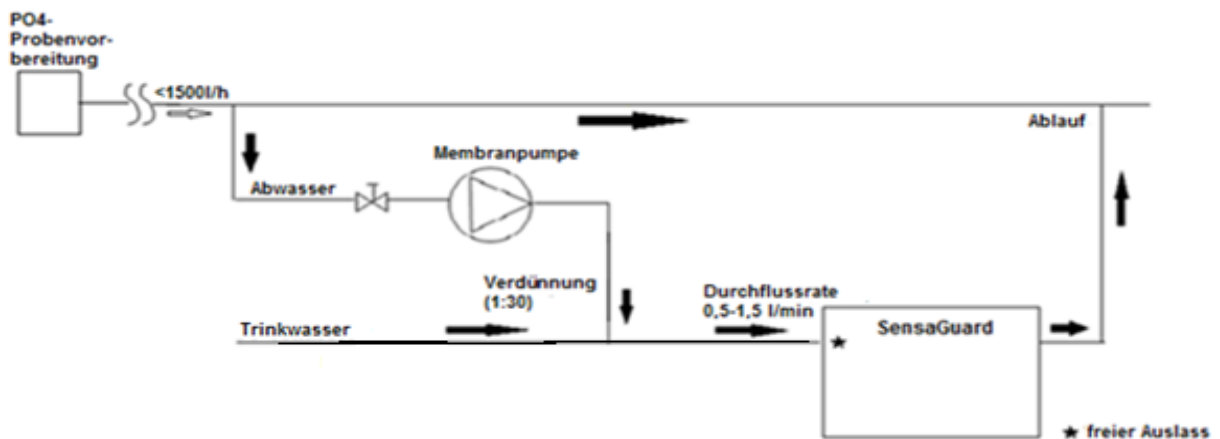


Abbildung 1: Fließbild von Abwasser und Trinkwasser mit Verdünnung und Integration des SensaGuards

Der SensaGuard besteht aus 3 Hauptelementen dem SensaGuard, SensaFlow und den Sensorkammern. Der SensaGuard ist die Befehls- und Analyseeinheit der Anlage (Abbildung 2). Sie dient zur Verbindung der Sensorkammern mit dem Biomonitor.

Bei dem SensaFlow handelt es sich um die Testeinheit der Anlage (Abbildung 2). In dieser befinden sich die Sensorkammern. Das Versuchsbecken ist ein Glasbecken und fasst ca. 15 Liter (Abbildung 3). Von der linken Seite aus kommend durchfließt das Probewasser 4 Einheiten. In der ersten Einheit ist der Probenzulauf, die zweite Einheit ist mit Stahlschwämmen gefüllt und hält grobe Schwebstoffe aus der Probe zurück. Im unteren Bereich ist die dritte Einheit mit den Sensorkammern verbunden, so dass das Probewasser von unten durch die Kammern strömen muss. Im nächsten Abschnitt befindet sich die vierte Einheit mit dem Auslauf.

Die Sensorkammern, wie in Abbildung 4 zu sehen, stellen die Messeinheiten der Biomonitor-Anlage dar. Während des Betriebs befindet sich in jeder Kammer ein Testorganismus. Das Messprinzip wird separat im nächsten Kapitel 2.1.2 Funktionsweise betrachtet. Um für jeden Versuch im Rahmen dieser Bachelor Arbeit und im späteren Klärwerksbetrieb nach jedem Alarm neue Testorganismen bereitzustellen, gibt es ein Aquarium als Rehabilitationsbecken. Dieses ist mit Bachwasser gefüllt und wird mit einem Schwammfilter betrieben, wodurch gleichzeitig genügend Sauerstoff an die Oberfläche des Aquariums gelangt. Aus diesem Becken werden dann jeweils die 8 Organismen mit einem Kescher entnommen und in die Sensorkammern gesetzt.

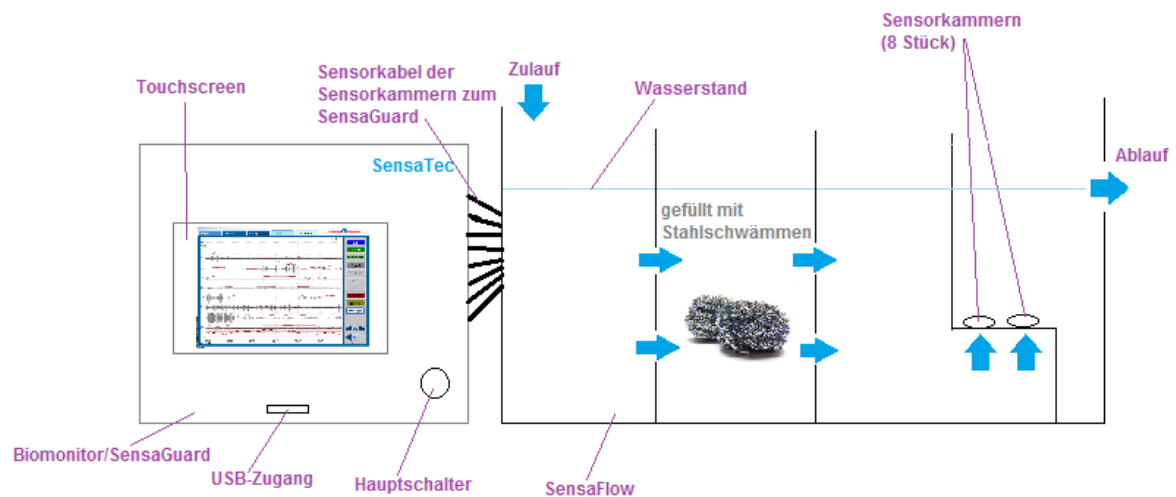


Abbildung 2: Versuchsanlage SensaGuard mit SensaFlow (Frontalansicht)

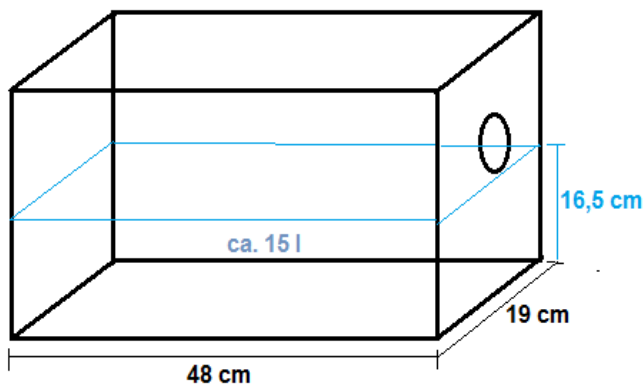


Abbildung 4: Sensaflow mit Auslassventil



Abbildung 3: Sensorkammer mit Elektrodenpaar

4.1.2 Funktionsweise

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise der Messkammern und Aufzeichnung der Daten mithilfe der Biomonitorsoftware der Version 2.03.5 beschrieben.

In einer Messkammer befinden sich 4 Elektroden, wobei es sich um ein Paar Senderantennen und ein Paar Empfängerantennen handelt. Dabei bilden die Elektroden, die sich jeweils gegenüber befinden, ein Paar. Während ein Elektrodenpaar hochfrequente Wechselspannung erzeugt, werden mit Hilfe eines zweiten Paares die Veränderungen innerhalb dieses elektrischen Feldes gemessen, welche durch Bewegungen des Tieres induziert werden.

Die Signale werden während eines Versuchs konstant an den Biomonitor gesendet. Wenn sich ein Testorganismus bewegt, ändern sich die Amplituden und/oder die

Frequenzen des erzeugten elektrischen Feldes (siehe Abbildung 5). Dieses nicht optische Prinzip der vierpolaren Impedanzwandlung ist speziell entwickelt für Messungen in trübem, unbehandeltem Wasser, im Boden und in Sedimenten.

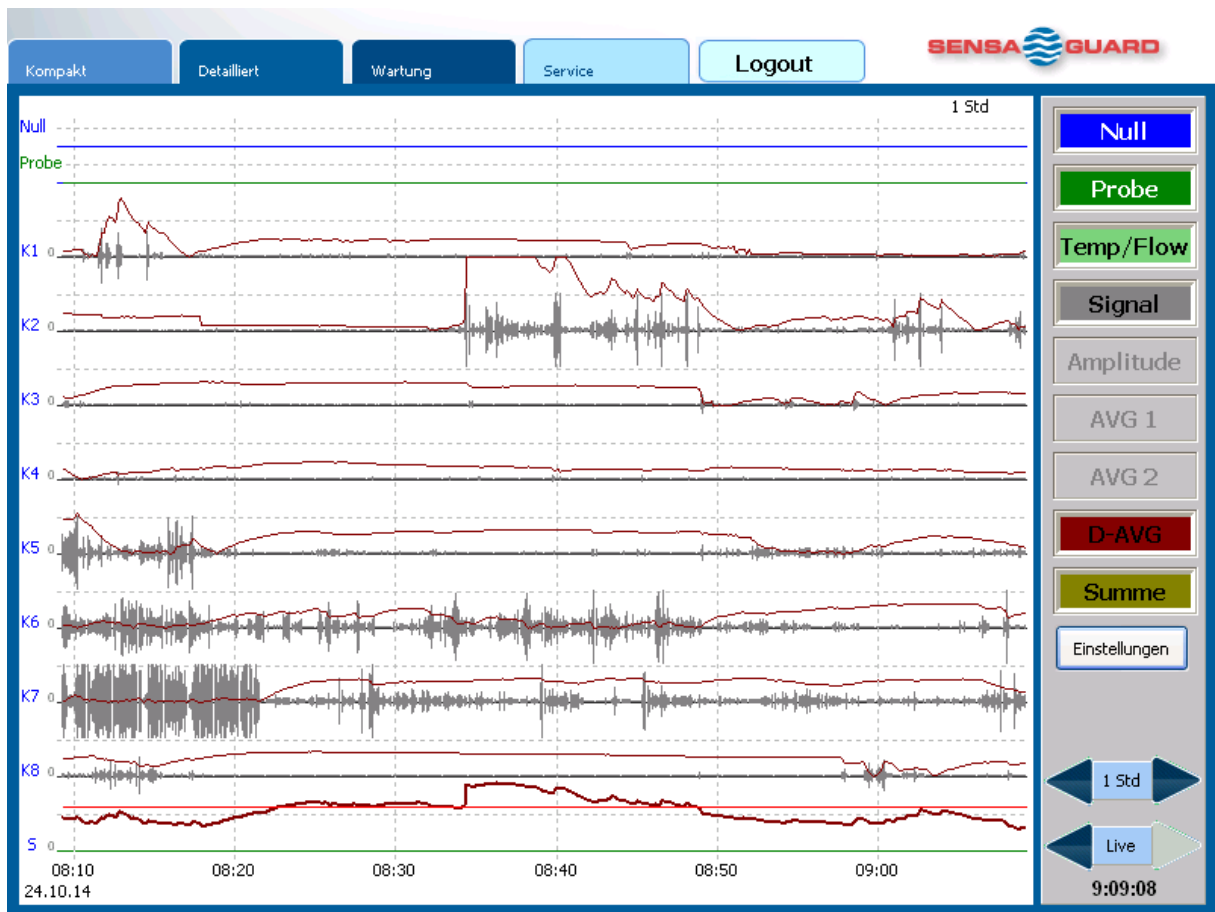


Abbildung 5: Benutzeroberfläche der Biomonitorsoftware (Version 2.2.0.7) mit Signalfenster in der detaillierten Ansicht aller acht Kammern

Auf der Y-Achse sind die Kammern 1 bis 8 aufgetragen. Auf der X-Achse läuft konstant die Zeit mit, dabei werden pro Fenster circa 200 Sekunden aufgezeichnet, bevor ein neues Fenster geöffnet wird. Die Zeitachse ist variabel in Sekunden, Minuten und Stunden Abschnitten einzuteilen. Es werden bei der Software nur Daten gespeichert, die das komplette Fenster durchlaufen haben. Die unterste Zeile gibt den Summenwert aller acht Kammern wieder und bestimmt damit den Alarm maßgeblich. Die kompakte Summenansicht wird im Reiter „Kompakt“ sowie in Abbildung 6 wiedergegeben.

Wie andere sensitive Tiere auch haben die Bachflohkrebse einen spezifischen Verhaltensfingerabdruck. Verändert sich ihr Verhalten außerhalb der erlaubten prozentualen Abweichung, schlägt das System Alarm, zum Beispiel weil die Aktivität der

Tiere plötzlich ansteigt (Flucht) oder rapide sinkt (Tod) – zwei typische Indikatoren für belastetes Abwasser oder eine Betriebsstörung.

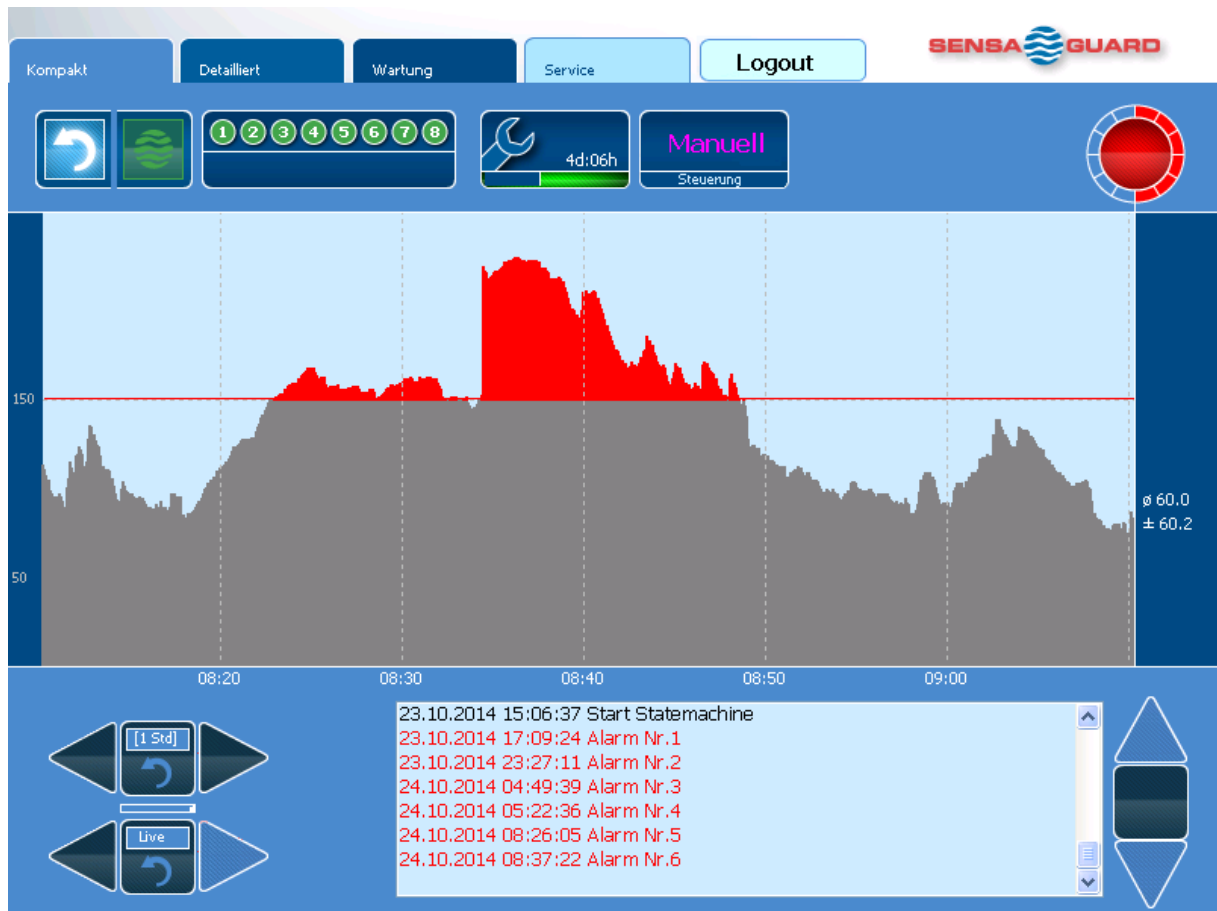


Abbildung 6: Benutzeroberfläche der Biomonitorsoftware (Version 2.2.0.7) mit Signalfenster in der kompakten Summenansicht

In Abbildung 6 ist die Alarmgrenze ersichtlich. Zu sehen sind die Alarme am 24.10.14 um 8:26 Uhr und 8:37 Uhr mit der roten Summendarstellung oberhalb der Alarmgrenze. Alle acht Gammariden sind noch aktiv, da alle acht Kugeln oberhalb der Grafik grün untermalt sind. Falls dreißig Minuten lang keine Bewegung in einer Kammer registriert wird, färbt sich diejenige Kammerzahl rot und fällt nach unten.

4.2 Die Testspezies

4.2.1 *Gammarus pulex* (Linnaeus, 1758) (Crustacea, Amphipoda, Gammaridae) –
Gewöhnlicher Flohkrebs/Bachflohkrebs

Stamm: Anthropoda (Gliederfüßer)

Klasse: Crustacea (Krebstiere)

Ordnung: Amphipoda (Flohkrebse)

Unterordnung: Gammaridea

Familie: Gammaridae

Gattung / Art: *Gammarus pulex*



Abbildung 7: *Gammarus pulex*

Die Gammariden kommen im Süßwasser, in Seen sowie in fließenden Gewässern in Europa und Asien vor. Sie leben am Grund in Ufernähe in einer Tiefe von bis zu zwei Metern (Westheide & Riege, 1996). Sie liegen gerne unter lose aufliegenden Steinen und halten sich zwischen Wasserpflanzen und herabgefallenen Blättern auf.

Für die folgenden Versuchsreihen wurden die Gammariden aus der Rathmannsdorfer Schleuse am alten Eiderkanal in Felm/ Altenholz entnommen.

Gammarus pulex besitzt acht Beinpaare sowie zwei lange und zwei kürzere Antennen (Westheide & Riege, 1996): Der Körper teilt sich in zwölf Segmente auf und ist seitlich zusammengedrückt. *Gammarus pulex* kann eine Länge von ungefähr 14 mm (weiblich) bis 21 mm (männlich) erreichen (vgl. Ludwig, 2003; Schaefer, 2010).

Sie ernähren sich von organischen verrottenden Materialien wie beispielweise Falllaub und anderen Pflanzenresten. Zudem ernähren sie sich auch von lebenden Makrophyten. Sie nehmen die Nahrung mit ihren drei Paar Mundwerkzeugen auf, zerkleinern das grob partikuläre Material zu Feindetritus und machen es für Sedimentfresser und Filtrierer verfügbar (Besch et al., 1992). *Gammarus pulex* nimmt in der Rolle des Zerkleiners aber auch des Beutetiers eine wichtige Position im aquatischen Ökosystem und der Nahrungskette ein (Westheide & Riege, 1996).

Gammarus pulex wird nach drei bis vier Monaten und nach etwa zehn Häutungen, die etwa alle fünf bis sieben Tage stattfinden, geschlechtsreif. Zur Fortpflanzung klammert sich das Männchen acht Tage lang an das kleinere Weibchen bis es zur Paarung kommt (Wesenberg-Lund, 1939).

Auf Grund der weiten Verbreitung ist *Gammarus pulex* einfach zu sammeln und lässt sich unter Laborbedingungen gut aufbewahren und transportieren. Weiterhin reagieren die Tiere deutlich auf toxische Substanzen. Sie kommen bis zu zehn Tage ohne Nahrung aus. Aus diesen Gründen wurden schon zahlreiche ökotoxikologische Untersuchungen in situ und im Labor durchgeführt (Vellinger et al., 2012).

4.2.2 *Asellus aquaticus* (Linnaeus, 1758) (Crustacea, Isopoda, Asellidae) – Wasserrassel

Stamm: Paracarida

(Ranzenkrebse)

Klasse: Crustacea (Krebstiere)

Ordnung: Isopoda (Asseln)

Unterordnung: Asellota

Familie: Asellidae

Gattung/ Art: *Asellus aquaticus*



Abbildung 8: *Asellus aquaticus*

Asellus aquaticus kommt in seinem gesamten Verbreitungsgebiet in Europa, Nordafrika und Asien in langsam fließenden und stehenden Gewässern vor (Westheide & Riege, 1996). *Asellus aquaticus* hält sich im Gegensatz zu *Gammarus pulex* auch in stark fauligem Wasser und Buchenlaubtümpeln auf (Wesenberg-Lund, 1939). Die Tiere halten sich häufig an Wasserpflanzen oder auf am Boden liegendem Laub auf. Mit ihren drei Paar Mundwerkzeugen nehmen sie Detritus, verwesende Stoffe und abgestorbene Pflanzenreste auf.

Asellus aquaticus besitzt sieben Beinpaare und ein langes Antennenpaar (Westheide & Riege, 1996). Der Körper ist dorsoventral abgeflacht. Männchen können eine Länge bis 12 mm, Weibchen bis 8 mm erreichen (vgl. Ludwig, 2003; Schaefer, 2010).

Asellus aquaticus kann mit seinen sieben Beinpaaren kriechen, klettern und durch rudende Bewegungen kurze Strecken schwimmen (Westheide & Riege, 1996).

Bei der Begattung legen sich Männchen und Weibchen mit ihren Bauchseiten aneinander. Zuvor saß das Männchen acht Tage auf dem Rücken des Weibchens. Die

etwa 50 befruchteten Eier bleiben beim Weibchen in einem Brutsack bestehend aus vier Beinpaaren, die unter dem Bauch einen Hohlraum bilden. Die Jungtiere werden so lange dort gehalten, bis sie das Aussehen der erwachsenen Tiere erreichen. Die Entwicklungszeit hängt von der Temperatur ab.

4.3 Die Testsubstanzen

Im folgenden Abschnitt werden die Testsubstanzen Kupfer, Chrom und Nickel vorgestellt. Kupfer, Chrom und Nickel sind Vertreter der Schwermetalle und wirken auf Mikroorganismen in der Belebungsstufe hemmend (Koppe & Stozek, 1990). In weiteren Tests soll die Wirkung auf die Organismen mit Mineralölen untersucht werden sowie eine Schwankung des pH-Wertes.

4.3.1 Kupfer

Kupfer (Cu) ist ein rötlich-glänzendes Schwermetall. Es kommt sowohl elementar als auch in Form von Verbindungen in der Natur vor.

Eine typische Quelle für Kupfer im häuslichen Abwasser sind die Korrosionsprodukte aus kupfernen Kalt- und Warmwasserleitungen, wie nach eigenen Beobachtungen sowie Untersuchungen in den Niederlanden festgestellt wurde (Groen & Stellema, 1981).

Im fallenden und abfließenden Niederschlag sind messbare Kupfer-Konzentrationen vorhanden (80-100 µg/l) (Koppe & Stozek, 1990).

Kupfer selbst wirkt auf die Bakterien und sonstigen Mikroorganismen der aeroben Abwasserbehandlung in Konzentrationen über 4 mg/l hemmend, bei Reinkulturen im Laboratorium ist die hemmende Wirkung sogar schon bei 0,05-0,56 mg/l Cu zu beobachten (Henze et al., 2002; Koppe & Stozek, 1990).

Bei Kupfer und anderen Stoffen, die eine toxische oder abbauhemmende Wirkung haben, ist wiederum zu unterscheiden, welche Gruppe von Mikroorganismen geschädigt wird:

1. Aerobe heterotrophe Organismen, die für die Umwandlung organischen Materials (=CSB) in Kohlendioxid und Wasser zuständig sind. Diese dominieren in Belebtschlammanlagen.
2. Methanogene Organismen, die unter anaeroben Bedingungen organisches Substrat (=CSB) in Kohlendioxid und Methan umwandeln. Diese sind sehr empfindlich innerhalb bakterieller Biozönosen.

3. Nitrifikanten der Spezies Nitrosomonas, die Ammonium zu Nitrit oxidieren, wichtige Organismen der biologischen Oxidation von anorganischem Stickstoff.

Negative Wirkung auf das Wachstum von Mikroorganismen hat Kupfer grundsätzlich (Koppe & Stozek, 1990).

Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) beträgt 2 mg/l, der Grenzwert der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSCHV, 1999) für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser beträgt 50 µg/l.

Weiterhin beschreiben Koppe & Stozek eine toxische Wirkung von Kupfer im Faulbehälter. Zudem ist Kupfer ein starkes Fischgift, dessen Wirkkonzentration von der Beschaffenheit des Gewässers abhängt. Daher ist es auch notwendig geringe Konzentrationen von Kupfer im Ablauf einer Kläranlage zu erzielen, welche in ein Gewässer gelangen könnten (Koppe & Stozek, 1990).

Für die Überprüfung des Vorklärwassers auf der Kläranlage Köhlbrandhöft wurde zunächst die bisherige Konzentration an Kupfer analysiert. Die vorliegenden Daten stammen aus Proben, die ca. alle 24 Tage entnommen und analysiert werden. Abbildung 9 gibt das Maximum, Minimum und den Mittelwert der Konzentration eines Jahres an. Die höchste Konzentration von Kupfer im Ablauf der Vorklärung ist in diesem Jahr 2014 erreicht worden. Auch der gemittelte Wert aller Werte aus 2014 ist seit den letzten zehn Jahren am größten. Der maximale Wert von 510 µg/l im Jahr 2014 beeinflusste die Biologie des nächsten Prozessschrittes aber nicht. Die Abbildung 7 zeigt daher, dass kritische Konzentrationen für die Biologie bisher nicht erreicht worden sind. Durch an das Klärwerk angeschlossene Kupferindustrien wie z.B. Aurubis könnten die bisherigen Konzentrationen durch plötzliche Zulaufspitzen durch einen Unfall steigen und dann unbemerkt die Mikroorganismen des biologischen Prozesses hemmen. Auch wenn die eigene Vorbehandlung des kupferhaltigen Abwassers bei Aurubis ausfallen würde, könnten hohe Kupferkonzentrationen ins Hamburger Abwasser gelangen. So ein Szenario ist zwar sehr unwahrscheinlich aber nicht ausgeschlossen.



Abbildung 9: Verlauf der Kupfer Konzentrationen von 2004 bis 2014. Dargestellt nach maximaler, minimaler und mittleren Konzentration des jeweiligen Jahres. Die Messwerte stammen aus dem Zulauf nach Dradenau bzw. dem Ablauf der Vorklärung.

Die analytische Bestimmung von Kupfer in Abwässern erfolgt nach Zerstörung der organischen Matrix durch Eindampfen mit einem Schwefelsäure/Perhydrol-Gemisch als wasserlösliches Sulfat, mittels Atomabsorptionsspektrometrie, ICP-Emissionsspektrometrie und ICP/MS (Koppe & Stozek, 1990). Diese Verfahren sind sehr aufwendig und kostenintensiv. Im Abwasserlabor von Hamburg Wasser wurde Kupfer mit der ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Für die Toxizitätsuntersuchungen wird eine Kupfer Standardlösungen genutzt. Es handelt sich um einen ICP Standard $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2-3% 1000mg/l Cu.

4.3.2 Chrom

Chrom (Cr) ist ein silbrig-metallisches Schwermetall. Wenn Chrom sechswertig vorliegt, liegt es im Gegensatz zum dreiwertigen als Anion vor und ist giftig, insbesondere kanzerogen. Im häuslichen Abwasser ist Chromat nur im neutralen und alkalischen Milieu längere Zeit beständig, wird aber auch unter diesen Bedingungen langsam zu dreiwertigem Chrom reduziert und ist dann relativ ungiftig. Das Auftreten von gelösten Chromaten im kommunalen Abwasser ist daher immer ein Zeichen massiver Verschmutzung durch gewerbliche Abwässer. Hauptsächlich stammt Chrom im häuslichen Abwasser aus Reinigung verchromter Gegenstände, die zum Waschen von Kleidern, zum Putzen von Schuhen und Leder verwendet werden

(Koppe & Stozek, 1990). Hamburg Wasser erhält viel industrielles Abwasser und könnte somit einer größeren Belastung an Chrom ausgesetzt werden.

Für Fische gelten 50 mg/l Cr-VI als tödlich, die akut tödliche Dosis für den Menschen wird mit 3 g Chromat pro Tag angegeben (Kunz, 1992).

Da die sechswertige Form des Chroms giftig ist, gibt es in vielen Ländern auch nur die Konzentrationsbegrenzung von Chromat im Trinkwasser. Nach der deutschen Trinkwasserverordnung ist die Konzentration des gesamten Chroms begrenzt (0,05mg/l Cr), da nicht auszuschließen ist, dass bei oxidierender Desinfektion (z.B. mit Ozon, Chlor oder Chlordioxid) und bei einem pH-Wert über 7 das Chrom in die sechswertige, giftige Form übergeht.

Chrom VI wird explizit genannt für eine Schädigung der aeroben heterotrophen Organismen. Schon in geringen Konzentrationen von Chrom VI kann somit die Umwandlung organischen Materials in Kohlendioxid und Wasser unterbrochen werden (Kunz P., 1992).

Ab einer Konzentration von 118 mg/l Cr im Abwasser sind 75 % der Belebtschlammkulturen gehemmt. Bei Reinkulturen tritt diese hemmende Wirkung bereits bei einer Konzentration größer 0,25 mg/l Cr auf (Henze et al., 2002).

Abbildung 10 gibt analog zur Abbildung 9 die Konzentrationen an Chrom der letzten zehn Jahre des Abwassers aus dem Ablauf der Vorklärung an. Im Jahr 2005 wird das Maximum mit 54 µg/l erreicht. Aber auch eine Tendenz zum Anstieg der Chrom Konzentration in diesem Jahr 2014 ist zu erkennen.

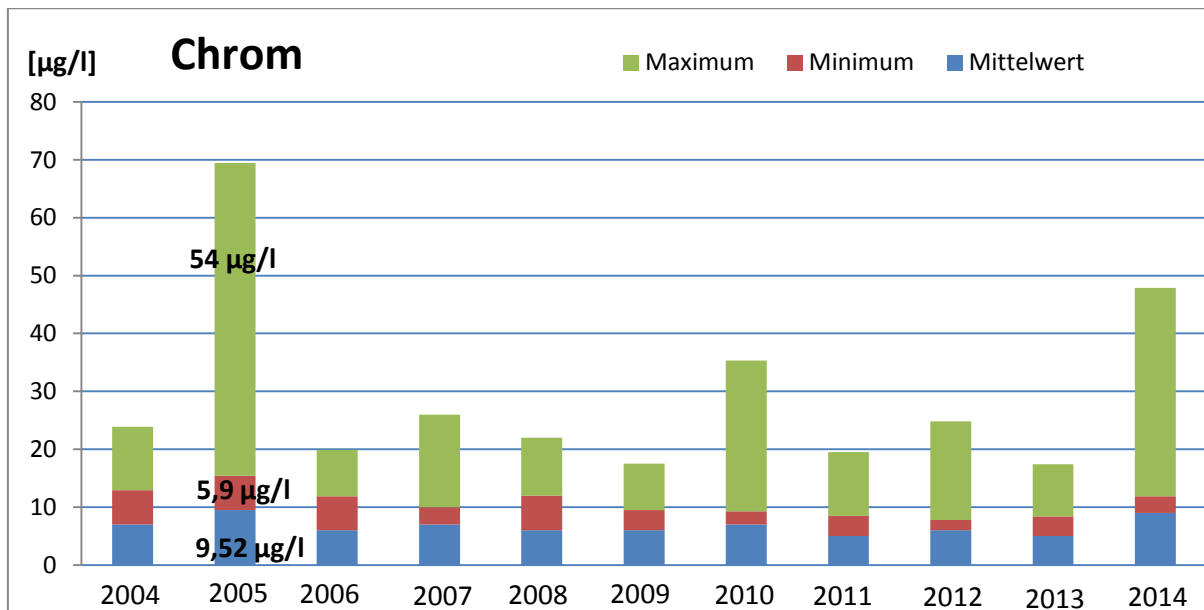


Abbildung 10: Verlauf der Chrom Konzentrationen von 2004 bis 2014. Dargestellt nach maximaler, minimaler und mittleren Konzentration des jeweiligen Jahres. Die Messwerte stammen aus dem Zulauf nach Dradenau bzw. dem Ablauf der Vorklärung.

Die analytische Bestimmung erfolgt durch Atomabsorptionsspektrometrie, Photometrie nach vollständiger Überführung in Chromat und Reaktion mit Diphenylcarbazid sowie Multielementanalyse mit ICP/MS (Koppe & Stozek, 1990). Im Abwasserlabor von Hamburg Wasser wurde Chrom mit der ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Für die Toxizitätsuntersuchungen wird eine Chrom III Standardlösungen genutzt. Es handelt sich um einen ICP Standard $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2-3% 1000mg/l Cr.

4.3.3 Nickel

Elementares Nickel (Ni) ist ein weiß-silberglänzendes Metall.

Nickel ist Bestandteil des häuslichen Abwassers mit einer durchschnittlichen Konzentration von 40 µg/l. Im menschlichen Haushalt hat Nickel mehrere Herkunftsquellen. Zunächst muss das in den Wasserwerken frisch aufbereitete Trinkwasser berücksichtigt werden, welches beim Durchströmen des Rohrnetzes und der Hausinstallation messbare Nickel-Werte aufweist. Nickel liegt darin mit 5 µg/l nach Kupfer (20 µg/l) und Zink (80 µg/l) an dritter Stelle (Koppe & Stozek, 1990). Eine andere Quelle stellen die Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft dar (siehe Tabelle 1).

*Tabelle 1: Nickelgehalte in Lebensmitteln (in mg/kg Feuchtgewicht)
(Koppe & Stozek, 1990)*

Getreideprodukte:	0,02- 0,24
Gemüse:	0,07- 0,79
Obst:	0,01- 0,06
Nüsse:	0,8- 5,1
Milch und flüssige Produkte:	0,05
Käse:	0,27
Fleisch (geräuchert):	0,24
Leber, Nieren:	0,15- 0,59
Fische:	0,02- 0,10
Kakaopulver:	9,8

Als Nahrungsmittelüberreste gelangen sie zum Teil am Menschen vorbei ins kommunale Abwassernetz (Koppe & Stozek, 1990).

Ebenso sind Reinigungswässer des Haushalts als Nickelemittenten anzusehen. Beim Reinigen von Geschirr und Besteck sowie beim Putzen von Armaturen in Toilette, Bad und Küche fällt stets etwas Metall als Abrieb an. Hierbei sind die Werte wesentlich höher als die im Leitungswasser (Ludwig, 2003).

Mit dem fallenden und abfließenden Niederschlag gelangen Nickelanteile sowohl ins kommunale Abwasser (bei Mischkanalisation) wie auch direkt ins Gewässer. Nach Angaben deutscher Autoren liegen die Nickelwerte für fallenden Niederschlag im Durchschnitt bei 3 µg/l und im abfließenden Niederschlag bei 30 µg/l (ATV-Arbeitsberichte, 1982).

Die Schädlichkeit des Nickels für niedere Organismen hat unterschiedliche Niveaus. Die untere Ebene beginnt bei 0,1 mg/l Nickel für Bakterien und 0,9 mg/l Nickel für Algen, während 6-8 mg/l Nickel von Kleinkrebsen verkräftet werden können (Koppe & Stozek, 1990). Laut Henze et al. (2002) sind die Konzentrationen ab 0,25 mg/l für *Nitrosomonas* Reinkulturen hemmend.

Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung beträgt 0,02 mg/l Ni.

Analog zu den Abbildungen 9 und 10 zeigt Abbildung 11 den Konzentrationsverlauf von Nickel. Maximum, Minimum und Mittelwert der Nickel Konzentrationen verhalten sich über die Jahre relativ konstant. Die bisherigen Konzentrationen stellten keine Gefahr für die Mikroorganismen dar.

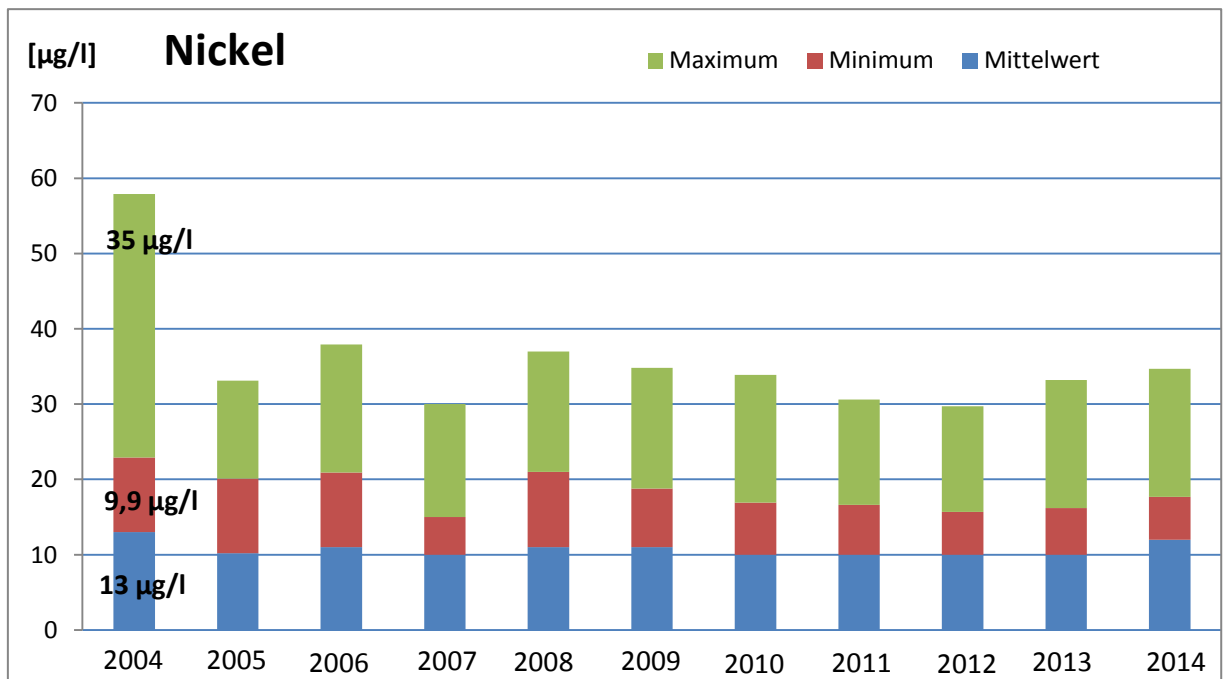


Abbildung 11: Verlauf der Nickel Konzentrationen von 2004 bis 2014. Dargestellt nach maximaler, minimaler und mittleren Konzentration des jeweiligen Jahres. Die Messwerte stammen aus dem Zulauf nach Dradenau bzw. dem Ablauf der Vorklärung.

In der Wasser- und Abwasseranalytik kann Nickel zum einen durch gravimetrische oder photometrische Bestimmung mittels Diacetyldioxin bestimmt werden oder atomabsorptionsspektrometrisch in der Luft/Acetylen- Flamme (AAS), ICP-OES und ICP/MS (Koppe & Stozek, 1990). Im Abwasserlabor von Hamburg Wasser wurde Nickel mit der ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Für die Toxizitätsuntersuchungen wird ein Nickel(II)-Nitrat Standard genutzt. Es handelt sich um einen ICP Standard $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2-3% 1000mg/l Ni.

4.3.4 Weitere Tests

Die Klärwerksanlage von Hamburg Wasser besitzt bereits Messgeräte zur kontinuierlichen Erfassung der Mineralöle. Interessant wäre daher nur eine weitere Kontrolle dieses Parameters durch das Toxizitätsmessgerät mit Hilfe von Bachflohkrebsen.

4.3.4.1 Mineralöl

Mineralöle sind gesättigte kettenförmige Kohlenwasserstoffe.

Problematisch und gefährlich wird es, wenn mineralöhlaltige Kohlenwasserstoffe oder Mineralöl selbst in größeren Mengen mit Industrieabwässern auf den Kläranlagen ankommen oder als Folge von Transportunfällen Gebiete der Trinkwasserschutzzone, Vorfluter oder Grundwasser verunreinigen.

Besonders wichtig für die Praxis auf Kläranlagen ist die Möglichkeit, Mineralöle in der Vorklärung unmittelbar absaugen zu können. Die Schädigung durch ungelöste Kohlenwasserstoffe auf höhere Mikroorganismen, Wassertiere und Wasserpflanzen in Vorflutern beruht im Wesentlichen auf einer mechanischen Verhinderung der Sauerstoffaufnahme (Koppe & Stozek, 1990). Die Atmung kann aber auch vollständig von der Energiegewinnung und -verwertung (Bakteriensynthese) abgekoppelt werden. Bei Einfluss durch Mineralöle kann die Atmung der Bakterien enorm ansteigen, ohne dass diese sich dabei vermehren (Kunz, 1992).

Mehrere Richtlinien und Arbeitsblätter befassen sich mit der Festlegung von Grenzwerten für Kohlenwasserstoffe in Oberflächen- und Trinkwässern. Das DVGW-Arbeitsblatt gibt Werte von 0,05-0,2 mg/l an (DVGW-Arbeitsblatt W 151, 1962), welche mit den anderen Richtlinien gut übereinstimmen. Darüber hinaus ist eine Gefährdung der Mikroorganismen in der Biologie nicht ausgeschlossen.

Da es in der Praxis bereits zu Problemen mit Mineralölen auf der Kläranlage gekommen ist, die nicht rechtzeitig erkannt worden sind, wäre eine Online Erkennung in Echtzeit speziell für Mineralöle von großem Interesse für Hamburg Wasser. Für die Versuche auf dem Klärwerk wurde als Mineralöl Diesel verwendet.

4.4 Durchführung der Versuche

4.4.1 Tracer

Der Tracertest wurde durchgeführt, um nachzuweisen, ob 15 l Kontaminante ausreichen, um einen kompletten Austausch des Volumens (ca. 15048,00 cm³) des Versuchsbeckens zu gewährleisten. Des Weiteren diente dieser Test der Erprobung der bestmöglichen Position des Ausströmsystems um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Kontaminante zu erzielen. Der Nachweis erfolgte durch eine Probenahme am Auslassventil, diese wurde dann im Labor untersucht.

Für diesen Test wurde als Tracer Natriumchlorid (NaCl) verwendet. Dieses konnte leicht beschafft werden und die Laboruntersuchungen für Natrium werden regelmäßig getätigt, so dass eine Bestimmung zeitnah erfolgt. Das Labor vom Hamburger Klärwerksverbund bestimmt die Natriumproben mit der ICP-OES nach DIN EN ISO 11885.

Als erstes wird der Kontaminationskolben mit 10 g NaCl und 100 ml destilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wird eine Probe vor Zugabe des NaCl aus dem Versuchsbecken entnommen. Nun konnte die bekannte Konzentration in den Zulauf des Versuchsbeckens hinzugegeben werden. Das Verfahren erfolgt identisch zu den Kontaminationsversuchen mit Schadstoffen. Aus dem vorbereiteten 100 ml Kolben wird 40 Minuten lang minütlich 1 ml entnommen und in den Zulauf des Versuchsbeckens gegeben. Die Zulaufgeschwindigkeit beträgt 35 l/h. Bei einem Beckenvolumen von 15 l stellt sich somit die ermittelte Konzentration nach ca. 26 min ein. Aus gegebener Zeit, gemessenem Beckenvolumen und stöchiometrisch berechneter Natriumkonzentration ergibt sich durch Rechnung (siehe Tabelle 1) eine Natriumkonzentration von 67,6 mg/l, die sich eingestellt haben sollte. Anhand einer Probenahme am Auslass nach Ablauf der 26 Minuten konnte diese Konzentration im Labor überprüft werden.

Tabelle 2: Berechnung zur Tracer-Konzentration von Natrium (Na) aus Natriumchlorid (NaCl)

	NaCl	Na	Cl
Relative Atommasse	58,44	22,99	35,45
Verhältnis	1	0,39	0,61
Konzentration der Probe	$\frac{10 \text{ g}}{100 \text{ ml}}$	$\frac{3,9 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = \frac{39 \text{ mg}}{\text{ml}}$	n.b.
Konzentration nach 26 min (26 x 1 ml)	n.b.	$\frac{39 \text{ mg}}{\text{ml}} \times 26 \text{ ml} = 1014 \text{ mg}$	n.b.
Konzentration auf 15 l Beckenvolumen	n.b.	$\frac{1014 \text{ mg}}{15 \text{ l}} = \underline{67,6 \text{ mg/l}}$	n.b.

4.4.2 Verdünnung

Bevor mit einer Kontamination von einzelnen Schwermetallen begonnen werden kann, muss ein ideales Vermischungsverhältnis von Trinkwasser und Abwasser er-

forscht werden. Das unverdünnte Abwasser wäre zu schädlich für Gammariden und es würde ständig ein Alarm ausgelöst werden. Ziel ist es, eine möglichst geringe Verdünnung zu erhalten, bei der sich die Organismen noch wohlfühlen und keine größeren Ausschläge im SensaGuard zu melden sind und die möglichen Schadstoffe nicht zu verdünnt ins System gelangen. In Vorversuchen der Firma Sensatec zeigte sich ein Mischungsverhältnis von 1:30 (ein Anteil Abwasser, dreißig Anteile Trinkwasser) als geeignet. Bei einem Verhältnis von 1:10 nahm die Vitalität der Gammariden ab (persönlicher Kontakt mit Rolf Mainz-Firma Sensatec).

Die Abwasserleitung der Versuchsanlage im Messcontainer Köhlbrandhöft Nord entnimmt über eine Membranpumpe das Abwasser hinter der Filtereinheit eines anderen Versuches. Das Abwasser aus der Vorklärung ist daher schon von groben Schwebstoffen befreit und entspricht einer besseren Qualität für die Tiere als bei den Vorversuchen. Es lässt sich somit vermuten, dass eine geringere Verdünnung möglich ist.

Der Aufbau des Versuches mit einer Verdünnung von Trinkwasser und Abwasser wurde bereits in Abbildung 1 verdeutlicht. Durch die Membranpumpe ist der Abwasserfluss gut regulierbar. Der Trinkwasserzufluss wird konstant auf 30 l/h eingestellt und mit einem Abwasserzufluss von 1 l/h versetzt. Damit erhält man ein Verhältnis von 1:30. Falls keine Störungen mit diesem Mischungsverhältnis innerhalb von zwei Tagen auftreten, wird mit 1,5 l/h Abwasser dosiert und in einem weiteren Schritt sogar mit 3 l/h Abwasser, damit ein Mischungsverhältnis von 1:10 entsteht.

Das ideale Mischungsverhältnis wird für die weiteren Versuche beibehalten.

4.4.3 Kontamination

Die Testorganismen der acht Messzellen werden jeweils nach sieben Tagen und zusätzlich vor jeder Kontamination eines Schadstoffes gewechselt.

Die durchgeführten Toxizitätstests können in acht Phasen eingeteilt werden. Zu diesen Phasen zählen Versuchsvorbereitung, Ruhephase I, Kontaminationsphase, Ruhephase II, Reinigung und Quarantänephase (siehe Abbildung 12).

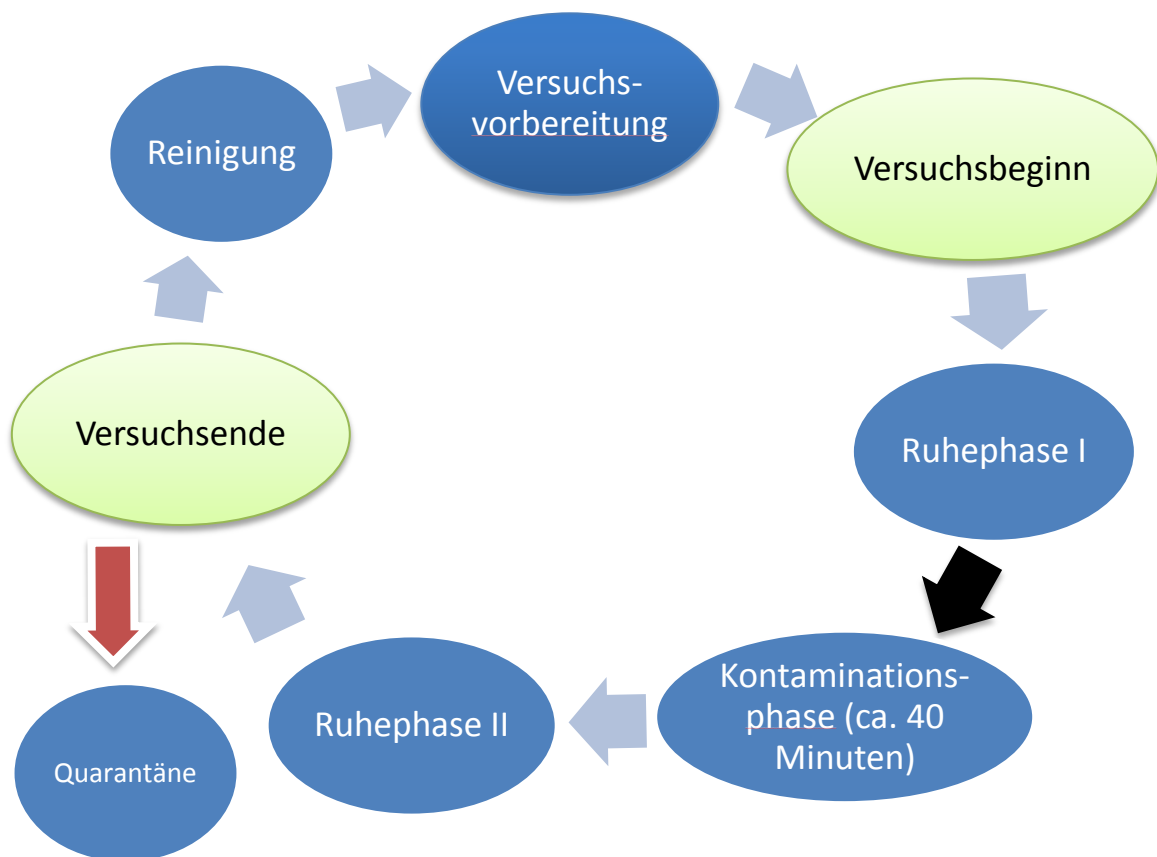


Abbildung 12: Durchführungskreislauf eines Toxizitätstest

Bei der Versuchsvorbereitung wird das Versuchsbecken mit frischem Leitungswasser gefüllt. Anschließend wird das Abwasser in einer bestimmten Konzentration über eine Membranpumpe hinzugegeben. Die Trinkwasserzufuhr wird auf kontinuierlich 30 l/h eingestellt. Das Versuchsbecken wird nun mindestens 30 Minuten mit dem Probewasser durchflossen. Die Wassertemperatur im Versuchsbecken entsprach etwa der Temperatur des Zuchtbeckens $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Im nächsten Schritt werden die 8 Kammern mit jeweils einem möglichst ausgewachsenen Gammariden besetzt. Bei dem Einsetzen der Kammern in das Versuchsbecken wird darauf geachtet, dass sich keine signalstörenden Luftblasen in den Kammern befinden. Nach abgeschlossener Vorbereitung wird der Versuch gestartet.

Bei der Protokollierung werden folgende Phasen zeitlich mit Computerzeit und Anzeige des Biomonitors festgehalten: Versuchsbeginn, Ruhephase I, Kontaminationsphase, Ruhephase II und das Versuchsende.

Nach Start der Aufzeichnung beginnt die Ruhephase I. Diese dient den Gammariden als Eingewöhnung an die neue Umgebung, nachdem sie dem Fangstress ausgesetzt

waren. Erkennlich ist diese Eingewöhnungszeit am Amplitudenausschlag der einzelnen Kammern im Biomonitor. Diese Phase sollte mindestens 30 Minuten dauern, angestrebt wurden jedoch mindestens 60 Minuten. In dieser Phase wird die Versuchsumgebung verlassen.

Nach Beendigung der Ruhephase I beginnt die Vorbereitung der Kontaminationsphase. Die jeweiligen Schadstoffproben liegen in einer bestimmten Konzentration vor. Dieses Konzentrat wird insgesamt über 40 Minuten lang minütlich über eine Pipette an die Stelle des Probenzulaufs aus Abwasser und Trinkwasser hinzupipettiert. Die ermittelte Konzentration stellt sich nach ca. 30 Minuten ein, da das Versuchsbecken 15 l umfasst und die Durchflussgeschwindigkeit ca. 30 l/h beträgt. Um diese Konzentration sicherzustellen wird der Schadstoff weitere 10 Minuten hinzugegeben. Bei Auslösung eines Alarms wird die Zugabe gestoppt und der Versuch geht direkt über in die nächste Phase. Nach Ablauf der 40 Minuten oder einem Alarm wird eine 250 ml Probe aus dem Versuchsbecken über den Messzellen entnommen. Diese Proben werden separat zur Überprüfung der tatsächlichen Konzentration des Schadstoffes genutzt.

Nach Ende der Kontaminationsphase folgt die Ruhephase II. Die vorliegende Schadstoffkonzentration nimmt in dieser Phase kontinuierlich ab. Hierbei wird mindestens 10 Minuten gewartet bis die letzte Datenaufzeichnung durchgelaufen ist, damit die Daten gespeichert werden können.

Nach Beendigung des Versuchs werden die Gammariden in ein Quarantäne-Becken, welches deren üblichen Lebensbedingungen angepasst ist, gesetzt. Anschließend werden Versuchsbecken, Versuchskammern und die Kontaminationspipette durchgespült und gereinigt. Im Folgenden kann ein neuer Versuchsdurchlauf erfolgen.

4.5 Auswertung

Die Auswertung erfolgt sowohl graphisch als auch rechnerisch. Die Versuche zur Ermittlung der Verdünnung sowie der Schwermetalle Kupfer, Nickel und Chrom und dem Schadstoff Diesel wurden mit Hilfe der Software BioAnalyser Version 2.4.2.02 von 2014 und ab dem 21.11.14 mit der überarbeiteten Software 2.4.2.03, die von hse-electronics für die Biomonitoranlage entwickelt wurde, ausgewertet.

Das Programm analysiert die Rohdaten jeder Messreihe und stellt diese grafisch dar. Es können verschiedene Kurven gezeigt werden, die aus den Messdaten abgeleitet und als csv-Datei in ein Kalkulationsprogramm exportiert werden können. Dabei

werden die Eingangsdaten aus Gründen der Datenverarbeitung auf 1 Byte, also in 256 verschiedenen Zuständen dargestellt. Jede Kurve, d.h. jede Kammer kann nach Bedarf an- oder ausgeschaltet werden bei der Darstellung (siehe Abbildung 12). Jeder Haken ergibt eine Spalte in Excel. Jeder Datensatz besteht aus 600 Zeilen. Zusätzlich zur csv-Datei wird ein Screenshot des Detail-Diagramms gespeichert. Die Benutzeroberfläche des BioAnalysers lässt verschiedene Einstellungen zu, die nachfolgend kurz erläutert werden. Die Kurve „Signal MinMax“ stellt die Rohdaten mit Maximal- und Minimalwerten dar. Die Kurve „Amplitude“ setzt sich aus der kleinsten und größten Amplitude des in einem Zeitraum von zwei Sekunden aufgezeichneten Signals zusammen. Die Kurve „AVG1“ zeigt die Mittelwerte der Signalamplituden über 30 Sekunden. Die Kurve „AVG2“ stellt ebenfalls die Mittelwerte der Signalamplituden dar, die einen längeren Zeitraum von 30 min umfassen und den sogenannten Erwartungswert bilden. Die Kurve „D-AVG“ ist die Differenz der Abweichung vom erwarteten Mittelwert der Kurven AVG2 und AVG1. Wenn der Haken bei „Summe“ gesetzt ist, wird eine Kurve dargestellt, die der Summe der Absolutwerte aller Abweichungsdifferenzen zwischen lang- und kurzfristigen Mittelwerten entspricht.

Für die Bestimmung der Alarmlevel wurde die zur Aufzeichnung verwendete Biomonitorsoftware genutzt. Ausschlaggebend war eine erhöhte Aktivität in mindestens sechs von acht Kammern.

Die Auswertung erfolgte zunächst mittels Microsoft Excel 2007. Hier konnte man mit den Daten, die man mit Hilfe der Analysesoftware ermittelt hatte, weiter arbeiten. So konnte der Konzentrationsverlauf der Schadstoffe mit der Summenkurve und dem Mittelwert aller Aktivitäten über die Amplitudendarstellung grafisch dargestellt werden. Bei diesen Kurven sind sowohl der Alarmwert als auch die aktuelle Aktivität auf den entsprechenden Schadstoff in seiner Konzentration aller 8 Kammern ablesbar.

Zudem kann eine Abhängigkeit der Amplitudendifferenz zu einer bestimmten Konzentration gezeigt werden um einen Zusammenhang zwischen der Reaktion der Organismen und der schädlichen Konzentration zu erkennen. Dies zeigt die Funktionalität des SensaGuards der durchgeführten Versuche.

5. Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Toxizitätstests und die daraus abgeleitete Funktionalität des SensaGuards für das Klärwerk dargestellt. Vorweg

werden die unterschiedlichen Diagramm-Typen erklärt. Eine Tabelle stellt einleitend für jeden Schadstoff die erprobte Konzentration mit positiven oder negativen Alarm dar.

5.1 Diagramm-Typen

Der erste Typ von Diagramm ist das Rohdaten-Diagramm, auf welchem die einzelnen Phasen (Ruhephase I, Kontaminationsphase, Ruhephase II) der Versuche dargestellt sind. Auf der Y-Achse sind die 8 Kammern mit der Zuordnung K1-K8 aufgetragen. Die graue Linie zeigt die kontinuierliche Änderung einer Spannung, die in 20 Hz Schritten gegen die Zeit aufgetragen ist. Die Darstellung erfolgt um einen Nullpunkt herum. Die rote Linie stellt für einen Zeitraum von 209,5 Sekunden den kurzfristig gemittelten Wert der Aktivität dar. Die Aktivität wird beschrieben als die Summe aller Amplituden der einzelnen Frequenzen über die Zeit. In der letzten Zeile, als S gekennzeichnet, wird die Summe der Absolutwerte aller Abweichungsdifferenzen zwischen lang- und kurzfristigen Mittelwerten zusammengefasst. Auf der X-Achse ist die Uhrzeit aufgetragen. Ohne die Darstellung der einzelnen Phasen gibt das Rohdaten-Diagramm eine Übersicht über die Reaktion bei Versuchen zur Verdünnung.

Der zweite Diagramm-Typ sind die Toxizitätsdiagramme. Diese sind für die Versuche von Kupfer, Nickel, Chrom und Diesel vorhanden. Diese Diagramme zeigen auf der Y(1)-Achse die Aktivität der drei Phasen – Ruhephase I, Kontaminationsphase, Ruhephase II – für die jeweilige spezifische Substanz an. Dabei handelt es sich zum einen um die Summendarstellung der Absolutwerte aller Abweichungsdifferenzen zwischen lang- und kurzfristigen Mittelwerten, welche auch maßgeblich den Alarm bestimmt (in blau) und zum anderen um die Darstellung des Mittelwertes aller 8 Amplituden (in grün). Auf der Y(2)-Achse ist die jeweilige vorherrschende Konzentration in $\mu\text{g/l}$ bzw. mg/l des Schadstoffes dargestellt (in rot). Auf der X-Achse sind die Minuten (m) und Stunden (h) im Format [hh:mm] aufgetragen. Die jeweils alarm-gebende Konzentration ist ebenso im Diagramm vermerkt.

Ein dritter Diagramm-Typ stellt den Zusammenhang zwischen den jeweiligen Schadstoff-Konzentrationen und den Amplituden-Werten dar. Auf der X-Achse ist die Konzentration, auf der Y-Achse ist die Aktivität als Amplituden-Wert aufgetragen.

Der vierte Diagramm-Typ ist ein „Datenpunktdiagramm“ und basiert auf der Berechnung des Student T- Signifikanz Tests. Hintergrund ist, dass der Student T- Test untersucht, ob ein Ergebnis zufällig zustande kam oder nicht. Jede einzelne Signifikanz

der 8 Kammern wird berechnet. Der daraus entwickelte Mittelwert wird als gesamt Signifikanz im Datenpunktdiagramm dargestellt. Dabei werden die Werte 30 Minuten vor der Schadstoffkontamination und 30 Minuten während der Kontamination verglichen. In der Darstellung wird die absolute Änderung der Amplituden auf der Y-Achse der ersten 30 Minuten deutlich von den Kontaminationsminuten abgegrenzt. Auf der X-Achse ist die Versuchszeit von einer Stunde dargestellt.

5.2 Tracer

Beim Tracer Versuch wurden zwei Proben entnommen. Probenahme 1 erfolgte unmittelbar vor Zugabe der Natriumchlorid Lösung. Probenahme 2 wurde nach 40 Minuten entnommen. Es erfolgte die Bestimmung von Natrium.

Die Laboruntersuchungen ergaben:

Probenahme1: Na = 11,2 mg/l

Probenahme 2: Na= 78,1 mg/l

Nach Berechnung aus Tabelle 1 ergibt sich eine Natrium-Zugabe von 67,1 mg/l. Mit der vorherrschenden Anfangskonzentration von 11,2 mg/l erfolgt aus der Summe des berechneten Natriumwertes und dem Natrium Anfangswert eine Konzentration von 78,3 mg/l. Die gemessene Natriumprobe beträgt 78,1 mg/l. Somit entsteht eine kleine Abweichung von 0,2 mg/l zwischen dem berechneten Natriumwert und dem analysierten Laborwert.

Anhand dieser Ergebnisse ist eine gute Durchmischung gegeben. Es ist davon auszugehen, dass die jeweils berechneten Schadstoffkonzentration für die folgenden Versuche auch in dieser Konzentration bei den Organismen des Biosensors ankommen.

5.3 Verdünnung

Im Folgenden werden Ausschnitte der Rohdatendiagramme aus den Versuchsreihen der Verdünnung gezeigt. Es erwies sich das optimale Verhältnis von 1:12 zwischen Probewasser aus der Vorklärung und Trinkwasser. Bei diesen Ergebnissen wurden ausschließlich Gammariden (Bachflohkrebse) verwendet.

5. Ergebnisse

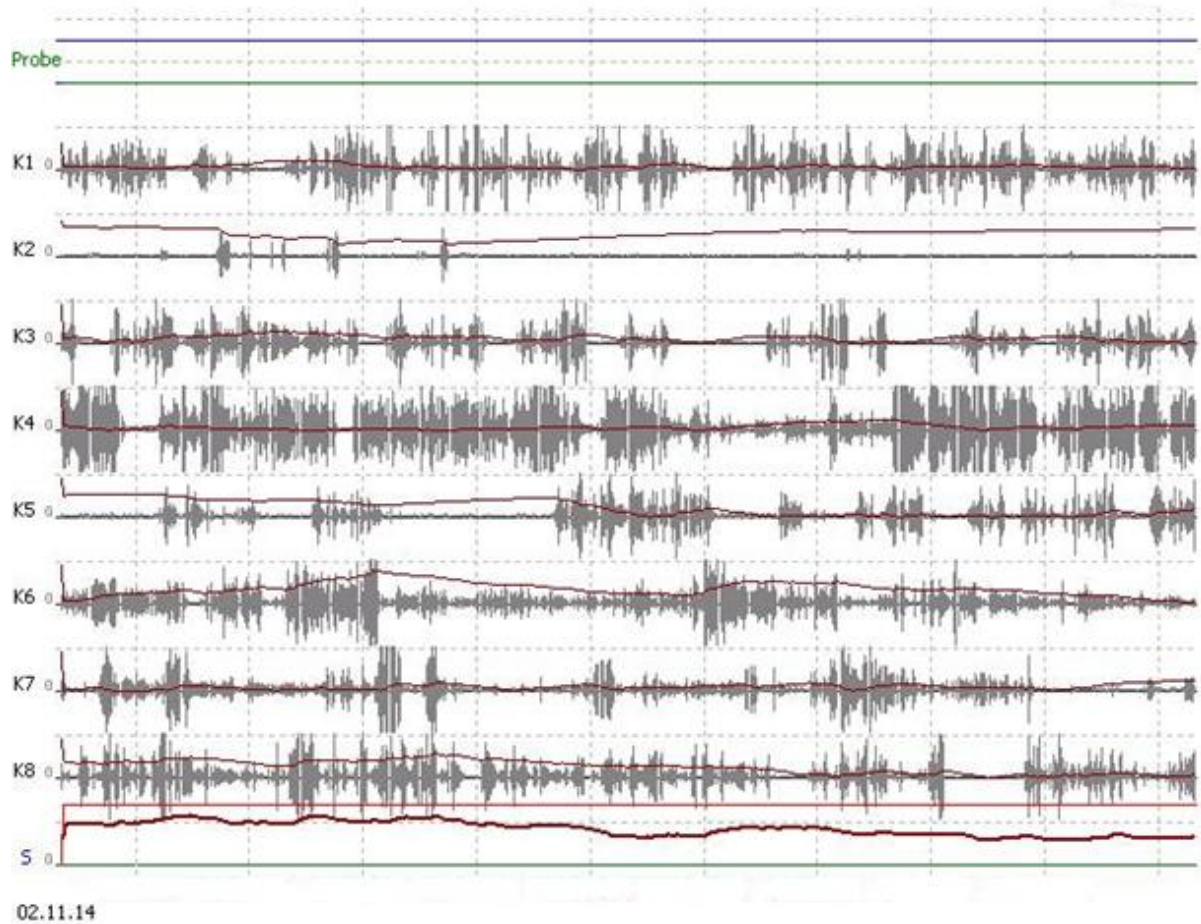


Abbildung 14: Rohdatendiagramm vom 2.11.14 bei einer Verdünnung von 1:15

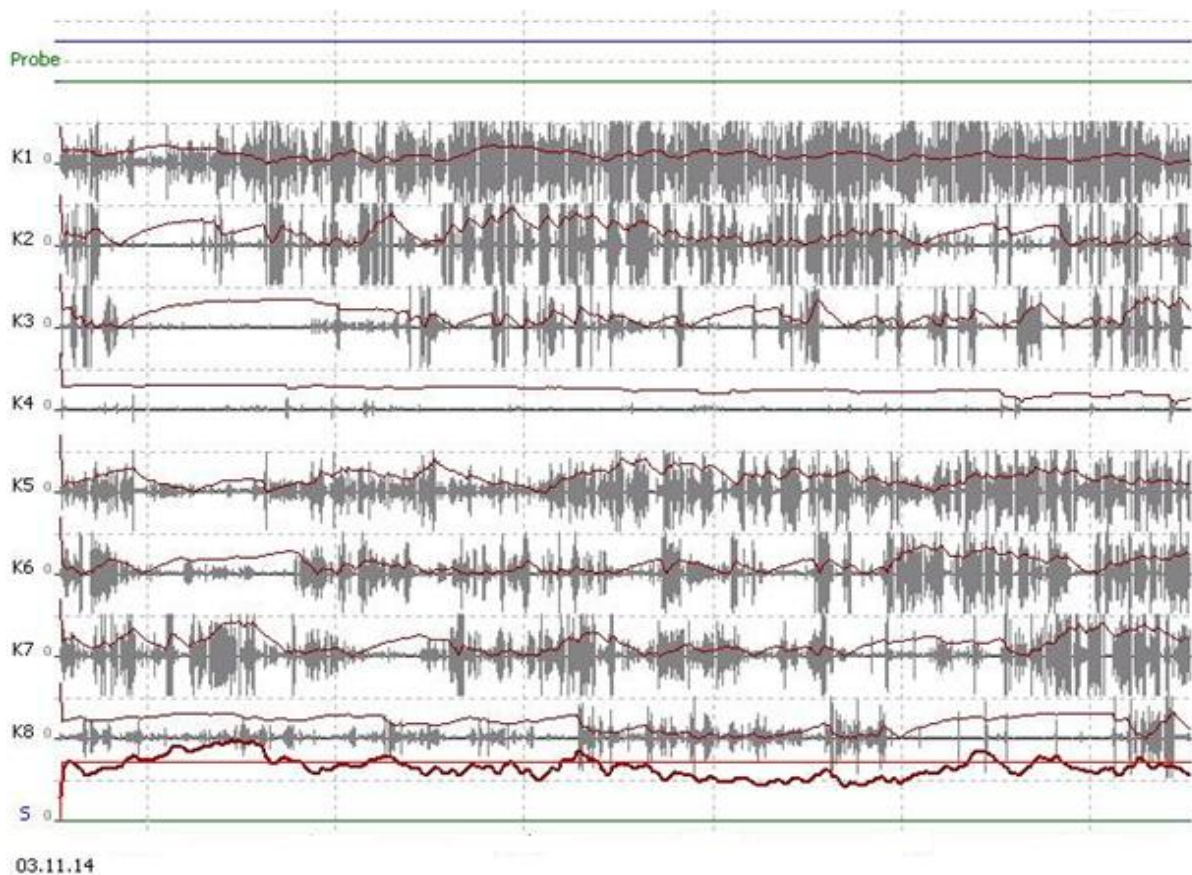


Abbildung 13: Rohdatendiagramm vom 3.11.14 bei einer Verdünnung von 1:10

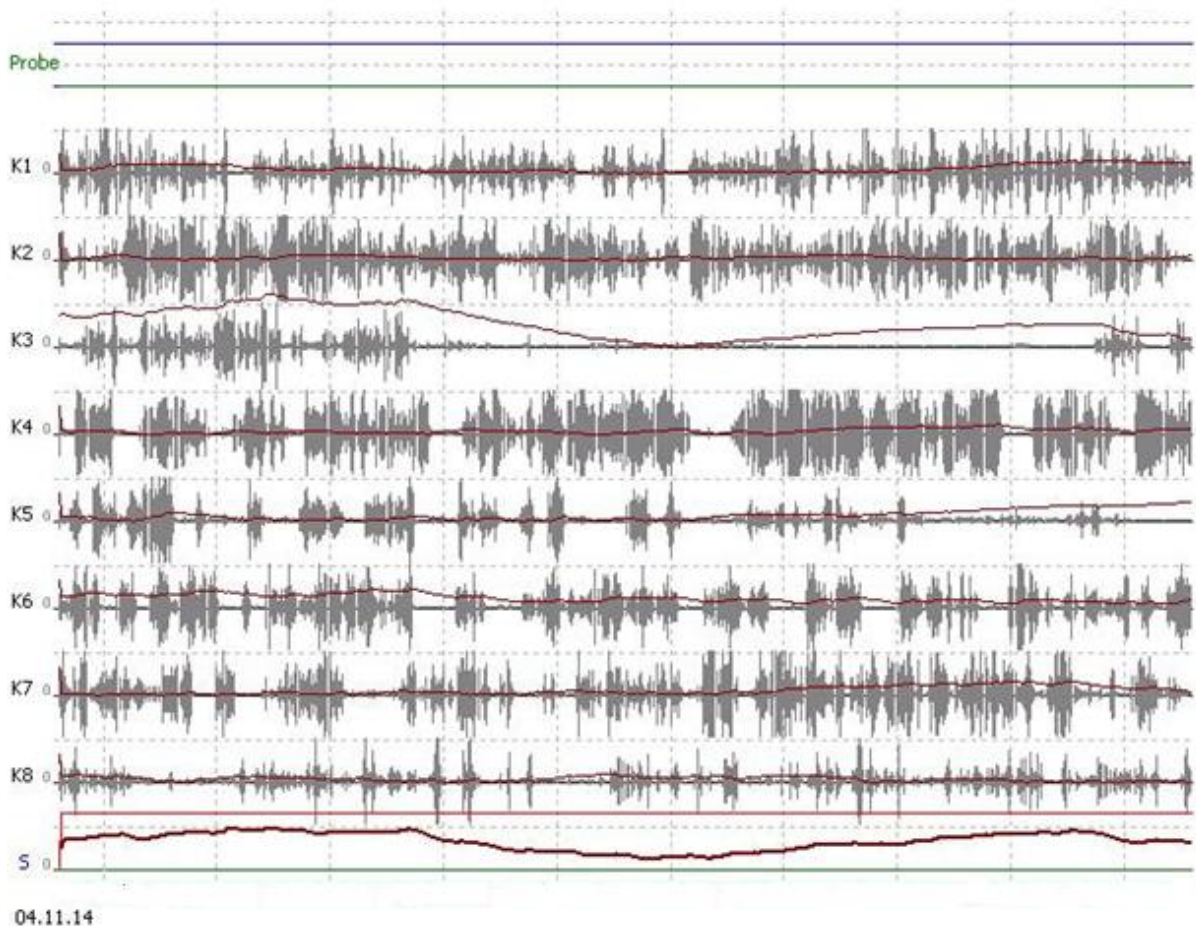


Abbildung 15: Rohdatendiagramm vom 4.11.14 bei einer Verdünnung von 1:12

Bei der Auswertung der Verdünnungsreihen wird deutlich, dass die bestmögliche Verdünnung bei 1:12 liegt. Aus dem Diagramm (siehe Abbildung 13) mit einer Verdünnung von 1:15 zeichnet sich ein gutes Ergebnis ab. Die Gammariden zeigen zwar ein erhöhtes Stressverhalten durch eine erhöhte Anzahl von Amplitudenausschlägen, dennoch zeigt sich in der Summe (letzte Zeile) der Absolutwerte ein konstanter Verlauf. Das ergab den Anlass, die Verdünnung kleiner zu wählen. Im Diagramm (siehe Abbildung 14) bei einer Verdünnung von 1:10 ist jedoch das Stressverhalten erhöht, das Fluchtverhalten der Tiere ist bei den meisten Kammern gestiegen und das Tier in Kammer 4 reagiert mit einem Drift-Verhalten. In der Summe der Absolutwerte der Amplituden zeigt sich das Gesamtverhalten deutlich durch vielfache Überschreitung des Alarmwertes. Bei einer Verdünnung von 1:10 würden somit keine Schadstoffe erkannt werden können, da das Probewasser allein die Gammariden in eine zu große Stresssituation versetzt. Der Versuch wurde anschließend mit einer etwas erhöhten Verdünnung fortgesetzt. Das Diagramm (siehe Abbildung 15) zeigt das Ergebnis aus einer Verdünnung von 1:12. Alle Gammariden sind einem Stress ausgesetzt mehr als bei einer Verdünnung von 1:15 aber deutlich weniger als bei einer

Verdünnung von 1:10. Die Summenkurve der Absolutwerte der Amplituden überschreitet nicht den Alarmwert und die Amplitudenaufzeichnung verläuft relativ konstant. Für die Toxizitätsuntersuchungen wurde das Verhältnis von Probewasser aus der Vorklärung und Trinkwasser mit 1:12 beibehalten.

5.4 Toxizitätstests mit Gammariden

5.4.1 Kupfer

Tabelle 3: Zusammenfassung der Kupfer Versuche mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm

Probenbezeichnung	Datum	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Alarm (ja/nein)
KNVKALCU1	05.11.2014	89,4	nein
KNVKALCU2	05.11.2014	147	nein
KNVKALCU3	06.11.2014	150	ja
KNVKALCU4	07.11.2014	224	nein
KNVKALCU5	07.11.2014	128	ja
KNVKALCU6	07.11.2014	173	ja
KNVKALCU7	10.11.2014	178	nein
KNVKALCU8	13.11.2014	178,5	ja
KNVKALCU9	13.11.2014	201,9	ja

Für Kupfer werden exemplarisch die Ergebnisse von Kupfer 3,4,8 und 9 in Toxizitätsdiagrammen betrachtet. Zusätzlich erfolgt die Auswertung in einem Amplitudendiagramm für alle im Versuch erreichten Kupferkonzentrationen und abschließend die Datenpunktdiagramme.

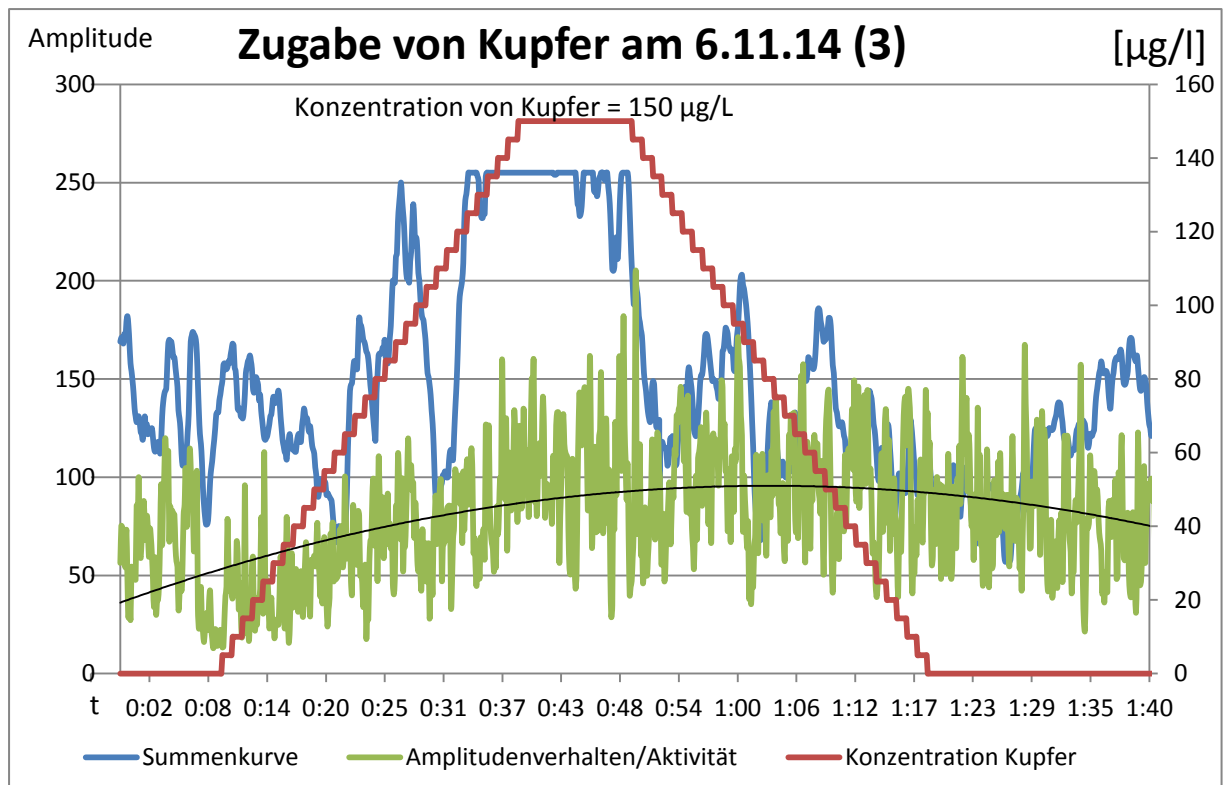


Abbildung 16: Toxizitätsdiagramm von Kupfer 3 am 6.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 150 µg/l

In dem Toxizitätsdiagramm vom 6.11.14 (siehe Abbildung 16) zeigt sich, dass die Gammariden während der Ruhephase I in den ersten zehn Minuten sich relativ ruhig verhalten und die Amplitudenwerte sogar noch etwas sinken. Ab Zugabe von Kupfer zeigt sich eine steigende Aktivität, die Amplituden erreichen höhere Werte. Die Summenkurve erreicht ihr Plateau rasant ab einer Kupferkonzentration zwischen 100 µg/l und 120 µg/l. 30 Minuten nach Beginn der Zugabe wurde eine Kupferkonzentration von 150 µg/l erreicht. Diese Konzentration wurde für zehn Minuten im Versuchsbecken gehalten. Nach ungefähr 33 Minuten wurde ein Alarm im Biosensor ausgelöst.

In dem Toxizitätsdiagramm vom 7.11.14 für die maximale Kupferkonzentration von 250 µg/l (siehe Abbildung 17) zeigt sich eine ähnliche Darstellung zu 150 µg/l Kupfer. Ab Zugabe von Kupfer bleibt die Aktivität aller acht Gammariden ziemlich konstant und verhalten sich trotz Zugabe von Schadstoffen identisch zur Ruhephase I. Ab Minute 20 bis Minute 30 nimmt die Aktivität ab und steigt ab einer Konzentration von 150 µg/l Kupfer wieder an. Die Summenkurve erreicht ihr Plateau erst nach 40 minütiger Zugabe von Kupfer nachdem zehn Minuten die Konzentration von 250 µg/l gehalten wurde. Beim Abklingen der Konzentration wurde ein Alarm im Biosensor aus-

gelöst, die Laborproben ergaben einen Alarmwert bei $190 \mu\text{g/l}$. Die Aktivität der Gammariden sank kontinuierlich beim Abklingen der Kupferkonzentration im Versuchsbecken. Die Aktivität der Ruhephase I und der Ruhephase II sind ungefähr gleich.

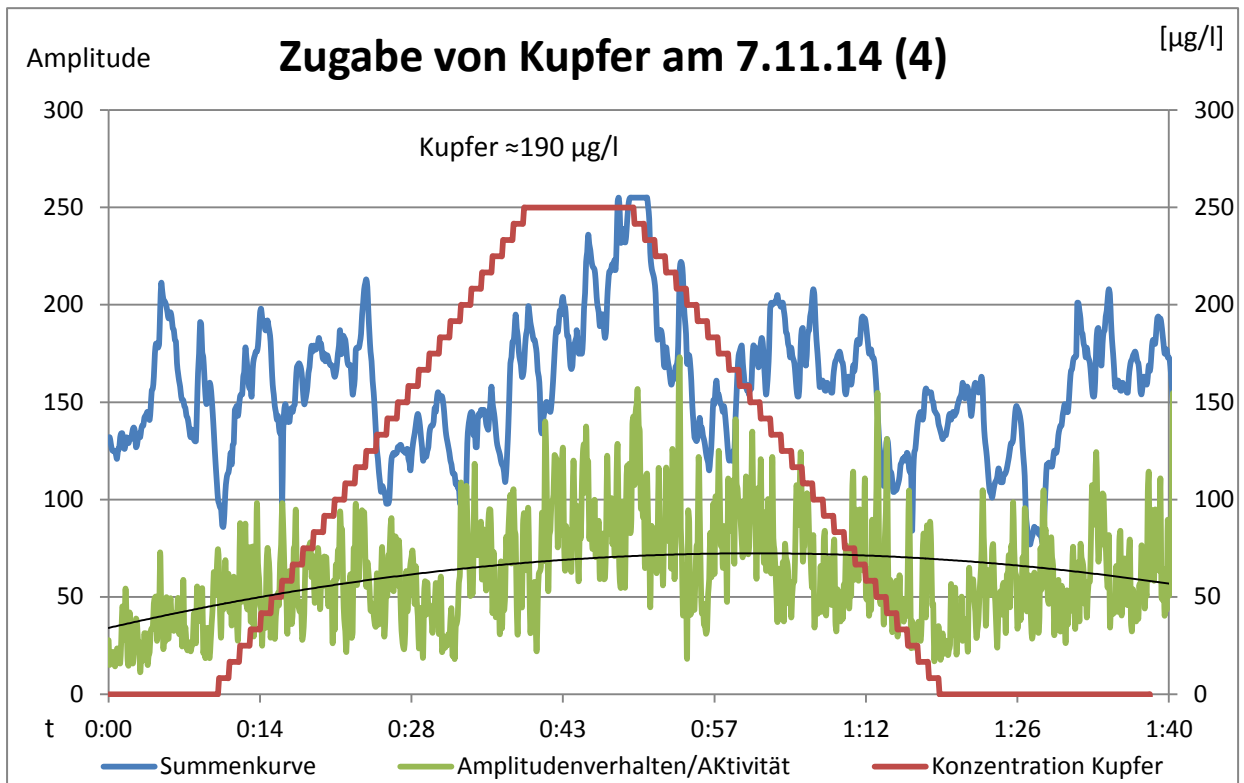


Abbildung 17: Toxizitätsdiagramm von Kupfer 4 am 7.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal $250 \mu\text{g/l}$

Am selben Tag den 7.11.14 wurde der Versuch mit maximaler Konzentration von $250 \mu\text{g/l}$ Kupfer wiederholt. In dem Toxizitätsdiagramm von Kupfer 5 und Kupfer 6 (siehe Abbildung 18) zeigt sich im Vergleich zu Kupfer 4 ein anderes Verhalten mit derselben maximalen zugegebenen Kupferkonzentration. Die Ruhephase I gleicht noch der vorherigen Ruhephase I, dennoch kommt es ab Minute 28 zu einem plötzlichen Peak in der Aktivität aller Gammariden bei einer Konzentration von $150 \mu\text{g/l}$ Kupfer im gesamten Versuchsbecken. Es zeigt sich zusätzlich eine erhöhte Darstellung in der Summenkurve. Das Maximum der Summenkurve wird bereits vor dem Erhalt der maximalen Konzentration erreicht. Der erste Alarm, den der Biosensor verzeichnet, wurde bei einer Konzentration von $128 \mu\text{g/l}$ Kupfer erreicht. Es kam zu einem zweiten Alarm, der bei sinkender Kupferkonzentration aufgezeichnet wurde. Der zweite Alarm besaß eine Konzentration von $173 \mu\text{g/l}$. Der Auslöser dieses Alarms zeigte sich wieder nach kurzzeitigen Peaks der Aktivität bzw. Amplituden aller Gammariden

beim Erreichen der maximalen Konzentration von 250 $\mu\text{g/l}$. Es ist ein minimaler Anstieg der Aktivität bei Anhebung der Kupferkonzentration zu sehen.

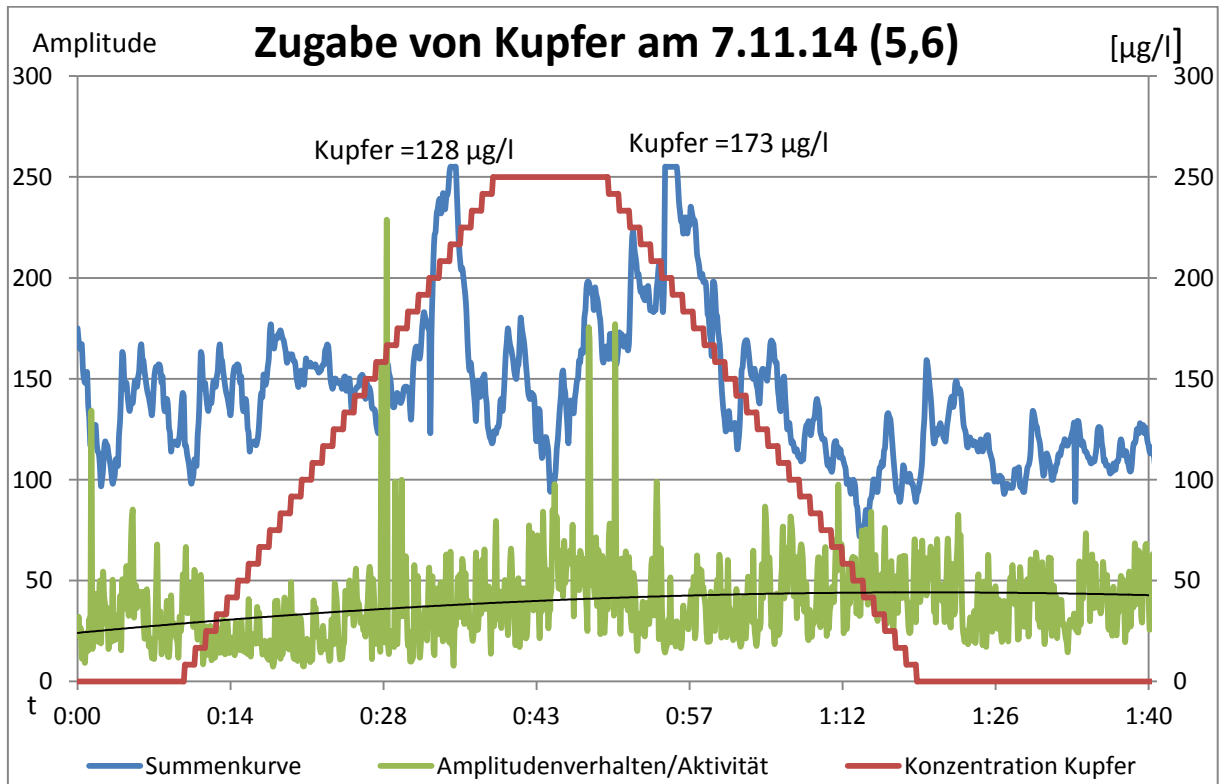


Abbildung 18: Toxizitätsdiagramm von Kupfer 5 und Kupfer 6 am 7.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 $\mu\text{g/l}$

In der Darstellung des Amplitudendiagramms von Kupfer (siehe Abbildung 19) wird das Verhältnis der Kupferkonzentrationen zu den erreichten Amplitudenwerten der Aktivität gezeigt. Kupfer wird in den Konzentrationen von 0 $\mu\text{g/l}$ bis 200 $\mu\text{g/l}$ aufgelistet und erreicht in jeder dargestellten Konzentration mehrere Amplitudenwerte. Es gibt keine eindeutige Zuordnung von Amplitudenwerten für einen Kupferkonzentrationswert. Die dargestellte lineare Trendlinie über alle Amplitudenwerte ist streng monoton steigend. Umso größer die Schadstoffkonzentrationen werden desto größer werden auch die Amplitudenwerte.

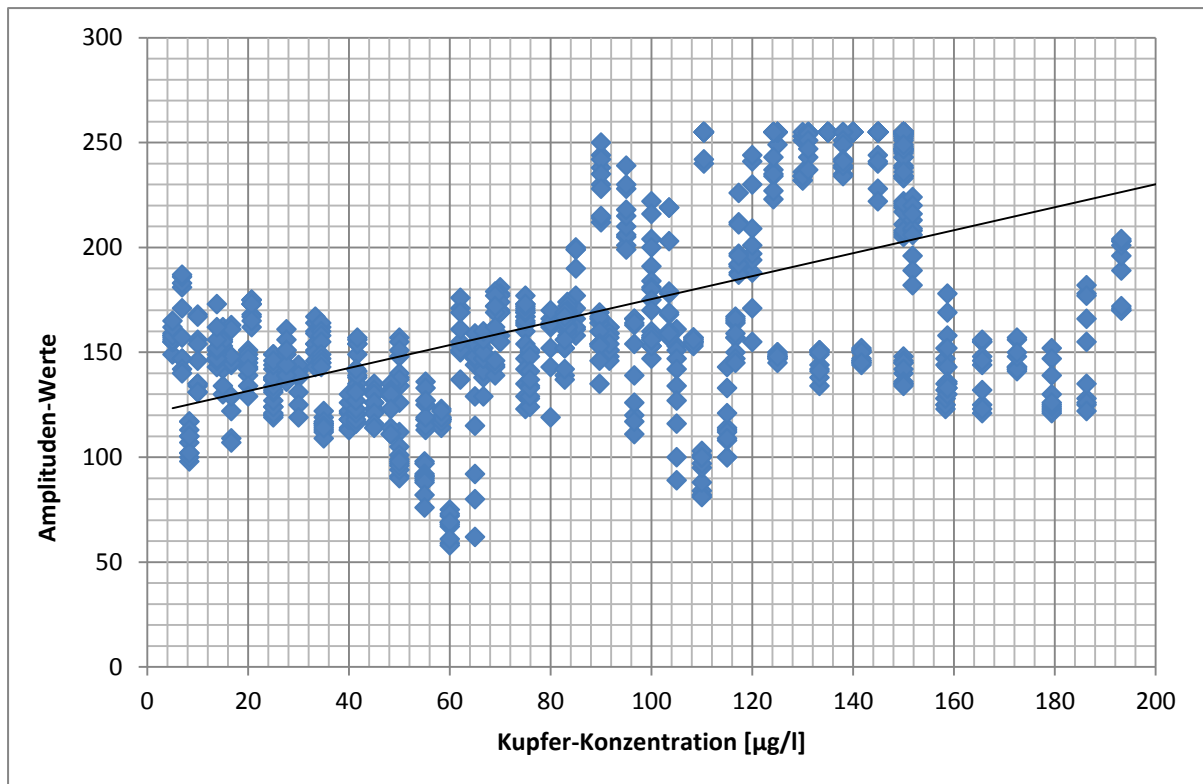


Abbildung 19: Amplitudendiagramm für Kupfer in den Konzentrationen zwischen 0 µg/l und 200 µg/l

Das Datenpunktdiagramm in Abbildung 20 macht deutlich, dass es zu einer Reaktion der Gammariden nach Zugabe vom Schadstoff Kupfer kommt. Das Diagramm zeigt zum einen das Referenzwasser 15 Minuten vor Zugabe von Kupfer und das Probewasser 15 Minuten während der Zugabe von Kupfer. Optisch sind Referenzwasser und Probewasser unterschiedlich verteilt. Nach Berechnung der Mittelwerte beider voneinander getrennten Mengen kommt es zu einem signifikanten Unterschied zwischen Referenzwasser und Probewasser. Nach dem t-Test kommt es zu einer Signifikanz von 4,55. Die genaue Berechnung des t-Tests befindet sich im Anhang.

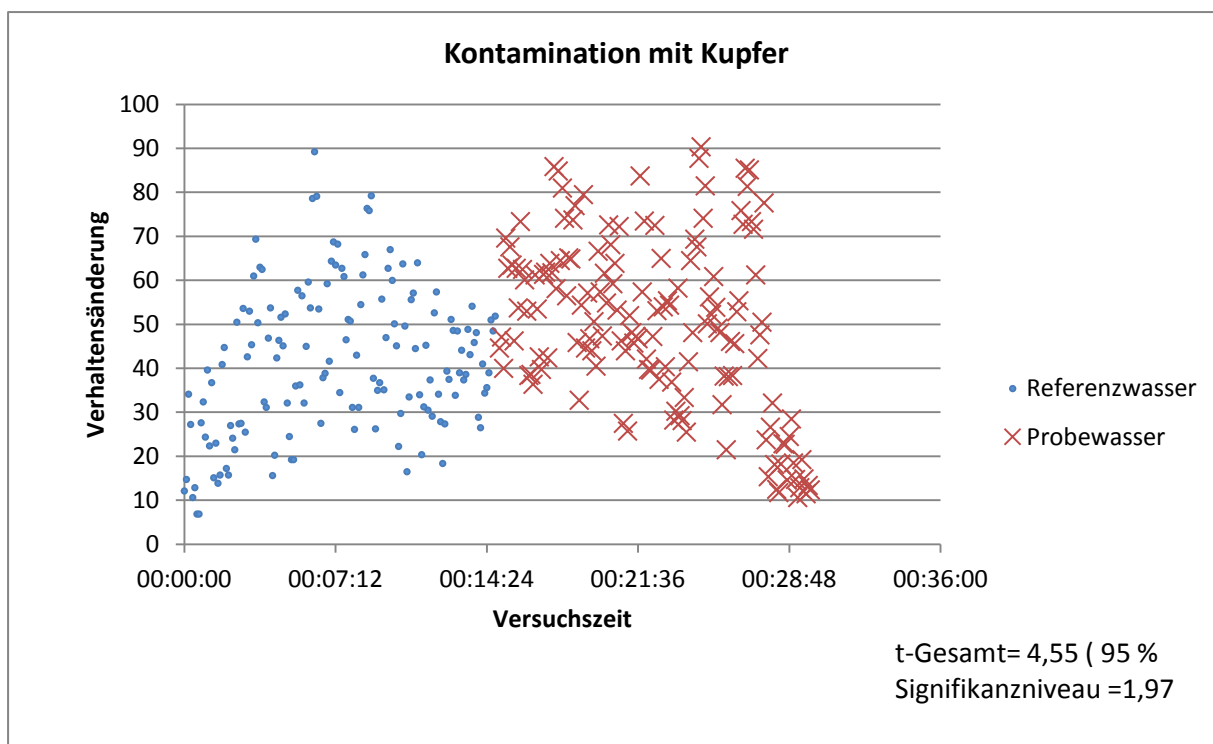


Abbildung 20: Datenpunktdiagramm von Kupfer. Vergleich von 15 Minuten vor Kontamination und 15 Minuten während der Kontamination. Zugabe von 66 µg Kupfer pro Minute

5.4.2 Chrom

Tabelle 4: Zusammenfassung der Chrom Versuche mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm

Probenbezeichnung	Datum	Konzentration [µg/l]	Alarm (ja/nein)
KNVKALCR1	12.11.2014	27,24	nein
KNVKALCR2	12.11.2014	34,11	ja
KNVKALCR3	12.11.2014	33,6	nein
KNVKALCR4	12.11.2014	28,7	Ja
KNVKALCR5	17.11.2014	20,39	nein
KNVKALCR6	17.11.2014	55,15	nein
KNVKALCR7	18.11.2014	9,39	ja
KNVKALCR8	18.11.2014	38,47	nein
KNVKALCR9	19.11.2014	250,7	ja
KNVKALCR010	19.11.2014	<2	nein
KNVKALCR11	19.11.2014	168	ja
KNVKALCR012	20.11.2014	<2	-
KNVKALCR13	20.11.2014	231	ja

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse für Chrom 2,9 und 13 exemplarisch an den Toxizitätsdiagrammen von einer maximalen Schadstoffkonzentration von 35

$\mu\text{g/l}$, $250 \mu\text{g/l}$ und $375 \mu\text{g/l}$ betrachtet. Da alle Toxizitätsdiagramme der unterschiedlichen Konzentrationen (siehe Tabelle 3) mit diesen drei Konzentrationen sehr gut übereinstimmen, wird an dieser Stelle auf die Betrachtung weiterer verzichtet. Anschließend werden das Amplitudendiagramm und das Datenpunktdiagramm von Chrom betrachtet.

Das Toxizitätsdiagramm von Chrom 2 (siehe Abbildung 21) zeigt eine deutliche Reaktion auf den hinzugefügten Schadstoff. Anfangs verhalten sich Ruhephase I und Kontaminationsphase der Aktivitäten/Amplituden sowie der Summenkurve identisch. Beim Erreichen der maximalen Konzentration von $35 \mu\text{g/l}$ Chrom verändert sich das Verhalten. Die Aktivität nimmt noch während der Kontaminationsphase vorerst rasant ab, woraufhin die Summenkurve der Absolutwerte zwischen langzeitigen und kurzzeitigen Mittelwerten der Amplituden folgerichtig rapide ansteigt. Der Biosensor meldet einen Alarm bei der Konzentration von $34,11 \mu\text{g/l}$ Chrom nachdem das Plateau der Summenkurve erreicht wurde. Beim Abklingen der Konzentration im Versuchsbecken sinkt auch die Summenkurve auf das vorherige Niveau. Die Aktivität der Gammariden in Ruhephase II bleibt nach dem plötzlichen Anstieg auf dem Niveau von Ruhephase I.

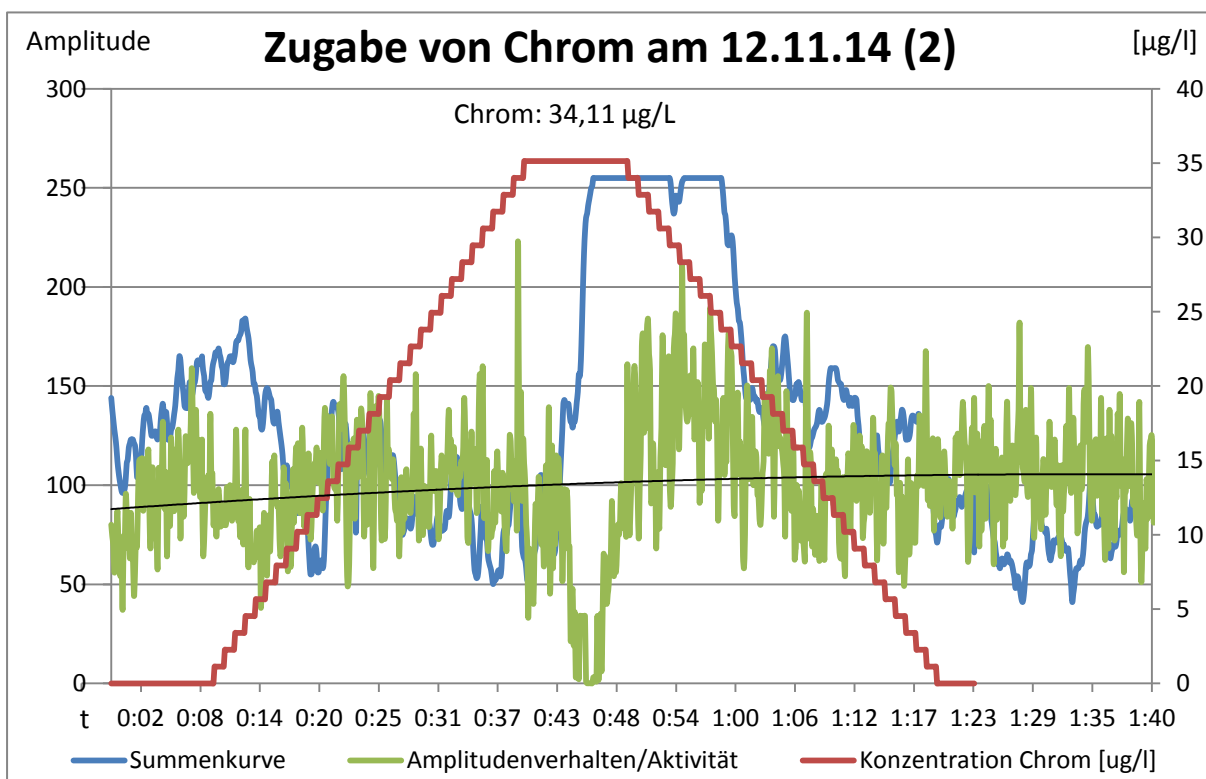


Abbildung 21: Toxizitätsdiagramm von Chrom 2 am 12.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal $35 \mu\text{g/l}$

Das Toxizitätsdiagramm (siehe Abbildung 22) für Chrom 9 zeigt ein ähnliches Bild. Diesmal wird eine viel höhere Konzentration hinzupipettiert. Der Zeitabschnitte der Ruhephase I, die ersten zehn Minuten und die ersten zwanzig Minuten der Kontaminationsphase verhalten sich die Aktivität und die Summenkurve identisch. Nach zwanzig Minuten der Kontamination mit Chrom kommt es zum bekannten Verhalten des rapiden Absinkens der Aktivitätskurve, woraufhin die Summenkurve erneut rapide ansteigt. Die Probe des Plateaus des entstehenden Alarms wird bei 250 $\mu\text{g/l}$ Chrom gemessen. Die Amplituden der Aktivität der Ruhephase II befinden sich nach dem Ansteigen auf einem viel höheren Niveau als Ruhephase I. Die Summenkurve in der Ruhephase II hingegen sinkt unterhalb der Summenkurve der Ruhephase I.

Abbildung 23 zeigt den Amplitudenverlauf von Chrom 9 am 12.11.14 für eine einzelne Kammer. Nach ca. 30 Minuten kommt es zum rapiden Abfall der gesamten Amplituden (siehe Abbildung 22). Kammer 8 alleine betrachtet zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Nach einer geringen Aktivität folgt eine sehr starke Aktivität ab Minute 30. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Konzentration von 175 $\mu\text{g/l}$ Chrom im Versuchsbecken. Für eine bessere Ansicht wurde die Länge der Zeitachse für Abbildung 22 und 23 gleich gewählt.

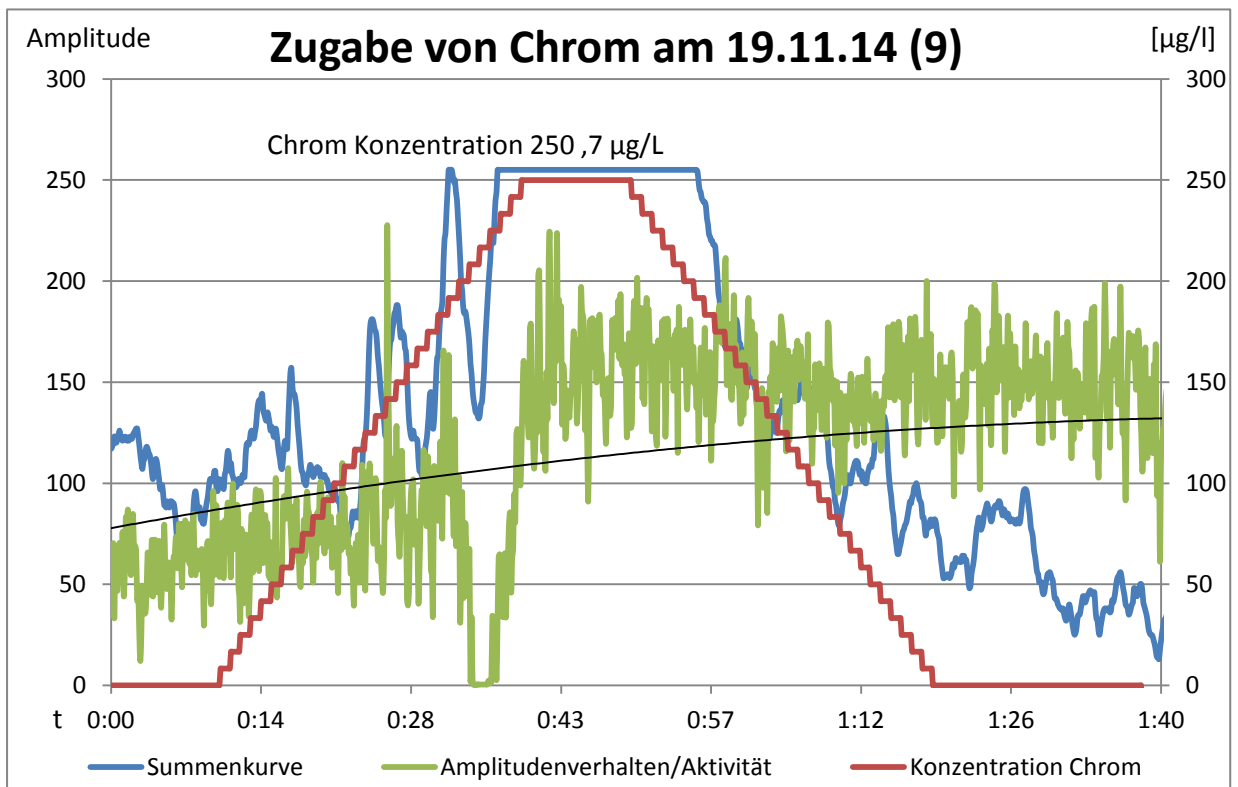


Abbildung 22: Toxizitätsdiagramm von Chrom 9 am 19.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 $\mu\text{g/l}$

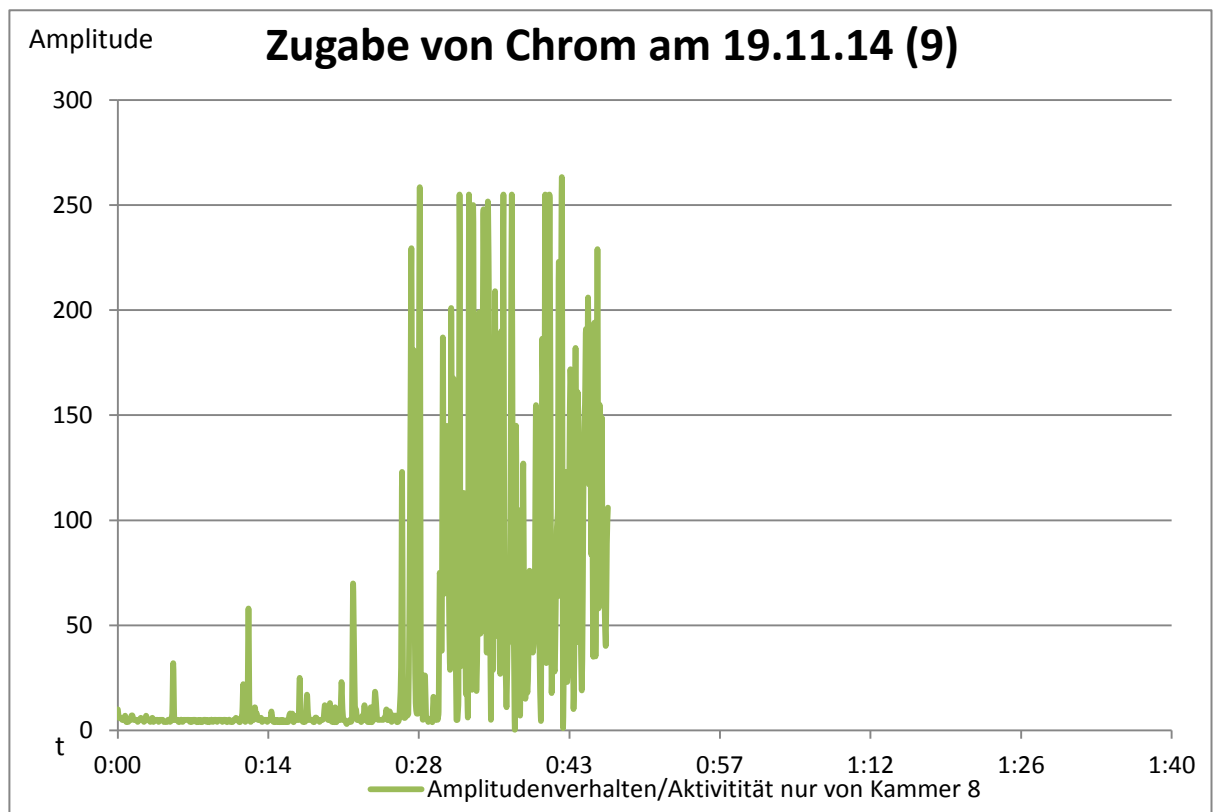


Abbildung 23: Amplitudenverhalten/Aktivität von Chrom 9 am 20.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 250 $\mu\text{g/l}$ von Kammer 8

Die Daten zum Toxizitätsdiagramm von Chrom 13 (siehe Abbildung 24) wurden am 20.11.14 aufgezeichnet. Das Diagramm zeigt das Verhalten bei einer viel höheren Konzentration als in den vorherigen Versuchen mit Chrom. Maximal wurde eine Chromkonzentration von 375 $\mu\text{g/l}$ hinzupipettiert. Die Aktivität der Gammariden steigt von Beginn an mit der Kontaminationsphase. Die Summenkurve nimmt bereits hohe Werte ab der Ruhephase I an und sinkt minimal kontinuierlich. Nach vereinzelt höheren Peaks der Aktivität steigt die Summenkurve während der Kontaminationsphase dennoch hält dieses Wachstum nicht an, es kommt zu keinem Alarm. Nach der Kontaminationsphase, beim Abklingen der Chromkonzentration zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Aktivität zu den vorherigen Chromversuchen. Die Aktivität sinkt nach einem kurzzeitigen Peak rapide gegen 0, was die Summenkurve dazu veranlasst, rasant anzusteigen. Es entsteht ein Alarmplateau. Direkt nach Abstieg der Aktivität steigt diese wieder und pendelt sich auf einem Niveau ein, welches den Ruhephasen zuvor gleicht.

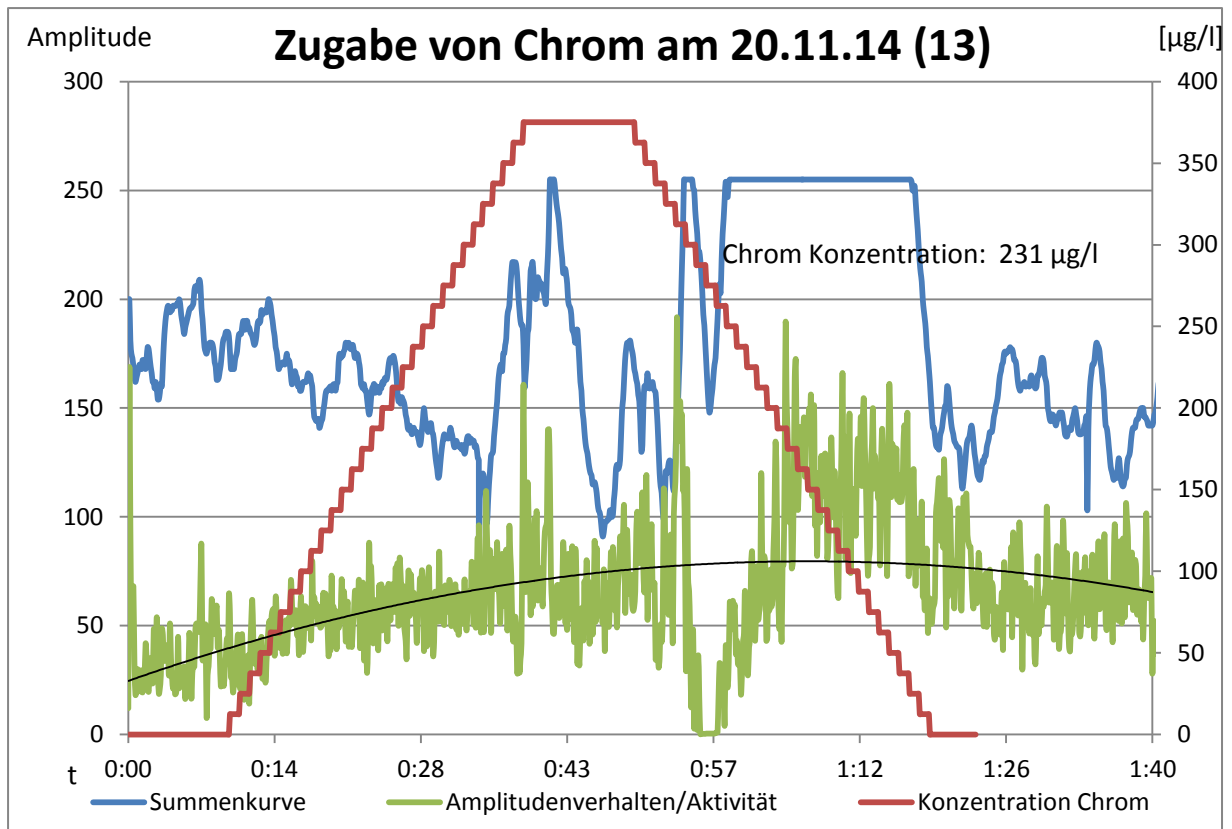


Abbildung 24: Toxizitätsdiagramm von Chrom 13 am 20.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 375 $\mu\text{g/l}$

Im folgenden Amplitudendiagramm (siehe Abbildung 25) von Chrom wird das Verhältnis der Chromkonzentrationen zu den erreichten Amplitudenwerten der Aktivität gezeigt. Chrom wird in den Konzentrationen von 0 $\mu\text{g/l}$ bis 375 $\mu\text{g/l}$ dargestellt und erreicht in jeder Konzentration mehrere Amplitudenwerte. Es gibt keine eindeutige Zuordnung von Amplitudenwerten für einen Chromkonzentrationswert. dargestellte lineare Trendlinie über alle Amplitudenwerte ist monoton steigend. Umso größer die Schadstoffkonzentrationen werden, desto größer werden auch die Amplitudenwerte.

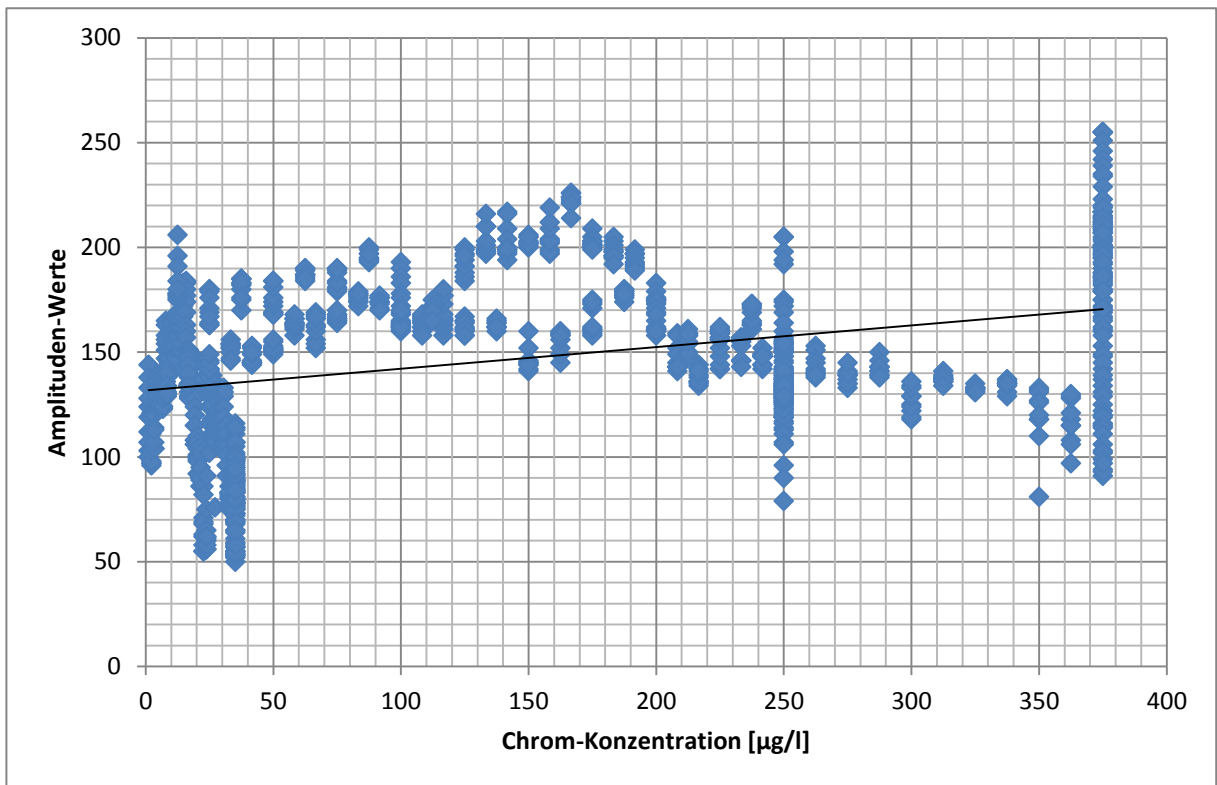


Abbildung 25: Amplitudendiagramm für Chrom in den Konzentrationen zwischen 0 µg/l und 375 µg/l

Das Datenpunktdiagramm in Abbildung 26 macht deutlich, dass es zu einer Reaktion der Gammariden nach Zugabe vom Schadstoff Chrom kommt. Das Diagramm zeigt zum einen das Referenzwasser 15 Minuten vor Zugabe von Chrom und das Probewasser 15 Minuten während der Zugabe von Chrom. Es wurden die Daten mit der kleinsten Konzentration von 35 µg/l verwendet. Optisch sind Referenzwasser und Probewasser unterschiedlich verteilt. Nach Berechnung der Mittelwerte beider voneinander getrennten Mengen kommt es zu einem signifikanten Unterschied zwischen Referenzwasser und Probewasser. Nach dem t-Test kommt es zu einer Signifikanz von 2,62. Als t-Prüfwert der Student-Tabelle wird 1,97 für ein 95% Signifikanzniveau genommen. Die genaue Berechnung des t-Tests befindet sich im Anhang.

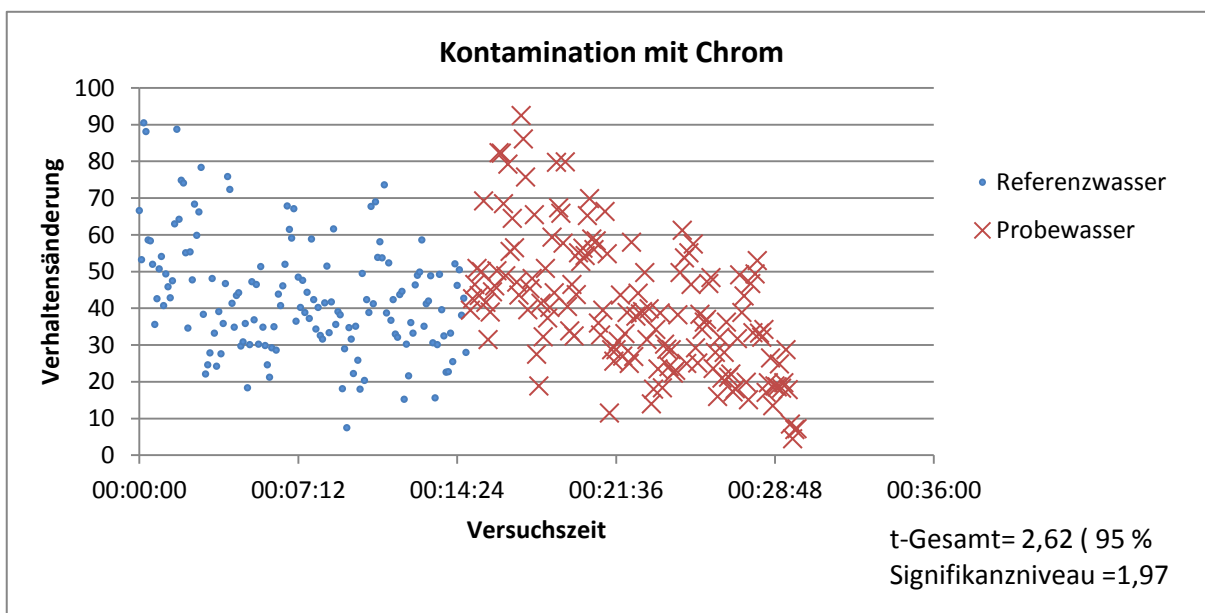


Abbildung 26: Datenpunktdiagramm von Chrom. Vergleich von 15 Minuten vor Kontamination und 15 Minuten während der Kontamination. Zugabe von 25,5 μg Chrom pro Minute

5.4.3 Nickel

Tabelle 5: Zusammenfassung der Nickelversuche mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm

Probenbezeichnung	Datum	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Alarm (ja/nein)
KNVKALNI03	21.11.14	<5	-
KNVKALNI4	21.11.14	84,2	nein
KNVKALNI05	25.11.14	<5	-
KNVKALNI6	25.11.14	87,2	nein
KNVKALNI7	25.11.14	140,0	ja
KNVKALNI8	25.11.14	141,0	ja
KNVKALNI09	26.11.14	<5	-
KNVKALNI10	26.11.14	87,2	ja
KNVKALNI011	26.11.14	<5	-
KNVKALNI12	26.11.14	164,0	nein
KNVKALNI013	27.11.14	<5	-
KNVKALNI14	27.11.14	90,5	nein
KNVKALNI15	28.11.14	78,9	ja
KNVKALNI16	2.12.14	ca. 70	ja

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse für Nickel am Beispiel des Toxizitätsdiagramm der erreichten maximalen Konzentrationen von 66 $\mu\text{g/l}$, 87 $\mu\text{g/l}$ und 140 $\mu\text{g/l}$. Da alle Toxizitätsdiagramme der unterschiedlichen Konzentrationen sehr äh-

lich sind, wird an dieser Stelle auf die Betrachtung weiterer verzichtet. Abschließend wird das Amplitudendiagramm sowie das Datenpunktdiagramm von Nickel erklärt.

Das Toxizitätsdiagramm für Nickel 6 und Nickel 7 vom 25.11.14 (siehe Abbildung 27) zeigt einen ähnlichen Verlauf zu Chrom. Nach Ruhephase I und Start der Zugabe von Nickel steigt die Aktivität direkt und zeigt sich in der im Zusammenhang stehenden Summenkurve direkt mit einem rapiden Anstieg und führt schließlich zu einem Alarm bei 87 µg/l Nickel im Versuchsbecken. Nach weiterer Zugabe von Nickel, einer Schadstoffkonzentrationserhöhung, sinkt die Aktivität der Gammariden rasant ab. Es kommt zu einer starken Veränderung der Amplituden. Auf den rasanten Abstieg folgt direkt ein Anstieg der Amplituden/Aktivitäten. Dieses Verhalten führt zu einem zweiten Alarm bei einer Konzentration von 140 µg/l Nickel während dieses Versuches. Es wurden maximal 150 µg/l Nickel hinzupipettiert.

Anhand des Versuches von Nickel 6 und dem Vorkommen eines zweiten Alarms wurde der Versuch mit einer geringeren maximalen Konzentration durchgeführt. Abbildung 28 zeigt das Toxizitätsdiagramm von Nickel 10 am 26.11.14. Als maximale Konzentration von Nickel wurde 90 µg/l gewählt. Das Diagramm zeigt einen idealen Verlauf der Amplituden. In der Ruhephase I ist die Aktivität konstant. Sobald Nickel in der Kontaminationsphase hinzugefügt wird, steigt die Aktivität langsam an. Es kommt zu einer Veränderung der Amplituden im höheren Bereich. Dadurch steigt die Summenkurve an und es zeigt sich erneut, dass ein Alarm beim Konzentrationswert von 87 µg/l Nickel entsteht. Hierbei verhält sich die Konzentrationskurve parallel zur Aktivität der Gammariden. Beim Abklingen der Nickelkonzentration im Versuchsbecken sinken auch die Amplituden gleichermaßen. Die Ruhephase II pendelt sich auf demselben Niveau von Ruhephase I ein.

Das Toxizitätsdiagramm von Nickel 16 vom 2.12.14 zeigt den Verlauf der Aktivitäten/Amplituden und der Summenkurve ohne eine Probenahme bei einem Alarm. Der Verlauf ähnelt dem von Nickel 10. Es wurde eine etwas geringere maximale Konzentration von 66 µg/l Nickel hergestellt. Der ideale Verlauf der Amplituden und Summenkurve ist in diesem Versuch mit ein wenig zeitlicher Verzögerung zu den Vorversuchen zu sehen. Dadurch, dass keine Probenahme beim Alarm erfolgt, ist das Absinken der Summenkurve etwas weniger steil als in den Vorversuchen.

All diese Versuche zeigen eine eindeutige Reaktion der Gammariden auf Nickel in geringen Konzentrationen.

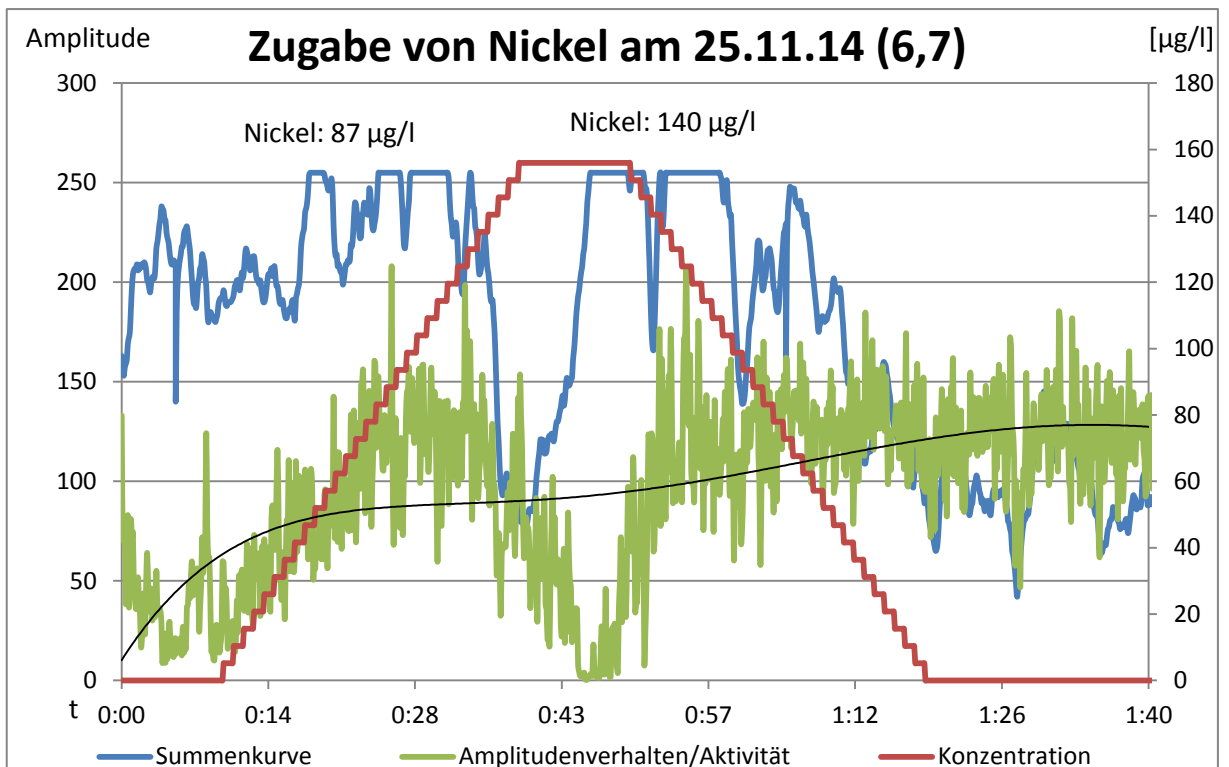


Abbildung 27: Toxizitätsdiagramm von Nickel 6 und Nickel 7 am 25.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 160 µg/l

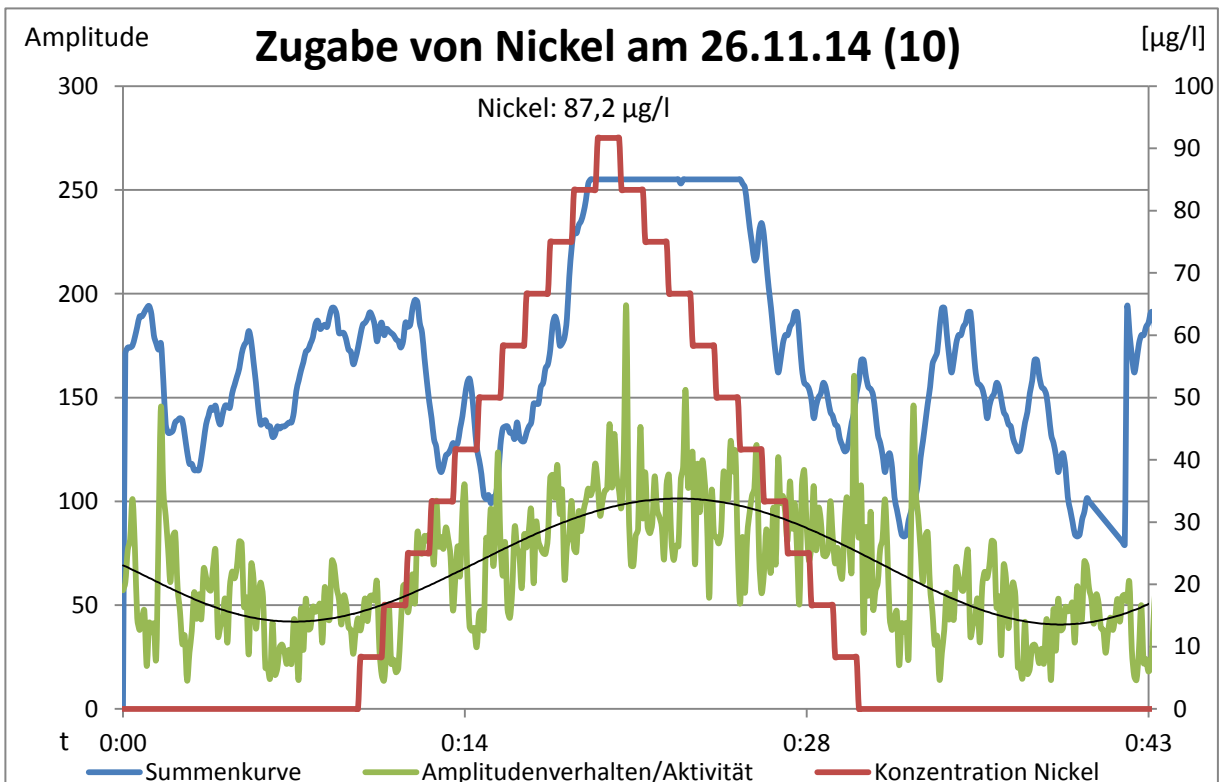


Abbildung 28: Toxizitätsdiagramm von Nickel 10 am 26.11.14 bei steigender Konzentration bis maximal 90 µg/l

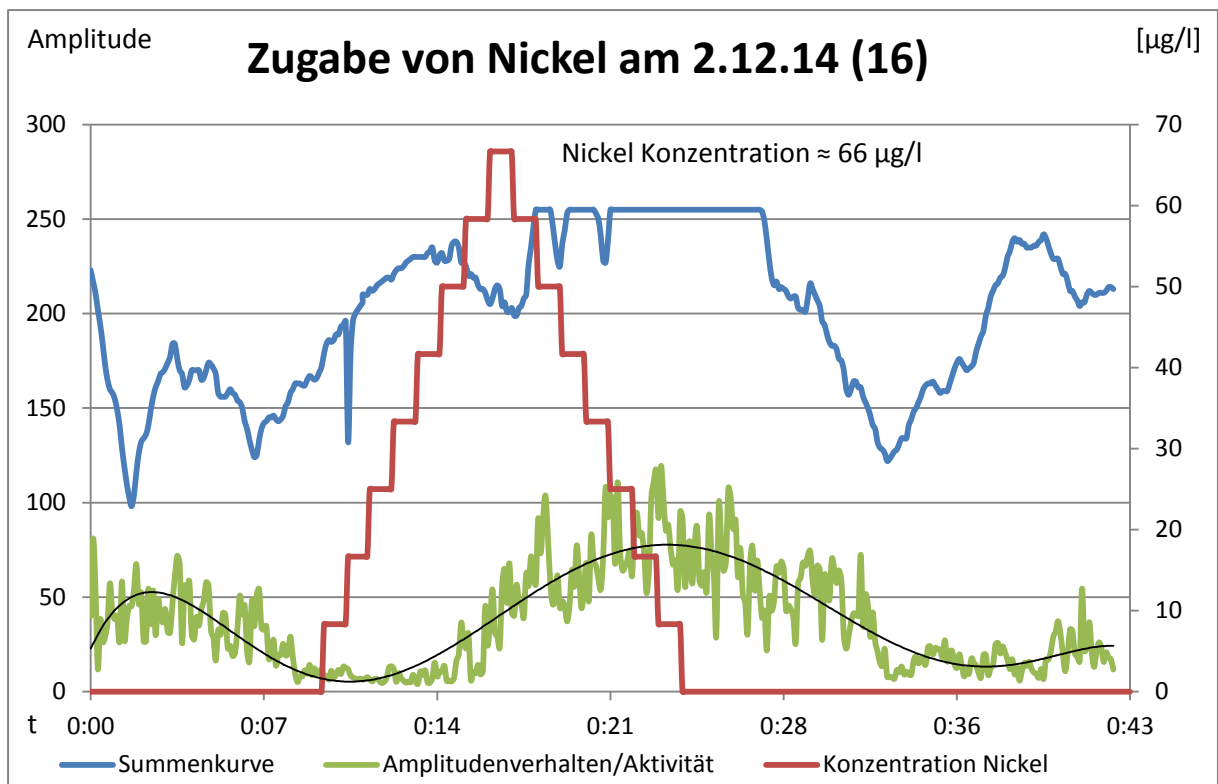


Abbildung 29: Toxizitätsdiagramm von Nickel 16 am 2.12.14 bei steigender Konzentration bis maximal 68 $\mu\text{g/l}$

Im folgenden Amplitudendiagramm (siehe Abbildung 30) von Nickel wird das Verhältnis der Nickelkonzentrationen zu den erreichten Amplitudenwerten der Aktivität gezeigt. Nickel wird in den Konzentrationen von 0 $\mu\text{g/l}$ bis 160 $\mu\text{g/l}$ dargestellt und erreicht in jeder Konzentration mehrere Amplitudenwerte. Es gibt keine eindeutige Zuordnung von Amplitudenwerten für einen Nickelkonzentrationswert. Die eingelegte lineare Funktion über alle Amplitudenwerte ist streng monoton steigend. Umso größer die Schadstoffkonzentrationen werden, desto größer werden auch die Amplitudenwerte.

Das Datenpunktdiagramm in Abbildung 31 macht deutlich, dass es zu einer Reaktion der Gammariden nach Zugabe vom Schadstoff Nickel kommt. Das Diagramm zeigt zum einen das Referenzwasser 15 Minuten vor Zugabe von Nickel und das Probewasser 15 Minuten während der Zugabe von Nickel. Es wurden die Daten mit der kleinsten Konzentration von 67 $\mu\text{g/l}$ verwendet. Optisch sind Referenzwasser und Probewasser unterschiedlich verteilt. Nach Berechnung der Mittelwerte beider voneinander getrennten Mengen kommt es zu einem signifikanten Unterschied zwischen Referenzwasser und Probewasser. Nach dem t-Test kommt es zu einer Signifikanz von 2,62. Als t-Prüfwert der Student-Tabelle wird 1,97 für ein 95% Signifikanzniveau genommen. Die genaue Berechnung des t-Tests befindet sich im Anhang.

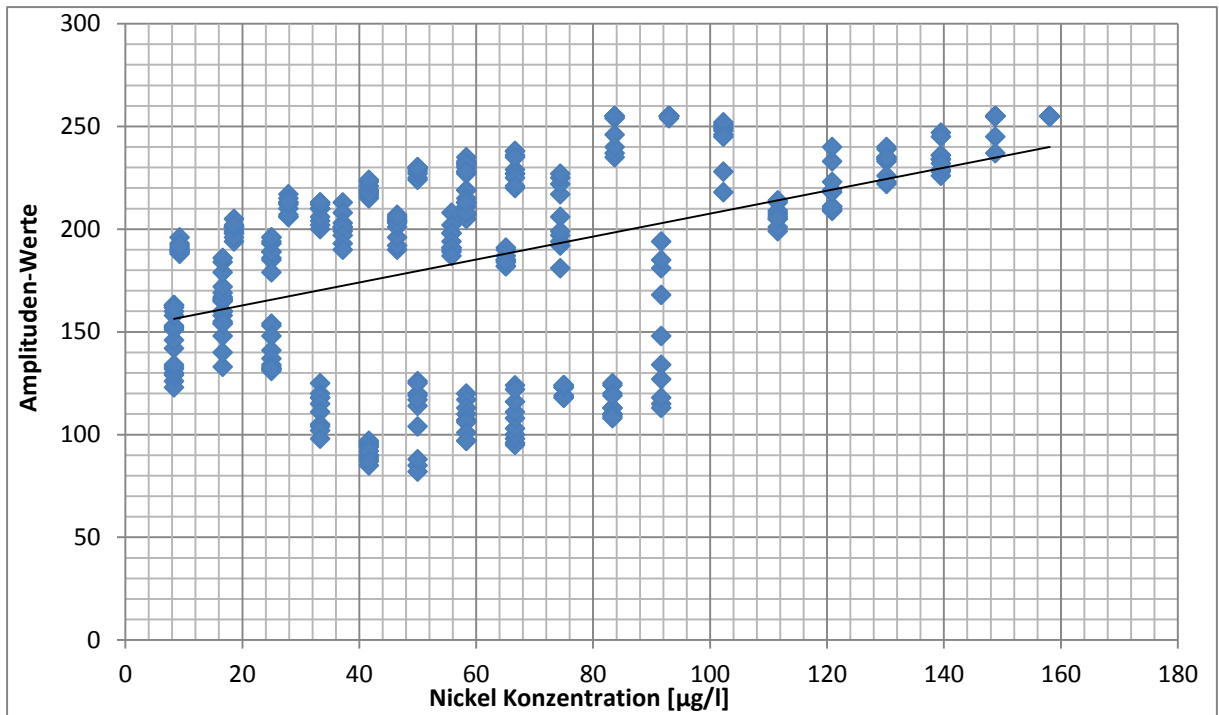


Abbildung 31: Amplitudendiagramm für Nickel für die Konzentrationen zwischen 0 µg/l und 180 µg/l

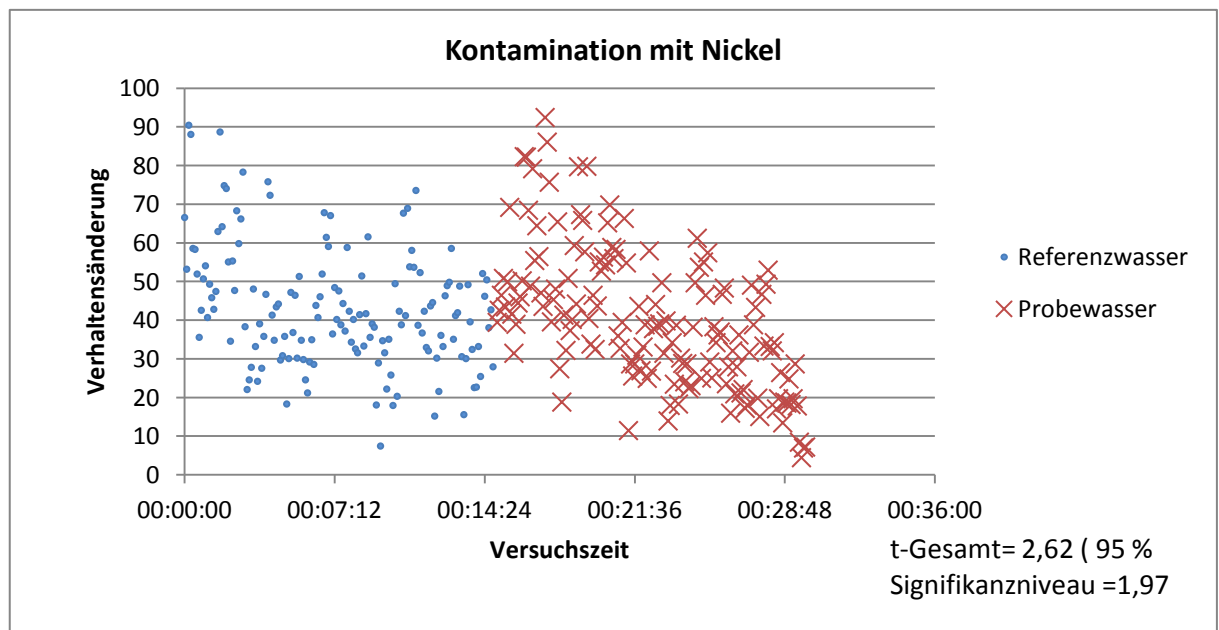


Abbildung 30: Datenpunktdiagramm von Nickel. Vergleich von 15 Minuten vor Kontamination und 15 Minuten während der Kontamination. Zugabe von 125 µg Nickel pro Minute

5.4.4 Diesel

Tabelle 6: Zusammenfassung der Mineralölversuche am Beispiel von Diesel mit Datum, Konzentration und dem jeweiligen Alarm

Probenbezeichnung	Datum	Konzentration [mg/l]	Alarm (ja/nein)
KNVKAL Diesel1	10.12.14	0,90	ja
KNVKAL Diesel 2	11.12.14	2,70	ja

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Mineralölversuche mit Diesel gezeigt. Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen hinzugegeben (siehe Tabelle 5). Bei Diesel 1 (siehe Abbildung 32) wurde zweimal 0,5 ml Diesel im Abstand von zehn Minuten hinzugegeben und eingerührt, dies ergibt eine Menge von 56mg/l. Bei Diesel 2 (siehe Abbildung 33) wurde 0,2 ml Diesel alle 5 Minuten in den Einlass des Versuchsbeckens gegeben und eingerührt, dies ergibt eine Menge von 45 mg/l. Beide Male wurde ein Alarm erzielt. Bei einem Alarm wurde eine Probe am Auslass des Versuchsbeckens genommen. Diesel 1 erzielte eine Alarmkonzentration von 0,9 mg/l und Diesel 2 eine Konzentration von 2,7 mg/l. Bei der höheren gemessenen Konzentration am Auslass von Diesel 2, ist die Aktivität der Gammariden viel höher. Ruhephase I unterscheiden sich beide eindeutig von der Kontaminationsphase und der Ruhephase II. Es ist eine eindeutige Reaktion auf Diesel in den jeweiligen Diagrammen zu sehen, dennoch wurde nicht die Konzentrationen am Ende gemessen, die tatsächlich hinzugegeben wurden.

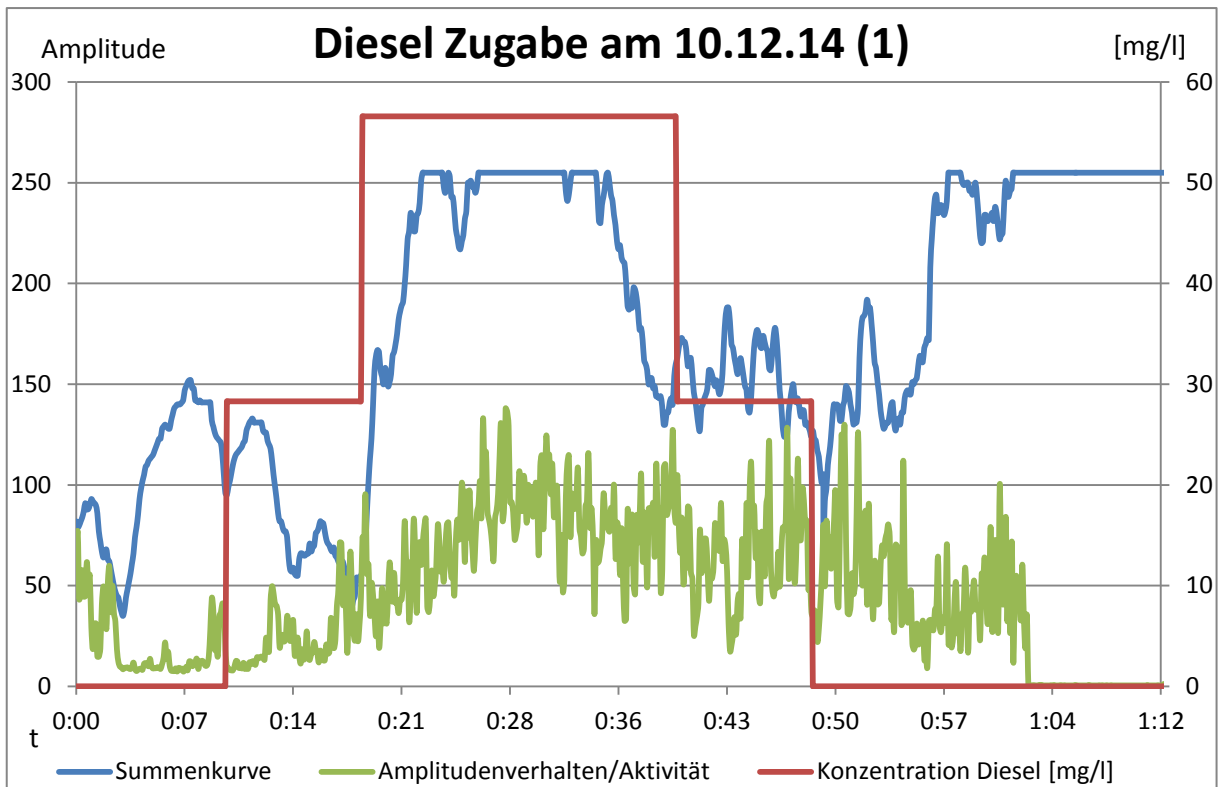


Abbildung 33: Toxizitätsdiagramm von Diesel 1 am 10.12.14 bei steigender hinzugefügten Konzentration bis maximal 55 mg/l

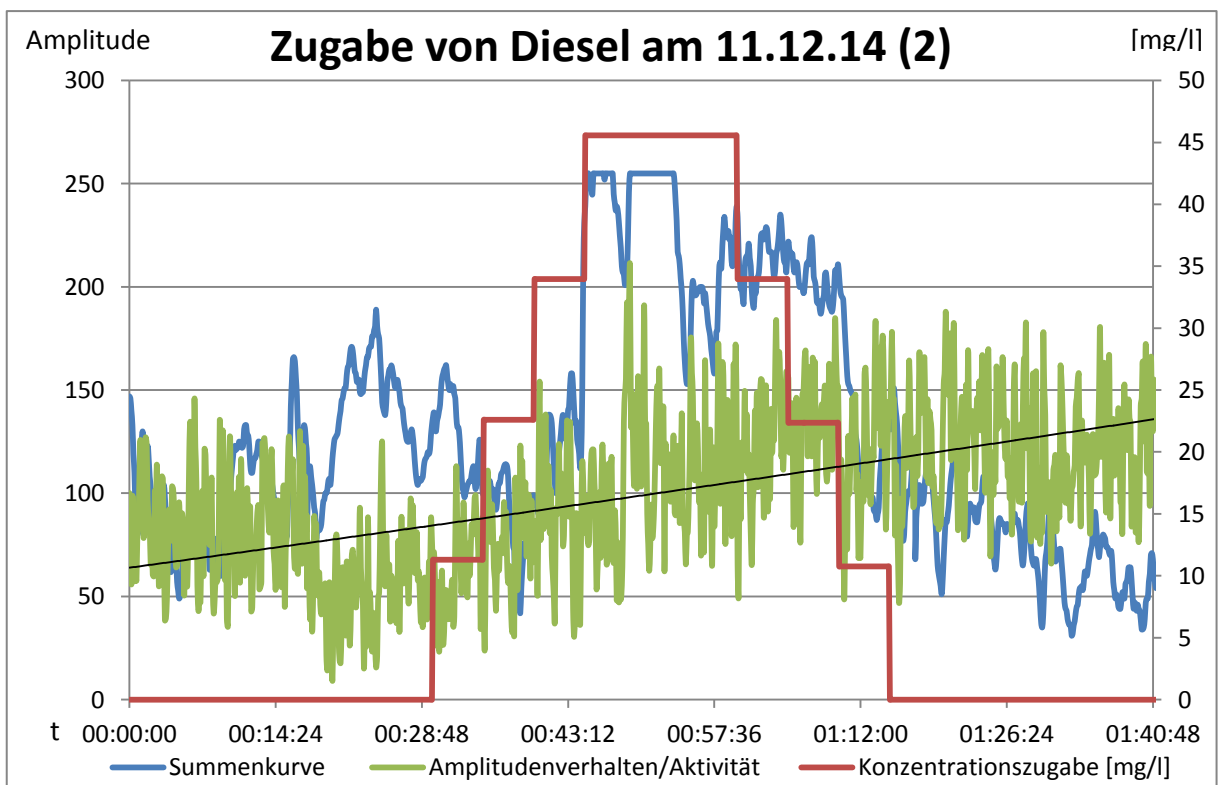


Abbildung 32: Toxizitätsdiagramm von Diesel 2 am 11.12.14 bei steigender hinzugefügten Konzentration bis maximal 46 mg/l

5.5 Toxizitätstests mit Wasserasseln

Im Folgenden wurden die bereits getätigten Versuche mit ausgetauschten Organismen wiederholt. Die Gammariden/Bachflohkrebse wurden gegen Wasserasseln in die Messzellen gesetzt. Zuerst musste eine Verdünnung zwischen Trinkwasser und dem Probewasser aus der Vorklärung untersucht werden.

Das Rohdatendiagramm (siehe Abbildung 34) zeigt das sehr ruhige Verhalten der Wasserasseln im Vergleich zu den Bachflohkrebsen. Das Diagramm gibt den Amplitudenverlauf aller acht Kammern ohne Verdünnung wieder. Die Wasserasseln befinden sich im reinen Trinkwasser ohne Vorklärwasser. Trotz der geringen Aktivitäten zeigen nur Kammer 1 und Kammer 7 einen etwas erhöhten Amplitudenausschlag, trotzdem bewegt sich die Summenkurve zu dem alarmgebenden Plateau. Über Nacht wurden 78 Alarme im reinen Trinkwasser aufgezeichnet.

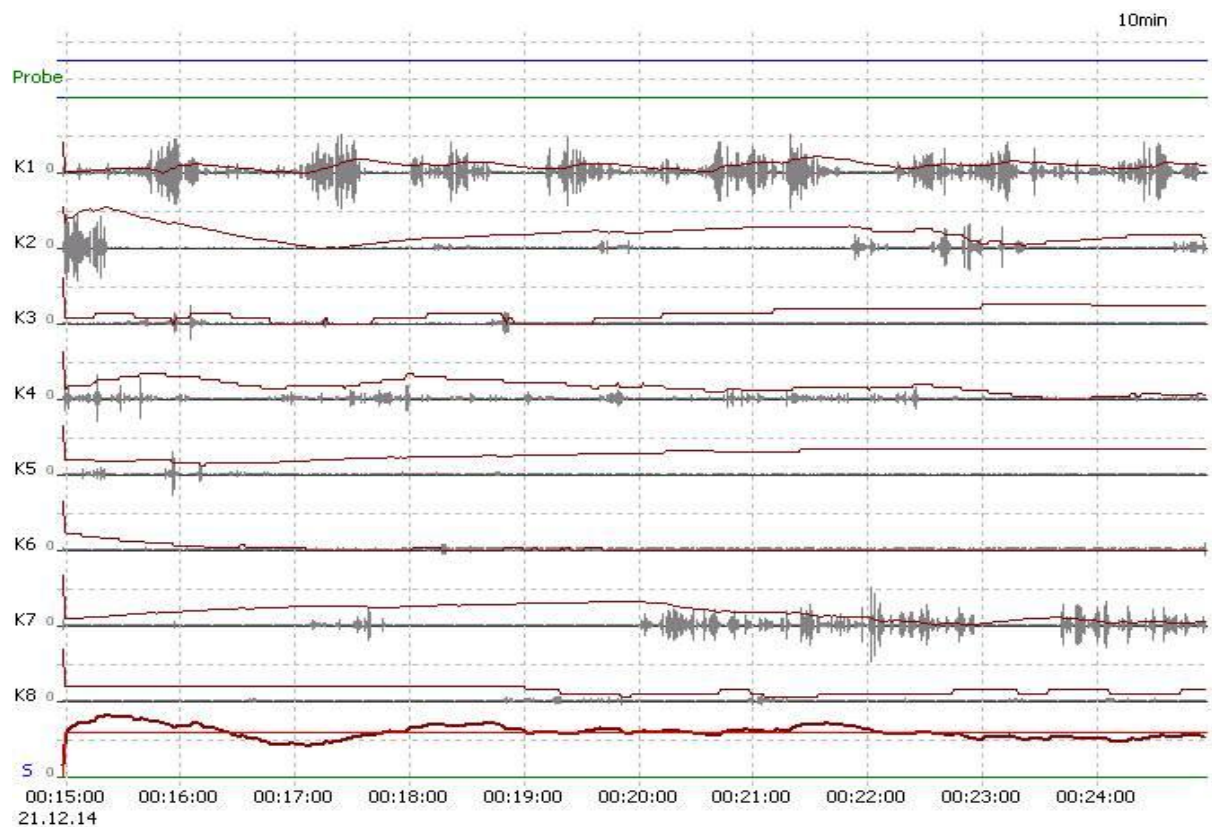


Abbildung 34: Rohdatendiagramm vom 21.12.14 beim Versuch mit Wasserasseln und reinem Trinkwasser

Das Rohdatendiagramm (siehe Abbildung 35) zeigt einen ähnlichen Verlauf der Amplitudenausschläge bei einer Verdünnung von 1:15 zwischen Trinkwasser und Probewasser aus der Vorklärung. Der Verlauf der Amplituden ist immer gleich und eine kleinste Veränderung in der Bewegung der Wasserasseln führt zu einem Alarm.

Weitere Aufzeichnungen sind nicht möglich, da eine Kontamination nicht untersucht werden kann, da der allgemeine Verlauf nicht überschaubar ist, wie es bei den Bachflohkrebsen der Fall war.

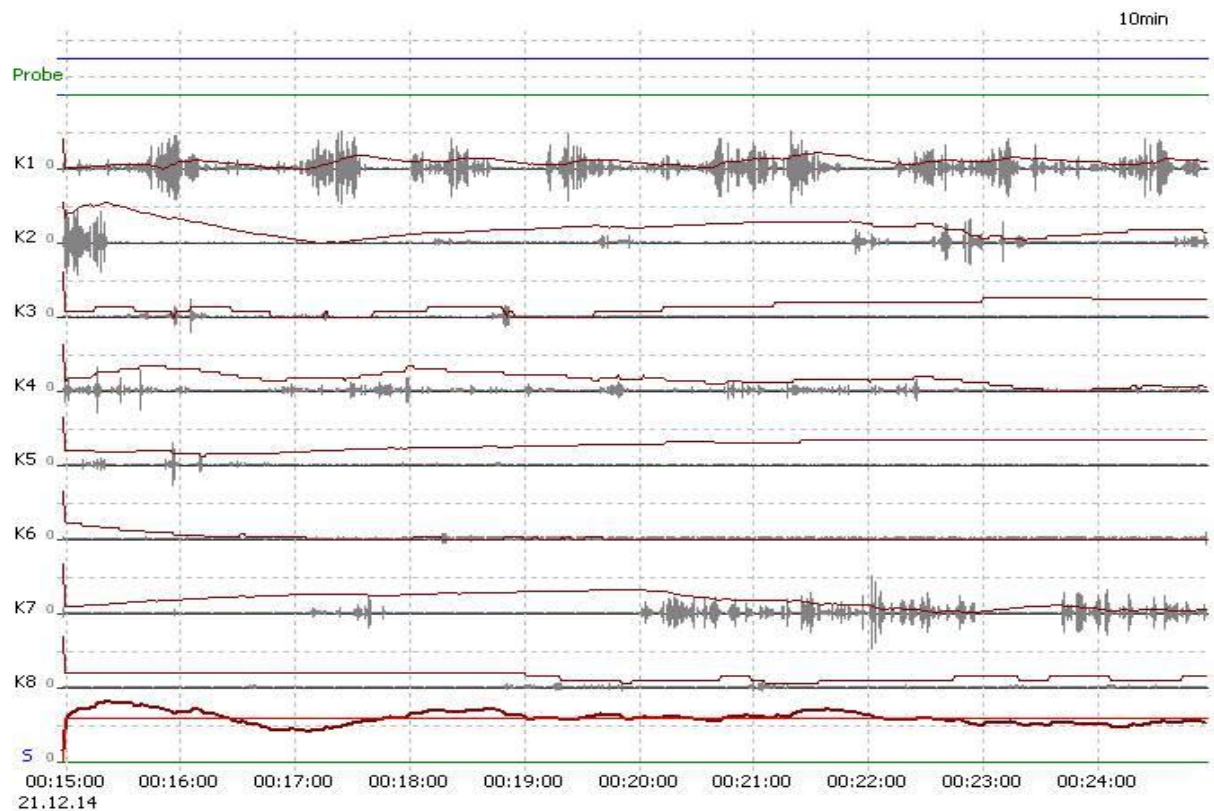


Abbildung 35: Rohdatendiagramm vom 21.12.14 beim Versuch mit Wasserasseln und einer Verdünnung von 1: 15 zwischen Vorklärwasser und Trinkwasser

6. Diskussion

6.1 Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Tracer Versuche bewiesen eine Durchmischung im Versuchsbecken von wasserlöslichen Stoffen. Die Verdünnungsreihe mit Bachflohkrebsen/Gammariden als Testorganismen haben gezeigt, dass Bachflohkrebse mit Probewasser aus der Vorklärung keine Aktivitätsschwankungen bei einer Verdünnung von 1:12 aufweisen. Geringere Verdünnungsfaktoren führten zu Störungen.

6.1.1 Schwermetalle

Die Ergebnisse der Toxizitätstest zeigen, dass Kupfer, Chrom und Nickel mit der verwendeten Spezies und der verwendeten Biomonitoranlage nachweisbar sind. Es konnte bei allen drei Schwermetallen eine explizierte Erhöhung der Aktivität zwischen Phase ohne Schwermetall und Phase mit Schwermetall nachgewiesen wer-

den. Es zeigt sich allerdings eine ähnliche Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen. Es kann somit kein direkter Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität erkannt werden.

Nach dem Einsetzen der Gammariden sinkt die Summenkurve meistens, da sich die Tiere nach der Einsetzphase langsam beruhigen. Solange noch keine Reaktion im Amplitudenverlauf während der Kontaminationsphase zu sehen ist, liegt die Schadstoffkonzentration unterhalb der Sensibilität der Gammariden. Sobald die Sensibilitätsschwelle überschritten wird, sinkt in den meisten Fällen die Amplituden/Aktivitäten rapide ab und folgerichtig steigt die Summenkurve dabei rapide an, da der kurzfristige Mittelwert nach unten vom langfristigen Mittelwert abweicht. Die Absolutwerte, die positiv sind, addieren sich zu der Summenkurve. Nach dem ersten „Toxinschock“ schalten die Tiere von Drift auf aktive Flucht um. Diesmal steigen die Aktivitäten stark über den langfristigen Mittelwert an. Auch hier addieren sich wieder die Abweichungen zu einer hohen Summenkurve. Nach Erreichen der maximalen Konzentration klingt diese langsam im Versuchsbecken ab und sie sinkt unterhalb der Sensibilitätsgrenze. Die Amplituden bleiben jedoch in den meisten Fällen oberhalb des Ausgangsniveaus. Vermutlich liegt eine nachhaltige Beeinflussung der Tiere durch das Schwermetall vor. Dies würde allerdings erst eine längere Beobachtung beweisen.

Schwermetalle zeigen in der Regel eine verzögerte Reaktion, sie scheinen oftmals bestimmte Stoffwechselketten zu stören, Membrankanäle zu beeinträchtigen oder reaktive Elemente wie beispielweise das Eisenatom im Hämoglobin zu ersetzen (Knie, 1978). Daher sind die Reaktionen oft zeitverzögert und insbesondere individuell unterschiedlich. Es liegt meistens eine deutliche Reaktion vor, die dann auch zu einem Alarm führt. Bei einer zu schnell steigenden, hohen Konzentration zeigen sich vermutlich schon die ersten wirklichen Auswirkungen im Stoffwechsel der Tiere. Die Versuche haben gezeigt, dass beim Eintreffen einer Konzentration weit oberhalb der Sensibilitätsgrenze eine lange Verzögerung der Reaktion und damit auch des Alarms vorliegt. Bei Konzentrationen nahe der Sensibilitätsgrenze verlaufen die Konzentrationskurven und die Summenkurve nahezu parallel und es wird eine eindeutige, zeitnahe Reaktion erfolgen. Der Schadstoff wird dann schnell erkannt und alarmiert.

Die Versuche haben auch gezeigt, dass es keinen direkten Zusammenhang zwischen der jeweiligen Konzentration und der Reaktion, gezeigt an den Amplitudenwerten, gibt. Die Amplitudendiagramme weisen auf diesen nicht vorhandenen Zusam-

menhang hin. Da es sich um einen Biosensor handelt, um einzelne Tiere, die ganz individuell reagieren können, kann so ein Zusammenhang auch nicht möglich sein. Jedes Individuum reagiert auf denselben Schadstoff unterschiedlich. Eines der Tiere reagiert mit Drift-Verhalten, das andere mit Fluchtverhalten. In der Summe würde so ein Beispiel, wenn 50 % driften und 50 % flüchten, ein Normalverhalten im Biomonitor aufzeigen. Einige Schadstoffversuche, vor allem die mit hohen Konzentrationen, lassen sich damit erklären, dass es nicht zur erwünschten Reaktion kommt.

Die Datenpunktdiagramme beweisen eine Reaktion auf die jeweiligen Schadstoffe. Durch den t-Test konnte aber nur ein eindeutiges Ergebnis bei Kupfer erzielt werden. Kupfer erweist einen eindeutig, signifikanten Unterschied. Nickel und Chrom nur einen leichten, signifikanten Unterschied zum Signifikanzniveau von 95 %. Damit könnte für Kupfer folgendes „Alarmsignal“ festgelegt werden: Wenn die Aktivität der Phase ohne Kontamination, die bekannt sein muss, sich in allen Kammern zwischen zwei bis drei Aktivitätswerten in kurzer Zeit erhöht, besteht der Verdacht der Kontamination und es sollte analytisch bestätigt werden.

Dadurch, dass der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Kupfer bei 2mg/l liegt und eine eindeutige Reaktion der Testspezies schon bei 150 µg/l aus den Toxizitätstests ersichtlich ist, könnte die Anlage schon bei einer sehr geringen noch ungefährlichen Konzentration für Menschen einen möglichen Alarm auslösen. Durch die Verdünnung von 1:12, würde der SensaGuard auf eine Kupferkonzentration von $12 \times 150 \mu\text{g/l} = 1,8 \text{ mg/l}$ anschlagen. Mikroorganismen der aeroben Abwasserbehandlung werden sogar erst ab 5 mg/l gehemmt. Dies spricht dafür, dass eine zeitnahe Erkennung möglich ist, damit reagiert werden kann. Reinkulturen im Laboratorium haben eine hemmende Wirkung bereits bei 50 µg/l Kupfer. Diese Konzentration kann nach Untersuchungen vom SensaGuard nicht erkannt werden. Es handelt sich im untersuchten Abwassersystem nicht um Reinkulturen und die am höchsten gemessenen Kupferkonzentrationen auf dem Klärwerk von 510 µg/l haben den Mikroorganismen in der Belebung nicht geschadet. Der biologische Abbauprozess funktionierte weiterhin. Die Versuche haben zudem auch gezeigt, dass die Gammariden sehr empfindlich auf Kupfer reagieren. Trinkwasser allgemein enthält bereits eine Kupferkonzentration von 80-100 µg/l, hierbei zeigen die Gammariden keine Auffälligkeiten, ab einer gesamten Konzentration von 150 µg/l hingegen schon, wie die Toxizitätsdiagramme beweisen.

Die Versuche im Zuge dieser Bachelor-Arbeit haben aber auch gezeigt, dass Konzentrationen von Nickel mit 90 µg/l und Chrom mit 35 µg/l erkannt werden können. Durch die Verdünnung (1:12) sind die Konzentrationen von Nickel mit 1,08 mg/l und Chrom mit 420 µg/l im „normalen“ Klärwerksbetrieb erkannt worden. Für Nickel liegt dieser Konzentrationswert weit über der hemmenden Konzentration aus der Literatur für Mikroorganismen. Bei Chrom hingegen liegt der Grenzwert weit über dem hemmenden Grenzwert für Mikroorganismen aus der Literatur. Der Biosensor würde somit nach diesen Werten die Biologie vor Chrom schützen können, da die Gammariden sensibel darauf reagieren. Vor Nickel hingegen könnte der Biosensor nicht rechtzeitig warnen, und die biologische Abwasserbehandlung könnte geschädigt werden.

Es wird das Klärwerk von Hamburg Wasser betrachtet. Dort soll die biologische Abwasserbehandlung geschützt werden, insbesondere die dort lebenden Mikroorganismen. Das Klärwerk besitzt 16 Belebungsbecken in Dradenau, die jeweils ein Fassungsvermögen von 8500 m³ besitzen. In den Belebungsbecken in Dradenau sind somit 136.000.000 Liter Abwasser. Um eine gefährdende Konzentration laut Literatur im Belebungsbecken zu erreichen, müssten die gewählten Schwermetalle in hohen Mengen auftreten, da eine allgemeine Verdünnung durch die große Dimension der Klärwerksanlage gegeben ist. Kupfer müsste in einer Menge von 244,8 kg auftreten, damit der SensaGuard auf Kupfer mit der 1:12 verdünnten Konzentration von 150 µg/l anschlägt. So ein Vorfall ist in der Theorie möglich, aber äußerst unwahrscheinlich.

Für Kläranlagen, deren Schlamm anders als in Hamburg nicht in die Verbrennung geht, sondern immer noch in die Landwirtschaft, kann es interessant sein, auch Konzentrationen deutlich unterhalb von Hemm-Konzentrationen festzustellen. Hier ergibt sich der Schaden für den Betreiber aus dem der Anlagerung an den Schlamm und dessen zu hohen Werten im Vergleich zu den Grenzwerten der Düngemittelverordnung. Wenn es sich allerdings um kontinuierliche Zulaufkonzentrationen handelt, würde das System des SensaGuards auch nicht funktionieren.

6.1.2 Mineralöle

Der Diesel Versuch hat gezeigt, dass keine homogene Durchmischung des Öls im Versuchsbecken durch die 4 Versuchskammern gegeben ist. Die analysierten Ergebnisse bestanden bei Diesel nur noch aus 1,5% der ursprünglich hinzugegebenen

Menge und Diesel 2 aus 6 % der vorherigen Diesel Menge die hinzugefügt wurde. Diesel 2 wurde in einer geringeren Konzentration hinzugegeben und doch in einer höheren Konzentration als Diesel 1 analysiert. Da die Mengen eingerührt worden sind und Diesel 2 häufiger in kleinen Mengen zugegeben wurde, kam eine bessere Durchmischung zu Stande. Der SensaGuard hat in beiden Fällen einen Alarm gegeben und die Gammariden sind mit dem Öl, welches sie nur noch in kleinen Konzentrationen erreichte, aktiver geworden. In der Realität erhält der SensaGuard über Pumpen, die nicht an der Oberfläche sind, das Abwasser. Da Öl sich an der Oberfläche sammelt gelangt dieses nicht in den vorherrschenden Konzentrationen zum Biosensor. Dazu kommt die geringe Verteilung im Versuchsbecken selbst, welches das Gerät nur wenig brauchbar macht für eine frühzeitige Erkennung von Mineralölen. Dennoch reagieren die Gammariden sehr sensibel bereits bei ganz geringen Konzentrationen an Diesel. Der direkte Nutzen zur Erkennung von Mineralöl ist auf dem Klärwerk mit dem Aufbau nicht gegeben.

6.2 Funktionalität und Aufwand

Die Gammariden reagieren sehr sensibel auf verschiedene Schadstoffe. Von Wasserasseln kann so eine Aussage nicht getroffen werden anhand der getätigten Versuche. Eine Frühwarnung vor den Schadstoffen durch den SensaGuard ist gegeben, wenn die Konzentrationen nicht zu groß sind. Die Mehrzahl der Gammariden muss sich vor Eintreffen des Schadstoffs ruhig in ihrer Aktivität verhalten, damit eine plötzliche Änderung der Wasserqualität durch einen Schadstoff bemerkt durch den SensaGuard wird. Die Summenkurve, welche aus den Absolutwerten der langfristigen und kurzfristigen Mittelwerte besteht, würde keine Veränderung aufzeigen, wenn die Amplituden schon so hoch sind, dass ein Schadstoff keine großartige Veränderung dazu bringen würde. Der Alarm würde ausbleiben. Zu hohe Konzentrationen oberhalb der Sensibilitätsgrenze der Gammariden können auch nicht rechtzeitig erkannt werden, da das Biosystem damit „überfordert“ ist. Die Möglichkeit, dass es plötzlich zu so einer hohen Konzentration kommen könnte ist aber eher unwahrscheinlich. Vielmehr würden geringe Konzentrationen auf dem Klärwerk auftreten, die dann frühzeitig erkannt werden können durch den SensaGuard, damit hat man genügend Zeit zum Handeln.

Möglichkeiten zum Handeln in einem Schadstofffall wäre das direkte Abschlagen des Abwassers in die Elbe, damit die Mikroorganismen in der biologischen Abwasserbehandlung nicht betroffen sind. Auf dem Klärwerk besteht zu dem ein Notfallplan, den

man direkt befolgen kann. Da der SensaGuard rechtzeitig Schadstoffkonzentrationen in kleineren Mengen alarmiert, könnten noch zusätzlich im Alarmfall Laborproben getätigt werden, die dann eine Entscheidung zum weiteren Vorgehen erleichtern. Falls es somit zu einer Vergiftung gekommen ist, besagt der Notfallplan, dass vorrangig das Klärwerk Dradenau durch Speichern des Giftes in leeren Becken und/oder Speichern des Giftes in bereits gefüllten Becken durch Verdrängen des Wasserkörpers geschützt werden muss. Wenn die schädliche Menge sich in der Belebungsanlage Köhlbrandhöft Süd befindet, soll das Umgehungsgerinne geschlossen werden und die gesamte Wassermenge soll durch die Belebungsanlage geleitet werden. Der Rücklaufschlamm soll auf ein Minimum reduziert werden. Die Belüftung der Belebungsanlage soll auf ein Maximum erhöht werden und der Überschussschlammabzug muss eingestellt werden.

Der Betreuungsaufwand für den SensaGuard fällt sehr gering aus, wenn das System komplett angeschlossen ist und läuft. Einmal die Woche müssen die Gammariden in ihren acht Messzellen ausgetauscht werden. Gleichzeitig füttert man die Tiere in ihrem Rehabilitationsbecken mit ein paar Blättern und zusätzlich einem Garnelen Futterkonzentrat. Es wird für das Gerät etwas Platz, wie für einen größeren Schreibtisch, benötigt. Falls es ausgerechnet während eines Gammariden-Austausches zu einem Schadstofffall kommen sollte, wird dieser nicht erkannt. Die Gammariden würden in eine kontaminierte Umgebung gesetzt werden, sie würden sich nicht beruhigen und wären von Anfang an sehr aktiv. Die alarmbringende Summenkurve würde keine Veränderung aufweisen und somit keinen Alarm geben können.

6.3 Ausblick

Da bisher mit dem Gerät SensaGuard noch keine Versuche im Abwasserbereich unternommen worden sind und sich diese Bachelor-Arbeit zum ersten Mal mit einer solchen Fragestellung auseinandersetzt, würden weitere Versuche noch mehr Erkenntnisse bringen. Bisher gibt es kein Messsystem, welches direkt Schwermetalle in geringen Konzentrationen frühzeitig und in Echtzeit erkennt, damit rechtzeitig reagiert werden kann. Die meisten Analysen verlaufen in Stichproben.

In dieser Arbeit wurde der SensaGuard so integriert, dass er direkt hinter einer Filtereinheit eines anderen Versuches lag, dadurch war das Vorklärwasser vorgefiltert und es konnte eine Verdünnung von 1:12 erreicht werden. Interessant wäre es somit, mit

welcher „allgemeinen“ Verdünnung des Vorklärwassers die Gammariden zurechtkommen, damit dies auch auf andere Klärwerksbetriebe zutreffend ist.

In Zukunft sollten Toxizitätstest mit weiteren Schadstoffen und vor allem Schadstoffmischungen durchgeführt werden. Gerade im Abwasser befindet sich nicht immer nur ein Schadstoff zurzeit. Bei einer Schadstoffmischung könnten die Organismen ggf. viel sensibler reagieren bei geringeren Konzentrationen der einzelnen Schadstoffe.

Eine computergestützte Auswertung kann Daten unterschiedlicher Messungen kombinieren und aus dem Gesamtbild können die einzelnen Schlüsse gezogen werden. Der SensaGuard könnte eventuell nicht signifikant genug sein sondern nur in Kombination mit anderen Daten/Analysen.

Anhang

T-Test Erläuterung

Am Beispiel von Kupfer wird der t-Test einmal gemacht. Jede einzelne Kammer wird zuerst geprüft. Man nimmt sich eine gesamt Menge m , für Kupfer sind es genau 300 Werte.

$n = (m/2)+1 \rightarrow n=151$, nun bestimmt man die Mittelwerte der ersten 150 Werte und anschließend die Mittelwerte der zweiten 150 Werte. Daraus muss jeweils noch die Varianz berechnet werden. Die jeweiligen Mittelwerte werden subtrahiert. Der Absolutwert der Subtraktion dividiert durch die Wurzel $(s_1^2+s_2^2)/n$ ergibt den t-Wert. Dieser wird dann mit dem Prüfwert von 1,97 verglichen und entscheidet über den Signifikanzunterschied.

Nachdem diese Rechnung für jede Kammer vollzogen wurde, werden alle Ergebnisse der acht Kammern addiert und durch acht geteilt. Damit erhält man den gesamt t-Wert.

Gezeigt wird damit, ob es einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden ausgewählten Mengen gibt.

Diesekraftstoff Analyse



Hamburger Stadtwässerung AöR, Postfach 28 14 55, 20504 Hamburg

Hamburger Stadtwässerung
Herr Laurich
WE210
Köhlbranddeich 1
20457 Hamburg

Abwasserlabor der
Hamburger Stadtwässerung
akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17025



Qualitätsm. u. Technologieentwicklung
Abteilung: Abwasserlabor
Ansprechpartner: Hr. Dr. Reinhardt
Besucheradresse: Köhlbranddeich 1,
20457 Hamburg
Telefon: 040/7888-54520
Telefax: 040/78881-54599
Mobil: 0173/6416104
E-Mail: heiko.reinhardt
@hamburgwasser.de
Unser Zeichen: QT420

Druckdatum: 16.12.14

Berichtsdatum: 16.12.14

Analysenbericht

Analysenbericht Nr.: 1425633
Probenbezeichnung: Abwasser
Probenherkunft: KNVKAL
Bemerkungen:
Versuch "Bachflohkrebe",
KNVKAL Diesel2

Probenahmedatum: 11.12.14
Uhrzeit: keine Angabe
Probenehmer: keine Angabe
Probenahmeart: Stichprobe
Probeneingang: 11.12.14
Prüfzeitraum: 11.12.14 bis 16.12.14

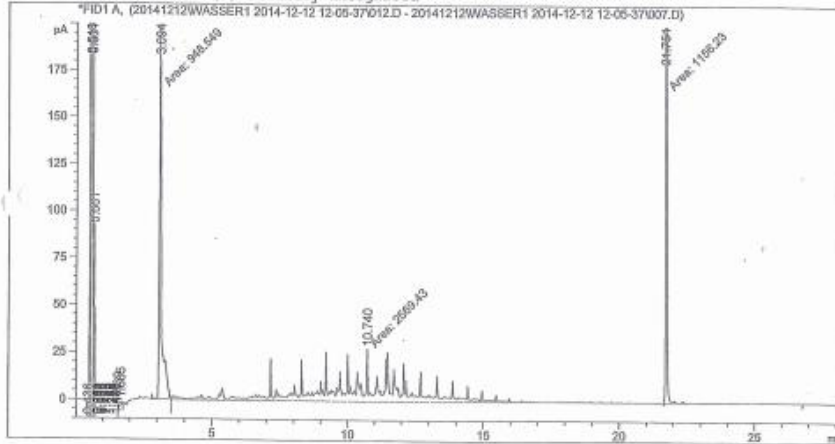
Parameter	Messwert	unterer GW	oberer GW	Einheit	Methode
Kohlenwasserstoff-Index	<3,0			mg/L	DIN EN ISO 9377-2

Mit freundlichen Grüßen

Dr. Heiko Reinhardt
-Referatsleiter-

Method (Sequence)
Last changed : 12/12/2014 12:05:37 PM by SYSTEM
Method Info : KMH53

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Area Percent Report

Created By : Signal
File Data Modified : 1/15/2013 1:29:50 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

C_{KW} 2,7 mg/L

88 3,0 mg/L

Signal 1: FID1 A,
Signal has been modified after loading from rawdata file!

16.12.14

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	9.221		0.0000	0.00000	0.00000	KW-Index

llj

Abbildung 36: Chromatogramm Diesel 2

Fotos



Abbildung 37: Rathmannsdorfer Schleuse am Zufluss des alten Eiderkanals (Herkunft der Gammariden)

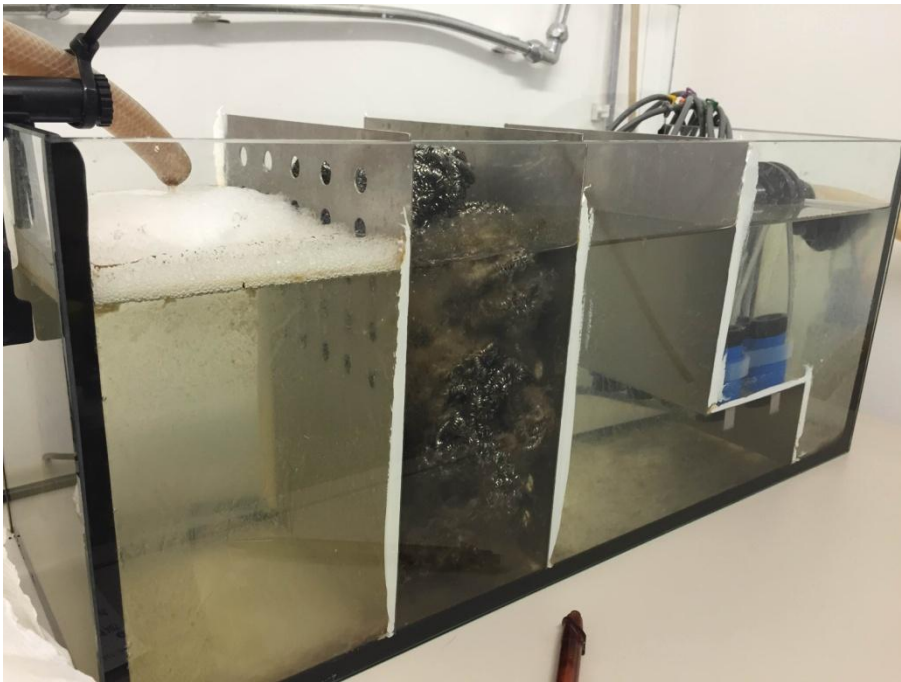


Abbildung 38: SensaFlow mit Einlassschlauch

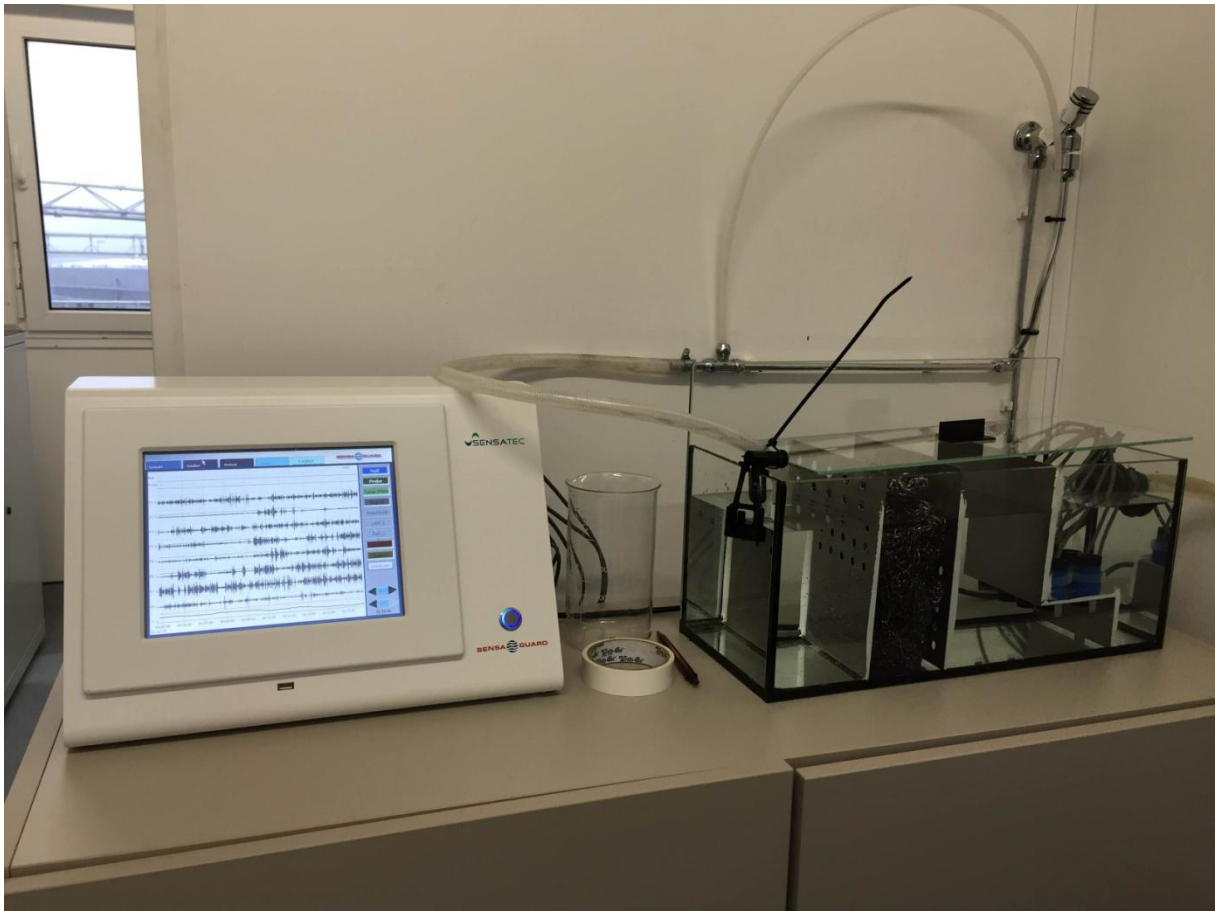


Abbildung 39: SensaGuard mit SensaFlow im Messcontainer



Abbildung 40: Aquarium/Rehabilitationsbecken mit Filtereinheit, links davon die Membranpumpe und Futtermittel

Literaturverzeichnis

- ATV-Arbeitsberichte. (1982). SCHWERMETALLE IM HÄUSLICHEN ABWASSER UND KLÄRSCHLAMM. 29. Jahrgang , S. 955-958.
- Besch, W.-K., Hamm, A., Lenhart, B., Melzer, A., Scharf, B., & Steinberg, C. (1992). *LIMNOLOGIE FÜR DIE PRAXIS-GRUNDLAGEN DES GEWÄSSERSCHUTZES*. Landsberg am Lech: ecomed.
- Brauer, H. (Mai 1991). Chemie Ingenieur Technik. *ABWASSERREINIGUNG BIS ZUR REZYKLIERUNGSFÄHIGKEIT DES WASSERS* .
- Bruch, W. (1988). *VERFAHRENSTECHNIK DER MECHANISCHEN, THERMISCHEN, CHEMISCHEN UND BIOLOGISCHEN ABWASSERREINIGUNG*. Baden-Baden: GVC VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.
- Bundschuh, M., Zubrod, J. P., & Schulz, R. (2011, August). THE FUNCTIONAL AND PHYSIOLOGICAL STATUS OF GAMMARUS FOSSARUM. *Environmental Pollution* 151 , pp. 244-249.
- Cairns, J. J., Dickson, K., Sparks, R., & Waller, W. (1970). A PRELIMINARYREPORT ON RAPID BIOLOGICAL INFORMATION SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL. *Journal of Water PollutionControl Federation* 42(5) , S. 685-703.
- Gerhardt, A. (2007, Vol. 9). BIOMONITORING WITH GAMMARUS PULEX AT THE MEUSE (NL), ALLER (GER) AND RHINE (F) RIVERS WITH THE ONLINE MULTISPECIES FRESHWATER BIOMONITORING. *Journal of Environmental Monitoring JEM* , pp. 979-985.
- Gerhardt, A., Ingram, M., Kang, I., & Klitzur, S. (2006). IN SITU ON-LINE TOXICITY BIOMONITORING IN WATER RECENT DEVELOPMENTS. *Environmental Toxicology and Chemistry* .
- Groen, L., & Stellema, I. (August 1981). KUPFERGEHALTE IM KLÄRSCHLAMM IN BEZUG ZUR QUALITÄT DES TRINKWASSERS VON DEN GRUNDWASSERPUMPSTATIONEN FRIESLAND, GRONINGEN UND DRENTHE. *Gesundheit für Umwelthygiene in den Provinzen Friesland, Groningen und drenthe* .
- Gunatilaka, A., & Diehl, P. (2001). *Biomonitors and Biomarkers as Indicators of Environmental Change- A BRIEF REVIEW OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL*

- CONTINUOUS MONITORING OF RIVERS IN EUROPE AND ASIA*. Worms, Germany: Environment Science Research, Vol. 56.
- Hamburg Wasser. (2014). *ABWASSERREINIGUNG IN HAMBURG*. Abgerufen am 14. 10 2014 von <http://www.hamburgwasser.de/abwasserreinigung.html>
- Henze, Harremoës, Jansen, I., & Arvin. (2002). *WASTEWATER TREATMENT*. Heidelberg: Springer.
- Knie, J. (1978). Der Dynamische Daphnientest- EIN AUTOMATISCHER BIOMONITOR ZUR ÜBERWACHUNG VON GEWÄSSERN UND ABWÄSSERN. *Wasser und Boden* , S. 310-312.
- Koppe, P., & Stozek, A. (1990). *KOMMUNALES ABWASSER*. Essen: Vulkan-Verlag.
- Kunz, P. (1992). *GEZÜCHTETE MIKROORGANISMEN IN ABWASSERREINIGUNGSANLAGEN*. Ehningen bei Böblingen: expert verlag.
- Kunz, P. (1987). *PROZESSFÜHRUNG VON KLÄRANLAGEN*. Witten: Springer-Verlag.
- Kunz, P., Kienle, C., & Gerhardt, A. (2010). *GAMMARUS SPP. IN AQUATIC ECOTOXICOLOGY AND WATER QUALITY ASSESSMENT: TOWARD INTEGRATED MULTILEVEL TEST. REVIEWS OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY*. Heidelberg: Springer Science + Business Media.
- Küster, E., Dorusch, F., Vogt, C., Weiss, H., & Altenburger, R. (2004). ONLINE BIOMONITORS USED AS A TOOL FOR TOXICITY REDUCTION EVALUATION OF IN SITU GROUNDWATER REMEDIATION TECHNIQUES. *Biosensors and Bioelectronics* 19 , pp. 1711-1722.
- Linnaeus. (1758). *SYSTEMA NATURAE-GENUS HOMO*.
- Ludwig, H. (2003). *TIERE UND PFLANZEN UNSERER GEWÄSSER-MERKMALE, BIOLOGIE, LEBENSRAUM,GEFÄHRUNG (1. AUFLAGE)*. München: BLV Verlagsgesellschaft mbH.
- Nicola Giudici, M., Migliore, L., & Guarino, S. (1987). SENSITIVITY OF ASELLUS AQUATICUS (L.) AND PROASELLUS COXALIS DOLLF. (CRUSTACEA;ISOPODA) TO COPPER. *Hydrobiologia* 146 , S. 63-69.
- Schaefer, M. (2010). *BROHMER-FAUNA VON DEUTSCHLAND* . Wiebelsheim: Quelle und Meyer Verlag GmbH & Co.

- Schmitz-Möller, P., & Krebs, F. (1996). STAND DER BELASTUNG DES RHEINS MIT SCHADSTOFFEN UND AUSSAGEKRAFT DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE. *Biomonitoring. Ministerium für Umwelt und Forsten (HRsg), Advanced Biology GmbH*, S. 101-117.
- Stephenson, R. L., & Blackburn, J. J. (1998). *THE INDUSTRIAL WASTEWATER SYSTEMS HANDBOOK*. USA: LEWIS PUBLISHERS.
- Vellinger, C., Parant, M., Rouselle, P., Immel, F., Wagner, P., & Usseglio-Polatera, P. (2012). COMPARISON OF ARSENATE AND CADMIUM TOXICITY IN A FRESHWATER AMPHIPOD (*GAMMARUS PULEX*). *Environmental Pollution Vol. 160*, S. 66-73.
- Wesenberg-Lund, C. (1939). *BIOLOGIE DER SÜSSWASSERTIERE-WIRBELLOSE TIERE*. Wien: Julius Springer Verlag.
- Westheide, W., & Riege, R. (1996). *SPEZIELLE ZOOLOGIE-ERSTER TEIL: EINZELLER UND WIRBELLOSE TIERE*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag.

Richtlinien und Gesetze

- AbwV (1997):** *Abwasserverordnung-Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer*. Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108,2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 2. September 2014 (BGBl. I S.1474) geändert worden ist
- BBodSchV (1999):** *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung* vom 12. Juli 1999 (BGBl.I S. 1554), zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden
- DVGW-Arbeitsblatt W 151 (1962):** *Eignung von Oberflächenwasser als Grundstoff für die öffentliche Trinkwasserversorgung*
- HmbAbwG (2001):** *Hamburgisches Abwassergesetz (HmbAbwG)* vom 24. Juli 2001, HamGVBl. S. 80 *Allgemeine Einleitungsbedingungen* nach § 11 HamGVB vom 12.09.2007 S.284
- TrinkwV (2001):** *Trinkwasserverordnung-Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch* vom 28. November 2011, *Ordnungswidrigkeiten* nach §25, BGBl.I Nr 61 vom 06.12.2011 S. 2370)

WHG (2010): *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz-WHG)*, WHG, Ausfertigungsdatum: 31.07.2009 (BGB1.I S. 2585), in Kraft getreten am 07.08.2009 bzw. 01.03.2010, zuletzt geändert durch Gesetz vom 21.01.2013 (BGB1. I S. 95) m.W.v. 29.01.2013

Versicherung

„Ich versichere, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig angefertigt und mich fremder Hilfe nicht bedient habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß veröffentlichtem oder nicht veröffentlichtem Schrifttum entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.“
