Verbundprojekt: Integratives Management mehrfach genutzter Trinkwassertalsperren (IntegTa), Teilprojekt 6: Entwicklung und Erprobung eines LC-OCD-OND-Detektors

Abschlussbericht

für: BMBF, Forschungszentrum Karlsruhe
Außenstelle Dresden
Frau A. Kenner
Hallwachstr. 3
01069 Dresden

Dr. Stefan A. Huber
Andreas Balz
Dr. Michael Abert

31.03.2010

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02 WT 0724 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

1 EINLEITUNG 5

1.1 DIE BESTEHENDE LC-OCD-METHODE 5

1.2 NOTWENDIGKEIT EINES OND 5

2 ENTWICKLUNG DES OND 7

2.1 APPARATIVE ENTWICKLUNG DES OND 7

2.1.1 Methodik der Stickstoffdetektion 7

2.1.2 Bauprinzip der „Nase“ und „Rinne“ 7

2.1.3 Bauprinzip des geteilten Eluentenflusses 8

2.2 ANALYSE VON MODELLSUBSTANZEN 11

2.3 ANALYSE VON REALPROBEN 13

2.4 ERMITTLUNG DER NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZE 15

3 UNTERSUCHUNG VON TRINKWASSERTALSPERRENWÄSSERN 16

3.1 ÜBERBLICK ÜBER DAS TALSPERRENSYSTEM 16

3.2 DARSTELLUNG DER VERSCHIEDENEN FRAKTIONEN DER LC-OCD-OND-METHODE 17

3.3 LC-OCD-OND-FRATIONEN IN DEN UNTERSUCHTEN TALSPERREN-PROBEN 20

3.4 KORRELATIONEN ZWISCHEN DOC-GEHALT, SAK_{254} UND KONZENTRATION AN BIOPOLYMEREN 22

3.5 ERGEBNISSE DER ERSTEN PROBENAHMEKAMPAGNE (WASSERTECHNISCHE EINRICHTUNGEN DER LANDESTALSPERRENVERWALTUNG (LTV) DES FREISTAATES SACHSEN) 24

3.6 TIEFENBEPROBUNG DER TS LEHNMÜHLE UND KLINGENBERG 33

3.7 „QUALITÄT“ DER BIOPOLYMERE IN DEN TALSPERREN-PROBEN 39

3.8 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER BEPROBUNG DER TS 41

4 WEITERE ANWENDUNGSGEBIETE FÜR DEN OND 43

1 Einleitung

1.1 Die bestehende LC-OCD-Methode

Das LC-OCD-System ist ein flüssigchromatographisches System, dass nach der Auftrennung einzelner Wasserinhaltsstoffe anhand einer Größentrennsäule (SEC-Säule) eine Unterscheidung einzelner Fraktionen und eine quantitative Detektion des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) erlaubt. Unter Mithilfe dieses analytische Systems konnten in der Vergangenheit u. a. die Auswirkung auf die einzelnen DOC-Fraktionen von Verfahren bei der (Trink-)Wasseraufbereitung im Detail untersucht werden und dadurch ein tieferes Verständnis der Prozesse erlangt werden.

1.2 Notwendigkeit eines OND

Neben dem organischen Kohlenstoff gerät der organische Stickstoff (N_{org}) in zunehmendem Maße in den Fokus der Aufmerksamkeit. Dies hat viele Gründe: Stickstoff stellt – neben Phosphor – eine Minimumkomponente beim Wachstum von (aquatischen) Mikroorganismen dar. Im Allgemeinen resultiert aus einem erhöhten Stickstoff-Gehalt ein vermehrtes Wachstum von Mikroorganismen, was zu einer negativen Beeinträchtigung der Gewässerqualität von Oberflächenwässern (z. B. Algenblüte) oder auch zu Problemen bei der Wasseraufbereitung und –verteilung (z. B. Algentoxine, Wiederverkeimung im Trinkwassernetz) führt. Des weiteren werden N-haltige Verbindungen zunehmend als Präkursoren für geruchsintensive bzw. gesundheitlich bedenkliche Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bei der Trinkwasseraufbereitung identifiziert.

Ein weiterer Punkt gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung: Die Untersuchung des organischen Foulings von Membranen zur Wasseraufbereitung. Membran-verfahren werden in zunehmendem Masse zur Reinigung/Aufarbeitung von Wässern eingesetzt. Ein Teilprojekt innerhalb des IntegTa-Projektverbundes untersucht z. B. den direkten Einsatz eines Membranverfahrens (Nanofiltration) zur Entfernung von organischen Wasserinhaltsstoffen hoher und mittlerer molarer Masse. Das Fouling stellt sich dabei als eine Belegung der Membranoberfläche bzw. als die Verblockung von Membranporen dar, infolge dessen es zu einer Änderung des Trennverhaltens in Bezug auf Größe und/oder Ladung und des Durchsatzes mit einer Reduzierung der Leistung bzw. Erhöhung des Energieeinsatzes kommen kann. Von besonderer Bedeutung für das organische Fouling scheinen hier biogene Polymere (Biopolymere) zu sein. Das bereits seit einigen Jahren erfolgreich eingesetzte LC-

OCD-Verfahren erlaubte bislang eine Größendifferenzierung und Detektion der organischen Wasserinhaltsstoffe anhand ihres organischen Kohlenstoffgehalts und ihrer UV-Absorption bei 254 nm (SAK_{254}). Letztere Detektionsmethode zeigt vor allem ungesättigte und aromatische Strukturbestandteile in den Molekülen an. Die Fraktion der Biopolymere konnte dabei bislang nicht in chemische Substanzklassen wie z. B. Polysaccharide oder Proteine unterteilt werden. Diese Möglichkeit einer weiteren chemischen Differenzierung bietet die Kombination der Detektion von organischem Kohlenstoff und Stickstoff.

Im Bereich der Meerwasserentsalzung kommen ebenfalls Membranen zum Einsatz. Dieser Industriezweig gewinnt stetig an Bedeutung. Daher ist die Untersuchung von Mechanismen und Wasserinhaltsstoffen, die zu einem (organischen) Fouling von Membranen führen, nicht nur von höchstem wissenschaftlichen, sondern auch von besonderem kommerziellem Interesse. Ein chromatographischer Detektor für organischen Stickstoff (OND) stellt dabei ein wichtiges Werkzeug für derartige Untersuchungen dar.

2 Entwicklung des OND

2.1 Apparative Entwicklung des OND

2.1.1 Methodik der Stickstoffdetektion

Der selektierende Schritt bei der Analyse verschiedener stickstoffhaltiger Verbindungen besteht in der säulenchromatographischen Trennung. Eine nachfolgende Quantifizierung bedarf daher keiner weiteren Selektion im Detektor selbst. Alle stickstoffhaltigen Verbindungen können daher durch die Oxidation zu Nitrat umgewandelt und dieses nachfolgend durch Messung des UV-Signals bei 210 nm quantifiziert werden. Bei dieser Wellenlänge absorbieren auch andere chromophore Strukturen, wie sie z. B. in natürlichen organischen Substanzen (NOM), aber auch in einfachen organischen Verbindungen wie Benzoesäure vorhanden sind. Dies führt zu einer Querempfindlichkeit der Bestimmungsmethode für den organischen Stickstoff, die durch geeignete Massnahmen vermieden werden muss.

2.1.2 Bauprinzip der „Nase“ und „Rinne“

Der Grundgedanke, die vorstehend genannte Querempfindlichkeit zu vermeiden, ist den Ablauf des Dünnfilmreaktors (DFR) zur Quantifizierung des Stickstoffs zu nutzen. Dieser als „Sumpf“ bezeichnete Ablauf stellt den von anorganischem und organischem Kohlenstoff befreiten Eluentenstrom durch den DFR dar. Aufgrund der im DFR erfolgten Oxidation sollten stickstoffhaltige Verbindungen hier bereits als Nitrat vorliegen. Um eine vollständige Oxidation der stickstoffhaltigen Verbindungen zu Nitrat sicherzustellen, wurde zusätzlich eine spezielle UV-Lampe (DONOX-Lampe) vor dem UV-Detektor des OND-Systems verwendet.

Zur Vermeidung von Durchmischungseffekten wird dem Ablauf des DFR unmittelbar vor dem Sumpf aktiv mit einer HPLC-Pumpe ein Teilstrom entnommen. Der Art der Ausschleusung des Flüssigkeitsstroms für die Stickstoff-Detektion vor dem Sumpf des DFR kommt eine apparativ wichtige Bedeutung zu, da hier Totvolumina und Oberflächeneffekte zu einer Verschleppung des Stickstoffsignals führen. Es wurden zwei apparative Versionen getestet. Die beiden getesteten Versionen zeigten Unterschiede in Bezug auf die Peakbreite des OND und auch des OCD. Hauptproblem blieb die ausbleibende Oxidation von Ammonium bei diesen beiden apparativen Umbauten des DFR.

2.1.3 Bauprinzip des geteilten Eluentenflusses

Eine quantitative Oxidation des Ammoniums wurde erst durch eine Änderung der Methodik erzielt. Weil die RedOx-Potenziale vom pH-Wert abhängig sind, besteht eine starke Abhängigkeit der Oxidationseffizienz vom pH-Wert. Entscheidend für die Konversion von Ammonium zu Nitrat - bei der alle Oxidationsstufen des Stickstoffs durchlaufen werden müssen - ist der pH-Wert der wässrigen Lösung, in der die Oxidation stattfindet.

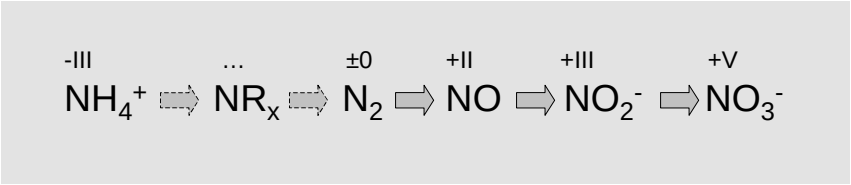

Bild 1 Oxidationsstufen des Stickstoffs in verschiedenen Bindungsformen

Die Sumpflösung des DFR besitzt - bedingt durch die notwendige Ansäuerung zur Entfernung von anorganischem Kohlenstoff - einen pH-Wert von 2,5. Eine Verringerung der Stärke der Ansäuerungslösung und die damit verbundene leichte Anhebung des pH-Wertes führten zu einer geringfügig besseren allgemeinen Oxidationsausbeute für stickstoffhaltige Verbindungen. Aber erst die Umgehung der Ansäuerung durch Verwendung eines Flussteilers führte zu einem deutlichen Anstieg der Oxidationsausbeute für stickstoffhaltige organische Verbindungen im Allgemeinen sowie einer Quantifizierbarkeit von Ammonium. Die Umsetzung erfolgt nun bei dem pH-Wert des Phosphat-Puffers (pH 6,8), der als Eluent eingesetzt wird.

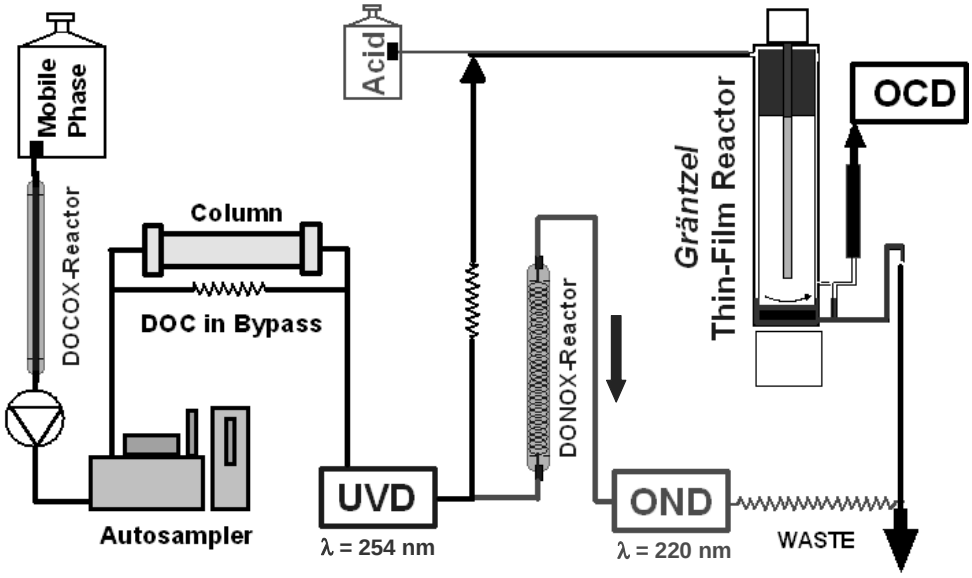

Bild 2 Schematische Darstellung der LC-OCD-OND-Methode

Da jedoch der Teilstrom zum OND-System noch alle Probenanteile enthält, ist mit einer Störung der UV-Detektion bei 210 nm durch organische Verbindungen zu rechnen. Dies ist beispielhaft für einfache organische Verbindungen wie KHP und Benzoesäure, sowie für komplexe Substanzgemische wie Suwannee River FA und HA in Bild 3 gezeigt. Alle diese Substanzen weisen – ebenso wie Nitrat – eine UV-Absorption bei 210 nm auf.

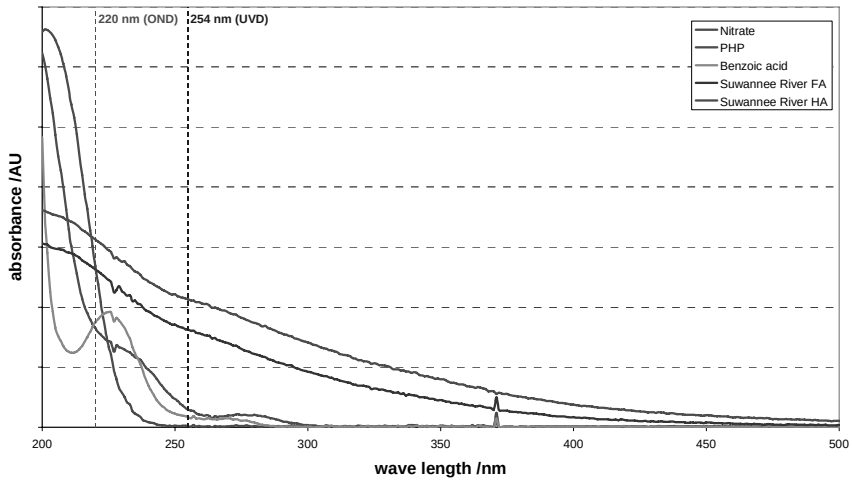

Bild 3 UV-Spektrum von Nitrat sowie UV-Spektren verschiedener Substanzen (Kaliumhydrogenphthalat, Benzoesäure, Suwannee River FA und HA), die eine Detektion des Nitrats bei 210 nm im OND stören können

Die DONOX-Lampe hat daher in diesem Fall - neben der Oxidation des gebundenen Stickstoffs zu Nitrat - eine zweite wichtige Funktion: Die Zerstörung von chromophoren Gruppen, die ebenfalls bei einer Wellenlänge von 210 nm eine UV-Absorption hervorrufen. Die Erfüllung dieser Aufgabe konnte anhand von NOM-haltigen Proben, sowie von Einzelkomponenten (z. B. Benzoesäure) bis zu einer Konzentration von 7,5 mg/L C demonstriert werden. Das LC-OCD-System selber ist nur bis maximal 5 mg/L C methodisch speziiert. In Bild 4 ist anhand des Beispiels von Benzoesäure dargestellt, wie durch eine solche mögliche Querempfindlichkeit des der UV-Absorption bei 210 nm ein falsch-positives OND resultieren könnte. Im oberen Chromatogramm wurde eine Benzoesäure-Probe bei ausgeschalteter DONOX-Lampe („ohne DONOX“) eluiert und der Ausfluss des OND durch eine Loop-Schaltung zeitverzögert dem OCD zugeführt. Man erkennt, dass das artifizielle (falsch-positive) OND-Signal durch die nicht-oxidierte Benzoesäure hervorgerufen wird. Diese nicht-oxidierte Benzoesäure führt zu dem beobachteten OCD-Signal bei ca. 25 min. Im unteren Chromatogramm hingegen fehlen sowohl das falsch-positive OND-Signal bei ca. 5 min wie auch das OCD-Signal bei 25 min. Hier erfolgt eine

vollständige Zerstörung/Mineralisierung der Benzoesäure durch Einwirkung der DONOX-Lampe.

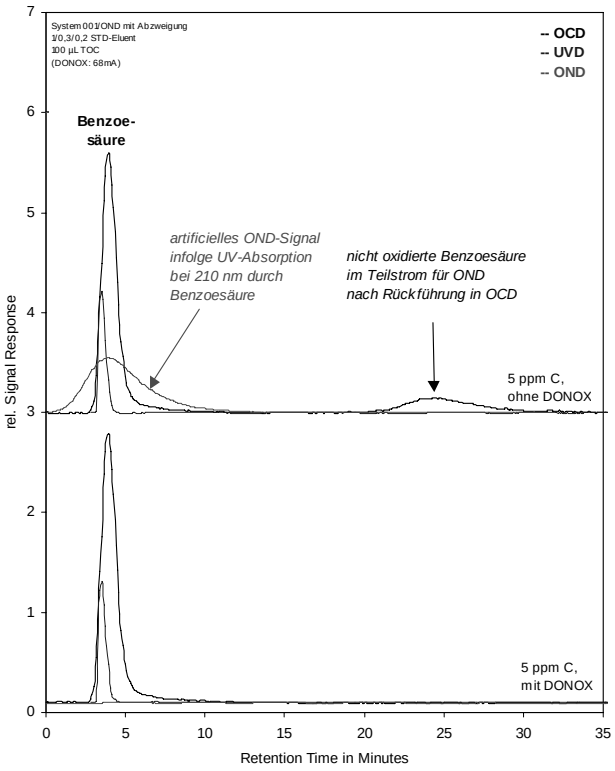

Bild 4 Untersuchung der Querempfindlichkeit des OND-Messprinzips am Beispiel der Benzoesäure

Ein weiterer, wichtiger Vorteil dieser Variante ist die leichte Nachrüstbarkeit der OND-Option für bestehende LC-OCD-Anlagen bei Kunden durch das Entfallen von aufwendigen baulichen Veränderungen am Glasreaktormantel des DFR. Ein kleiner Nachteil ist die etwas geringere Nachweisempfindlichkeit des OCD, da hier nicht mehr der volle Anteil des Säuleneluats, also nicht die komplette Masse an organischem Kohlenstoff diesem Detektor zufließt. Dieser Nachteil konnte inzwischen durch weitere Verfahrensoptimierung bei den neu entwickelten LC-OCD-OND-Anlagen durch Steigerung der Empfindlichkeit deutlich überkompensiert werden.

In Bild 5 ist das LC-OCD-OND-System, wie es sich nach Ergänzung um die OND-Option ergibt, bildlich dargestellt. Dieses System wurde für die Analysen im IntegTa-Projekt verwendet. Bei diesem „nachgerüsteten“ LC-OCD-System ist der OND noch außerhalb des Gehäuses angeordnet. In aktuellen Geräten konnte er in das Gehäuse integriert werden, so dass weniger Laborfläche notwendig ist. Im Bild sind die blauen UV-Lampen zur Reinigung des Eluenten (DOCOX) (links), die DONOX-

Lampe des OND-Systems (mitte) und die U-Rohr-Lampe des DFR (rechts) zu erkennen. Auf dem Gehäuse befinden sich die Vorratsbehälter für den Eluenten und die Ansäuerungslösung, sowie der automatische Probengeber für bis zu 36 Proben.

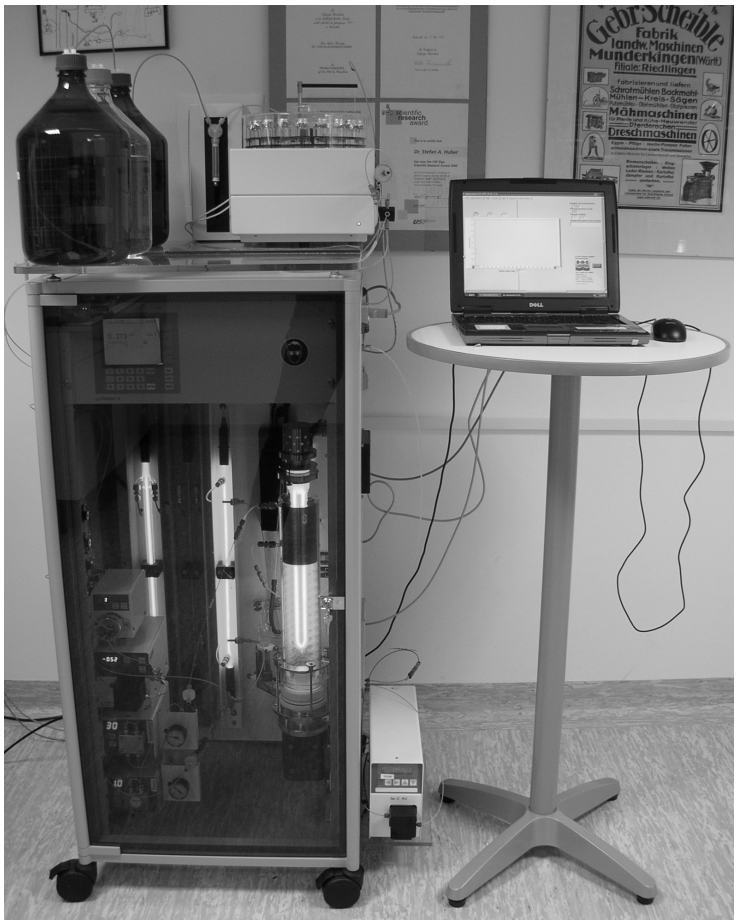

Bild 5 Bild des um den OND nachgerüsteten LC-OCD-Systems, wie es für die Proben des IntegTa-Projektes verwendet worden ist

2.2 Analyse von Modellsubstanzen

Die Verwendbarkeit und Leistung der verschiedenen - oben dargestellten - OND-Methoden wurden anhand von stickstoffhaltigen Modellverbindungen untersucht. Die Auswahl der Verbindungen erfolgte nach ihrer Relevanz für die Praxis und ihrer chemischen Struktur. Insgesamt wurden über 20 stickstoffhaltige Einzelverbindungen untersucht. Eine Auswahl davon zeigt Bild 6. Bei einigen wenigen Verbindungen (z. B. Adenin und Arginin) wurde eine nur geringe Wiederfindungsrate von weniger als 80 % gefunden.

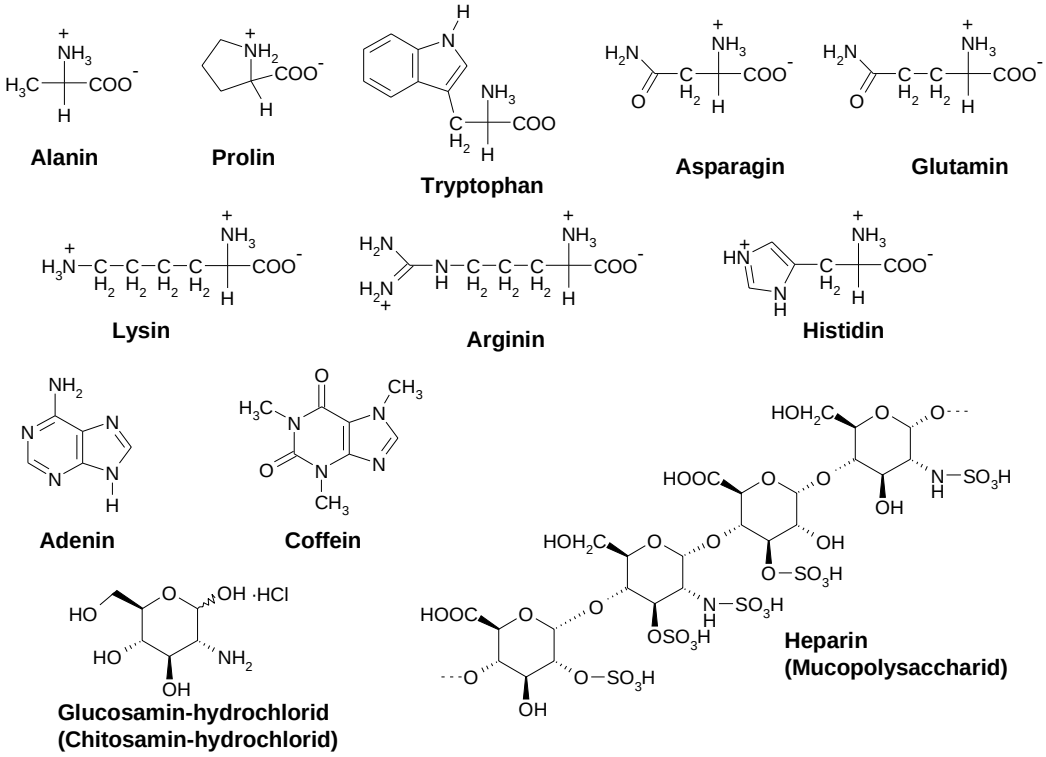

Bild 6 Darstellung der chemischen Strukturen einer Auswahl der untersuchten stickstoffhaltigen Modellsubstanzen

Für diese offenbar nur unvollständig oxidierbaren Stickstoffverbindungen wurden methodische Untersuchungen zur Optimierung der Oxidationsausbeute durchgeführt. Neben apparativen Parametern wie die Eluentenflussrate und der Stromstärke der zur Oxidation eingesetzten DONOX-Lampe wurde auch der Einfluss der Konzentration, also die pro Zeiteinheit möglichst vollständig umzusetzende Substanzmasse, variiert. Dabei zeigte sich:

- kein Einfluss der Konzentration im Bereich von 50 – 500 ppb N,
- kein Einfluss der Flussrate im Bereich von 0,7 bis 1 mL/min, und
- ein nur geringer positiver Einfluss der Stromstärke der DONOX-Lampen (bei Erhöhung von 100 auf 200 mA)

auf die Oxidationsausbeute. Die Verdoppelung der Stromstärke der DONOX-Lampe führt in der Praxis jedoch zu einer erheblichen Verringerung der Lebenszeit der Lampe, so dass trotz geringfügig höherer Oxidationsausbeute im Folgenden die niedrigere Stromstärke beibehalten wurde. Trotz vielfältiger Bemühungen konnte bis heute noch keine befriedigende Erklärung für die geringen Oxidationsausbeuten von

Adenin und Arginin von weniger als 80 % erhalten werden. Durch eine Ausweitung der Untersuchungen auf weitere Aminosäuren konnte jedoch gezeigt werden, dass für diese Einzelverbindungen (als Monomere der wichtigen Substanzklasse der Proteine/Peptide) im Allgemeinen eine für eine quantitative Analyse ausreichende Wiederfindungsrate/Oxidationsausbeute sowohl im OCD als auch im OND erreicht wird.

2.3 Analyse von Realproben

Die Untersuchung von gut definierten Modellsubstanzen - mit jedoch eher geringer molarer Masse - stellt eine Möglichkeit zur Überprüfung der Anwendbarkeit des OND dar. Da der OND aber gerade zur besseren Charakterisierung von hochmolekularen Biopolymeren dienen soll, ist die Untersuchung von hochmolekularem, stickstoffhaltigem Material unerlässlich. Dabei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, dass derartige Verbindungen, die eine entsprechende Praxisrelevanz besitzen, kommerziell nur in geringer Zahl verfügbar und zudem meist schlecht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (C- und N-Gehalt) dokumentiert sind. Daher wurde der Weg beschritten, Biopolymere aus der Praxis zu untersuchen, die parallel dazu ausreichend charakterisiert werden. In enger Zusammenarbeit mit dem Bereich Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe (TH) konnten Proben aus einem Membranbioreaktor untersucht werden, die zuvor mittels multistage-Ultrafiltration (mst-UF) in verschiedene Größenfraktionen unterteilt worden sind. Für die Gesamtprobe und die drei Größenfraktionen liegen u. a. entsprechende Elementaranalysedaten vor. Das nachfolgende Schema verdeutlicht die Größenfraktionierung mittels der mst-UF-Methode:

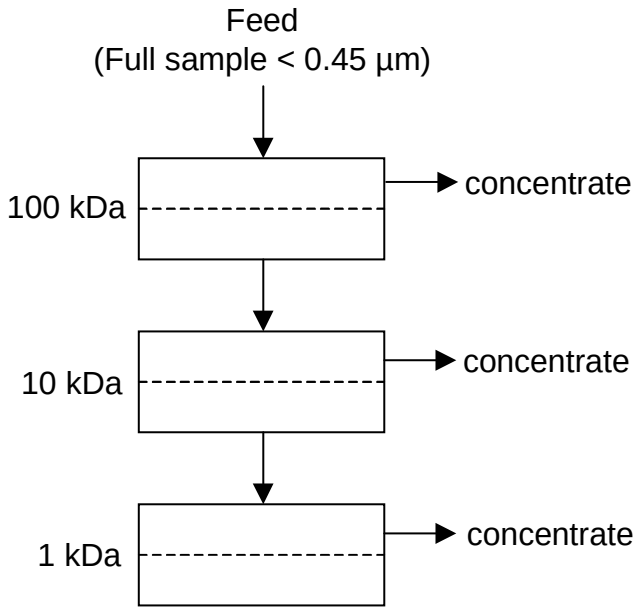

Bild 7 Schematische Darstellung der mst-UF-Fraktionierung zur Gewinnung von drei Größenfraktionen (Fraktion 1: 0,45 µm – 100 kDa; Fraktion 2: 100-10 kDa, Fraktion 3: 10-1 kDa)

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Elementaranalyse der ausschließlich organischen Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenen Proben und den mittels der LC-OCD-OND-Methode erhaltenen Elementverhältnisse zeigt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 1: Vergleich der Elementaranalysedaten und Ergebnisse der LC-OCD-OND-Analyse ohne chromatogaphische Trennung (bypass) für die drei mst-UF-Fraktionen und Gesamtprobe aus einem Biomembranreaktor

	Elementaranalyse	LC-OCD-OND-Analyse
Probe	C/N	C/N
0,45 µm – 100 kDa (Fraktion 1)	4,4	4,0
100 - 10 kDa (Fraktion 2)	6,1	7,5
10 – 1 kDa (Fraktion 3)	10,0	9,9
0,45 µm – 1 kDa (Gesamtprobe)	5,6	4,9

Trotz leichter Abweichungen in den Einzelwerten ist die im Allgemeinen gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Methoden sehr gut zu erkennen. Die Werte für die LC-OCD-OND-Methode wurden anhand von Bypass-Messungen, d. h. unter Umgehung der analytischen Trennsäule erhalten. Durch unbeabsichtigte irreversible Wechselwirkungen kommt es bei der säulenchromatographischen Trennung zu substanz-/fraktionsspezifischen Verlusten, die eine Verschiebung des

C/N-Verhältnisses bewirkt. Dies sind jedoch rein apparativ-bedingte Einflüsse verursacht durch die chromatographische Trennung, die nicht auf eine Minderleistung des OCD-OND-Detektionssystem zurückgeführt werden dürfen.

Weitere Detailergebnisse und die experimentellen Bedingungen sind Teil einer Dissertation und werden in einer Publikation in einem refererierten Fachjournal veröffentlicht. Daher soll auf weitere Details an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

2.4 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfolgte anhand der Kalibriergeradenmethode entsprechend der DIN Norm 32645 vom Mai 1994. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) für den OCD wurde Kaliumhydrogen-phthalat als Kohlenstoffquelle eingesetzt. Die Bestimmung der NWG für den OND erfolgte mit Hilfe von Kaliumnitrat. Dabei wurde bewusst Nitrat eingesetzt, um den vorgelagerten Oxidationsschritt unabhängig von der Detektion des gebildeten Nitrats untersuchen zu können. Die Nitrat-Kalibrierung des OND stellt somit eine Art „Universalkalibrierung“ dar, auf die dann die Oxidationsausbeute für eine einzelne Stickstoff-Spezies bezogen werden kann. Im typischen und besten Fall ist die Oxidationsausbeute 100 % und es bedarf keiner weiteren substanzspezifischen Kalibrierung für eine stickstoffhaltige Einzelverbindung. Damit erfüllt der OND ebenso wie der OCD die Anforderung an einen universellen Elementdetektor. Die wenigen bekannten Substanzen, die von dem System nicht vollständig umgesetzt werden können sind für die Praxis wenig relevant und schränken die universelle Quantifizierbarkeit für organischen Kohlenstoff und Stickstoff nicht ein.

Für das im IntegTa-Projekt entwickelte LC-OCD-OND-System wurde eine Nachweisgrenze für den OND von 2 ppb N und eine Bestimmungsgrenze von 3 ppb N ermittelt. Zum Vergleich: Die Nachweisgrenze für den OCD beträgt 5 ppb C und die Bestimmungsgrenze 11 ppb C. Beide Detektoren weisen somit eine vergleichbare und geringe Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze für organischen Kohlenstoff bzw. Stickstoff von wenigen ppb (µg/L) auf.

3 Untersuchung von Trinkwassertalsperrenwässern

3.1 Überblick über das Talsperrensystem

Innerhalb des Projektes wurden insgesamt 9 Probenahmekampagnen durch den Projektpartner TU Dresden, Ökologische Station Neunzehnhain durchgeführt und vom DOC-Labor Dr. Huber mittels des in der ersten Projektphase optimierten LC-OCD/OND-Verfahrens analysiert. Zur besseren Übersicht der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Wasserproben ist nachfolgend das Schema der Abflüsse und Überleitungsmöglichkeiten für die beprobten Einrichtungen der Landestalsperrenverwaltung (LTV) des Freistaates Sachsen vereinfacht schematisch dargestellt.

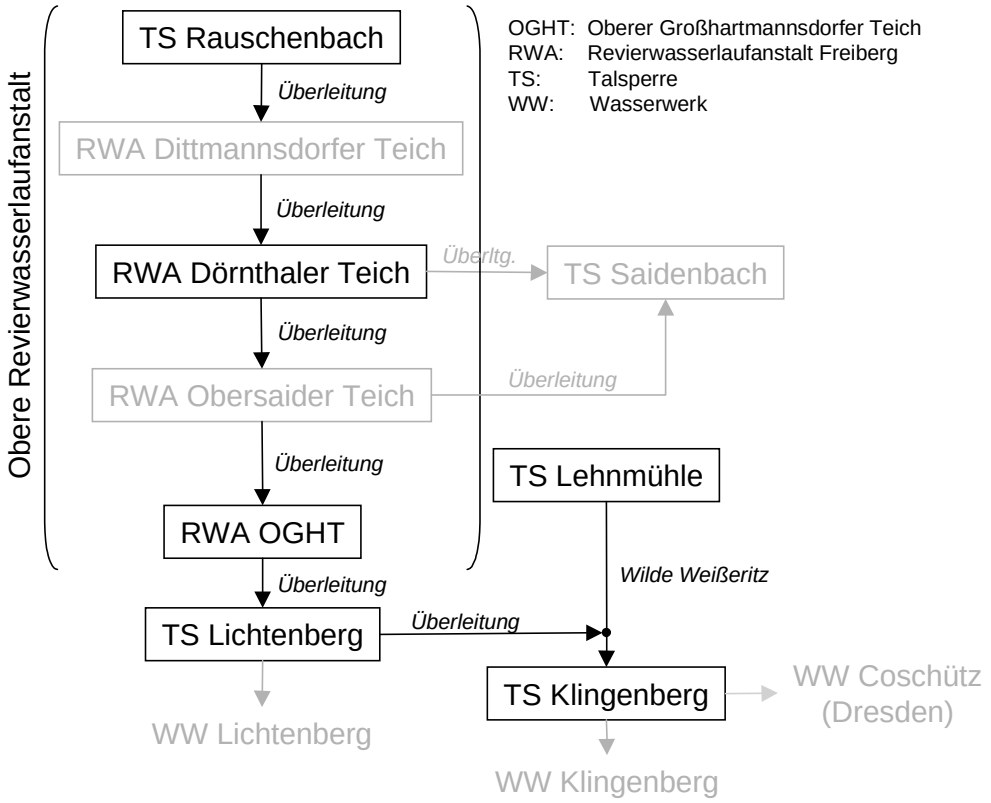

Bild 8 Schematische Darstellung der im Rahmen des IntegTa-Projektes beprobten wassertechnischen Einrichtungen der Landestalsperrenverwaltung (LTV) des Freistaates Sachsen

Der Schwerpunkt der Beprobungen lag bei den Trinkwassertalsperren Lehnmühle (TSL), Klingenberg (TSK) und der Vergleichstalsperre Eibenstock (TSE). Besonders die TSL und TSK wurden intensiv saisonal und in ihren Tiefenprofilen beprobt.

3.2 Darstellung der verschiedenen Fraktionen der LC-OCD-OND-Methode

Da die Analysen mit dem LC-OCD/OND-Verfahren eine Reihe von Parametern ergeben, die weit über die „klassische“ DOC-Analytik hinausgehen, sollen diese zur besseren Verständlichkeit nachfolgend kurz dargestellt werden:

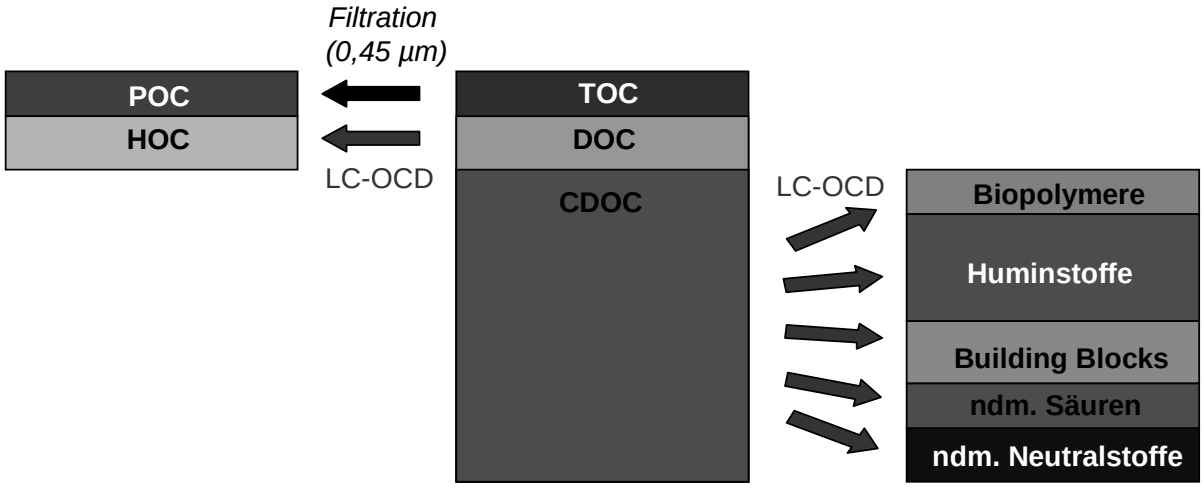

Bild 9 Darstellung verschiedener Anteile des organischen Kohlenstoffs in NOM-haltigen Wasserproben

Die Summenparameter „gesamter organischer Kohlenstoff“ (Total Organic Carbon (TOC)) und „gelöster organischer Kohlenstoff“ (Dissolved Organic Carbon (DOC)) bezeichnen den gesamten bzw. gelösten organischen Kohlenstoff in der wässrigen Probe. Die Unterscheidung erfolgt durch in-line Filtration (0,45 µm PES-Membranfilter) im Bypass der chromatographischen Trennsäule. Allen Analysen gemeinsam ist, dass zuvor der anorganische Kohlenstoff durch Ansäuerung und Ausblasen entfernt wird. Die rechnerische Differenz aus TOC und DOC ergibt den Parameter des „partikulären organischen Kohlenstoffs“ (Particular Organic Carbon (POC)). Neben der Bestimmung dieser Summenparameter liegt der große Vorteil der LC-OCD-OND-Methode in der Bestimmung unterschiedlicher – den DOC bildenden – Einzelfraktionen. Diese Auftrennung wird durch Einsatz einer oder mehrerer chromatographischer Trennsäulen erreicht, die v. a. auf Basis der „Größenausschlusschromatographie“ (Size Exclusion Chromatography, SEC) arbeiten. Die Summe der einzelnen chromatographischen Fraktionen (Gesamtintegral) ergibt den

„chromatographierbaren organischen Kohlenstoff“ (CDOC). Diese Verbindungen sind hydrophil, also gut wasserlöslich. Daneben gibt es noch die in natürlichen Systemen eher geringe Fraktion der hydrophoben organischen Kohlenstoff-Verbindungen, die gering bis schlecht wasserlöslich sind und mit dem Säulenfüllmaterial nicht-beabsichtigte, irreversible Wechselwirkungen eingehen. Sie eluieren innerhalb der Analysenzeit nicht als erkennbares Signal aus der Trennsäule. Alle Stoffe, die so auf der Säule „hängenbleiben“, werden demnach als „hydrophober organischer Kohlenstoff“ (HOC) definiert. Der HOC errechnet sich dabei aus DOC minus CDOC. Der CDOC selbst wird in die folgenden Fraktionen unterteilt:

Huminstoffe (HS): Die „enge“ Definition beruht auf Basis von Retentionszeit, Peakbreite und UV-Absorption (SAK_{254}). Die zahlengemittelte Molmassenkalibrierung (M_n) erfolgt auf Basis der kommerziell verfügbaren Suwannee River-Referenzstandard Fulvinsäure (FA) und Huminsäure (HA) der International Humic Substances Society (IHSS). Ihre Molmassen wurden mit verschiedenen Methoden auf 796 (FA) bzw. 1108 (HA) g/mol bestimmt. Neben der Quantifizierung der HS erfolgt so auch die Ermittlung von statistischen Daten wie der zahlengemittelten Molmasse (M_n) und der Aromatizität (SAK/OC).

Building Blocks (BB): Die HS-Fraktion wird von Schultern überlagert, deren Form, Konzentration und UV-Aktivität stark variieren können. Es handelt sich hier i. d. R. um Grundeinheiten („Building Blocks“) von Huminstoffen, die entweder bei Neubildung (z. B. bei Abwässern) oder bei Alterung entstehen. Building Blocks sind dann als Zwischenstufe der Oxidation von Huminstoffen zu niedermolekularen Säuren aufzufassen. Ihre Molmassen liegen im Bereich zwischen 300 - 450 g/mol.

Niedermolekulare organische Säuren (LMW Acids): Dies ist eine summarische Fraktion für alle niedermolekularen, aliphatischen organischen Säuren. Die Säuren eluieren alle gleichzeitig aufgrund eines ionenchromatographischen Effekts. Ein Teil der Huminstoffe wird jedoch miterfasst und muss auf Basis des OC/SAK_{254}-Verhältnisses, wie es für die HS-Fraktion erhalten wird, herausgerechnet werden.

Niedermolekulare Neutralstoffe (LMW Neutrals): Der SEC-Theorie nach erscheinen in dem Retentionsbereich dieser Fraktion nur noch niedermolekulare Stoffe, die i. d. R. neutral oder nur schwach anionisch sind (z. B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Aminosäuren). Eine zunehmende Retentionszeit weist auf zunehmende Hydrophobizität der Substanzen hin („amphiphil“ bis „hydrophob“, z. B. Pentanol bei 120 min, Oktanol bei 240 min). Diese Substanzen eluieren nicht mehr nach einem

reinen Größenausschlussmechanismus (SEC), sondern hier liegen zusätzlich noch hydrophobe Wechselwirkungen vor (vergleichbar dem HPLC-Trennmechanismus), die sogar dominierend sein können. Hier liegt auch der Übergang zwischen den hydrophilen Verbindungen, die innerhalb der Analysenzeit die Trennsäule als erkennbares Signal verlassen und den hydrophoben Substanzen, die nicht als erkennbares Signal wieder eluieren bzw. irreversible an das Säulenfüllmaterial gebunden werden und somit die Fraktion des HOC bilden.

Biopolymere (BP) (Polysaccharide, Polyaminozucker, Polypeptide, Proteine, etc.): Diese Fraktion ist sehr hochmolekular (100.000 bis 2 Mio g/mol), hydrophil und nicht UV-aktiv. BP sind nur in Oberflächenwässern vorhanden. Aus aufbereitungstechnischer Sicht ist diese Fraktion besonders problematisch.

Anorganische Kolloide (nur in UVD-Chromatogrammen sichtbar): In dieser Fraktion sind negativ geladene anorganische Polyelektrolyte und neutrale Polyhydroxide und Oxidhydrate von Fe, Al und Si enthalten.

SUVA: Verhältnis von Gesamt-UV-Absorption bei 254 nm und DOC, wie sie aus der Bypass-Messung ermittelt werden.

Die vorgenannten Parameter werden aus der Auswertung der Chromatgramme erhalten, wie sie die drei zur Verfügung stehenden Detektoren (OCD, UVD und OND) liefern. Eine entscheidende Bedeutung kommt dabei dem „Peakfitting“ der einzelnen CDOC-Fraktionen zu, wie es das zur LC-OCD-Methode gehörende Softwarepaket ChromCalc (DOC-Labor Dr. Huber) durchgeführt werden kann. Aus der Integration der jeweiligen Peakfläche erfolgt dann die Umrechnung in eine Konzentration für die einzelnen Fraktionen anhand der detektorspezifischen Kalibrierfunktion. Die Angabe erfolgt üblicherweise in Massenkonzentrationen des jeweiligen Elements (Kohlenstoff oder Stickstoff) bzw. in Absorptionswerten der UV-Absorption bei 254 nm (m^{-1}). Die Software ist – wie die analytische Methode insgesamt – ursprünglich zur Charakterisierung von NOM-haltigen wässrigen Proben entwickelt worden. Eine kleine Auswahl der darüber hinausgehenden Anwendungen ist beispielhaft in Kapitel 4 dargestellt. Die beiden roten Pfeile unterhalb der Chromatogramme in Bild 10 markieren die besonders wichtigen Fraktionen der BP und HS, auf die später noch näher eingegangen werden soll.

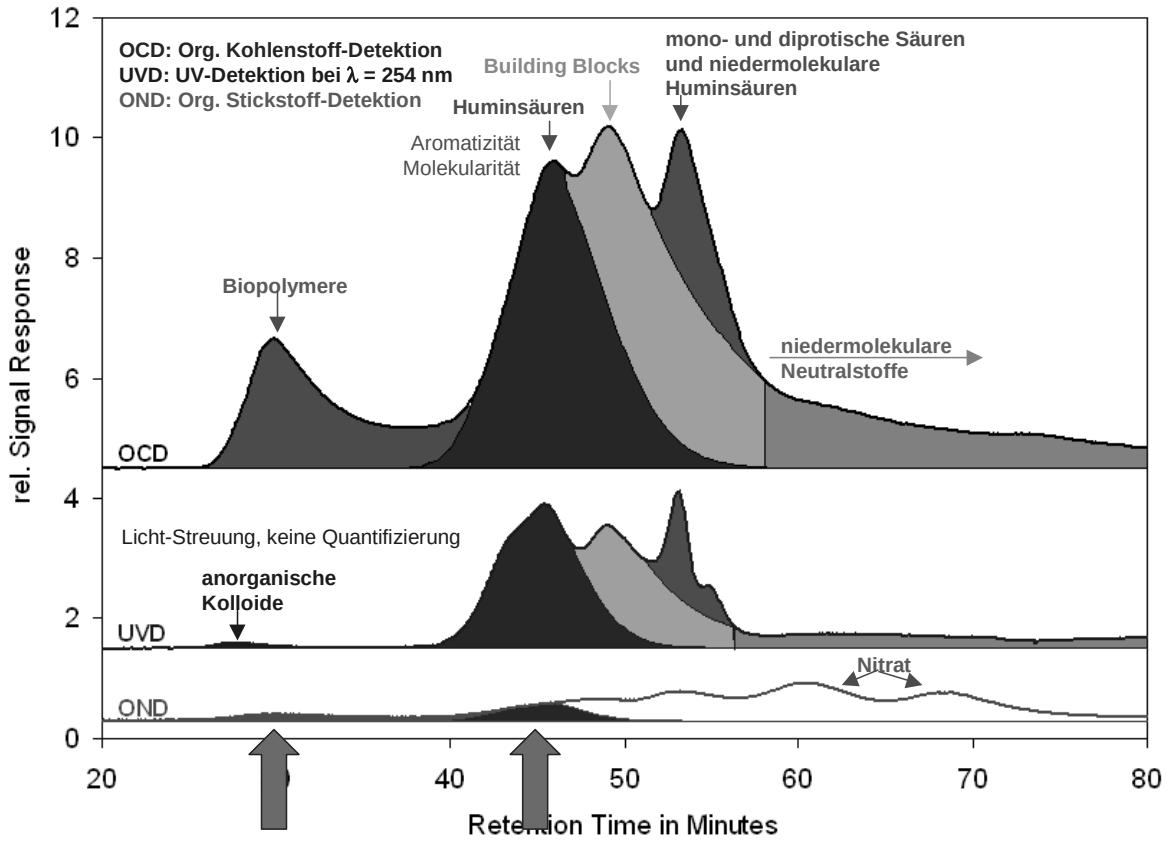

Bild 10 Schematische Einteilung der einzelnen CDOC-Fraktionen

3.3 LC-OCD-OND-Frationen in den untersuchten Talsperren-Proben

Eine typische Zusammensetzung eines Oberflächenwassers, wie sie als Ergebnis der LC-OCD-OND-Analyse erhalten wird, ist in Bild 11 anhand des Beispiels der Probe „TSK 20m“ vom 04.09.2007 dargestellt. Generell lässt sich sagen, dass der Anteil an hochmolekularen BP starken saisonalen Schwankungen unterworfen ist, jedoch typischerweise in einem Bereich von 0 bis 10 % liegt. Infolge von z. B. Algenblüten können aber auch deutlich höhere Werte in Oberflächengewässern gefunden werden. Um Aussagen zur Herkunft der BP (allochthon oder autochthon wie im Fall von Algenblüten) zu machen, kann eventuell der Anteil an Proteinen genutzt werden. Dazu werden weiter unten noch Ausführungen gemacht.

Der überwiegende Anteil am DOC bzw. CDOC in unbehandelten Oberflächenwasserproben entfällt auf die refraktären Substanzklassen der HS und BB, die zusammen ca. 80 % des DOC ausmachen. Niedermolekulare (freie)

organische Säuren sind nur selten und wenn dann mit einem geringen relativen Anteil zu finden. Üblicherweise können niedermolekulare Säuren aufgrund ihres SAK_{254} zu DOC-Signalverhältnis vollständig den (niedermolekularen) HS zugeordnet werden. Niedermolekulare Neutralstoffe besitzen in den beschriebenen Proben den durchaus typischen Anteil von 10 % am DOC.

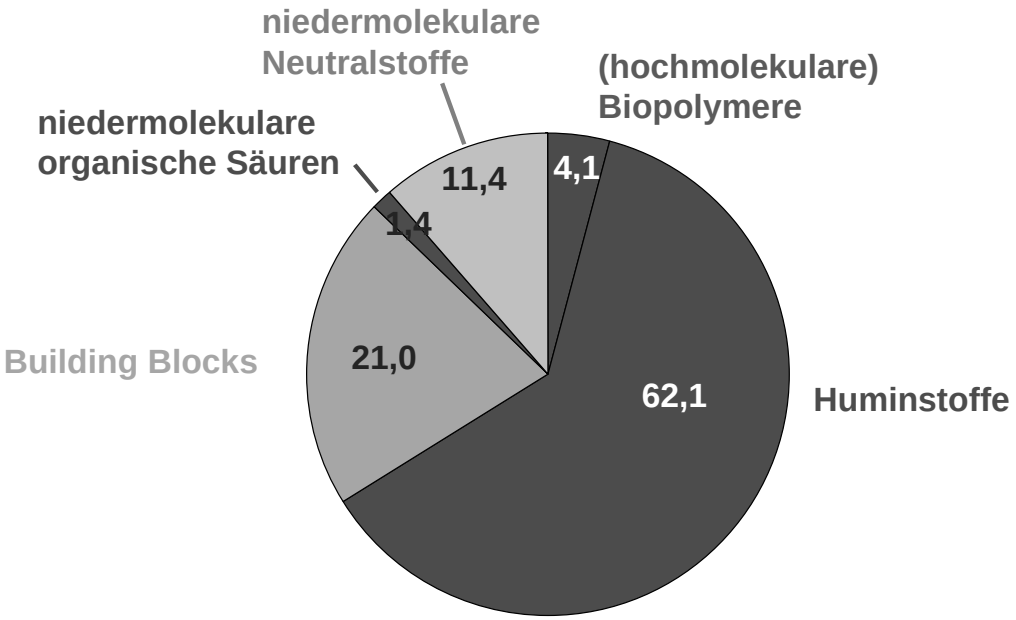

Bild 11 Relativer Anteil verschiedener chromatographierbarer DOC-Fraktionen am Gesamt-DOC (in %) beispielhaft für die Probe „TSK 20m“ vom 04.09.2007. DOC-Gehalt: 2,48 mg/L.

Für die nachfolgende Diskussion soll vor allem auf die Fraktionen der Biopolymere (BP) und der Huminstoffe (HS) eingegangen werden, da beide aus wasseraufbereitungstechnischer Sicht eine besondere Problematik darstellen: Der nach einer konventionellen Wasseraufbereitung (z. B. bei Einsatz eines Flockungsschrittes) verbleibende DOC führt bei einer abschließenden Chlorung des Wassers zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP). Analytisch werden die DNP routinemäßig anhand der Stoffgruppe der Trihalogenmethane (THM) und als Summenparameter der Adsorbierbaren Organisch gebundenen Halogene (AOX) bestimmt. HS spielen hier als wichtiger Bestandteil des verbliebenen DOC mit ihren ungesättigten und aromatischen funktionellen Gruppen eine wichtige Rolle bei der Bildung von DNP. BP werden bei einer Flockung zu einem eher geringen Teil mit entfernt und können das Wiederverkeimungspotenzial des Wassers negativ beeinflussen. Moderne Verfahren setzen hierzu UF-Membrananlagen ein. Dabei führen die retardierten BP zu einem (organischen) Biofouling, was zu einer (irreversiblen) Verringerung der Durchsatzleistung führt.

3.4 Korrelationen zwischen DOC-Gehalt, SAK_{254} und Konzentration an Biopolymeren

Der hohe relative Anteil der HS (und BB) und ihre ausgeprägte UV-Absorption bei 254 nm bewirken, dass üblicherweise eine gute Korrelation zwischen dem SAK_{254} und dem DOC-Gehalt von NOM-haltigen Proben gefunden wird. Aufgrund der Verschiedenartigkeit des HS-Charakters (von aquagenen Fulvinsäuren (FA) bis hin zu pedogenen Huminsäuren (HA)) findet man eine „Standortspezifität“ der Korrelation zwischen dem SAK_{254} und dem DOC-Gehalt, D. h., die Korrelation wird umso besser, je mehr man die Standortspezifität der Proben einbezieht. Dies ist anhand der vorliegenden Datensätze aus Beprobungen an der TSL, TSK und TSE nachfolgend gezeigt. Man erkennt sowohl Gemeinsamkeiten der drei Korrelationen, da die den SAK_{254} dominierenden HS in den drei Talsperren sehr ähnlichen Ursprungs - mit dem Charakter von pedogenen FA - sind. Aber auch leichte standortspezifische Unterschiede in den Korrelationen wie auch in den typischen DOC-Gehalten der drei Talsperren sind deutlich in Bild 12 erkennbar: Die TSE weist deutlich höhere DOC-Werte auf, während TSL und TSK vergleichbare, niedrigere DOC-Konzentrationen besitzen. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass der SAK_{254} in guter Näherung als schnell und günstig (online) zu messender Surrogat-Parameter für den DOC eingesetzt werden kann und wird. Zur Optimierung sind allerdings eine Reihe von parallelen Analysen des jeweiligen Standortes notwendig. Der standortabhängige Charakter der HS (pedogenen FA) ändert sich saisonal nur geringfügig, wie die vorliegenden Ergebnisse für die Talsperren zeigen.

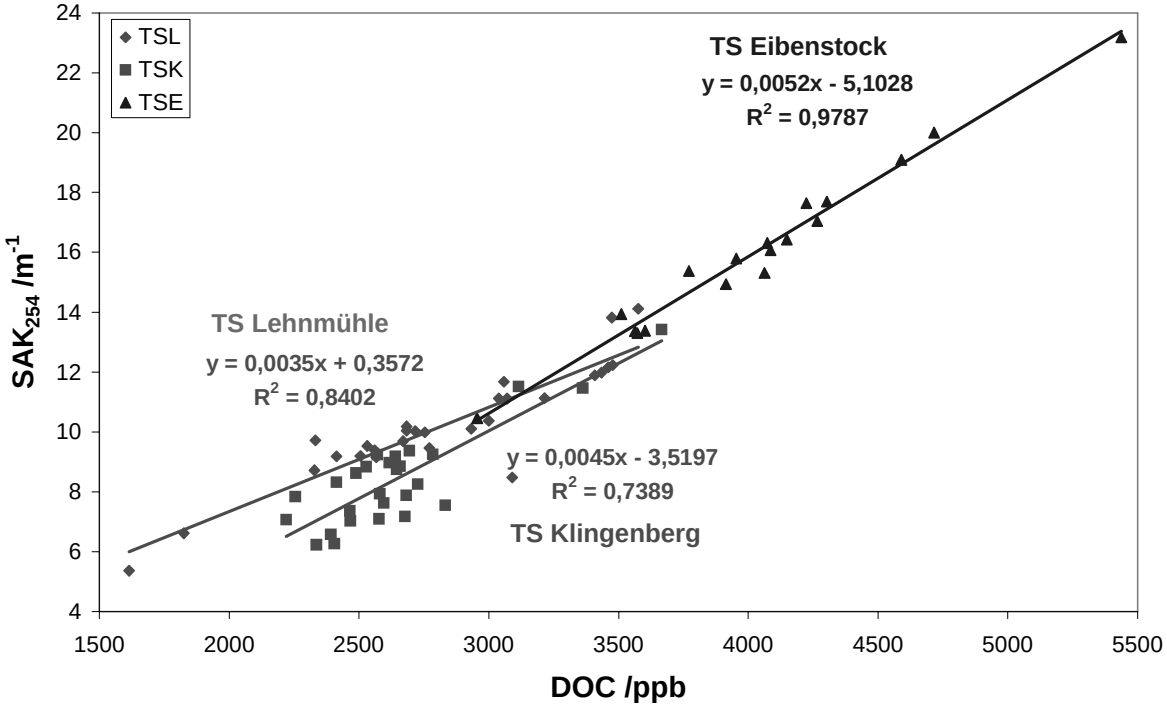

Bild 12 Korrelation des SAK_{254} mit dem DOC-Gehalt der Gesamtheit aller Proben

Korreliert man andere Parameter, wie z. B. die Konzentration der BP mit dem SAK_{254} oder dem DOC-Gehalt, wird man nur schwache oder gar keine Korrelationen finden, wie dies in Bild 13 gezeigt ist.

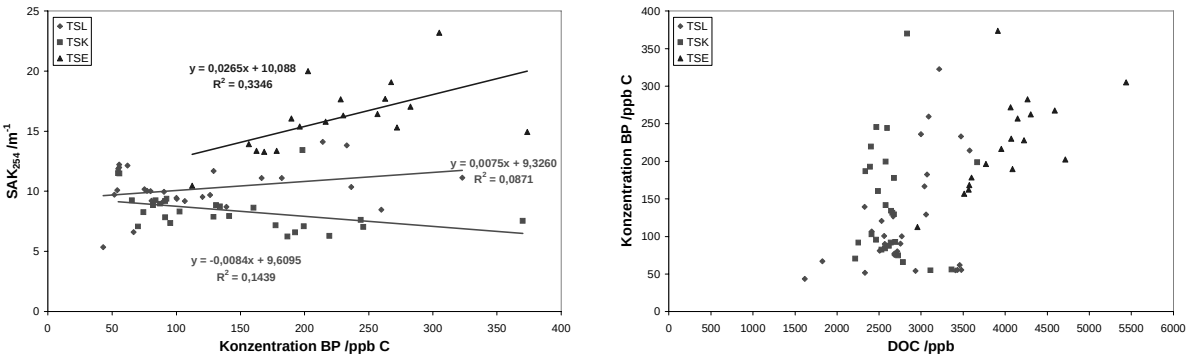

Bild 13 Korrelationen von SAK_{254} (links) bzw. DOC-Gehalt (rechts) mit der Konzentration an Biopolymeren (BP)

Dies liegt zum einen an dem geringen relativen Anteil der BP am DOC verbunden mit einer eher geringen UV-Absorption der diese Fraktion bildenden Substanzklassen (v. a. Polysaccharide und Proteine) (linke Bild), sowie der starken saisonalen und tiefenabhängigen Schwankungen der Konzentration (rechte Bild). Ganz besonders deutlich wird die fehlende Korrelation zwischen BP und HS anhand von Bild 14.

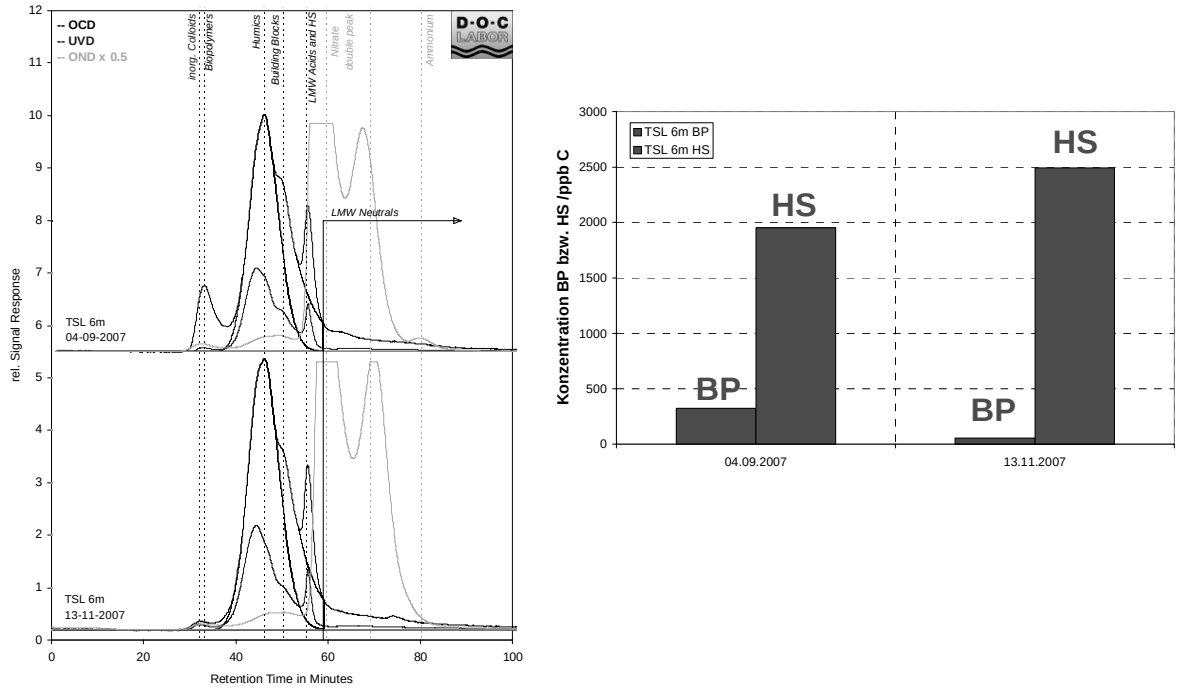

Bild 14 Beispiel für die fehlende Korrelation zwischen Gehalt an Biopolymeren (BP) und Huminstoffen (HS)

Ein höherer HS-Gehalt ist nicht mit einem höheren BP-Gehalt verbunden und umgekehrt. Die Substanzen, die diese beiden LC-OCD-OND-Fraktionen bilden, haben unterschiedliche Quellen und ihre Konzentrationen werden dadurch von verschiedenen Faktoren beeinflusst.

3.5 Ergebnisse der ersten Probenahmekampagne (wassertechnische Einrichtungen der Landestalsperrenverwaltung (LTV) des Freistaates Sachsen)

Insgesamt wurden innerhalb der Projektlaufzeit neun Probenahmekampagnen durchgeführt. Die erste Probenahmekampagne wurde von der LTV selbst durchgeführt. Ziel war dabei das Verhalten von HS im Talsperrenverbund der Talsperre (TS) Rauschenbach, verschiedener RWA Teiche, TS Lichtenberg sowie den TS Lehnmühle und Klingenberg zu untersuchen. Diese erste Probenahme wurde am 28. Juni 2007 durchgeführt. In der Vorzeit wurde im April bis Mai eine längere Trockenperiode verzeichnet. Am 27. bis 28. Mai 2007 hingegen kam es zu schweren Gewittern mit Hagel und starken Niederschlägen („Pfingsthochwasser 2007“).

Die Beprobungen der Überleitungen und Oberflächenwässer bzw. Rohwässer ergeben folgende Ergebnisse: Die Probe *TS Rauschenbach, Oberfläche* stellt ein

stark belastetes Oberflächenwasser in Bezug auf den HS-Gehalt (1777 ppb C) und in vermindertem Masse auf den BP-Gehalt (264 ppb C) dar. Die HS-Fraktion macht dabei 48,7 % und die BP-Fraktion 7,2 % des DOC aus. Die zahlengemittelte Molmasse (M_n) und Aromatizität der HS-Fraktion bestimmen die Lage im HS-Diagramm (vgl. Bild 17 und Bild 20). Mit Ausnahme der Probe *TS Lichtenberg, Oberfläche* (Bild 20) werden alle hier untersuchten Proben in einem vergleichbaren Bereich gefunden, d. h. die Qualität der HS ist als gleich zu bezeichnen. Es handelt sich in allen Fällen um pedogene Fulvinsäuren. Diese wurden nicht im Wasserkörper gebildet, sondern sind allochthone Einschwemmungen aus Böden (hohes Relief). Autochthone HS wären im HS-Diagramm in der linken unteren Ecke zu finden.

Eine graphische Darstellung der LC-OCD-OND-Chromatogramme ist in den Bild 15und Bild 16 bzw. Bild 18 und Bild 19 zu sehen. Bild 15 zeigt dabei eine geringe Abnahme der BP-Konzentration zwischen *TS Rauschenbach, Oberfläche* und *TS Rauschenbach, RWA* (von 264 auf 149 ppb C) und einen identischen HS-Gehalt in den beiden Proben. Die höhere zahlengemittelte Molmasse und Aromatizität von *TS Rauschenbach, RWA* bewirkt eine geringfügige Verschiebung der Lage im HS-Diagramm, jedoch liegt sie weiterhin im Bereich der pedogenen Fulvinsäuren. Die geringere Konzentration der BP dürfte auf eine größere Entnahmetiefe des Wassers zur Überleitung beruhen, bei dem aufgrund der schwächeren Lichteinstrahlung eine geringere biologische Aktivität zu finden ist.

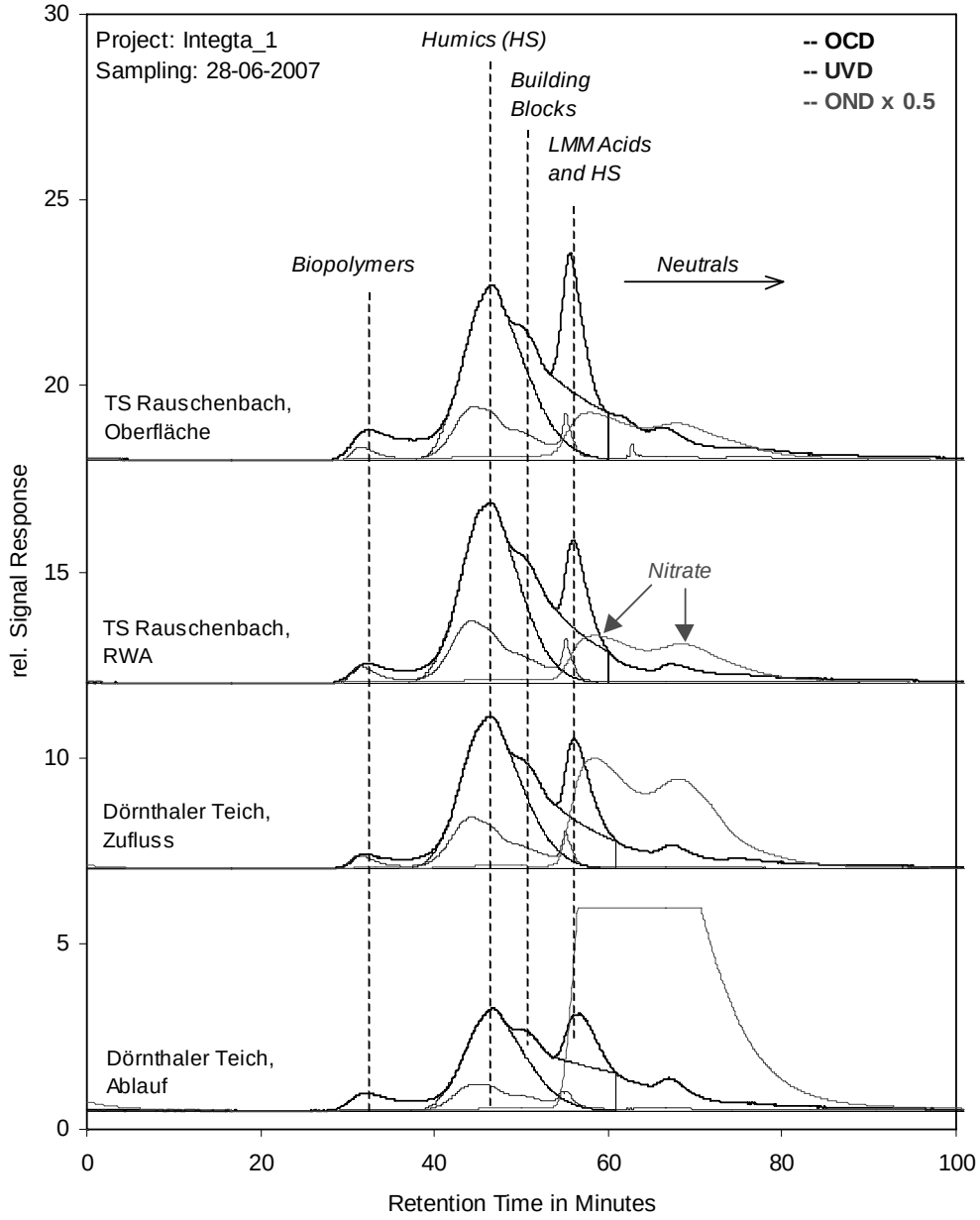

Bild 15 LC-OCD/OND-Chromatogramme der angegebenen Proben aus der ersten Probenahmekampagne vom 28. Juni 2007

Über die RWA Dittmannsdorfer Teich (nicht beprobt) erfolgt die Zuleitung zum RWA Dörnthaler Teich. Im Vergleich zwischen der Probe *Dörnthaler Teich, Zufluss* und der Probe *TS Rauschenbach, RWA* wird eine leichte Abnahme der BP- und der HS-Fraktion beobachtet. Der Charakter der HS ändert sich dabei nicht. Auffälliger sind hingegen die Abnahme der HS-Fraktion und die Zunahme der BP-Fraktion im Vergleich zur Probe *Dörnthaler Teich, Ablauf*. Der HS-Gehalt verringert sich zwischen den beiden Proben um ca. 34 %, während die BP-Konzentration um ca. 28 % steigt. Die Abnahme der HS-Konzentration könnte z. B. auf eine in-situ Flockung

innerhalb des Dörnthaler Teiches zurückzuführen sein, sofern nicht andere Einflüsse wie z. B. der Zufluss HS-armer Wässer in Frage kommen. Die Zunahme der BP kann auf eine erhöhte biologische Aktivität im Gewässer zurückzuführen sein, möglicherweise begünstigt durch das geringere Stauvolumen im Vergleich zur TS Rauschenbach (stärkere Erwärmung, geringere Tiefe). Auffällig ist hier die Zunahme der Nitrat-Konzentration (nicht quantifiziert), was möglicherweise auf Einträge aus der Landwirtschaft herrührt.

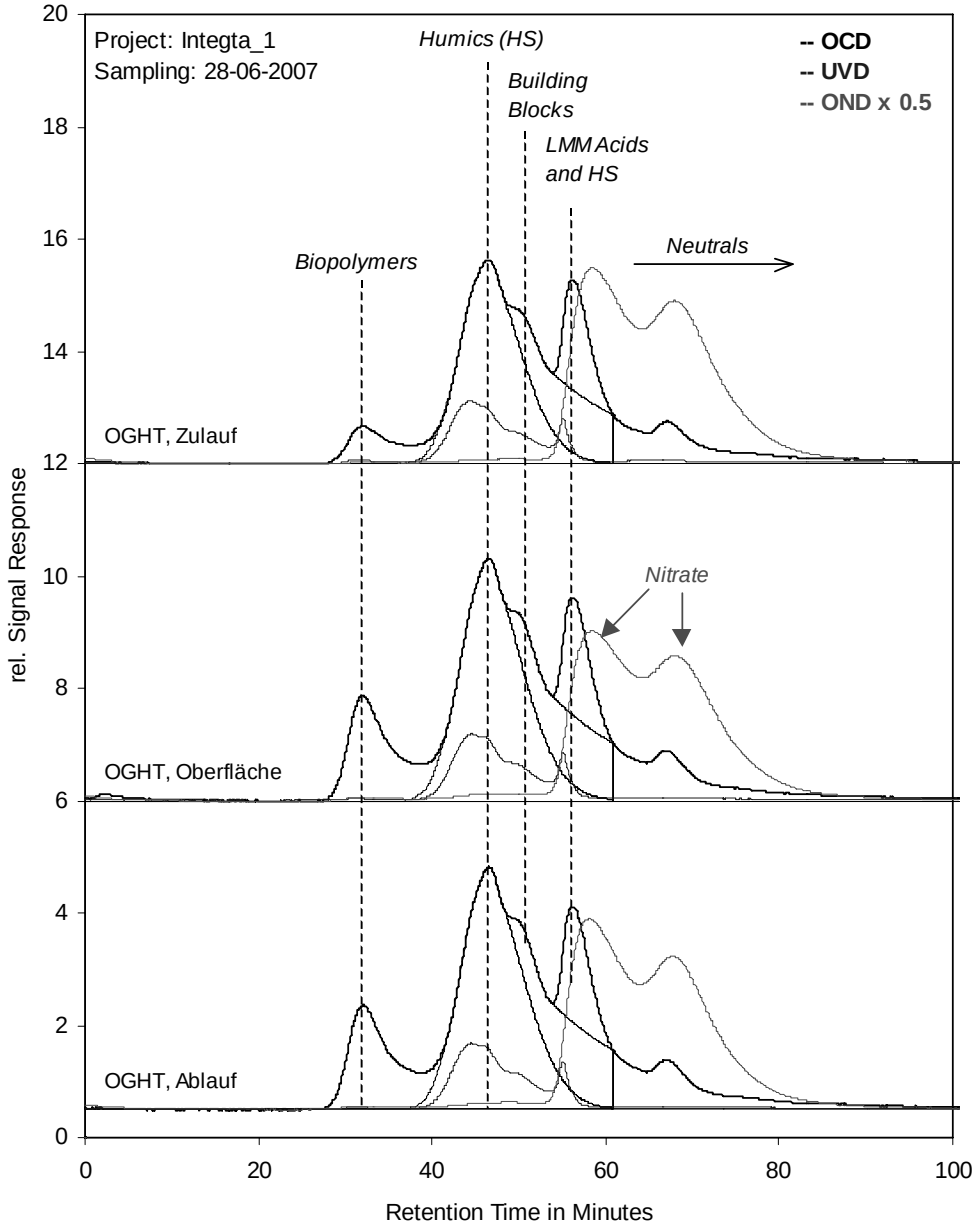

Bild 16 LC-OCD/OND-Chromatogramme der angegebenen Proben aus der ersten Probenahmekampagne vom 28. Juni 2007

Über den RWA Obersaider Teich (nicht beprobt) erfolgt die Zuleitung zum RWA Oberer Großhartmannsdorfer Teich (OGHT). Während für die Probe *OGHT, Zulauf* nur eine relativ geringe Erhöhung der Konzentration an BP (181 statt 143 ppb C) beobachtet wird, steigt die Konzentration in der Probe *OGHT, Oberfläche* auf 467 ppb C an. Gleichzeitig steigt auch die HS-Konzentration von 1013 (*Dörnthaler Teich, Ablauf*) über 1350 (*OGHT, Zulauf*) auf 1636 ppb C (*OGHT, Oberfläche*) an. Für den *OGHT, Ablauf* werden identische Werte wie für *OGHT, Oberfläche* gefunden. Dies deutet darauf hin, dass das Ablaufwasser sehr oberflächennah entnommen wird, da aufgrund des Beprobungsdatums von einer Schichtungsphase ausgegangen werden muss. Die Einbindung des OGHT führt also zu einer drastischen Verschlechterung der Wasserqualität im Hinblick auf BP- und HS-Gehalt. Positiv ist jedoch die prozentuale Abnahme des N-Anteils in der BP-Fraktion zu sehen.

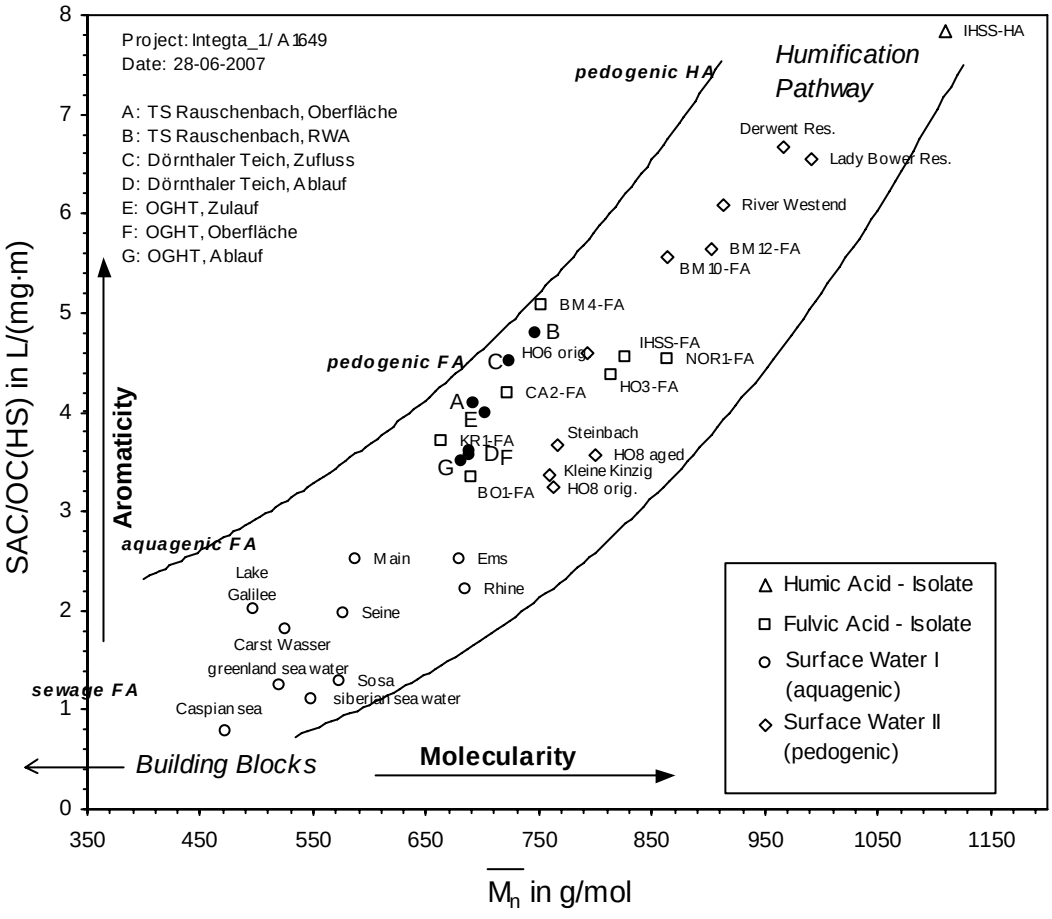

Bild 17 Huminstoff-Diagramm (HS-Diagramm) der angegebenen Proben aus der ersten Probenahmekampagne vom 28. Juni 2007.

Während für die HS-Fraktion in der Probenabfolge *TS Rauschenbach, Oberfläche* bis *OGHT, Ablauf* ein nahezu einheitlicher Anteil von 2,6 bis 3,8 % erhalten wird,

nimmt der Anteil des organisch-gebundenen Stickstoffs in der BP-Fraktion in dieser Reihe ab. Unter zur Hilfenahme eines mittleren C:N-Verhältnis von 3:1 (CD Römpp Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Thieme-Verlag, 1995) und der Annahme, dass der Stickstoff in dieser Fraktion ausschließlich in Proteinen gebunden vorliegt, ergibt sich ein Proteingehalt zwischen 53 und 64 % für die *Proben TS Rauschenbach, Oberfläche* bzw. *RWA* und *Dörnthaler Teich, Zufluss*. Ab der *Probe Dörnthaler Teich, Abfluss* sinkt der berechnete Proteingehalt auf Werte zwischen 17 und 25 % ab. Stickstoffhaltige Verbindungen, besonders in der von UF-Membrananlagen zurückgehaltenen BP-Fraktion, stehen im Verdacht, in besonderem Masse für das Biofouling der Membranen verantwortlich zu sein. Eine Verringerung des N-Anteils in dieser Fraktion ist daher als positiv zu bewerten. Gleichzeitig bleibt die starke Zunahme des Gehaltes an BP - dann vornehmlich auf die Zunahme des Polysaccharid-Anteils zurückzuführen - negativ zu bewerten.

Die Probe *TS Lichtenberg, Überleitung* zeigt eine interessante Auffälligkeit: Die HS-Konzentration ist im Vergleich zu *TS Lichtenberg, Oberfläche* und *TS Lichtenberg, Rohwasser* stark erhöht und stellt eher einen Mittelwert zwischen den letztgenannten beiden Proben und der Probe *OGHT, Ablauf* dar. Da auch hier von einer Schichtung innerhalb der TS auszugehen ist, scheint es bei der Überleitung aus der TS Lichtenberg in Richtung Wilde Weißeritz/TS Klingenberg zu einem (teilweisen) „Kurzschluss“ vom *OGHT, Ablauf* zu kommen. HS-Charakter und Proteinanteil in der BP-Fraktion in der Probe *TS Lichtenberg, Überleitung* sind den Werten der Probe *OGHT, Ablaufs* sehr ähnlich.

Für die *TS Lichtenberg, Oberfläche* und *TS Lichtenberg, Rohwasser* werden sehr vergleichbare HS-Gehalte erhalten. Bedingt durch die höhere Sonneneinstrahlung und Temperatur wird für die Oberflächenwasserprobe jedoch ein höherer Gehalt an BP gefunden im Vergleich zum Rohwasser, welches einer größeren Tiefe entstammen sollte. Insgesamt ist die Wasserqualität des Rohwassers aus der TS Lichtenberg im Vergleich zu den anderen Proben und im Besonderen zum Rohwasser der TS Klingenberg als gut zu bezeichnen. Gründe hierfür sind sowohl die niedrigen Gehalte an BP (82 ppb C) als auch an HS (981 ppb C). Dabei weist die Lage des Rohwassers der TS Lichtenberg im HS-Diagramm (vgl. Bild 20) auf einen pedogenen Ursprung der HS hin. Jedoch liegt der Punkt sehr niedrig, d. h. zahlengemittelte Molmasse und Aromatizität sind deutlich geringer als bei den anderen Proben dieser Serie (Ausnahme: *TS Lichtenberg, Oberfläche*) und können daher zu einer schlechteren Flockbarkeit und damit zu einer geringeren Abscheidungsrate der HS-Fraktion in einer Flockung führen.

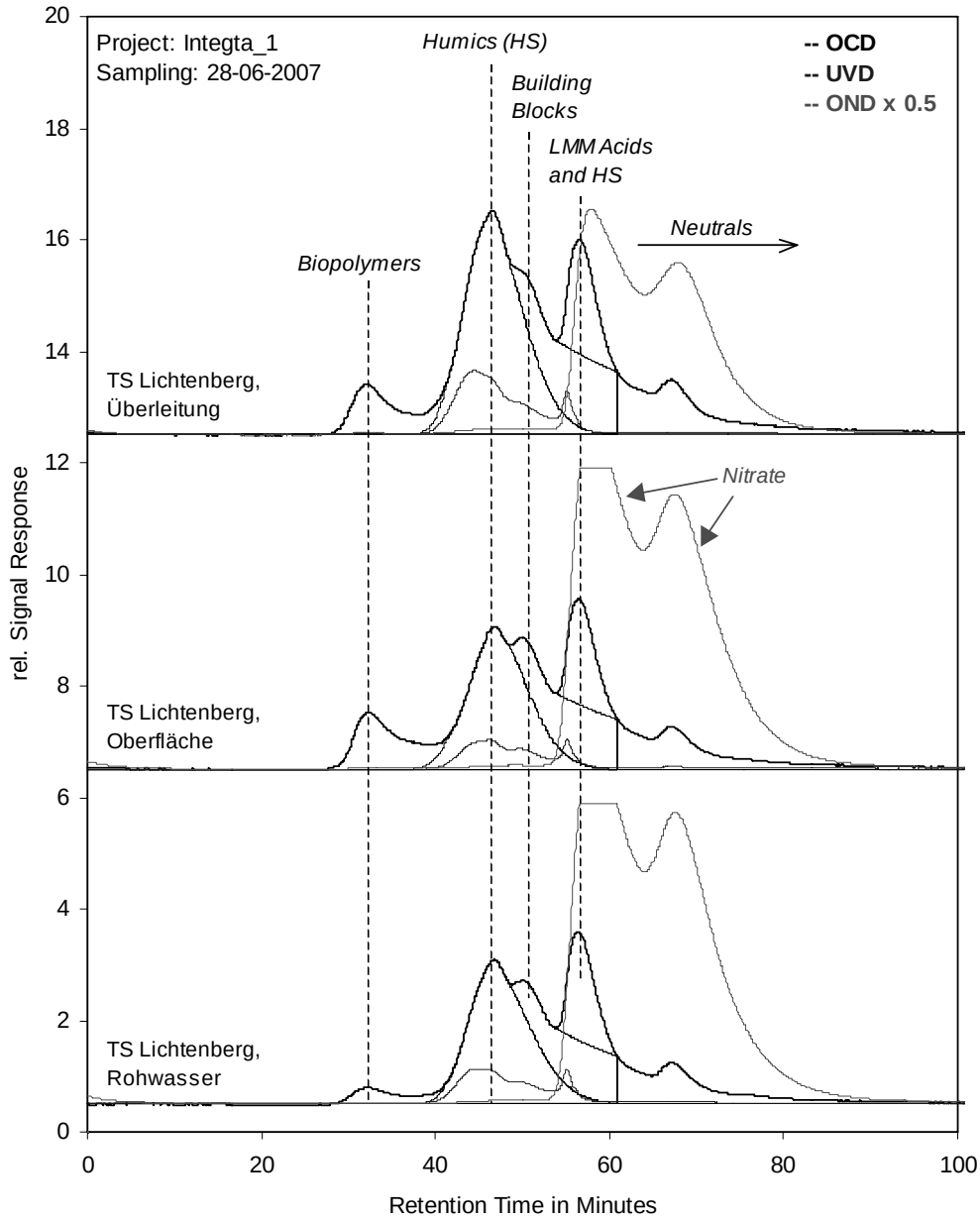

Bild 18 LC-OCD/OND-Chromatogramme der angegebenen Proben aus der ersten Probenahmekampagne vom 28. Juni 2007

Die TS Lehnmühle leitet ihr Wasser über die Wilde Weißeritz an die TS Klingenberg ab. Gleichzeitig kann eine Überleitung von der TS Lichtenberg in die Wilde Weißeritz zur TS Klingenberg erfolgen (vgl. Bild 8). Die Wasserqualität der beiden Proben der TS Lehnmühle unterscheidet sich hinsichtlich der HS und BP: Die Probe *TS Lehnmühle, Ablauf* enthält HS, die etwas höhere Werte für die zahlengemittelte Molmasse und die Aromatizität als die Oberflächen-Probe aufweisen. Entsprechend liegt diese Probe im HS-Diagramm (vgl. Bild 20) nach oben und leicht nach rechts

verschoben von der Position der Probe *TS Lehnmühle, Oberfläche*, jedoch noch immer im Bereich für pedogene FA.

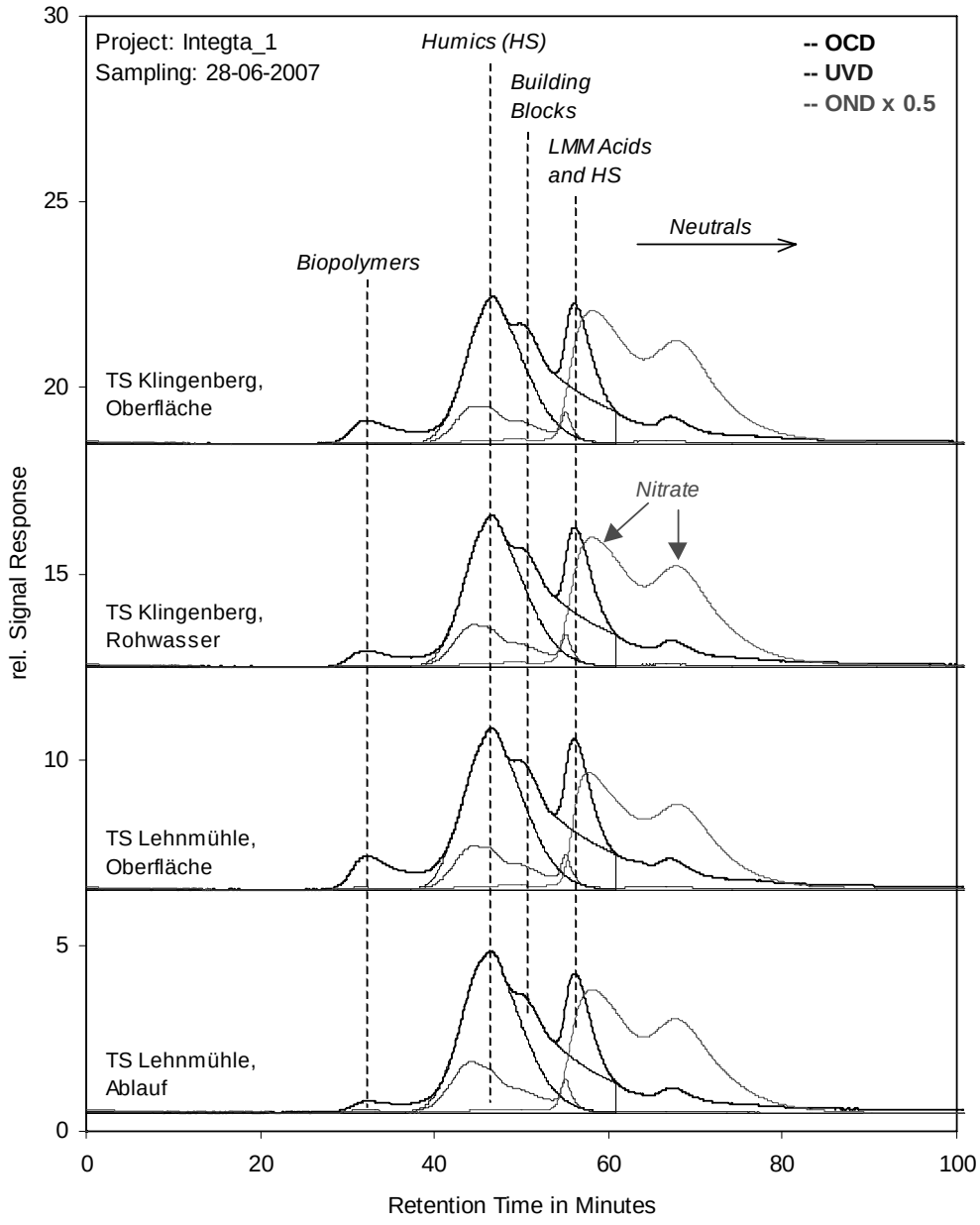

Bild 19 LC-OCD/OND-Chromatogramme der angegebenen Proben aus der ersten Probenahmekampagne vom 28. Juni 2007

Mit einem Anteil von 2,2 % besitzt diese Probe den geringsten N-Gehalt innerhalb der HS-Fraktion aller in dieser Probenahmekampagne untersuchten Proben. Das Ablaufwasser dürfte einer höheren Tiefe entnommen worden sein, so dass man hier unter der Annahme einer Schichtung innerhalb der Talsperre von gealterten HS

ausgehen kann. Entsprechend findet man in der Probe *TS Lehnmühle, Oberfläche* jüngere HS. Das oberflächennahe Wasser enthält (wiederum) mit 260 ppb C eine höhere Konzentration an BP, deren rechnerischer Proteinanteil 25 % beträgt.

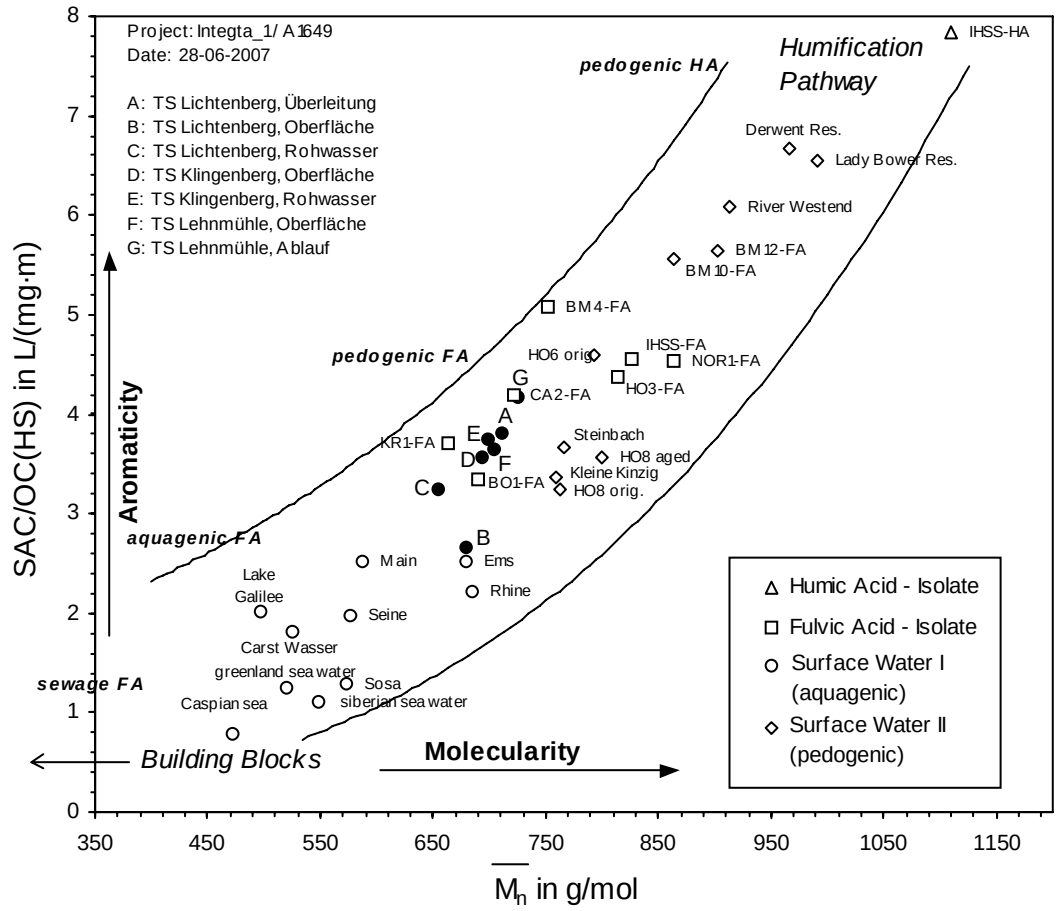

Bild 20 Huminstoff-Diagramm (HS-Diagramm) der angegebenen Proben aus der ersten Probenahmekampagne vom 28. Juni 2007

Wie bereits erwähnt erfolgt der Ablauf der TS Lehnmühle in die TS Klingenberg, wobei auch Wasser aus der TS Lichtenberg übergeleitet werden kann. Der Entnahmehorizont für das Rohwasser dürfte ca. 20 m betragen. Die HS-Qualität und -Quantität unterscheidet sich dabei in den Proben *TS Klingenberg, Rohwasser* und *TS Klingenberg, Oberfläche* nur sehr geringfügig. Jedoch ist die Konzentration der BP in der oberflächennahen Probe mit 178 ppb C wieder höher als in der Rohwasser-Probe (125 ppb C). Wobei der Anteil der Proteine in der BP-Fraktion in beiden Proben vergleichbar ist (35 bzw. 37 %). Im Vergleich zum Rohwasser der TS Lichtenberg liegen die Werte der BP- und HS-Fraktion in der TS Klingenberg deutlich höher. Dies ist sicherlich relevant für die angeschlossenen WW Klingenberg und Coschütz/Dresden. Der Durchfluss der TS Klingenberg wurde in der Zeit vom 22. Juni bis 04. Juli 2007 vom Mindestabfluss auf 4 m^3 erhöht. Die Probenahme am 28.

Juni fiel in diese Zeitspanne. Einige Zeit davor (26-30. Mai) führten die TS Lehnmühle und Klingenberg aufgrund der Pfingstniederschläge deutliche Hochwasser.

3.6 Tiefenbeprobung der TS Lehnmühle und Klingenberg

Die zweite bis neunte Probenahmekampagne wurde durch den Projektpartner der TU Dresden/Ökologischen Station Neunzehnhain (Teilprojekt „Extremereignisse“) mit dem vorrangigen Ziel einer eingehenden Tiefenbeprobung durchgeführt. Dazu wurden die Zuläufe und verschiedene Tiefenproben der TS Lehnmühle (TSL) und TS Klingenberg (TSK) untersucht.

Wie bereits oben angeführt, soll bei der Auswertung der Proben ein besonderer Fokus auf die Fraktionen der BP und HS gelegt werden. Während die HS den Hauptanteil zum DOC beisteuern, tragen BP einen Anteil von üblicherweise kleiner als 10 % bei. Dieser vergleichsweise geringe Anteil hat jedoch für die Wasseraufbereitung zu Trinkwasser eine wichtige Bedeutung: Es handelt sich um biologisch verwertbares Material, welches beispielsweise bei Membranverfahren ein Fouling der Membran bewirken kann und/oder bei unvollständiger Entfernung in der Wasseraufbereitung einen erheblichen Beitrag zum Wiederverkeimungspotenzial des Trinkwassers leistet. HS hingegen sind als refraktäres Material eine äußerst schlecht bioverfügbare Kohlenstoffquelle, mit einem entsprechend geringen Wiederverkeimungspotenzial. Ihre Konzentration und ihr Charakter besitzen jedoch eine Relevanz, wenn es um die Desinfektion des Trinkwassers z. B. mit Chlor geht, da sie eine bekannte Quelle für Desinfektionsnebenprodukte (DNP) sind.

In der folgenden Bild sind die DOC-Werte sowie die Konzentration an BP und HS in den Proben der TSL für drei verschiedene Entnahmetiefen exemplarisch dargestellt. Man erkennt, dass nicht nur die BP-Konzentration saisonalen Schwankungen unterworfen ist, sondern dass auch die HS-Konzentration im Zulauf (Probe ZuPH) und in den Tiefen von 6 und 30 m schwanken.

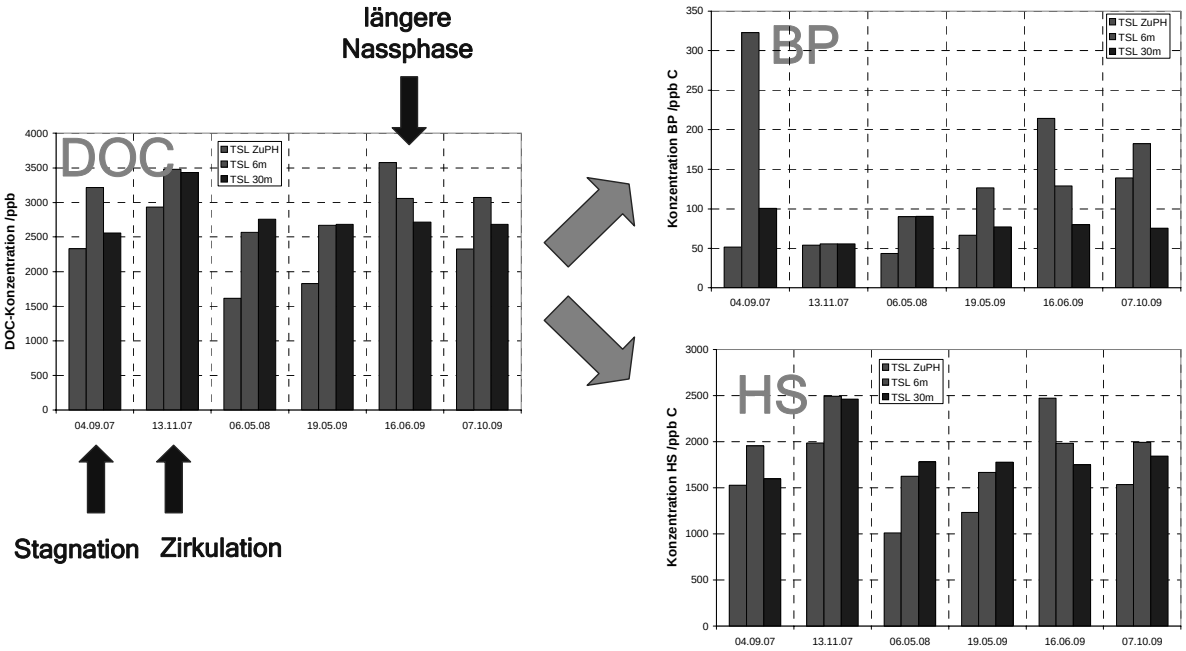

Bild 21 Anteile zwei wichtiger DOC-Fraktionen am Gesamt-DOC (Beispiel TSL)

Im Folgenden soll auf die Ergebnisse der Tiefenprofile von TSL und TSK detaillierter eingegangen werden. Bild 22 zeigt links die erhaltenen LC-OCD-OND-Chromatogramme für die TSL und rechts eine Darstellung der Konzentrationen von BP und HS in den Proben aus TSL und TSK, sowie die ermittelte zahlengemittelte Molmasse der HS als Indikator für deren Charakter. Die Probenahmepunkte *Zulauf Pegelhaus* (ZuPH) und *Zulauf* (Zu) sind hier mit negativen Tiefenmetern eingetragen. Die „0 m“-Marke entspricht der Oberfläche der TS und die Tiefenangaben den jeweiligen Entnahmetiefen. Während man in dieser Darstellung (mit den Konzentrationen auf der x-Achse) für die Konzentrationen der HS und ihren Molmassen eher „fallende“ Linien erkennt, zeigen die Darstellung der BP-Konzentrationen einen deutlichen „Knick“, der durch die hohe BP-Konzentration bei einer Entnahmetiefe von 6 m verursacht wird. Dazu passt die Abnahme der BP-Konzentration mit zunehmender Entnahmetiefe. Hier wird deutlich der Lichteinfluss auf das Wachstum von Biomasse in den Talsperren deutlich. Aus der Biomasse werden entsprechende hochmolekulare (Bio-)Polymere in die Wassermatrix freigesetzt. Im Zufluss zur TS werden hingegen deutlich niedrigere BP-Konzentrationen gefunden, was zu erwarten war. Es wird auch deutlich, dass aus der Betrachtung der BP-Konzentration Rückschlüsse auf das Mischungsverhalten in der TS gezogen werden können. Zum Zeitpunkt der Probenahme am 04.09.2007 lag in beiden TS eine Schichtung vor.

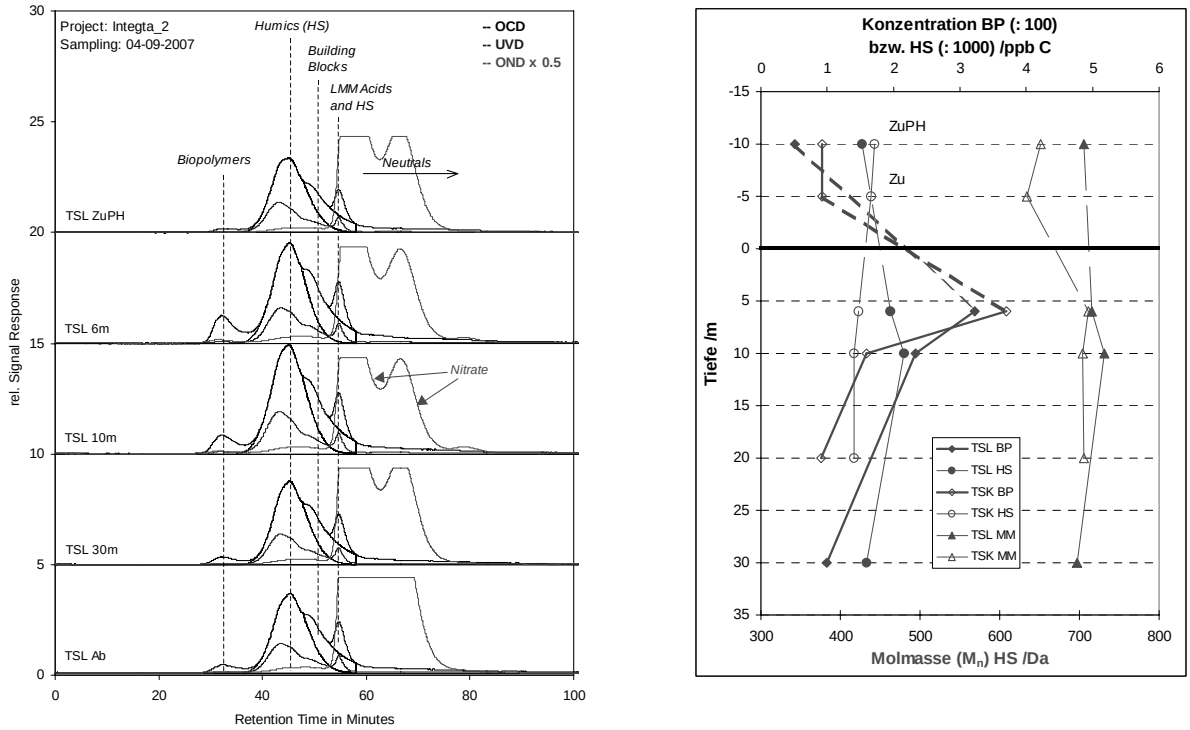

Bild 22 Schichtung in der TSL und TSK am 04.09.2007

Davon unterscheiden lässt sich der Zustand der (Voll-)Zirkulation in den TS, wie sie am Beispiel der Beprobung am 13.11.2007 deutlich wird. Die BP-Konzentrationen weisen im Tiefenprofil einheitliche Werte auf, die saisonal bedingt (Herbst/Winter-Beprobung) niedrig sind. Auch in diesem Beispiel liefern die HS keine Hinweise auf ein Zirkulations-/Schichtungsverhalten in den TS. Wie bereits im vorgenannten Fall der Schichtung wird eine – innerhalb einer gewissen Schwankungsbreite – konstante HS-Konzentration und ein vergleichbarer HS-Charakter in allen Proben beobachtet.

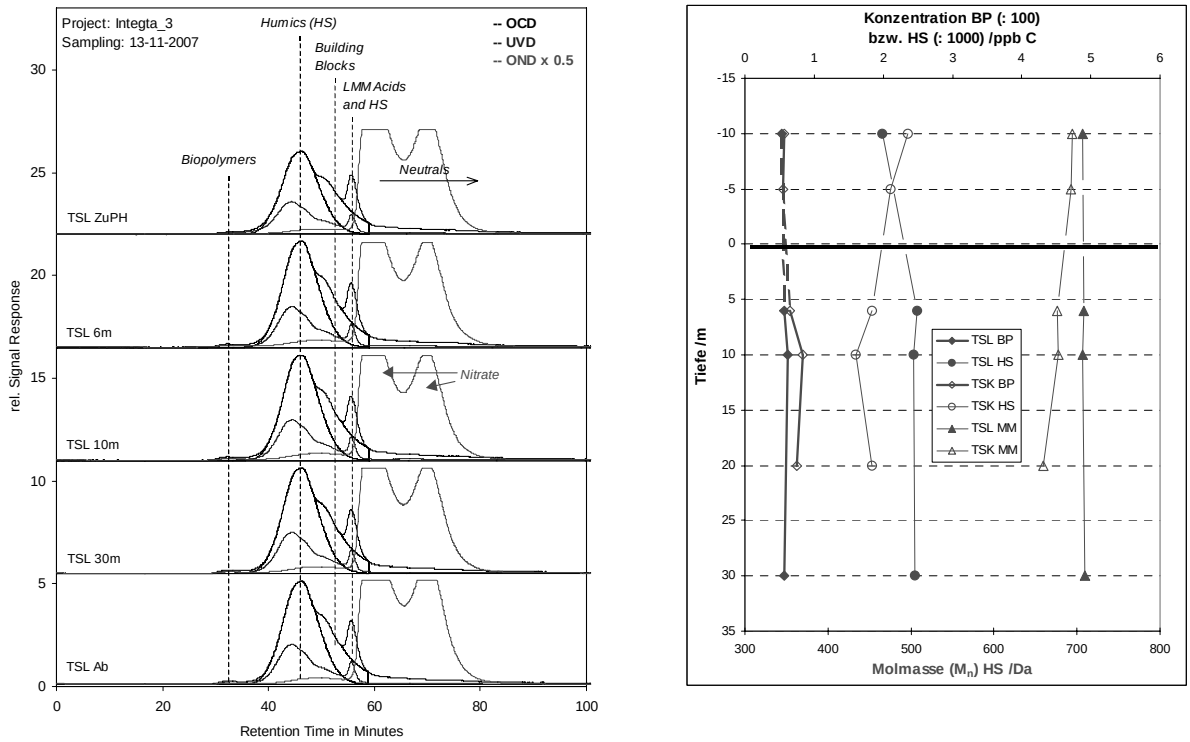

Bild 23 Durchmischung in der TSL und TSK am 13.11.2007

Der Fall, dass die Zuflüsse eine deutlich höhere HS-Konzentration als die TS-Proben aufweisen, konnte beispielsweise am 16.06.2009 (Bild 24) beobachtet werden. Die Probenahme erfolgte nach einer vorausgegangenen längeren Nassphase. Es wird vermutet, dass infolge der Nassperiode die (organische) Bodenmatrix aufgequollen war und hierdurch ein größerer Anteil an HS aus der Matrix durch den Niederschlag ausgewaschen werden konnte. Dies ist jedoch nur eine Hypothese, zu deren Untermauerung es weiterer gezielter Untersuchungen bedarf.

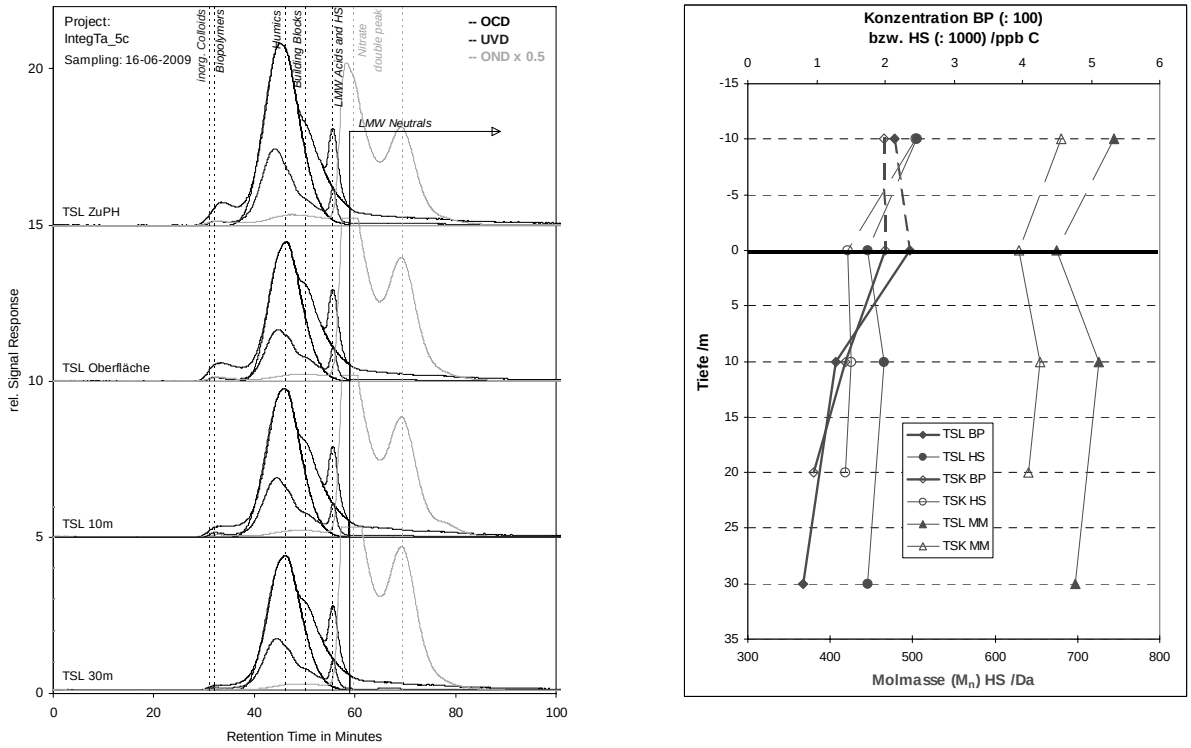

Bild 24 “Nassphase” der TSL und TSK am 16.06.2009

Für die TSE, die als Referenz-TS mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen worden ist, können ebenfalls verschiedene Stadien der (Voll-)Zirkulation und Schichtung anhand der BP-Konzentrationen in den Tiefenprofilen gut beschrieben werden. Ein Vergleich mit dem aufgrund des Temperaturverlaufs bestimmten Metalimnion-Grenze zeigt eine gute Übereinstimmung mit der deutlichen Abnahme der BP-Konzentration im Tiefenbereich von ca. 5 - 10 m bzw. 5 - 15 m für die Proben der Sommerstagnation am 14.05. bzw. 18.06.2009. Der Verlauf der BP-Konzentration in den Proben vom 06.10.2009 deutet auf eine Durchmischung in der TSE hin, wie sie für die jahrezeitlich bedingte Zirkulation zu erwarten ist. Auch in diesem Beispiel liefert das Tiefenprofil der HS-Konzentration ein eher uneinheitliches Bild, woraus ein Schichtungsverhalten nicht abgeleitet werden kann.

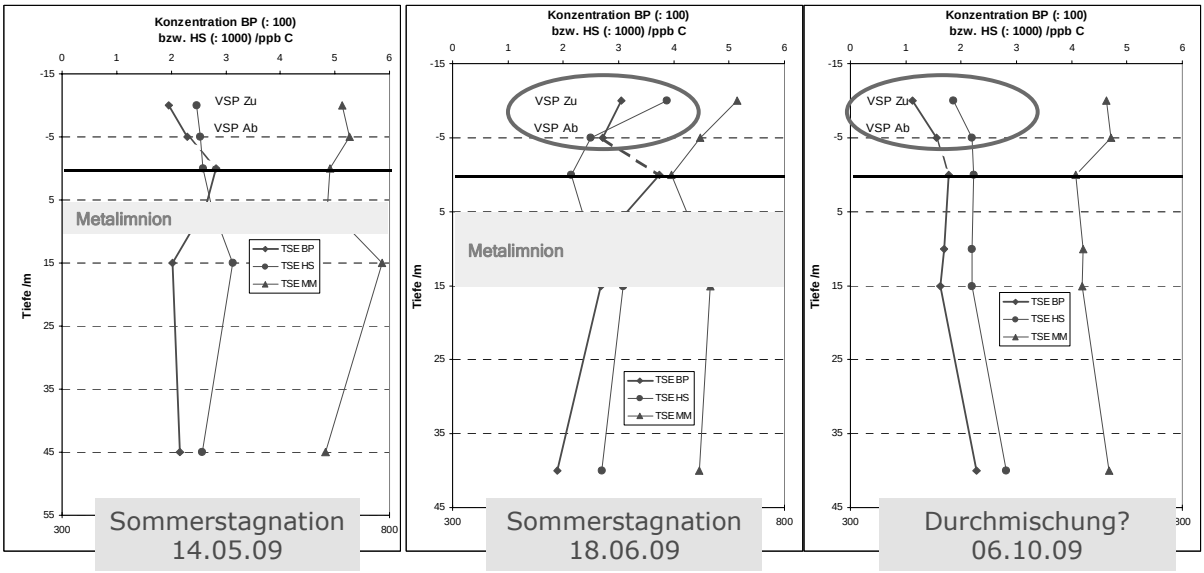

Bild 25 Verschiedene Zustände der TSE

Die roten Kreise in der obigen Bild weisen auf die Unterschiede in den HS-Konzentrationen der Zu- und Ablaufproben zur Vorsperre (VSP) der TSE hin. Diese Unterschiede in den HS-Konzentrationen werden in den nachfolgenden Differenz-chromatogrammen für den OCD besonders deutlich. Für die Beprobung am 18.06.2009 wird eine deutliche Verminderung der HS-Konzentration in der Wassermatrix bei Passage der VSP beobachtet. Andere Fraktionen werden hingegen nur wenig beeinflusst. Bei der Beprobung am 06.10.2009 wird der umgekehrte Fall beobachtet. Der Ablauf der VSP der TSE zeigt eine höhere Konzentration für HS und BP.

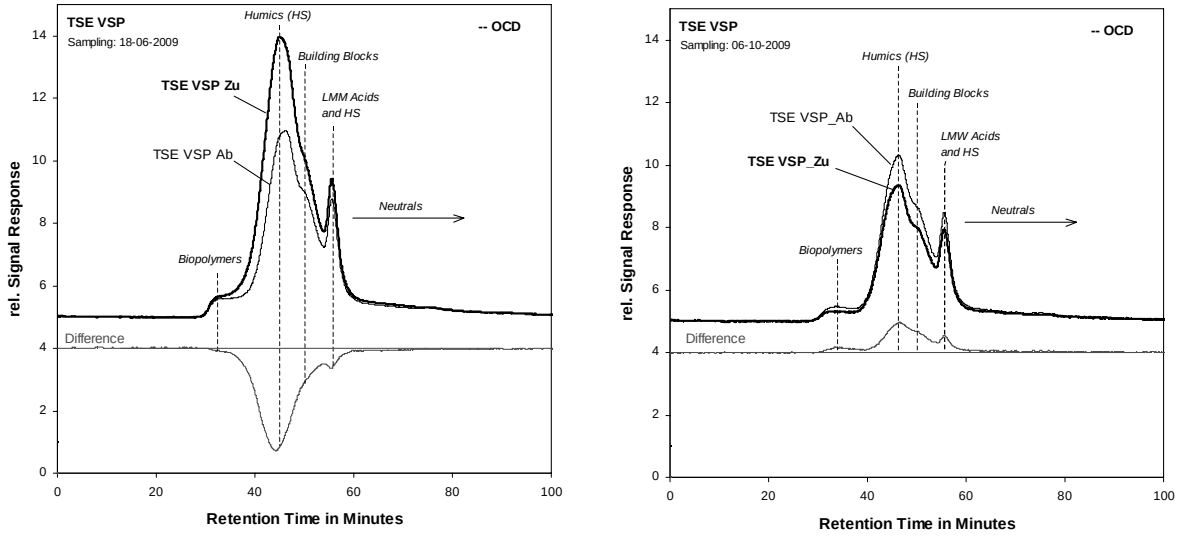

Bild 26 Einfluss der VS in der TSE

Die beiden Beispiele zeigen, dass eine VSP sowohl vermindernd wie auch verstärkend auf die Konzentration von HS und BP wirken kann. Wird für partikuläres Material eher eine generelle Abnahme des Gehaltes in der Wassermatrix durch Einwirkung einer VSP angenommen, so gilt dies für gelöste Verbindungen wie BP und HS nicht. Die VSP erfüllt hier offensichtlich viel mehr die Funktion einer Pufferung und gibt Schwankungen in der Zulaufkonzentration lediglich zeitlich verzögert an die TS weiter.

3.7 „Qualität“ der Biopolymere in den Talsperren-Proben

Bislang wurden lediglich die Kohlenstoff-Konzentrationen der HS und BP betrachtet. Die Entwicklung des OND innerhalb des IntegTa-Projektes diente aber v. a. dazu, die Fraktion der Biopolymere näher zu charakterisieren. So kann anhand der Konzentration an organischem Kohlenstoff und Stickstoff in dieser Fraktion eine Quantifizierung zwischen stickstofffreien und stickstoffhaltigen BP vorgenommen werden. In NOM-haltigen Oberflächenwassern sind vorrangig Polysaccharide und Proteine in der BP-Fraktion zu erwarten. Weitere stickstoffhaltige (Bio-)Polymere wie Aminozucker sollten eine eher untergeordnete Rolle spielen. Unter der Annahme, dass alle stickstoffhaltigen BP den Proteinen zuzuordnen sind und mit einem mittleren C:N-Verhältnis von 3 (C-Gehalt in Proteinen 50-52 % des Trockengewichts, N-Gehalt 15-18 % (CD Römpp Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Thieme-Verlag, 1995)) lässt sich ein Proteingehalt in den Proben berechnen. In den nachfolgenden Darstellungen sind die berechneten Proteingehalte an verschiedenen Beprobungstagen als Funktion der Beprobungstiefe in der jeweiligen TS dargestellt.

Aus den Darstellungen können drei generelle Aussagen abgeleitet werden:

- Eine Schichtung in den TS ist anhand des Proteingehalts („Qualität“ der BP) im Gegensatz zur BP-Konzentration nicht ersichtlich,

- es gibt „Ausreißer“ im Proteingehalt, die nur teilweise durch die sehr geringen Konzentrationen der zur Berechnung herangezogenen C- und N-Gehalte in der BP-Fraktion erklärt werden können (z. B. 13.11.2007),

- der Anteil an proteinartigem Material in den BP liegt im Bereich von ca. 20 – 55 %

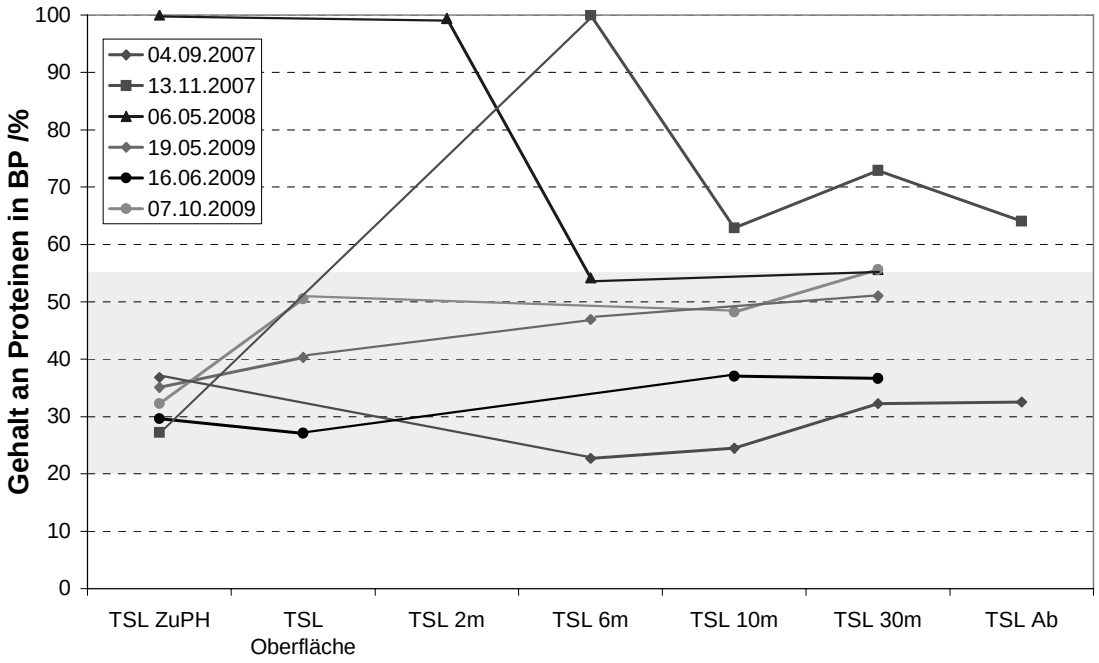

Bild 27 „Qualität“ der Biopolymere in der TSL

Für die TSK ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die TSL; es wird lediglich eine höhere Homogenität des berechneten Proteingehaltes in den Proben beobachtet. Auch hier liegt der Proteingehalt in der BP-Fraktion im Bereich von 20 – 55 %. Ein identischer Bereich für den Proteingehalt wird auch in der TSE beobachtet, hier ist die zur Auswertung verfügbare Probenanzahl jedoch deutlich geringer.

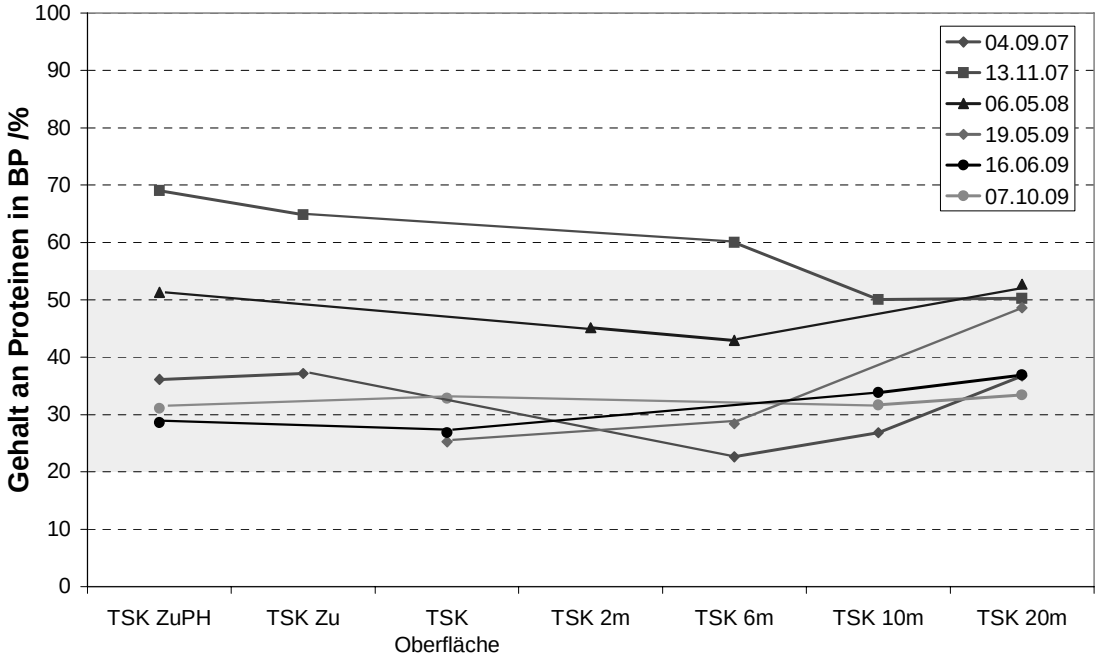

Bild 28 “Qualität” der Biopolymere in der TSK

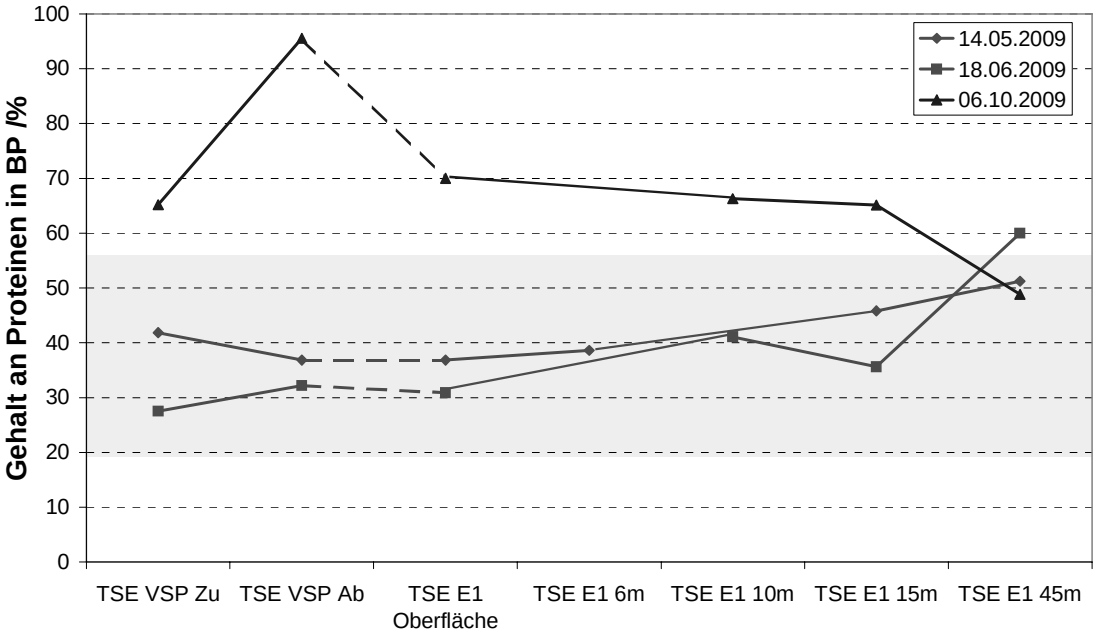

Bild 29 “Qualität” der BP in der TSE

3.8 Zusammenfassung der Ergebnisse der Beprobung der TS

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den beprobten TS (TSL, TSK und TSE)

- die Konzentration der Biopolymere ein guter Marker für das Schichtungsverhalten in TS ist, der Proteingehalt jedoch nicht,

- ein relativ hoher Proteingehalt in der BP-Fraktion von ca. 20 - 55 % ermittelt wurde,

- die Konzentration der HS im Jahresverlauf in den Proben mit größter Tiefe in der TSL (30 m) und in der TSK (20 m) zwischen 1,4 und 2,4 mg/L variiert. Diese Tiefen stellen die typische Entnahmetiefe für Rohwasser zur Trinkwassererzeugung dar und liefern somit einen Anhaltspunkt für die zu erwartende Rohwasserqualität,

- strukturelle Eigenschaften der HS wie zahlengemittelte Molmasse und Aromatizität (nicht dargestellt) zeitlich variieren. Die räumliche Variation in den Tiefenproben an einem Beprobungstermin jedoch nur gering ist.

Eine Auswertung der Ergebnisse unter qualitativen Aspekten zeigt, dass die HS vor allem durch die Zuflüssen in die TS eingetragen werden. Das empirisch begründete HS-Diagramm zeigt, dass die in den TS gefundenen HS den Charakter von pedogenen Fulvinsäuren (FA) aufweisen. Die HS werden also aus der Bodenmatrix des Einzuggebiets der Zuflüsse aus- und in die TS eingetragen. Die Bildung im Wasserkörper der TS selbst ist als gering anzusehen. Derartige HS weisen den Charakter von aquagene FA auf und eine erhöhte (Neu-)Bildung von aquagenen FA würde aber zu einer Verschiebung der Position innerhalb des HS-Diagramms führen.

Für die BP wird ein Proteingehalt von 20 – 55 % in allen drei beprobten TS gefunden. Dies ist ein vergleichsweise hoher Wert und er deutet darauf hin, dass die BP ebenfalls zu einem überwiegenden Teil durch die Zuflüsse eingetragen wird. Bei einer autochthoner Neubildung der BP im Wasserkörper wurden in einer weiteren Referenz-TS Proteingehalt von ca. 10 % ermittelt. Zurzeit reicht aber das zur Verfügung stehende Datenmaterial nicht aus, um zu einer abschließenden Beurteilung zu kommen. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Unter quantitativen Aspekten lässt sich verallgemeinern, dass die Zuflüsse zu den TS eher „verdünnend“ wirken. Lediglich nach längeren Nassphasen wurde im Zufluss ein höherer DOC-Gehalt (hier v. a. HS-Gehalt) als in der TS gefunden. Bei der Bewertung der Zufluss-Einträge an DOC und seinen Fraktionen sollten daher in (Stark-)regen-Phasen und langen Nassphasen unterschieden werden.

4 Weitere Anwendungsgebiete für den OND

Neben der klassischen NOM-Charakterisierung haben sich in den letzten Jahren eine Reihe weiterer wichtiger Einsatzgebiete für das LC-OCD-Verfahren ergeben. Die Option der im Rahmen des IntegTa-Projektes entwickelten Detektion für den (organischen) Stickstoff (OND) hat dabei einen entscheidenden Beitrag geleistet. Die parallele Detektion des organischen Kohlenstoffs (OCD), der UV-Absorption bei 254 nm (UVD) und des (organischen) Stickstoffs (OND) liefert zwei weitere Kriterien zur Detektion einer Komponente. Durch die OND-Option kann nun neben der Retentionszeit des OCD-Signals, einem möglichen UVD-Signal auch die Anwesenheit eines OND-Signals und das OCD:OND-Verhältnis herangezogen werden. Sollte das OCD-Signal stark von einer organischen Matrix überprägt sein, so bleibt immer noch das OND-Signal mit seiner hohen Selektivität zur Identifizierung und Quantifizierung der Substanz.

Auf diese Weise können nun z. B. Wässer aus Wasser-Dampf-Kreisläufen von Kraftwerken auf die Effektivität der Wasseraufbereitung (Entfernung von ionischen Komponenten) oder die Verteilung und Stabilität von zudosierten Aminen untersucht werden.

Ein weiterer wichtiger Einsatzbereich ist die Bestimmung von Harnstoff (Urea) in Reinstwässern der Halbleiterindustrie. Urea stört den Produktionsprozess von Halbleitern schon in geringen Konzentrationen von wenigen ppb. Als neutrale niedermolekulare Substanz wird es jedoch nur in geringem Masse durch die eingesetzte Wasseraufbereitungstechnologie (Umkehrosmose und Ionenaustauscher) zurückgehalten. Dies ist besonders dann bedeutsam, wenn das Rohwasser einen hohen Urea-Gehalt durch z. B. Eintrag aus Urea-haltigen Straßenenteisungsmitteln, die Landwirtschaft oder die Nutzung von Abwasser aufweist.