TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften Institut für Mikrobiologie – Professur für Angewandte Mikrobiologie

Schlussbericht
BMBF Forschungsvorhaben
Förderkennzeichen 02WT0780

Verbundprojekt: Erfassung der Geruchsstoffbildner in Talsperren und Aufbereitung von geruchsstoffhaltigen Rohwässern (GERBES)
Teilprojekt 1: Analyse der molekularen Grundlagen

Auftragnehmer: **Technische Universität Dresden**

Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Mikrobiologie,
Lehrstuhl für Angewandte Mikrobiologie

Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften
Institut für Wasserchemie

Bearbeiter: Prof. Dr. Isolde Röske, Prof Dr. Eckhard Worch
Dipl.-Biol. Frank Ludwig, Dipl.-Geoökol. Kristin Kutschera

Projektlaufzeit: 01. August 2006 bis 31. Juli 2009,
kostenneutral verlängert bis 28. Februar 2010

Projektkoordinator: Dr. Hilmar Börnick

Datum: Dresden, August 2010

Postadresse
TU Dresden
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Mikrobiologie
01062 Dresden

Telefon: 0351 463 32905
Fax: 0351 463 37715
E-Mail: Isolde.Roeske@tu-dresden.de
http://tu-dresden.de

Besucheradresse:
Neubau Biologische Institute
Zellescher Weg 20b
Zi. 124 (Sekretariat)
01217 Dresden

Abschlussbericht gemäß Anlage 2 zu Nr. 3.2 BNBest – BMBF 98

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WT0780 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

INHALTSVERZEICHNIS

I. KURZE DARSTELLUNG 5
I.1 Aufgabenstellung 5
I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 6
I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 7
I.4 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand 9
I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 11
II. EINGEHENDE DARSTELLUNG 12
II.1 Verwendung der Zuwendungen im einzelnen und erzielte Resultate 12
II.1.1 Teilprojekt A: „Grundlagen der Bildung von Geruchsstoffen, insbesondere von Geosmin und 2-Methylisoborneol, durch benthische Cyanobakterien“ 12
II.1.2 Resultate des Forschungsvorhabens 13
A1 Vorkommen benthischer Cyanobakterien in den Talsperren 15
A1.1 Talsperre Cranzahl 17
A1.1.1 Klimatische Einflüsse auf die Talsperre 17
A1.1.2 Physikalische Parameter 18
A1.1.3 Vorkommende Cyanobakterien 19
A1.1.4 Nachweis von Geruchsstoffen 22
A1.2 Talsperre Klingenberg 26
A1.2.1 Klimatische Einflüsse auf die Talsperre 26
A1.2.2 Physikalische Parameter 27
A1.2.3 Vorkommende Cyanobakterien 28
A1.2.4 Nachweis von Geruchsstoffen 31
A1.3 Talsperre Saidenbach 35

A1.3.1 Klimatische Einflüsse auf die Talsperre 35
A1.3.2 Physikalische Parameter 36
A1.3.3 Vorkommende Cyanobakterien 37
A1.3.4 Nachweis von Geruchsstoffen 40
A2 Isolierung von Reinkulturen benthischer Cyanobakterien 43
A3 Diversität des *geoA* –Gens 50
A4 Analyse des Geruchsstoffbildungspotentials von benthischen Cyanobakterien 55
A5 Nachweis und Identifizierung eines an der Geosminbildung beteiligten Gens 64
A6 Nachweis der Expression von *geoA1* und *geoA2* 68
A7 Zusammenfassung 69
II.1.3 Teilprojekt B: Entwicklung und Anwendung eines neuen photooxidativen Verfahrens- und Anlagenkonzeptes zur Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer 71
B1 Einleitung 71
B1.1 Geruchsstoffproblematik im Trinkwasser 71
B1.2 Aufbereitungsmethoden für geruchsstoffhaltige Wässer 73
B1.3 Zielstellung des Forschungsprojektes 77
B2 Theoretische Grundlagen 78
B2.1 Aktivkohleadsorption 78
B2.2 Ozonung und Peroxonprozess 80
B2.3 UV-basierte Verfahren 82
B3 Material und Methoden 86
B3.1 Gewässerparameter 86
B3.2 Geruchsstoffanalytik 88
B3.3 Weitere verwendete Methoden 91
B3.3.1 Mikrobiologische Methoden 91
B3.3.2 Bestimmung der Bestrahlungsstärke 92
B3.3.3 Bestimmung von Bromat 93
B3.3.4 Bestimmung der Oxidationsmittel 93
B3.4 Versuchsaufbau und –durchführung 95
B3.4.1 Aktivkohleadsorption 95
B3.4.2 Ozonung 95
B3.4.3 Peroxonprozess 97
B3.4.4 UV-basierte Verfahren 97

B3.4.5 Prototyp der neuartigen UV-Technologie 99
B4 Ergebnisse 102
B4.1 Geruchsstoffanalytik 102
B4.2 Aktivkohleadsorption 104
B4.3 Ozonung und Peroxonprozess 110
B4.4 UV-basierte Verfahren 114
B4.4.1 Bestimmung von UV-C-Leistung und Bestrahlung 114
B4.4.2 UV 114
B4.4.3 UV/VUV 115
B4.4.4 UV/H2O2 119
B4.4.5 UV/Ozon 121
B4.4.6 UV/VUV/Ozon 124
B4.4.7 Prototyp des neuen Strahlers mit interner Ozongenerierung 126
B4.4.8 Vergleich der Versuchsanlagen 129
B4.5 Weiterführende Untersuchungen 131
B4.5.1 Desinfektion und Wiederverkeimung 131
B4.5.2 Nebenproduktbildung: Nitrit 136
B4.5.3 Nebenproduktbildung: Bromat 141
B5 Diskussion – Vergleich der verwendeten Verfahren 143
II.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 149
II.3 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 150
II.4 Darstellung voraussichtlichen Nutzens 151
II.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 152
II.6 Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen der Ergebnisse 155
III. ERFOLGSKONTROLLBERICHT 156
IV. KURZFASSUNG – BERICHTSBLATT 157
V. DOCUMENT CONTROL SHEET 159
VI. LITERATUR 161
VII. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 170
VIII. ABBILDUNGSVERZEICHNIS 172
IX. TABELLENVERZEICHNIS 179

I. KURZE DARSTELLUNG

I.1 Aufgabenstellung

In der letzten Zeit wurde in verschiedenen Gewässern das wiederholte Auftreten von Geruchsstoffen (GS) festgestellt. Insbesondere bei zur Trinkwassergewinnung genutzten Staugewässern ist dies problematisch, da im Zuge der Trinkwasseraufbereitung diese entfernt werden müssen, und somit die Kosten ansteigen. Wie bereits seit längerem bekannt ist, tragen Cyanobakterien maßgeblich dazu bei. Häufig tritt ein erdiger Geruch auf, der meist auf mikrobiell freigesetztes Geosmin oder 2-MIB zurückzuführen ist. Im Rahmen dieses Projektes sollen daher die in verschiedenen Trinkwassertalsperren vorkommenden Cyanobakterien näher untersucht werden. Dies soll durch die Isolation von Reinkulturen und deren anschließende taxonomische und molekularbiologische Charakterisierung erfolgen. Des Weiteren soll die Diversität der vorkommenden Cyanobakterien und insbesondere der geruchsstoffproduzierenden Spezies bestimmt werden und deren Entwicklung mit vor Ort erhobenen Parametern korreliert werden. Der Nachweis der Bildung von GS durch die Isolierten Reinkulturen soll analytisch-biochemisch erfolgen und die Relevanz der einzelnen Isolate aufzeigen. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Charakterisierung eines Gens, dessen Genprodukt (Enzym) mit großer Wahrscheinlichkeit an der Bildung von Geosmin beteiligt ist.

Im Rohwasser auftretende GS beeinträchtigen die organoleptische Qualität des Wassers und von Seiten des Wasserversorgers müssen Maßnahmen mit zum Teil erheblichem technischem Aufwand ergriffen werden, um diese Stoffe zu entfernen. Obwohl verschiedene verfahrenstechnische Lösungskonzepte entwickelt und eingesetzt werden, bestehen bei der Entfernung von Geruchsstoffen nach wie vor Probleme hinsichtlich Effizienz und Kostenaufwand. Im Rahmen des Projektes GERBES sollte am Institut für Wasserchemie ein neuartiges Verfahren zur Eliminierung von Geruchsstoffen aus Rohwässern erprobt werden. Der innovative Ansatz des Verfahrens, der gemeinsam mit dem Verbundpartner UMEX GmbH Dresden erarbeitet wurde, beruht auf einem photooxidativen Abbau der im Spurenbereich vorkommenden Wasserinhaltsstoffe bei gleichzeitiger kontinuierlicher Zuführung von ozonangereicherter Luft. Das Verfahren sollte bezüglich verschiedener technischer und hydrochemischer Randbedingungen optimiert sowie an praxisnahe Verhältnisse, bei Berücksichtigung der Kosten und der Vermeidung von unerwünschten Nebeneffekten, angepasst werden. Zudem sollte erprobt werden, inwiefern mit ein und demselben Verfahren, neben einer effektiven Geruchsstoffbeseitigung, auch eine weitgehende Desinfektion erreicht werden kann. Zusätzlich

sollten vergleichende Untersuchungen mit etablierten Verfahren wie Pulveraktivkohladsorption und Ozonung durchgeführt werden, um auch die Wirksamkeit und die Effizienz der neu entwickelten Aufbereitungstechnik charakterisieren zu können.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Partner der Teilprojekte A und B, das Institut für Mikrobiologie und das Institut für Wasserchemie, haben vor dem Verbundvorhaben bereits zusammengearbeitet. Am Institut für Mikrobiologie wurde 2003-2005 das Forschungsprojekt „Etablierung eines Screenings auf Geruchs- und Geschmacksstoffe produzierende Mikroorganismen“ durchgeführt. Qualitative und quantitative Analysen der GS wurden am Institut für Wasserchemie durchgeführt. Die Ergebnisse des Projektes wurden von Börnick et al. (2004) veröffentlicht. Zudem bestehen am Institut für Wasserchemie bereits langjährige Erfahrungen zur Spurenstoffanalytik sowie zum Verhalten von Spurenstoffen während der Wasseraufbereitung, insbesondere zu Adsorptions- und Oxidationsprozessen. Vorversuche im Zuge des o. g. Projektes zeigten eine mäßige Adsorbierbarkeit der GS an Aktivkohle, eine relativ gute biologische Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen sowie eine unzureichende Elimination mittels Belüftung. Weitere Vorversuche ergaben, dass bei der UV-Bestrahlung mit geringem Ozonzusatz Geosmin schneller umgesetzt wird als bei alleiniger Anwendung der Ozon- bzw. UV-Behandlung.

Das BMBF-Forschungsprojekt „Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens und von entsprechenden Anlagen zur Desinfektion von Wässern für die Trinkwasseraufbereitung auf der Basis von UV-Strahlern“ (02WT9869/7), in dem gemeinsam mit dem Verbundprojektpartner UMEX GmbH ein neuartiges Vakuum-UV-System mit interner Ozonerzeugung konzipiert wurde, ist eine wichtige Grundlage für das Forschungsvorhaben. Für das Vakuum-UV-System wurde das europäische Patent EP1394118 A1 erteilt und dieses System sollte für die Eliminierung von Geruchsstoffen eingesetzt werden.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Durchführung des Forschungsvorhabens folgte im Wesentlichen den im Projektantrag beschriebenen Arbeitspakten. Die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete wurde auch in den Zwischenberichten dokumentiert.

Im ersten Projektjahr wurde die Charakterisierung von *geoA* (Diversitäts- und Expressionsanalyse) abgeschlossen, so dass mit Beginn des Frühjahrs 2007 die Dokumentation der in den TS auftretenden Cyanobakterien und die Entwicklung einer geeigneten Methodik zur Isolation von Reinkulturen erfolgte.

Die Isolation und Kultivierung stellte einen zentralen Schwerpunkt des Projektes dar, und wurde 2007 und 2008 vorrangig bearbeitet. Es erfolgte der Nachweis der Bildung von Geruchsstoffen durch Cyanobakterien durch den chemisch-analytischen Nachweis in Biomasseproben aus den TS, sowie auch in Voruntersuchungen mittels erster erhaltener Isolate.

Durch die sehr zeitaufwändige Entwicklung der geeigneten Methodik wurde Mitte 2008 mit der umfassenden taxonomischen und molekularbiologischen Charakterisierung der Isolate begonnen, der sich im Frühjahr 2009 die Bestimmung des Geruchsstoffbildungspotentials vieler unterschiedlicher Kulturen anschloss. Diese Untersuchung ergab, dass alle Cyanobakterien GS – wenngleich auch in stark unterschiedlichen Mengen – bilden, und insofern die Entwicklung eines speziellen Primersystems zum Nachweis geruchsstoffproduzierender Arten (siehe AP 5) sowie die Entwicklung eines visuellen Nachweises geruchsstoffproduzierender Arten (siehe AP 4) auf Basis des selektiven Nachweises der 16S rDNA als nicht mehr sinnvoll erachtet wurde.

Die Auswertung aller Ergebnisse und erhobenen Daten (AP 6) erfolgte zu Ende des Projektes und zur Vorbereitung der Präsentation der Ergebnisse sowohl auf dem GERBES-Workshop, Wassergüteberatung der Landestalsperrenverwaltung als auch zur Vorbereitung einer Publikation zur Relevanz von *geoA*.

Für einen besseren Überblick sind die Ergebnisse in der eingehenden Darstellung nicht den einzelnen Arbeitspaketen entsprechend zugeordnet, sondern aufeinander aufbauend gegliedert.

- 1 Vorkommen benthischer Cyanobakterien in den Talsperren
- 2 Isolierung von Reinkulturen benthischer Cyanobakterien
- 3 Diversität des *geoA* –Gens
- 4 Analyse des Geruchsstoffbildungspotentials von benthischen Cyanobakterien
- 5 Nachweis und Identifizierung eines an der Geosminbildung beteiligten Gens
- 6 Nachweis der Expression von *geoA1* und *geoA2*
- 7 Zusammenfassung

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurde eine bereits bestehende Analysenmethode zur Bestimmung von flüchtigen Verbindungen unter Verwendung von SPME-GC/MS optimiert, um die GS im Spurenbereich qualitativ und quantitativ zuverlässig, kostengünstig und schnell bestimmen zu können.

Anfang 2007 wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner UMEX GmbH Dresden die erste Laborversuchsanlage zum UV-Abbau installiert. Mit dieser Anlage wurden 2007 und 2008 systematische Versuche zum photooxidativen Geruchsstoffabbau durchgeführt, dabei wurden die Strahler- und Betriebsbedingungen variiert. In den Versuchen wurde teilweise extern generiertes Ozon zugeführt. Ein Prototyp der neuartigen UV-Technologie mit interner Ozongenerierung wurde Anfang 2009 von UMEX geliefert und nach baulichen Veränderungen für die Versuche eingesetzt. Bei den verschiedenen Verfahrensvarianten wurden jeweils die Randbedingungen Matrix (Talsperrenwasser, Leitungswasser und Reinstwasser), der pH-Wert, die Konzentration an gelöstem organischem Material sowie die Konzentration von Hydrogencarbonat variiert. Zusätzlich wurde 2008 die Umsetzung von natürlichem organischem Material (NOM) näher untersucht.

Zur Beschreibung der Prozesse bei der Geruchsstoffumsetzung wurde eine indirekte Methode zur Erfassung von Hydroxylradikalen etabliert. Zudem wurden unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Bildung von Nitrit und Bromat, untersucht.

Die für den Geruchsstoffabbau eingesetzten Verfahrensvarianten wurden außerdem bezüglich ihrer Desinfektionswirkung untersucht. Zudem wurden 2008 und 2009 Versuche zur Reaktivierung von coliformen Keimen und Umweltkeimen durchgeführt und die zusätzliche Wirkung von Sekundärdesinfektionsmitteln getestet.

Parallel zu den Untersuchungen zum photooxidativen Abbau wurden vergleichende Untersuchungen mit ausgewählten, in der Praxis gebräuchlichen Aufbereitungsmethoden durchgeführt. 2007 wurden Pulveraktivkohleadsorption und Ozonung näher betrachtet. 2008 wurden Vergleichsversuche zum Peroxonverfahren und zur Kombination UV/H_2O_2 durchgeführt. Die verschiedenen Verfahren wurden hinsichtlich Effektivität, Kostenaufwand und Nebeneffekten beurteilt.

Während der gesamten Laufzeit des Vorhabens wurden die chemischen Analysen, die bei regelmäßigen Untersuchungen der ausgewählten TS anfielen, durchgeführt. Dazu gehörten die Bestimmung allgemeiner Parameter wie DOC, SAK(254 nm) und Nährstoffe sowie die quantitative Analyse von Geruchsstoffen in Freiwasserproben und die qualitative Analyse von Benthosproben. Zusätzlich wurden die am Institut für Mikrobiologie isolierten Reinkulturen qualitativ und quantitativ auf die Bildung von Geruchsstoffen untersucht.

I.4 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Die eigenen Voruntersuchungen, wie auch die aktuelle Literatur (z. B. Jüttner und Watson, 2007) zeigen auf, dass die Relevanz von Cyanobakterien zur Geruchsstoffbildung sehr groß ist. Daher wurde das Hauptaugenmerk der Herkunft der GS auf die Cyanobakterien gerichtet, obwohl auf die Anwesenheit weiterer bekannter Geruchsstoffbildner, wie z. B. Grünalgen, geachtet wurde.

Zur Isolation von Reinkulturen gibt es viele Protokolle (Ferris und Hirsch, 1991; Rippka 1988), die aber auf die lokalen Gegebenheiten adaptiert werden müssen, so dass zwangsläufig auf Basis fehlender universeller Protokolle die Gewinnung von Reinkulturen sehr zeitaufwändig ist.

Die taxonomische Einordnung der erhaltenen Reinkulturen erfolgte anhand der Süßwasserflora Mitteleuropas, Band 19/2. Diese Literatur entspricht dem neuesten, allgemein gültigen Stand der Taxonomie von Cyanobakterien.

Auf dem Gebiet der Molekularbiologie kann auf die bereits etablierten Methoden wie PCR und Agarosegelelektrophorese zurückgegriffen werden.

Weltweit kommt es immer wieder zur Beeinträchtigung von Rohwasser durch Geruchs- und Geschmacksstoffe, deshalb wurden verschiedene Verfahren zur Eliminierung dieser Spurenstoffe erprobt und angewendet. Ein Überblick über GS und Methoden zur Entfernung wird auch im detaillierten Abschlussbericht in Abschnitt B1.1 gegeben.

Viele Wasserversorger nutzen zur Geruchsstoffentfernung die Aktivkohleadsorption, wobei sowohl Pulverkohle als auch granulierte Aktivkohle zum Einsatz kommen. Beim Einsatz dieses Verfahrens sind die wichtigsten Einflussfaktoren nach Cook et a. (2001) und Newcombe et al. (2002) die Aktivkohledosierung und die Kontaktzeit sowie Zusammensetzung und Konzentration des natürlichen organischen Hintergrunds. Gillogly et al. (1999) konnten nachweisen, dass bei einer vorgegebenen Kohledosis über einem breiten Konzentrationsbereich des Geruchsstoffes die prozentuale Entfernung nicht von der Ausgangskonzentration abhängig ist. Nach Bruce et al. (2002) ist neben dem DOC-Gehalt des Wassers auch die Art der Aktivkohle und des zu entfernenden Geruchsstoffes von Bedeutung, wobei Geosmin besser als 2-MIB entfernt wurde. Die wichtigsten Parameter beim Einsatz von granulierter Aktivkohle sind die Art und Dosierung der eingesetzten Kohle, die Kontaktzeit sowie der organische Hintergrund des zu behandelnden Wassers (Crozes et al., 1999; Chen et al., 1997; Ridal et al., 2001; Kim et al., 1997). Aktivkohlefilter wurden teilweise auch mit anderen Verfahren wie Vorchlorung (Ridal et al., 2001) oder Ozonung (Kim et al. 1997; Jung et al., 2004) kombiniert.

Untersuchungen von Nerenberg et al. (2000) ergaben, dass Oxidationsverfahren unter Einsatz von Chlor bzw. Permanganat zur Behandlung von geruchsstoffhaltigen Wässern wenig effektiv sind. Sie favorisierten eine Kombination von Ozonung und biologischer Behandlung. Diese Kombination wird auch von Elhadi et al. (2004) sowie Hrudey et al. (1995) bevorzugt, wobei besonders der Einsatz von biologisch wirksamen Aktivkohlefiltern hervorgehoben wird. Der Anwendung von Oxidationsverfahren mit verschiedenen Oxidationsmitteln wie Ozon, Wasserstoffperoxid, Chlor, Chlordioxid, Permanganat oder Chloraminen widmeten sich Tung et al. (2004) und Bruchet et al. (2004).

Untersuchungen von Collivignarelli und Sorlini (2004) zeigten, dass eine vollständige Entfernung der GS Geosmin und 2-MIB nur mit einer kombinierten UV-Ozon-Behandlung, nicht aber mit alleiniger Ozonung realisiert werden kann. Allerdings lagen bei dieser Untersuchung die eingesetzten UV-Bestrahlungsdosen und Ozonmengen in einem für die Praxis irrelevant hohen Bereich. Die besondere Eignung von erweiterten Oxidationsverfahren stellten auch die Untersuchungen von Modifi et al. (2002) heraus, die UV-Bestrahlung

und Wasserstoffperoxid einsetzen. Die Recherchen ergaben, dass keine kostengünstigen UV-Technologien zur Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer bestehen.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es erfolgte im Rahmen des Forschungsprojektes eine intensive Zusammenarbeit. So arbeitete das Institut für Mikrobiologie, Lehrstuhl für Angewandte Mikrobiologie sehr intensiv mit der Landestalsperrenverwaltung Sachsen (LTV Sachsen) und dem Institut für Wasserchemie zusammen. Die LTV Sachsen gewährte den Zugang zu den TS und unterstützte das Projekt durch die Nutzung aller vor Ort befindlicher Technik sowie der Möglichkeit zur Teilnahme an Kamerabefahrungen. In enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Wasserchemie wurden sämtliche Geruchsstoffuntersuchungen an der Biomasse von Reinkulturen oder aus den TS entnommener Biomasse und den Freiwasserproben durchgeführt.

Im Zuge des Forschungsprojektes arbeitete das Institut für Wasserchemie vor allem mit der UMEX GmbH Dresden und der DREWAG Stadtwerke Dresden AG zusammen. Die UMEX GmbH Dresden stellte die Versuchsanlagen für die Untersuchungen zum photooxidativen Abbau zur Verfügung und zusammen mit dem Projektpartner wurden die Versuche konzipiert und die Anlagen angepasst. Die DREWAG Stadtwerke Dresden AG unterstützte im Besonderen die Versuche zur Aktivkohleadsorption und stellte auch für alle weiteren Versuche Wasser aus den verschiedenen Aufbereitungsstufen des Wasserwerkes Coschütz zur Verfügung. In Zusammenarbeit mit beiden Projektpartnern konnte auch eine Versuchsanlage im kleintechnischen Maßstab im Wasserwerk Coschütz betrieben werden.

II. EINGEHENDE DARSTELLUNG

II.1 Verwendung der Zuwendungen im einzelnen und erzielte Resultate

Teilprojekt A: „Grundlagen der Bildung von Geruchsstoffen, insbesondere von Geosmin und 2-Methylisoborneol, durch benthische Cyanobakterien“

Die Zuwendungen wurden entsprechend der Zielsetzung im Projektantrag eingesetzt. Im Folgenden sollen am Beispiel einzelner Arbeitspakete die Verwendung der Zuwendungen dargelegt werden.

AP 1 Zur Isolation von Reinkulturen war es notwendig, regelmäßig vor Ort an der TS die Entwicklung der benthischen Cyanobakterien zu erfolgen und Wasser- sowie Biomasse-Proben zu entnehmen. Ergänzend erfolgten 2007 und 2008 Kamerabefahrungen mit der LTV Sachsen, um die Ausbreitung und das Vorkommen der benthischen Cyanobakterien zu dokumentieren. 2007 erfolgten die Probenahmen durchschnittlich aller 14 Tage, und bei dem Auftreten einer Massenentwicklung bzw. von Geruchsstoffen in höheren Konzentrationen wöchentlich. Dieser Probenahmerhythmus wurde 2008 auf 4 bis 6 Wochen deutlich gedehnt. Die Kultivierung der vereinzelten Trichome zu Beginn der Kultivierung sowie der Kulturen erfolgte im Brutschrank in verschiedenen Kultivierungsgefäßen. Es wurde regelmäßig das Kultivierungs-Medium gewechselt, um eine größere Biomassemenge zur Charakterisierung zu erhalten. Es konnten 54 verschiedene, filamentöse Cyanobakterien-Reinkulturen erhalten werden, die taxonomisch, molekularbiologisch und auf das Geruchsstoffbildungspotential hin charakterisiert wurden.

AP 2 Der Nachweis der Bildung von Geruchsstoffen war sehr zeitaufwändig, da eine selektive Kultivierung verschiedener Isolate mittels verschiedener Medien unter verschiedenen Bedingungen gleichzeitig erfolgen musste. Dazu wurden die Brutschränke genutzt. Es wurde vom Institut für Wasserchemie ermöglicht, insgesamt mehr als 1500 Proben auf den Geruchsstoffgehalt hin zu untersuchen. Die Verwendung unterschiedlicher Medien und Lichtbedingungen zeigte auf, dass sich der Geosmingehalt in der Biomasse bzw. dessen Freisetzung ins Medium unterscheiden. Es konnte festgestellt werden, dass alle Kulturen Geosmin bildeten, obwohl eine äußerst starke Relevanz von *geoA* auf die Geosminbildung gezeigt werden konnte.

AP 3 Der erfolgreiche Nachweis der Expression der Terpen-Cyclase (*geoA*) in einer Referenzkultur lässt den Schluss zu, dass dieses Gen bzw. dessen Genprodukt eine wirkliche Funktion im Mikroorganismus besitzt. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Gen bei Licht und niedrigeren Temperaturen, aber nicht bei Dunkelheit exprimiert wird. Demzufolge könnte eine Verbindung an die Pigmentbiosynthese bestehen und vor allem geschlussfolgert werden, dass die Expression NICHT konstitutiv ist, also möglicherweise beeinflussbar ist. Es konnte eine äußerst hohe Signifikanz des positiven Nachweises dieses Genes und der Geosminbildung (AP 2, AP 4) festgestellt werden.

AP 6 Die Korrelation der Geruchsstoff bildenden Cyanobakterien mit erhobenen physikalischen und klimatischen Parametern sowie zum Gehalt an Geruchsstoffen in der Biomasse aus den TS ist nicht trivial. Es kann aufgezeigt werden, dass vor allem die klimatischen Parameter (Sonneneinstrahlung und Temperatur) sowie der Pegel einen sehr großen Einfluss auf die Entwicklung benthischer Cyanobakterien haben.

II.1.2 Resultate des Forschungsvorhabens

Einleitung

Wasser ist jedoch nicht gleich Trinkwasser. Vor allem in den Industrieländern stellt Wasser eines der wichtigsten Lebensmittel überhaupt dar. Zur Sicherung der Trinkwasserqualität gibt es z. B. nicht nur in Deutschland gesetzliche Regelungen. Die Trinkwasserverordnung legt die gesetzlichen Anforderungen an das Trinkwasser fest. Es werden mikrobiologische, chemische und physikalische Parameter regelmäßig zur Aufrechterhaltung der hohen Trinkwasserqualität untersucht. Gemäß Trinkwasserverordnung muss dass Wasser für den menschlichen Gebrauch frei von Krankheitserregern, genusstauglich und rein sein. Dieses Erfordernis gilt als erfüllt, wenn bei der Wassergewinnung, der Wasseraufbereitung und der Verteilung die allgemein anerkannten Regeln der Technik eingehalten werden. Beim Auftreten von Geruchsbeeinträchtigungen wird der Geruchsschwellenwert (TON, threshold odour number) bestimmt. Dieser Wert gibt an, in welchem Verhältnis das GS enthaltene Wasser mit geruchsfreiem Wasser verdünnt werden

muss, damit der Geruch kaum noch wahrnehmbar ist. Die gesetzliche Vorgabe schreibt als Grenzwert einen Geruchsschwellenwert von 2 bei 12°C bzw. 3 bei 25°C fest.

Jedoch sind trotz der Bemühungen der Wasserwerke bei der Wasseraufbereitung, zeitweise GS im aufbereiteten Trinkwasser enthalten. Derartige Beeinträchtigungen der Geruchsneutralität werden vom Verbraucher sehr schnell festgestellt und als das bestimmende Qualitätskriterium für weniger gutes Trinkwasser angenommen (McGuire 1995). Häufig ist vor allem in den Sommermonaten ein erdiger Geruch feststellbar, der meist durch Geosmin und/oder 2-Methylisoborneol (2-MIB) (Boleda et al. 2007; Izaguirre und Taylor, 1995; Jüttner und Watson, 2007; Sabater et al. 2003) verursacht wird. GS sind im Wasser meist gering löslich und treten in eher geringeren Konzentrationen auf, so dass diese durch die konventionelle Wasseraufbereitung nur schlecht entfernt werden können (Saito et al. 1999; Lawton et al. 2003; Ho et al. 2007; Song und O'Shea, 2007). Durch die Verwendung vom neueren Verfahren, wie der Adsorption an Aktivkohle oder der UV-Bestrahlung, die auch die Entfernung bzw. Reduzierung von Geruchsstoffen ermöglichen, steigen jedoch die Kosten für die Wasseraufbereitung.

Die Problematik des Auftretens von Geruchsstoffen im Rohwasser von Trinkwassergewinnungsanlagen besteht vor allem darin, dass schon geringste Konzentrationen zu einer Wahrnehmung durch den Verbraucher führen können. Die dafür ausschlaggebende Geruchsschwellenkonzentration wird beispielsweise für Geosmin und 2-MIB schon bei sehr niedrigen Mengen von etwa 1,3 ng/L für Geosmin und 6,3 ng/L für 2-MIB (Young et al. 1996) erreicht.

Daher besteht vor allem auf Seiten der Wasserwerke ein großes Interesse daran herauszufinden, woher die GS kommen, und wie das Auftreten vorhergesagt werden könnte bzw. durch Maßnahmen verhindert werden kann.

Da die im Rohwasser enthaltenen GS zu einer kostenintensiveren Aufbereitung führen, sollen die in verschiedenen Trinkwassertalsperren vorkommenden benthischen Cyanobakterien charakterisiert werden.

Von großem Interesse ist dabei herauszufinden, welche Cyanobakterien vorkommen und welche Arten welche GS synthetisieren und/oder freisetzen. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei den Geosmin und/oder 2-MIB produzierenden Arten.

Zur Identifikation von Geruchsstoffbildnern, müssen die folgenden Kriterien (Persson 1983) erfüllt werden:

1) Der Organismus und der/die Geruchsstoffe müssen im Gewässer nachgewiesen werden.
2) Der Organismus muss als Reinkultur isoliert und die Produktion/Freisetzung der Geruchstoffe/des Geruchsstoffs unter Laborbedingungen nachgewiesen werden.
3) Die chemische Identifizierung und der sensorische Nachweis der Geruchstoffe/des Geruchsstoffs bestätigen den Organismus als Geruchsstoffbildner.

Daher stellt die Isolierung von Reinkulturen benthischer Cyanobakterien aus entnommenen Proben aus den TS einen ersten Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Die molekularbiologische Charakterisierung wird auf Basis der Sequenzierung eines Teils des *rbcL*- und *geoA*-Gens ergänzt. Die erhaltenen Sequenzinformationen sollen zur möglichst eindeutigeren Identifizierung der Isolate genutzt werden.

Alle unterschiedlichen, näher charakterisierten Reinkulturen werden, zur Abschätzung der Herkunft der freigesetzten GS in der TS, unter verschiedenen Laborbedingungen kultiviert und auf die Bildung und Freisetzung von Geruchsstoffen hin untersucht.

Letztendlich soll herausgefunden werden, welche Parameter mögliche Stellgrößen für die Synthese von Geruchsstoffen unter natürlichen Bedingungen darstellen. Eine Korrelation der physikalischen Parameter mit den Klimadaten von der zuständigen Wetterstation und den vorkommenden Cyanobakterien soll mögliche Einflussgrößen auf die Geruchsstoffproduktion durch benthische Cyanobakterien aufzeigen.

A1 Vorkommen benthischer Cyanobakterien in den Talsperren

Durch regelmäßige Probenahmen (siehe Tabelle 1) wurde das Vorkommen und die Zusammensetzung der Gemeinschaft benthischer Cyanbakterien durch Mikroskopie sowie die Konzentration der GS im Freiwasser in den Trinkwassertalsperren Cranzahl, Klingenberg und Saidenbach bestimmt.

Tabelle 1: Zeitpunkte der Probenahmen an den Talsperren.

	TS Cranzahl	TS Klingenberg	TS Saidenbach
April 2007	24.04.2007	23.04.2007	30.04.2007
Mai 2007	09.05.2007	03.05.2007	16.05.2007
	25.05.2007	18.05.2007	31.05.2007
		29.05.2007	
Juni 2007	06.06.2007	01.06.2007	
	13.06.2007	07.06.2007	13.06.2007
	20.06.2007	12.06.2007	28.06.2007
		15.06.2007	
		19.06.2007	
		26.06.2007	
Juli 2007	04.07.2007	05.07.2007	10.07.2007
	18.07.2007	12.07.2007	26.07.2007
		19.07.2007	
		25.07.2007	
August 2007	01.08.2007	02.08.2007	07.08.2007
	15.08.2007	09.08.2007	21.08.2007
	29.08.2007	16.08.2007	
		23.08.2007	
		28.08.2007	
September 2007	04.09.2007	06.09.2007	11.09.2007
	13.09.2007	20.09.2007	24.09.2007
	19.09.2007		
Oktober 2007	02.10.2007	04.10.2007	05.10.2007
	22.10.2007		15.10.2007
November 2007		02.11.2007	14.11.2007
		26.11.2007	
Dezember 2007	02.12.2007		03.12.2007
Januar 2008		29.01.2008	
März 2008			11.03.2008
April 2008	10.04.2008	04.04.2008	15.04.2008
			22.04.2008
Juni 2008	06.05.2008	20.05.2008	06.05.2008
Juli 2008	08.06.2008	20.06.2008	18.06.2008
	26.06.2008		
Juli 2008		22.07.2008	14.07.2008
August 2008	20.08.2008	28.08.2008	25.08.2008
September 2008	08.09.2008	03.09.2008	01.09.2008
		26.09.2008	
Oktober 2008		29.10.2008	06.10.2008
November 2008			17.11.2008
Dezember 2008		08.12.2008	16.12.2008

Neben den Probenahmen im Rahmen des GERBES-Projektes, wurden zusätzlich in Zusammenarbeit mit der Landestalsperrenverwaltung Sachsen (LTV Sachsen, Herr Sudbrack) Kamerabefahrungen zur besseren objektiven Einschätzung der Verbreitung der Cyanobakterien in der jeweiligen TS durchgeführt.

Entnommene Wasser- und Biomasseproben wurden am Institut für Wasserchemie der TU Dresden auf den Gehalt an GS untersucht.

A1.1 Talsperre Cranzahl

A1.1.1 Klimatische Einflüsse auf die Talsperre

In der folgenden Abbildung ist der Verlauf der Lufttemperatur, Globalstrahlung und der Niederschläge für den Zeitraum vom 01.01.2007 bis 31.12.2008 dargestellt.

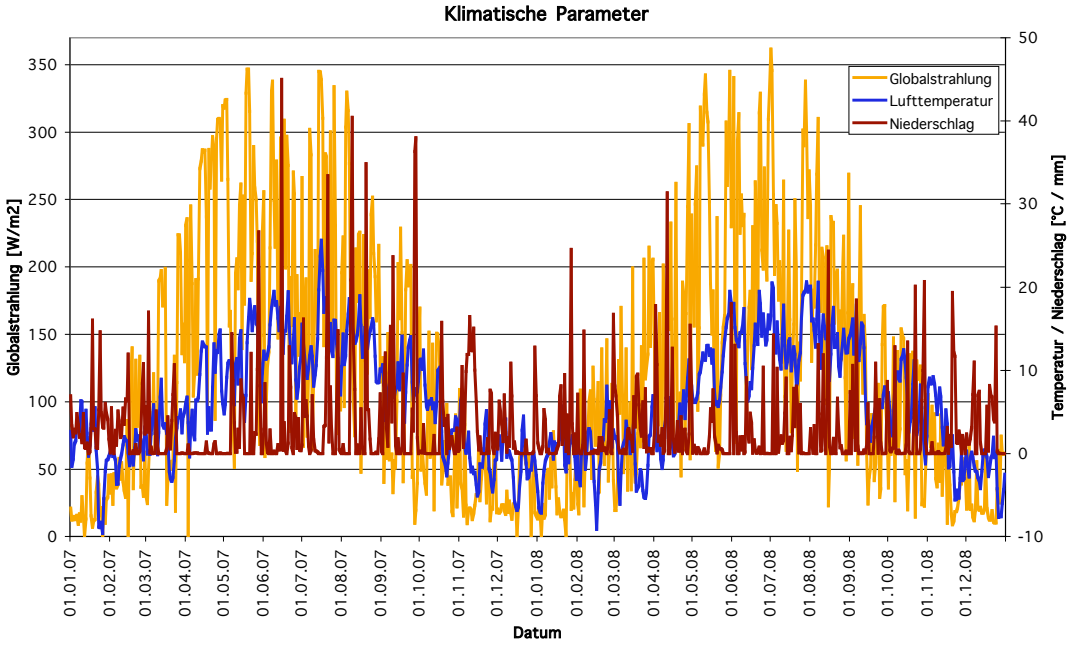

Abbildung 1: Verlauf der klimatischen Parameter für die TS Cranzahl.

In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass es vor allem im Jahr 2007 mehr Starkniederschlagsereignisse stattfanden als im darauf folgenden Jahr. Der Verlauf der Globalstrahlung und der Temperatur ist ähnlich, auch wenn es 2007 3 Tage mit Durchschnittstemperaturen von deutlich über 20°C gab und 2008 nur 5 Tage mit einer Durchschnittstemperatur von etwa 20°C.

A1.1.2 Physikalische Parameter

Die TS werden kontinuierlich überwacht und verschiedene Parameter regelmäßig bestimmt. Die Abbildung 2 stellt den Verlauf des Sauerstoffgehaltes, des pH-Wertes und der Wassertemperatur der epilimnischen Mischprobe und des relativen Pegels sowie der Wasserführung des Zuflusses dar.

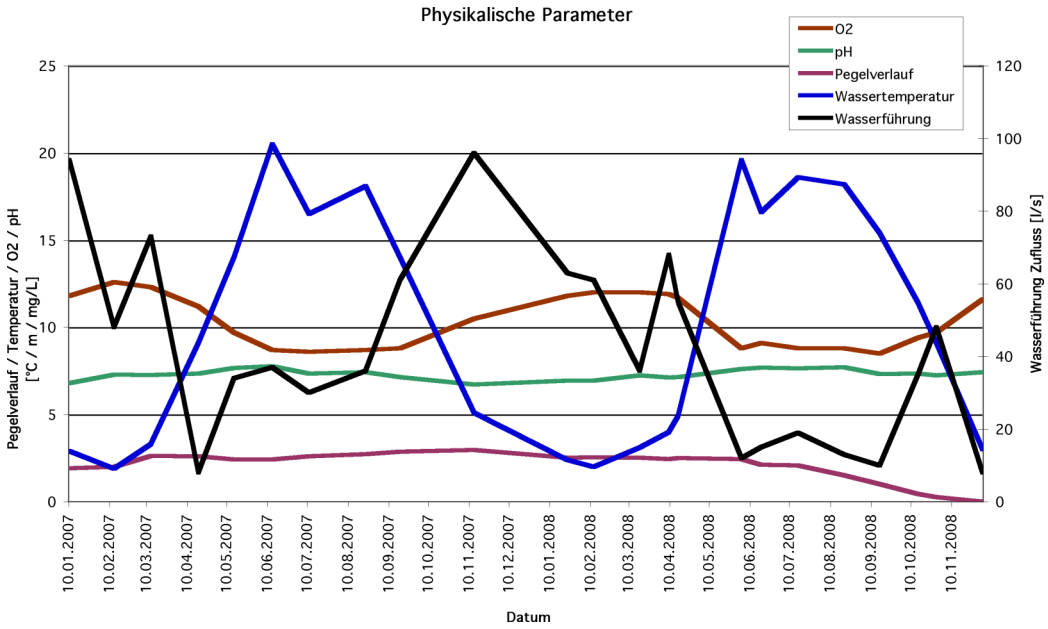

Abbildung 2: Verlauf der physikalischen Parameter (O2, pH, Pegel, Wassertemperatur, Wasserführung) für die TS Cranzahl vom Januar 2007 bis Dezember 2008.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt und der Pegel (bis Juni 2008) weitgehend stabil sind. Die Wassertemperatur steigt und fällt entsprechend der Jahreszeit und die Wasserführung unterliegt auch gewissen Schwankungen, die aber keinen größeren Einfluss auf den Wasserkörper hatten.

A1.1.3 Vorkommende Cyanobakterien

In der TS Cranzahl konnten bereits zu Beginn der Untersuchungen 2007 großflächige Phytobenthos-Matten gefunden werden. Diese erstreckten sich am westlichen und östlichen Ufer von ca. 1 m bis ca. 7 m Wassertiefe mit einem Deckungsgrad nahe 100 % (siehe Abbildung 3).

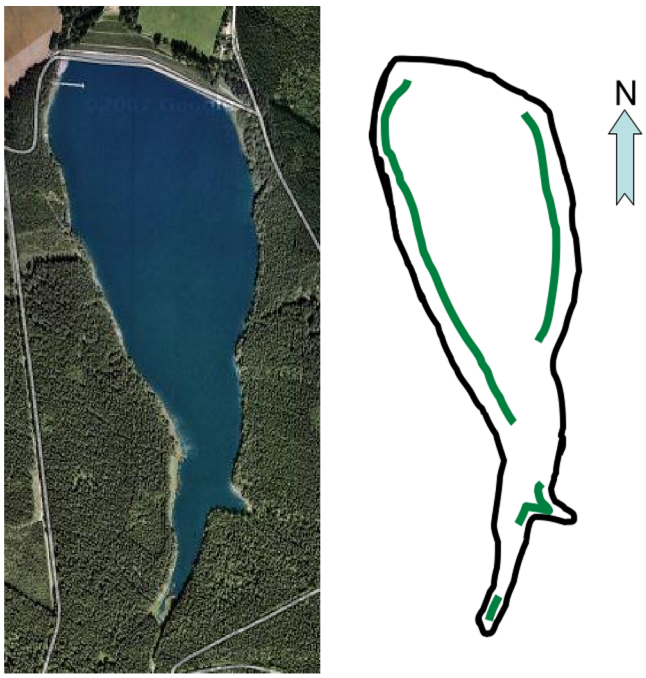

Abbildung 3: Vorkommen von benthischen Cyanobakterien in der TS Cranzahl. Links: Luftbild der TS; Rechts: Umriss der TS (schwarze Linie), grüne Linie: Matten benthischer Cyanobakterien 2007.

Die Phytobenthos-Matte war etwa 0,5 bis 1 cm hoch und wuchs auf Kies unterschiedlicher Körnung und war im gesamten Untersuchungszeitraum des Jahres 2007 an den in Abbildung 3 eingezeichneten Stellen auffindbar.

Abbildung 4: Blick auf das Phytobenthos der TS Cranzahl mit unterschiedlicher Pigmentierung. Der Deckungsgrad ist nahezu 100%.

Abbildung 5: Entnommene Phytobenthos-Biomasse.

Der epipelische Aufwuchs bestand neben Diatomeen und Characeen zum größten Teil aus Cyanobakterien der Gattungen *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Limnothrix*, *Pseudanabaena* und *Geitlerinema* und ähnelte sich stark in der Zusammensetzung an allen Probenahmestellen.

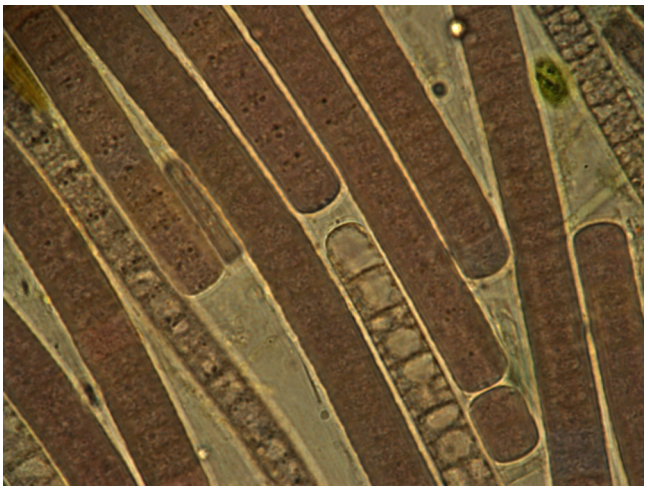

Abbildung 6: Verschiedene Trichome von *Oscillatoria* sp. und *Phormidium* sp. im Phytobenthos.

Mit der Bildung von Krötenhäuten wurde im Sommer 2007 festgestellt, dass die Cyanobakterien sich aktiv vermehrten und dementsprechend Bereiche mit „loser Biomasse“ auf dem Sediment vorhanden gewesen sein müssen. Als Krötenhaut wird an der Wasseroberfläche schwimmende Biomasse, die vom Phytobenthos

stammt, bezeichnet. Sie entstehen dadurch, dass Cyanobakterien und Algen den bei der Photosynthese (Hill-Reaktion) entstehenden Sauerstoff in gasförmiger Form abgeben. Dadurch können sich bei starker Sonneneinstrahlung größere Gasbläschen an der Biomasse bilden, und dadurch wird der Auftrieb mit der Zeit so groß, dass sich die Biomasse von der Sedimentoberfläche ablöst und an der Wasseroberfläche treibt. Da meist auch noch Sediment an der Biomasse hängt, gab die braune, charakteristische Farbe des Sediments dieser Erscheinung den Namen Krötenhaut. Diese traten vorwiegend im Stauwurzelbereich und im Bereich der Bootsanlegestelle auf.

Im Stauwurzelbereich konnte im Zeitraum von Juli bis September 2007 ein starker epipelischer Bewuchs auf den Unterwasserpflanzen festgestellt werden. Es handelte sich dabei fast um eine Reinkultur von *Phormidum* sp.

Abbildung 7: Epipelischer Bewuchs von Unterwasserpflanzen mit Cyanobakterien (*Phormidium* sp., siehe Pfeil) im Stauwurzelbereich.

Im Spätsommer 2007 konnte beobachtet werden, dass die bislang unbewachsenen Randbereiche des westlichen Ufers von Cyanobakterien besiedelt wurden und sich dunkelgrün färbten. Besonders auffällig war dies in der Nähe der Anlegestelle des Bootes zu beobachten.

Abbildung 8: Wachstum von benthischen Cyanobakterien im Uferbereich im September 2007.

Bereits zu Beginn und im Verlauf des Untersuchungsjahres 2008 konnten die Phytobenthos-Matten in nur noch deutlich geringerem Umfang und hauptsächlich im Stauwurzelbereich bei unveränderter Zusammensetzung nachgewiesen werden.

A1.1.4 Nachweis von Geruchsstoffen

In der Biomasse der Cyanobakterien bzw. im Phytobenthos waren stetig GS nachweisbar. Diese konnten sowohl olfaktorisch als auch analytisch nachgewiesen und charakterisiert werden. In jeder Probe war vor allem Geosmin und 2-MIB nachweisbar. Obwohl diese kontinuierlich in der Biomasse enthalten waren, sind die GS-Konzentrationen im Freiwasser niedrig gewesen.

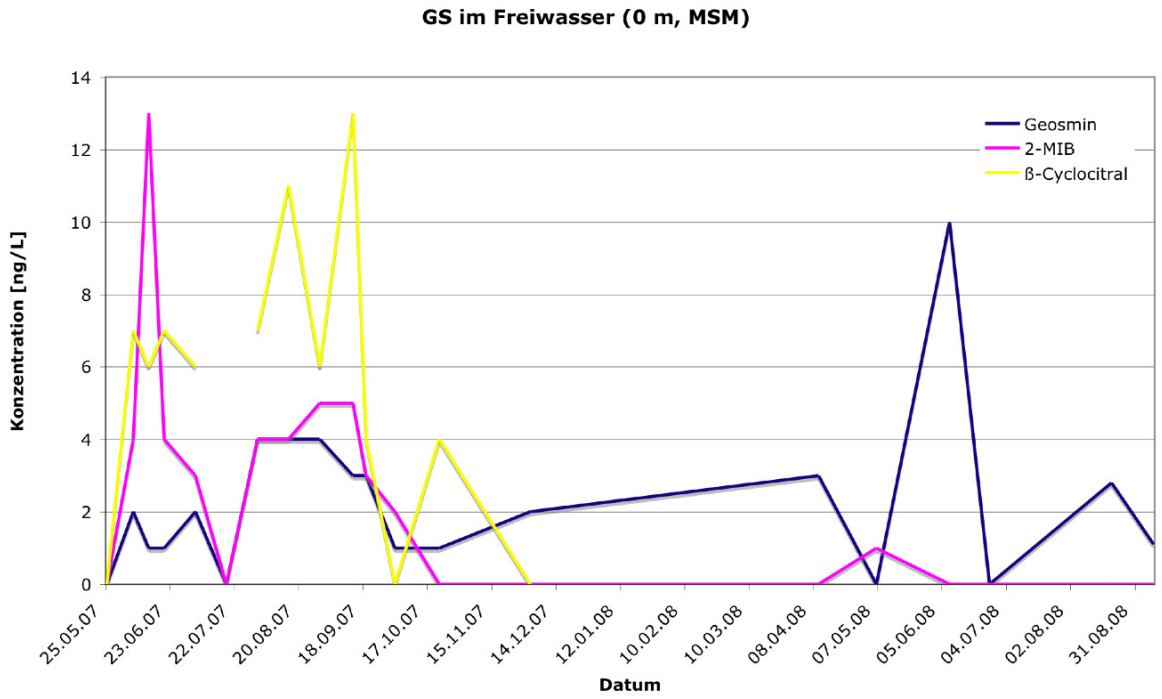

Abbildung 9: Verlauf der Konzentrationen von Geosmin, 2-MIB und ß-Cyclocitral im Oberflächenwasser der TS Cranzahl von Mai 2007 bis August 2008 am Standort des Multisensormoduls in der Mitte des Westufers.

In der TS konnten auch größere Vorkommen von Characeen (Armleuchteralgen) nachgewiesen werden. Diese zeigen eine gute Wasserqualität, normale Nährstoffkonzentrationen und eine nur geringe Schadstoffbelastung an. Die analytische Untersuchung der Biomasse dieser Algen zeigte auf, dass diese neben vielen anderen flüchtigen Verbindungen auch Geosmin freisetzen können.

Die Abbildung 9 stellt den zeitlichen Verlauf der GS-Konzentrationen im Oberflächenwasser dar. Es lässt sich erkennen, dass die Konzentrationen der GS kaum über 10 ng/L ansteigen. Diese Konzentrationen liegen knapp über der Geruchsschwelle von Geosmin und 2-MIB aber in Anbetracht des nahezu 100% igen Bedeckungsgrades des Sediments im Randbereich mit Cyanobakterien wären deutlich höhere GS-Konzentrationen zu erwarten gewesen.

Um eine Freisetzung von GS genauer feststellen zu können, wurde mehrfach eine Tiefenprofilanalyse des Freiwassers durchgeführt. Diese erfolgte erstmalig am 1. August 2007.

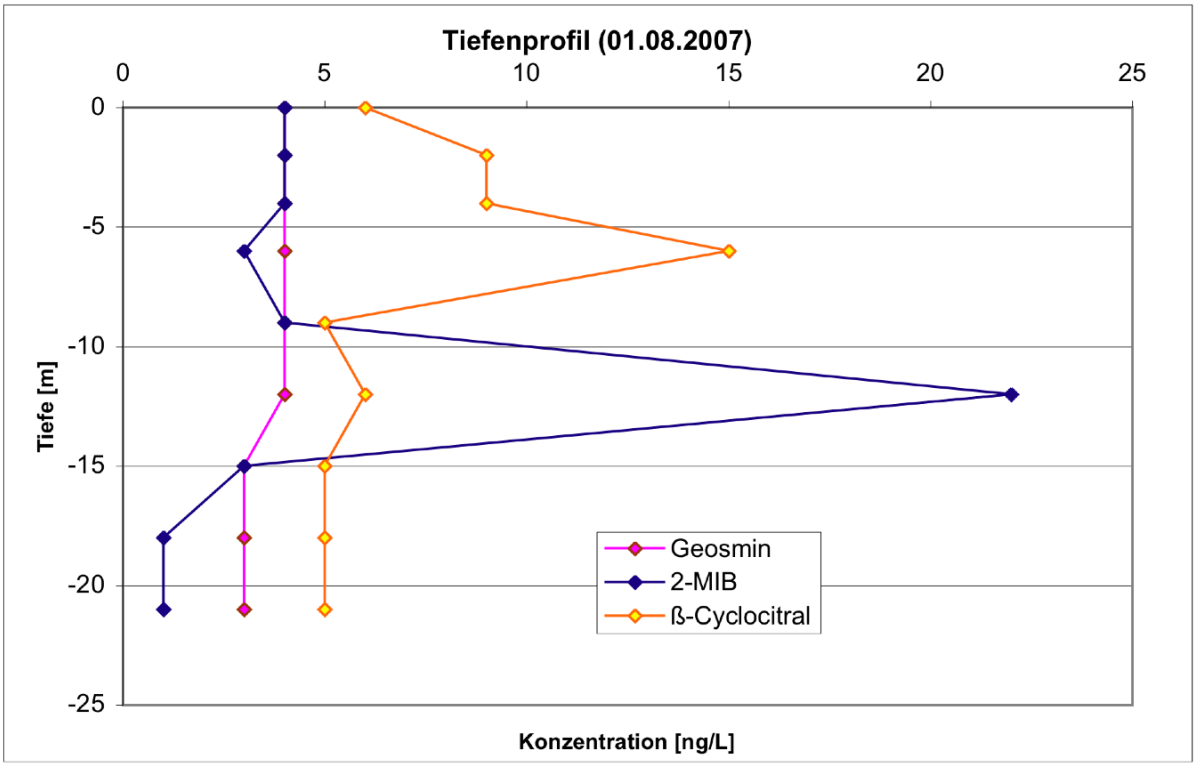

Abbildung 10: Verlauf der Konzentration von 2-MIB, Geosmin und ß-Cyclocitral von 0 bis 21 m Wassertiefe.

Die Profilanalyse zeigte auf, dass sich die Konzentrationen der GS mit zunehmender Tiefe deutlich verändern können. Diese Abbildung stellt dar, dass es durchaus sinnvoll sein kann, nicht nur im Oberflächenwasser den GS-Gehalt zu bestimmen, obwohl die GS-Konzentrationen eigentlich nur bis zu der Tiefe der vorkommenden benthischen Matten ansteigen sollten. Von daher war die maximale Konzentration an 2-MIB in einer Tiefe von 12 m sehr überraschend. Zur Bestätigung der GS-Verteilung wurde die Profilanalyse am 4. und 13. September 2007 mit der zusätzlichen Aufnahme der Temperatur, des pH-Wertes, der O_2-Konzentration und der Leitfähigkeit wiederholt.

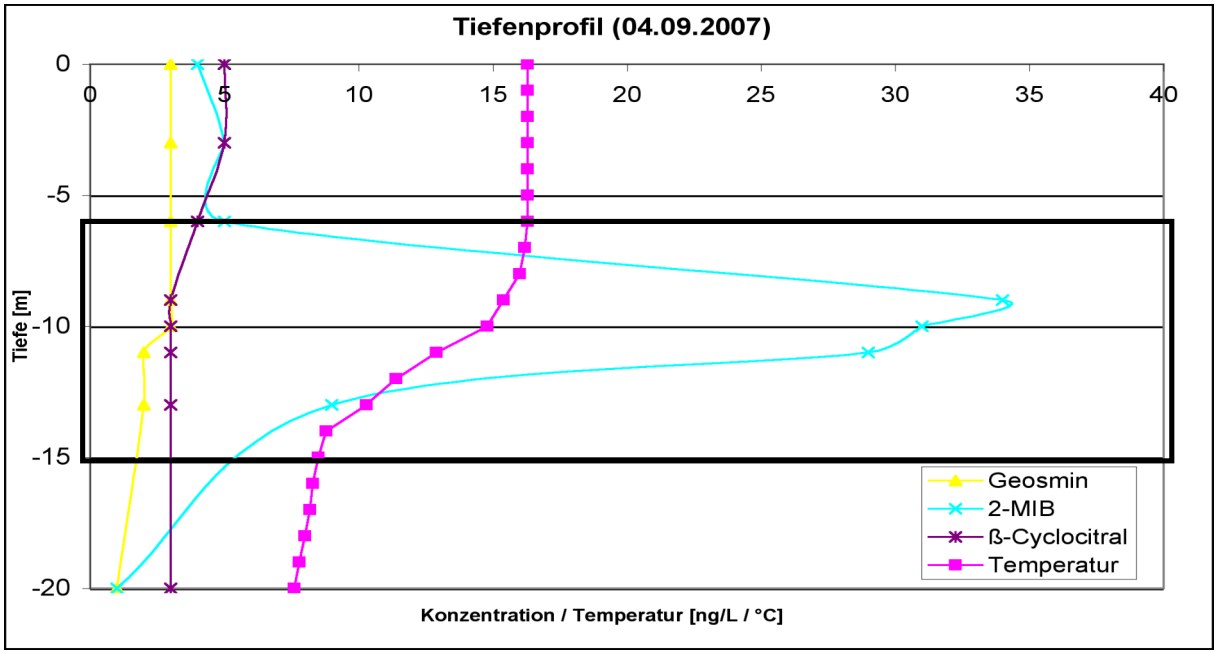

Abbildung 11: Verlauf der Konzentration von 2-MIB und Geosmin und der Temperatur von 0 m bis 20 m Wassertiefe. Lediglich die Temperatur zeigte eine starke Korrelation zur Verteilung des 2-MIB. Der schwarze Rahmen kennzeichnet die Sprungschicht (Metalimnion), in der sich die GS anreicherten.

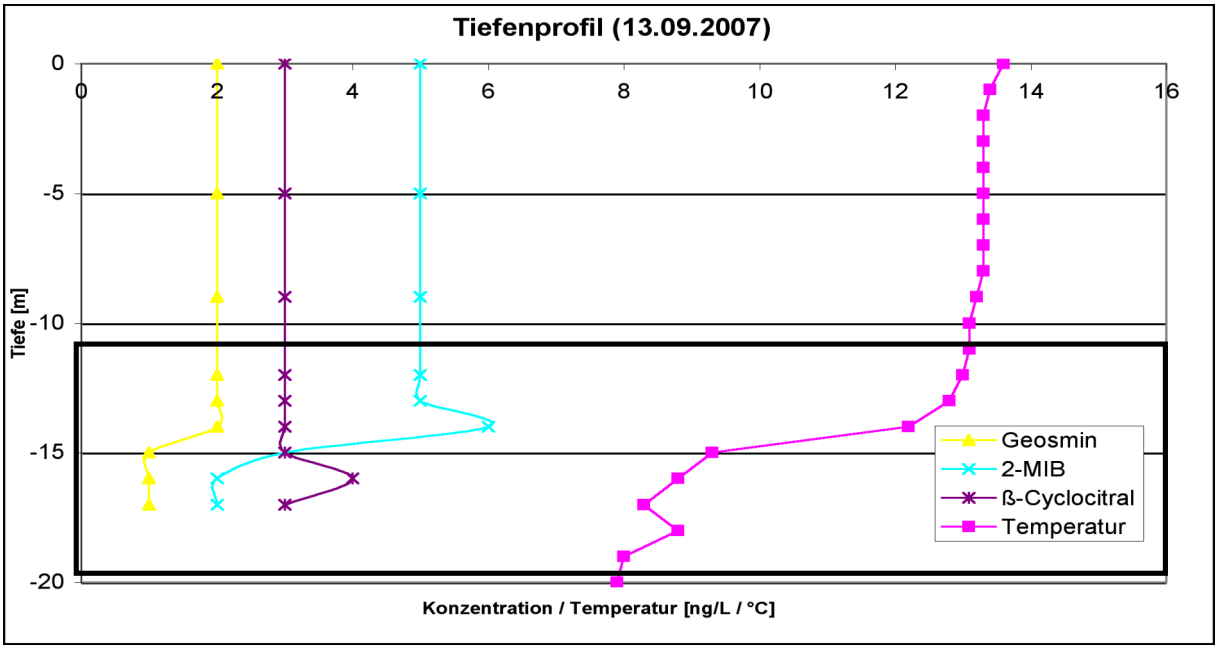

Abbildung 12: Verlauf der Konzentration von 2-MIB und Geosmin und der Temperatur von 0 m bis 20 m Wassertiefe. Der schwarze Rahmen kennzeichnet die Sprungschicht (Metalimnion), in der sich die Konzentration von 2-MIB bereits stark verringerte, und sich um einige Meter nach unten verschoben hat.

Die erneuten Tiefenprofilanalysen des Freiwassers zeigten auf, dass sich in der Sprungschicht 2-MIB angereichert hatte. In dem bereits um ca. 2°C abgekühlten Wasser am 13. September 2007 konnte diese Anreicherung in nur noch sehr viel geringerem Umfang festgestellt werden.

Um eine planktische Quelle des 2-MIB nachweisen zu können, wurden am in 4. September 2007 Wasserproben aus den betreffenden Horizonten entnommen und die Biomasse abfiltriert, mikroskopiert und auf enthaltene GS untersucht. Es konnten einerseits durch die Mikroskopie keine Besonderheiten festgestellt werden, und andererseits auch in der Biomasse keine GS nachgewiesen werden. Es konnte nicht geklärt werden, welche Parameter zu der Anreicherung des von den benthischen Cyanobakterien freigesetzten 2-MIBs in diesen Wasserhorizonten führten.

Im zweiten Untersuchungsjahr kam es dem Rückgang der Cyanobakterien entsprechend zu keiner feststellbaren deutlichen Freisetzung von GS.

A1.2 Talsperre Klingenberg

A1.2.1 Klimatische Einflüsse auf die Talsperre

Der zeitliche Verlauf der klimatischen Parameter (Lufttemperatur, Globalstrahlung und Niederschläge) vom 01.01.2007 bis 31.12.2008 ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

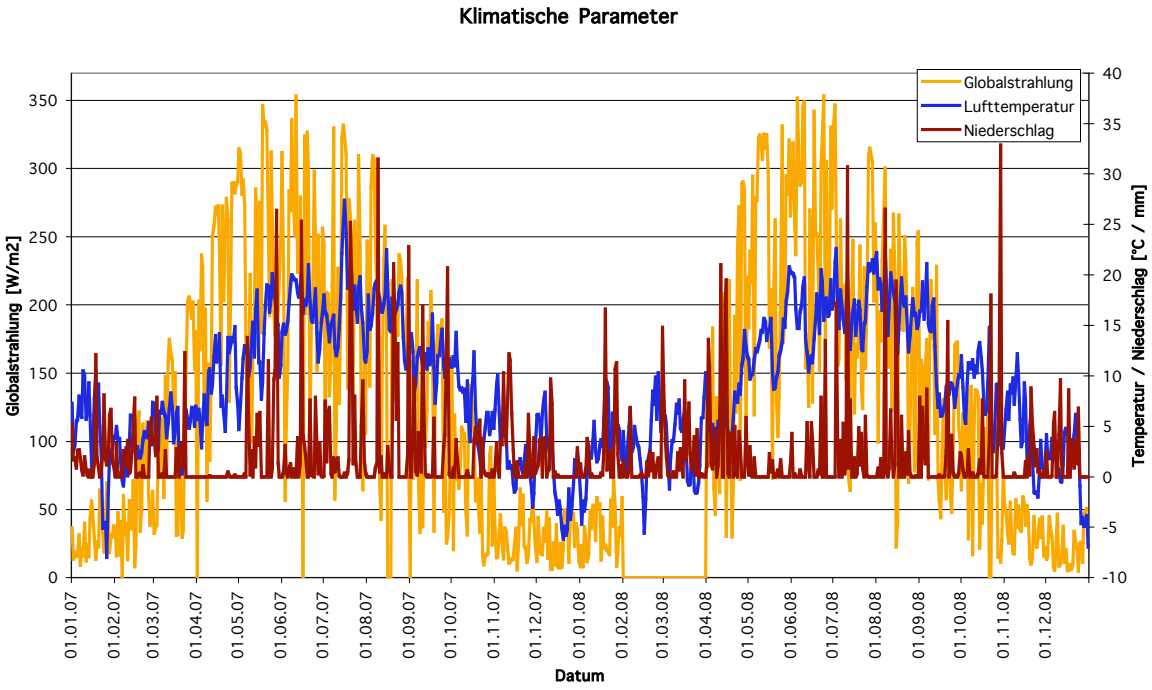

Abbildung 13: Verlauf der klimatischen Parameter für die TS Klingenberg.

Der Abbildung 13 ist zu entnehmen, dass sich der Verlauf der Globalstrahlung und der Temperatur für den Untersuchungszeitraum ähnlich ist. Ein größerer Unterschied wird bei der genaueren Betrachtung der Niederschläge sichtbar. Im Jahr 2007 war es praktisch vom 24.3. bis zum 6.5. mit lediglich 1,2 L/m^2 praktisch niederschlagsfrei, während im selben Zeitraum 2008 mehr als 139 L/m^2 zu verzeichnen waren.

A1.2.2 Physikalische Parameter

Die Abbildung 14 stellt den Verlauf der physikalischen Parameter (Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Wassertemperatur der epilimnischen Mischprobe) des relativen Pegels und der Wasserführung des Zuflusses dar.

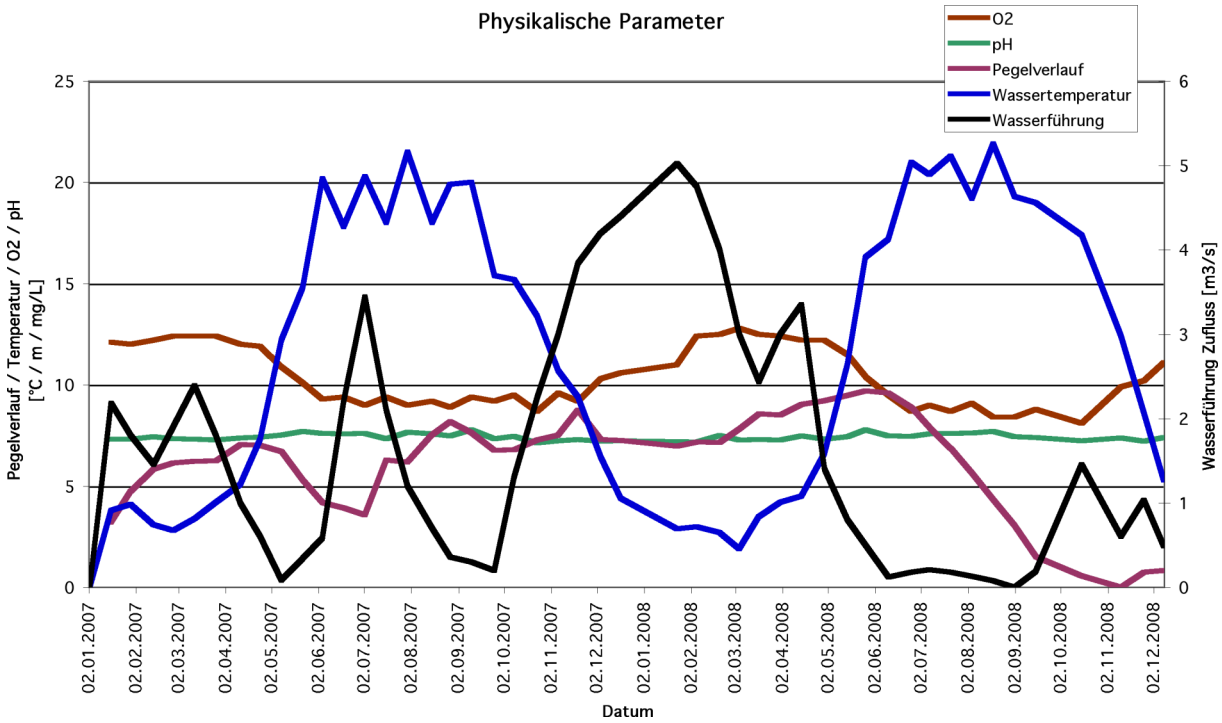

Abbildung 14: Verlauf der physikalischen Parameter (O2, pH, Pegel, Wassertemperatur, Wasserführung) für die TS Klingenberg vom Januar 2007 bis Dezember 2008.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt, die Leitfähigkeit (nicht dargestellt) weitgehend stabil sind. Die Wassertemperatur steigt und fällt entsprechend der Jahreszeit und die Wasserführung unterliegt auch deutlichen Schwankungen. Der Pegel schwankt im Verlauf der beiden Jahre um mehrere Meter.

A1.2.3 Vorkommende Cyanobakterien

In der TS Klingenberg konnten zunächst zu Beginn der Untersuchungen im April 2007 neben Resten von phytobenthischen Matten aus dem letzten Jahr keine größeren Vorkommen benthischer Cyanobakterien festgestellt werden. Durch optimale Wachstumsbedingungen (siehe klimatische und physikalische Parameter) gefördert war es jedoch innerhalb kurzer Zeit festzustellen, dass sich im Stauwurzelbereich sowie die linksseitig gelegenen Buchten im Bereich von ca. 1 bis 4 m Wassertiefe benthische Cyanobakterien stark entwickelten. Es kam zu einer Massenentwicklung benthischer Cyanobakterien, die Mitte Juni 2007 den

Höhepunkt erreichte. Diese Entwicklung führte auch dazu, dass massiv Krötenhäute an der Wasseroberfläche trieben und die Verbreitung der Cyanobakterien dadurch deutlich unterstützten.

In folgender Abbildung sind die Bereiche gekennzeichnet, in denen Cyanobakterien nachgewiesen werden konnten.

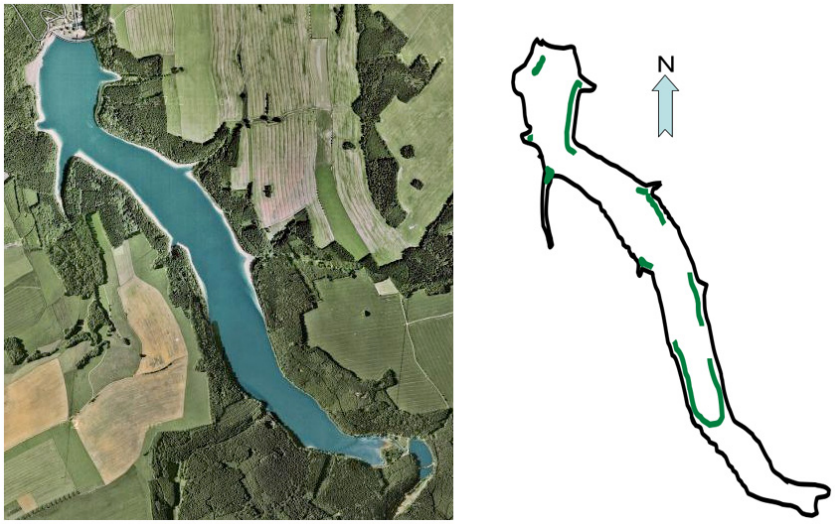

Abbildung 15: Vorkommen von benthischen Cyanobakterien in der TS Klingenberg. Links: Luftbild der Talsperre; Rechts: Umriss der TS (schwarze Linie), grüne Linie: Matten benthischer Cyanobakterien.

Neben Diatomeen bestand das Phytobenthos der TS Klingenberg vorwiegend aus Cyanobakterien der Ordnung Oscillatoriales.

Abbildung 16: Blick auf das Phytobenthos der TS Klingenberg im Juni 2007. Die intensive Sonneneinstrahlung führte zur massiven Bildung von Sauerstoffbläschen und Krötenhäuten.

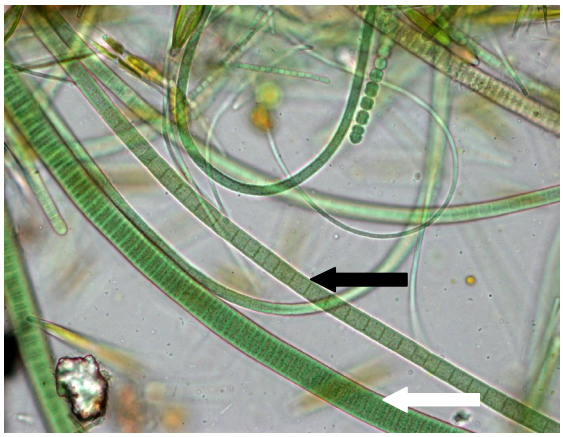

Abbildung 17: Vorkommende Morphotypen benthischer Cyanobakterien: *Phormidium* sp. (schwarzer Pfeil) und *Oscillatoria* sp. (weißer Pfeil).

Neben den vorkommenden Gattungen *Pseudanabaena* und *Limnothrix* dominierten vor allem Vertreter der Gattungen *Oscillatoria* und *Phormidium* das Phytobenthos.

Durch die Erhöhung des Staupegels Mitte Juni konnte die Massenentwicklung gestoppt werden. Einerseits führte das zugeleitete Wasser zu einer Verdünnung der freigesetzten Geruchstoffe und andererseits zur Abschwächung der Sonneneinstrahlung in den Wachstumshorizonten der benthischen Cyanobakterien. Bis in den Herbst hinein konnte das Phytobenthos an einzelnen Stellen weiterhin nachgewiesen werden, aber ein nochmaliges intensiveres Wachstum konnte nicht festgestellt werden.

Im Untersuchungsjahr 2008 wurden zunächst nur im Stauwurzelbereich der TS Vertreter der Gattung *Phormidium* im Phytobenthos festgestellt. Eine stärkere Vermehrung von Cyanobakterien blieb bis Mitte Juli aus und wurde wiederholt durch eine notwendige Absenkung des Staupegels stark unterstützt. So kam es wiederum vor allem im Stauwurzelbereich und in den linksseitig gelegenen Buchten zu einer massiven Vermehrung mit einer wiederholten massiven Bildung von Krötenhäuten. Dominant traten wiederum die Gattungen *Oscillatoria* und *Phormidium* auf. Diese Massenentwicklung wurde durch stark zurückgehende Temperaturen gegen Ende August gebremst und kam letztendlich im weiteren Verlauf zum Erliegen.

A1.2.4 Nachweis von Geruchsstoffen

Regelmäßig entnommene Proben des Freiwassers sowie auch die Biomasse des Phytobenthos wurde auf enthaltene GS analysiert. Es zeigte sich, dass wiederum stetig in der Biomasse und zeitweise auch im Freiwasser vor allem 2-MIB und Geosmin nachweisbar waren. Die Massenentwicklungen der Cyanobakterien führten im Mai/Juni 2007 sowie auch im Juli/August/September 2008 zu einem starken Anstieg der GS-Konzentrationen im Oberflächenwasser.

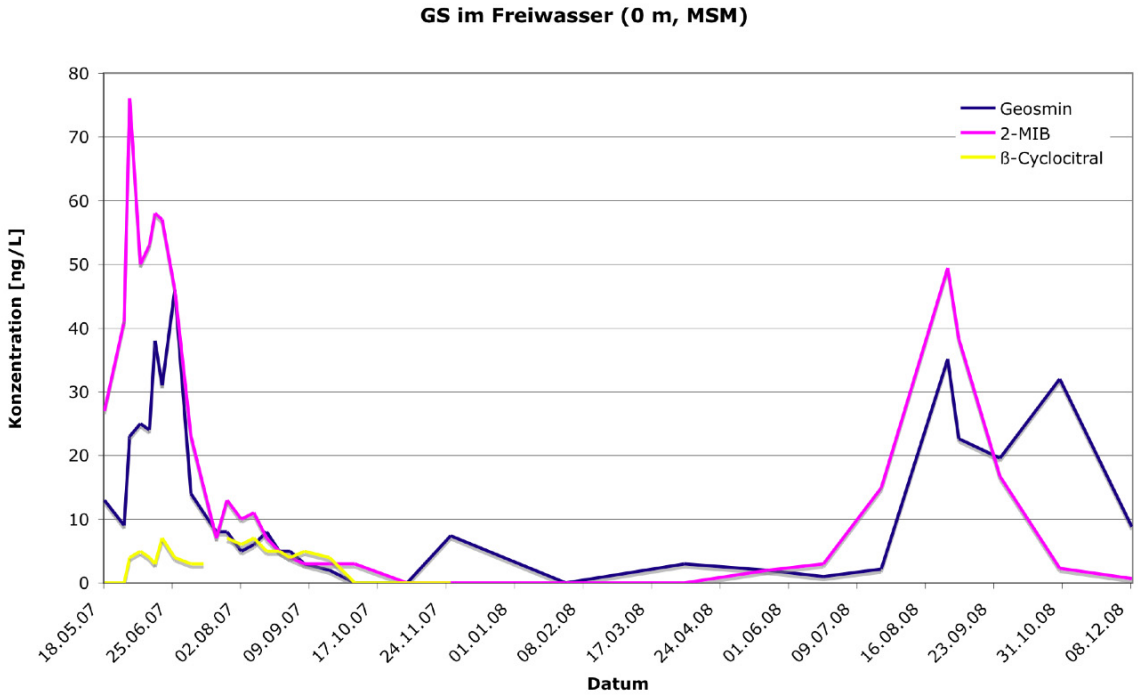

Abbildung 18: Verlauf der Konzentrationen von Geosmin, 2-MIB und ß-Cyclocitral im Oberflächenwasser der TS Klingenberg von Mai 2007 bis Dezember 2008 am Standort des Multisensormoduls in der Mitte des Hauptkörpers der TS auf Höhe der 1. linksseitigen Bucht.

In Abbildung 18 ist deutlich erkennbar, dass die 2-MIB- und Geosminkonzentrationen auf Werte im größeren zweistelligen Bereich ansteigen. Sehr interessant ist dabei festzustellen, dass jeweils 2-MIB zu Beginn einer Massenentwicklung schneller ansteigt und höhere Maximalkonzentrationen erreicht.

Infolge des variablen Staupegels kam es zeitweilig dazu, dass die Vegetation im Stauwurzelbereich (vor allem Gräser) überstaut wurden. Dies begünstigte das Wachstum von Actinomyceten, die wie auch vorkommende Grünalgen einen geringen Beitrag zur Freisetzung von Geosmin und 2-MIB leisteten.

Zur detaillierteren Analyse der Herkunft der GS wurde mehrfach ein Tiefenprofil der im Talsperrenwasser (TSW) enthaltenen GS aufgenommen.

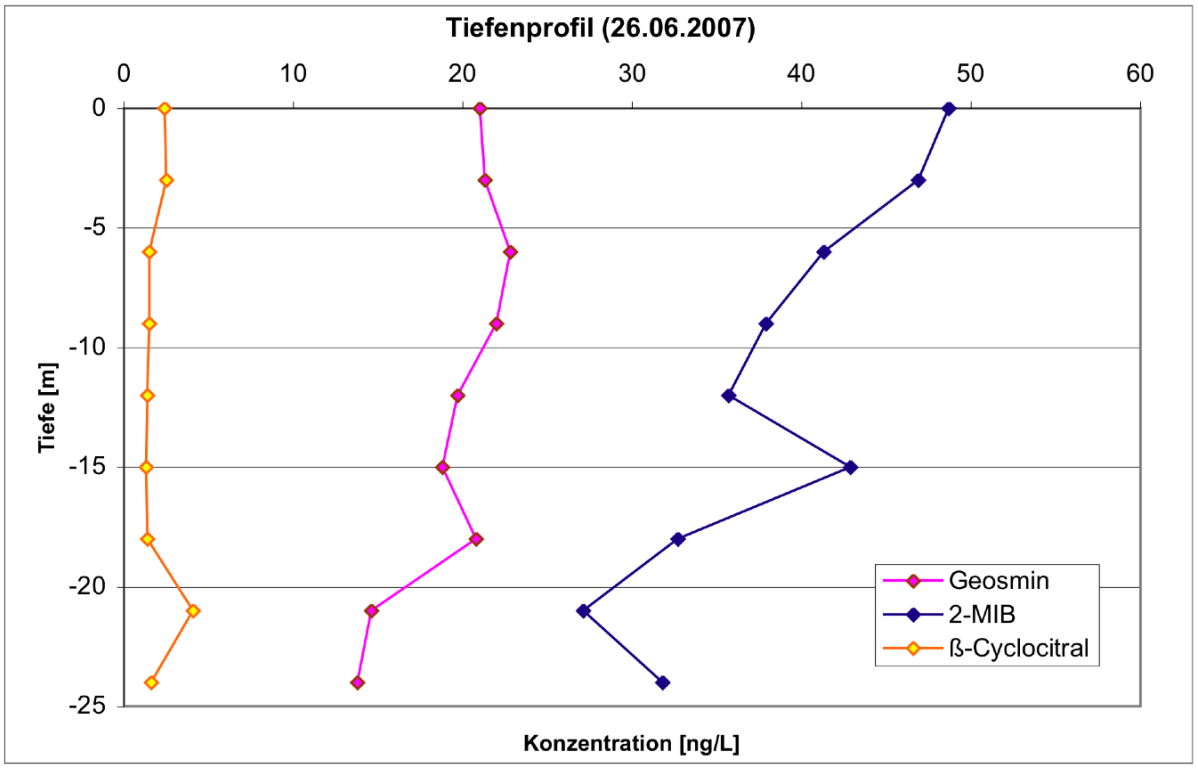

Abbildung 19: Verlauf der Konzentration von 2-MIB, Geosmin und ß-Cyclocitral von 0 bis 24 m Wassertiefe.

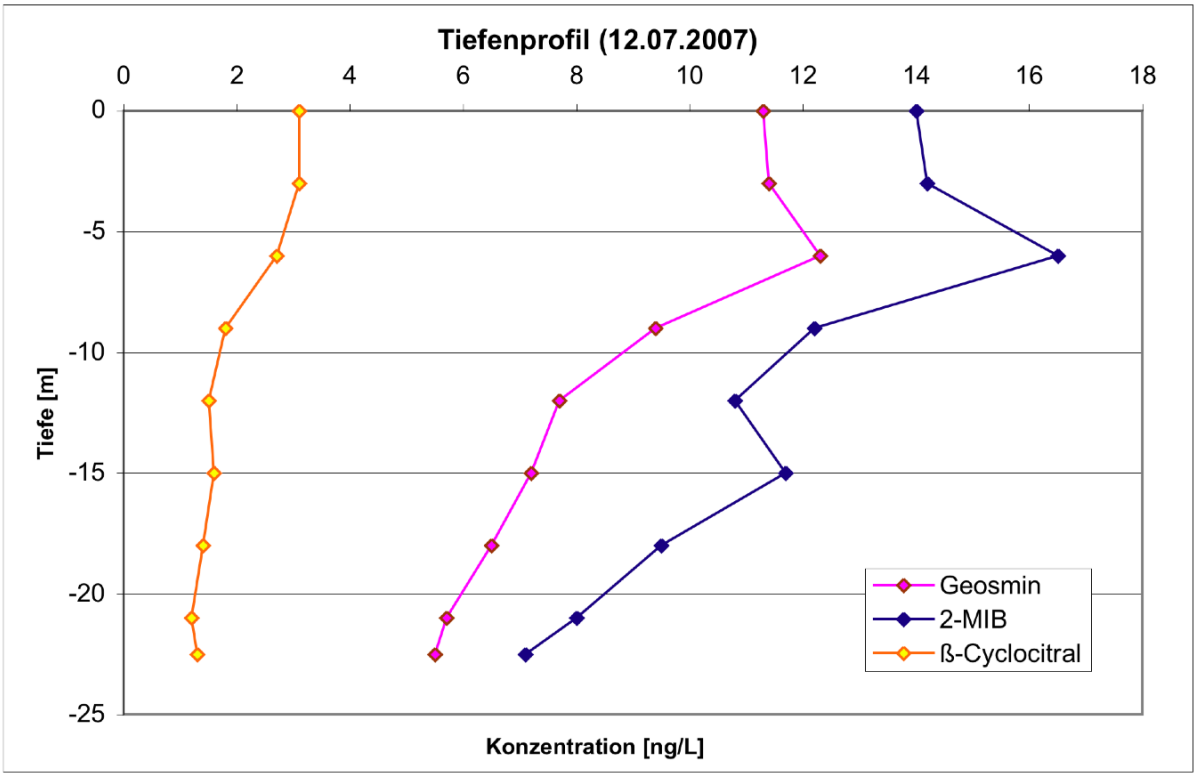

Abbildung 20: Verlauf der Konzentration von 2-MIB, Geosmin und ß-Cyclocitral von 0 bis 22,5 m Wassertiefe.

Die Tiefenprofile zeigten auf, dass die GS-Konzentrationen von 2-MIB und Geosmin mit zunehmender Tiefe abfallen oder gleich bleiben, tendenziell wieder ein wenig anstiegen um danach mehr oder weniger deutlich abzunehmen. Diese Verläufe ergeben sich bei einer guten Durchmischung des Epilimnions und belegen, dass die GS in einer gewissen Wassertiefe freigesetzt wurden und demnach das Phytobenthos die am meisten wahrscheinliche Quelle sein muss. Dies wird vor allem daran deutlich, dass am 12. Juli in einer Wassertiefe von etwa 6 m die Konzentrationen von Geosmin und 2-MIB ansteigen. Da der Pegel zu diesem Zeitpunkt um ca. 4,5 m höher war, als zum Höhepunkt der Cyanobakterienentwicklung stimmt die Tiefe von 6 m mit der Tiefe überein, in der sich massiv das Phytobenthos zu diesem Zeitpunkt befand. Es ist somit davon auszugehen, dass die Biomasse infolge des verringerten Lichtangebotes GS freisetzte.

Im Rahmen der Erhöhung des Staupegels erfolgte auch die Überleitung von Oberflächenwasser aus dem oberen Großhartmannsdorfer Teich. In diesem war zu diesem Zeitpunkt ebenfalls eine starke Cyanobakterienvermehrung festzustellen. Allerdings handelte es sich im Gegensatz zur TS Klingenberg um planktische Arten (vor allem *Pseudanabaena*), die somit mit dem Wasser in die TS eingetragen wurden und

lediglich zu einer sehr geringen Erhöhung der 2-MIB-Konzentration führten, und sich in der TS nicht vermehren konnten.

Im Untersuchungsjahr 2008 erfolgte im Rahmen der weiteren Massenentwicklung der benthischen Cyanobakterien ein weiterer deutlicher Anstieg von 2-MIB und Geosmin auf Werte von oberhalb 30 ng/L. Überraschenderweise fällt die Konzentration von 2-MIB nach dem Erreichen des Höhepunktes kontinuierlich ab, während das Geosmin-Level noch einmal Ende September 2008 mit wiederum höheren Temperaturen ansteigt.

Im August 2008 wurde erneut die Verteilung der GS im Wasserkörper untersucht.

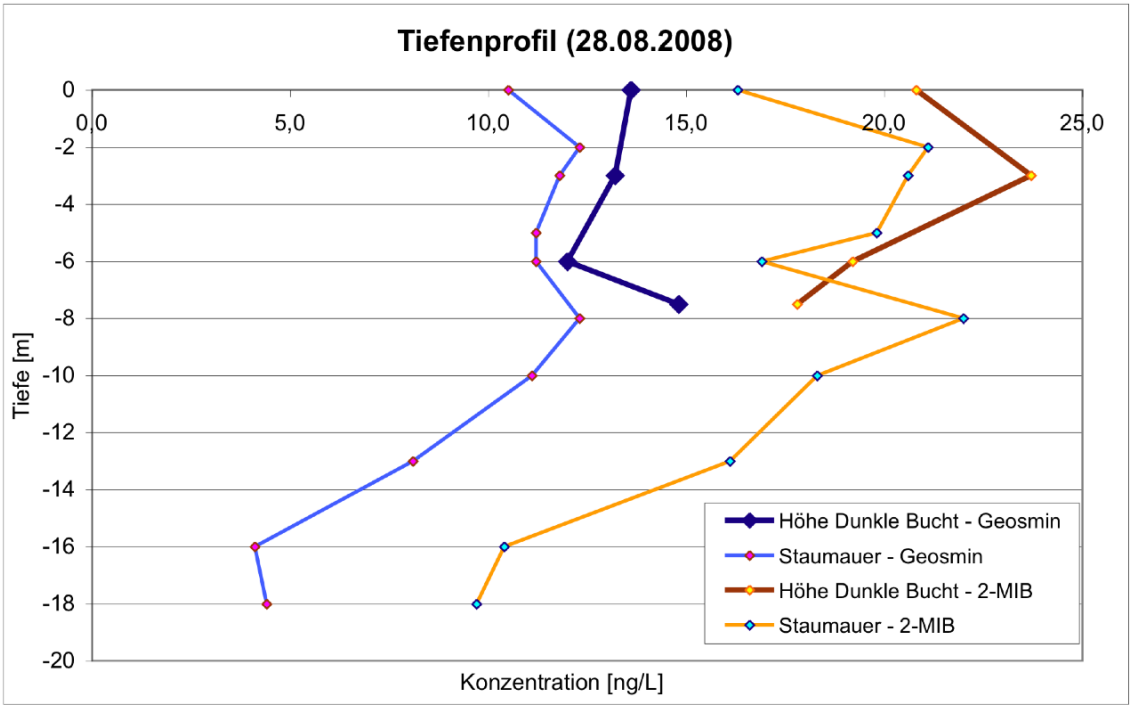

Abbildung 21: Verlauf der Konzentration von 2-MIB und Geosmin von 0 bis 7,5 bzw. 18 m Wassertiefe an 2 verschiedenen Probenahmepunkten.

In der Abbildung 21 sind die Konzentrationsverläufe der GS Geosmin und 2-MIB an verschiedenen Orten der TS als Tiefenprofil abgebildet. Dies zeigt eindeutig, dass die vorkommenden benthischen Cyanobaktekterien (hauptsächlich *Oscillatoria* sp.) massiv GS freisetzen können, da die Konzentrationen in der Mitte der TS auf Höhe der „Dunklen Bucht“ ein wenig höher liegen als an der Staumauer.

Tabelle 2: Weitere GS-Konzentrationen an verschiedenen Probenahmestellen in der TS Klingenberg vom 28.08.2008.

	Geosmin	2-MIB
	[ng/L]	[ng/L]
Stauwurzel	33,0	37,8
1. Bucht linksseitig	35,1	49,4
2. Bucht linksseitig	50,0	51,6
3. Bucht linksseitig	12,2	22,7
Staumauer	10,5	16,3

Die bestimmten GS-Konzentrationen aus Tabelle 2 beweisen eindeutig, dass die freigesetzten GS in der TS selbst gebildet und von in den Buchten vorkommenden Organismen stammen müssen. Diese Ergebnisse belegen weiterhin, dass eher benthische als planktische Organismen die GS freigesetzt haben müssen, da ansonsten die Werte für die Proben an der Staumauer hätten deutlich höher sein müssen.

Somit konnten durch diese Untersuchungen die benthischen Cyanobakterien abermals als die wahrscheinlichsten Bildner von GS in der TS Klingenberg festgestellt werden.

A1.3 Talsperre Saidenbach

A1.3.1 Klimatische Einflüsse auf die Talsperre

Die folgende Abbildung stellt den Verlauf der Lufttemperatur, Globalstrahlung und der Niederschläge für den Zeitraum vom 01.01.2007 bis 31.12.2008 dar.

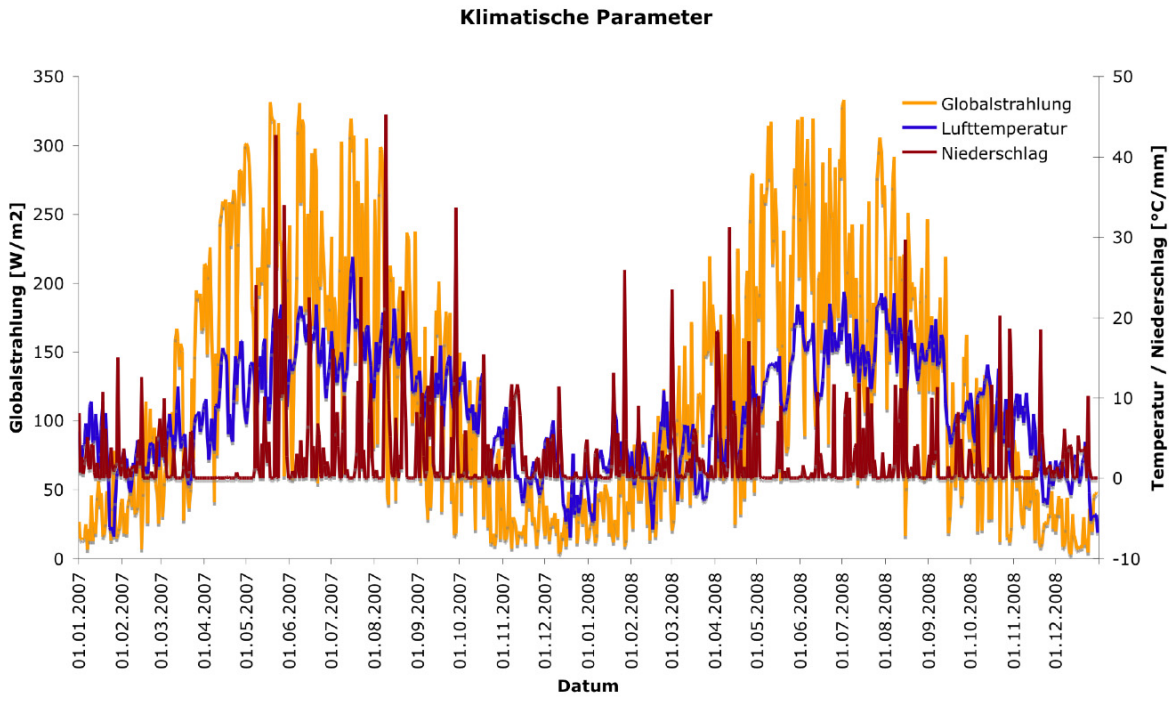

Abbildung 22: Verlauf der klimatischen Parameter für die TS Saidenbach.

Der Verlauf der dargestellten klimatischen Parameter lässt erkennen, dass sich vor allem die Niederschläge in Höhe und Zeitpunkt und auch der Temperaturverlauf unterscheiden. Es ist deutlich zu erkennen, dass im März 2008 noch an einigen Tagen die Durchschnitts-Temperatur unter den Gefrierpunkt lag, während 2007 der letzte Frosttag bis auf 3 Tage im März am 7. Februar mit -1,8°C war. Der Verlauf der Globalstrahlung ist in beiden Jahresgängen weitgehend ähnlich.

A1.3.2 Physikalische Parameter

Der Verlauf des Sauerstoffgehaltes, des pH-Wertes sowie der Wassertemperatur der epilimnischen Mischprobe, des relativen Pegels und der Wasserführung der Zuflüsse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

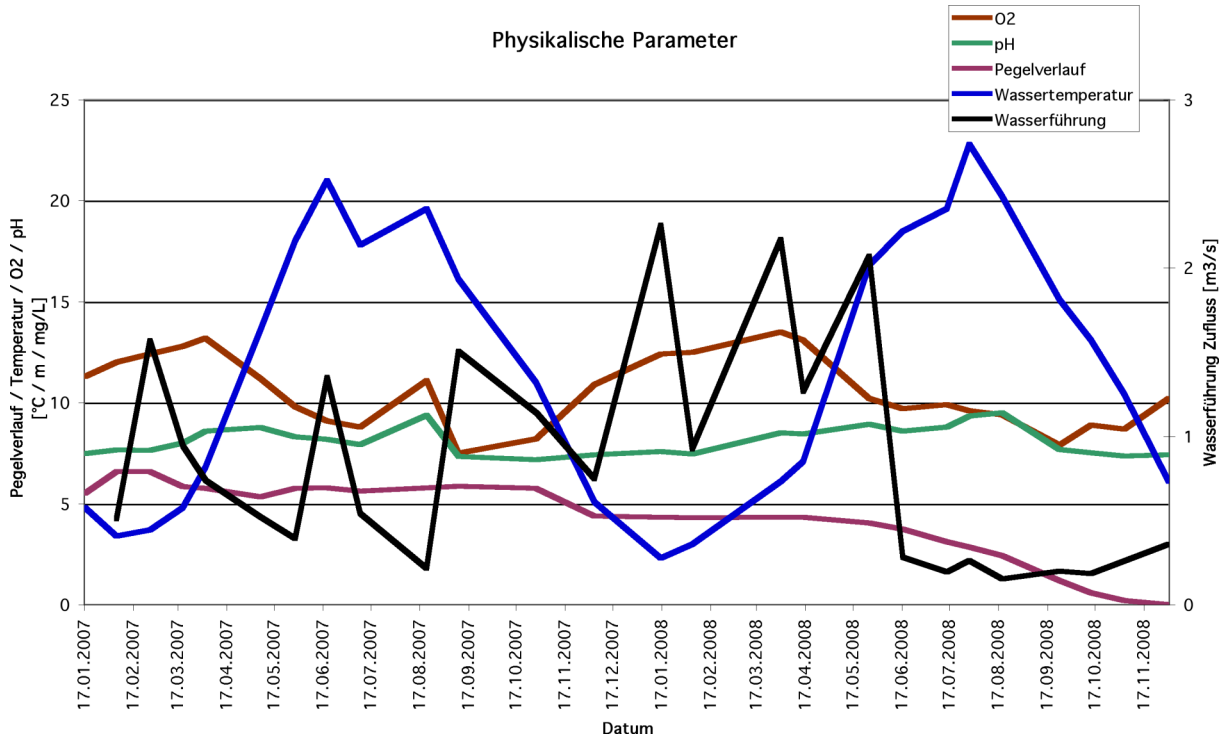

Abbildung 23: Verlauf der physikalischen Parameter (O2, pH, Pegel, Wassertemperatur, Wasserführung) für die TS Saidenbach vom Januar 2007 bis Dezember 2008.

In Abbildung 23 ist ersichtlich, dass der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert keinen großen Schwankungen unterliegen. Der Pegel schwankt bis Juni 2008 um etwa ± 1,5 m, und fällt anschließend kontinuierlich bis Ende 2008 ab. Entsprechend der Jahreszeit steigt und fällt die Wassertemperatur und erreicht sogar 2008 höhere Werte als 2007. Die Wasserführung unterliegt auch größeren Schwankungen.

A1.3.3 Vorkommende Cyanobakterien

Die Untersuchungen an der TS Saidenbach begannen im Mai 2007. Bereits zu diesem Zeitpunkt konnten massive Vorkommen benthischer Cyanobakterien in Form von *Aphanothece stagnina* festgestellt werden.

Abbildung 24: Blick mit der Unterwasserkamera auf *Aphanothece stagnina*. Große Bereiche des Sediments der TS waren mit Phytobenthos bedeckt.

Diese grünen, gallertartigen Kugeln waren in einer Tiefe von ca. 2 bis 4 m auf dem Sediment vor allem in der Reifländer Bucht und der angrenzenden Hölzelbach-Bucht zu finden.

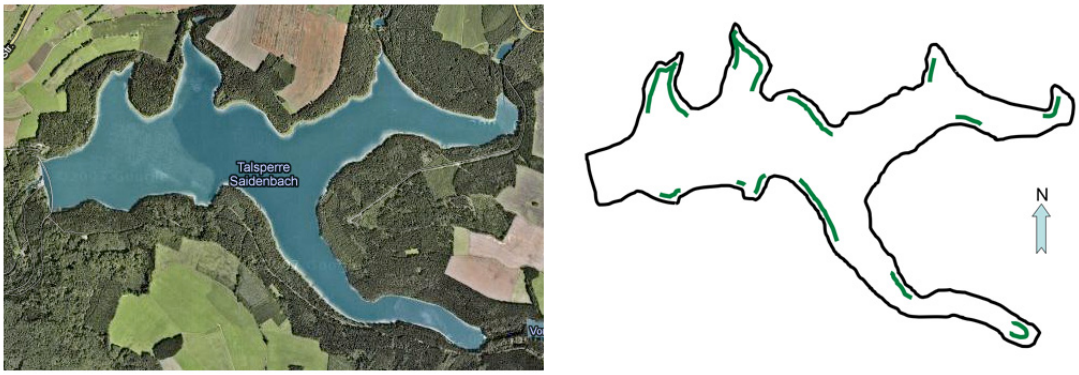

Abbildung 25: Vorkommen von benthischen Cyanobakterien in der TS Saidenbach. Links: Luftbild der Talsperre; Rechts: Umriss der TS (schwarze Linie), grüne Linie: festgestellte Vorkommen benthischer Cyanobakterien.

Im Weiteren konnten bis zum Spätsommer vereinzelt Krötenhäute in mehreren Buchten (Reifländer-, Hölzelbach-, Saidenbach-, und Haselbach-Bucht) beobachtet und charakterisiert werden. Verschiedene Cyanobakterien-Arten der Gattungen *Oscillatoria* und *Phormidium* dominierten die Krötenhäute und konnten jedoch auf der Sedimentoberfläche in phytobenthischen Matten zunächst nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 26: Mikroskopisches Bild einer Krötenhaut. Deutlich sind verschieden pigmentierte Trichome von *Oscillatoria* sp. zu erkennen. Wie es zu dieser Ausprägung der Pigmentiereung kommt, ist noch völlig unklar.

Im Oktober 2007 wurden durch die Kamerabefahrung Flächen mit geringem Phytobenthos-Bewuchs in den bereits erwähnten Buchten festgestellt.

Insgesamt konnten 2007 Vertreter der Gattungen *Aphanothece*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Geitlerinema* und *Pseudanabaena* nachgewiesen werden, die bis auf die Gattung *Aphanothece* den Oscillatoriales zugeordnet werden.

Im Juni 2008 konnte eine beginnende Massenentwicklung in der Saidenbach-Bucht vor der Unterwasserstaumauer festgestellt werden. Die Sedimentoberfläche verfärbte sich dunkelgrün und durch den gleichzeitig abnehmenden Wasserstand wurde das Wachstum der Cyanobakterien stark begünstigt.

Abbildung 27: Massives Auftreten von Krötenhäuten und bewachsenes Sediment.

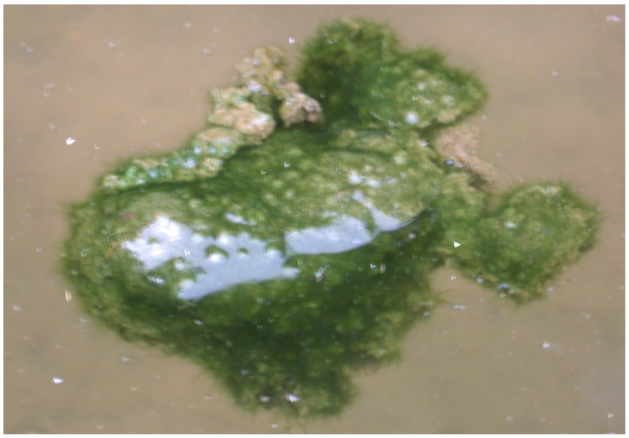

Abbildung 28: Eine Krötenhaut, die mit Sicherheit schon länger an der Wasseroberfläche trieb.

Mit dem stetig sinkenden Wasserstand wurde schließlich die auf diese Bucht lokal begrenzte Massenentwicklung durch Austrocknung des Phytobenthos Ende Juni beendet. Parallel zu dieser Massenentwicklung und im weiteren Verlauf des Sommers wurden Krötenhäute wiederum in der Haselbach- und der Saidenbach-, Hölzelbach- und Reifländer Bucht in bekannter Zusammensetzung gefunden.

Durch eine Kamerabefahrung am 1. September konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass das Sediment der TS in einer Tiefe von etwa 1 bis 5 m großflächig vom Phytobenthos bedeckt war. Dieser Befund konnte in allen Buchten bestätigt werden. Zusätzlich wurde beobachtet, dass das Wachstum der Cyanobakterien auf der sonnenabgewandten Seite intensiver war.

Es konnten somit kontinuierlich über den gesamten Untersuchungszeitraum Cyanobakterien in der TS nachgewiesen werden.

A1.3.4 Nachweis von Geruchsstoffen

Es wurde vor allem das Freiwasser aus der Reifländer Bucht stetig auf enthaltene GS untersucht. Neben diesen Wasserproben wurden natürlich auch Proben vom Phytobenthos analysiert. Neben dem jederzeitigen Nachweis von Geosmin und/oder 2-MIB in der Biomasse wurden im Oberflächenwasser nur relativ geringe GS-Konzentrationen ermittelt.

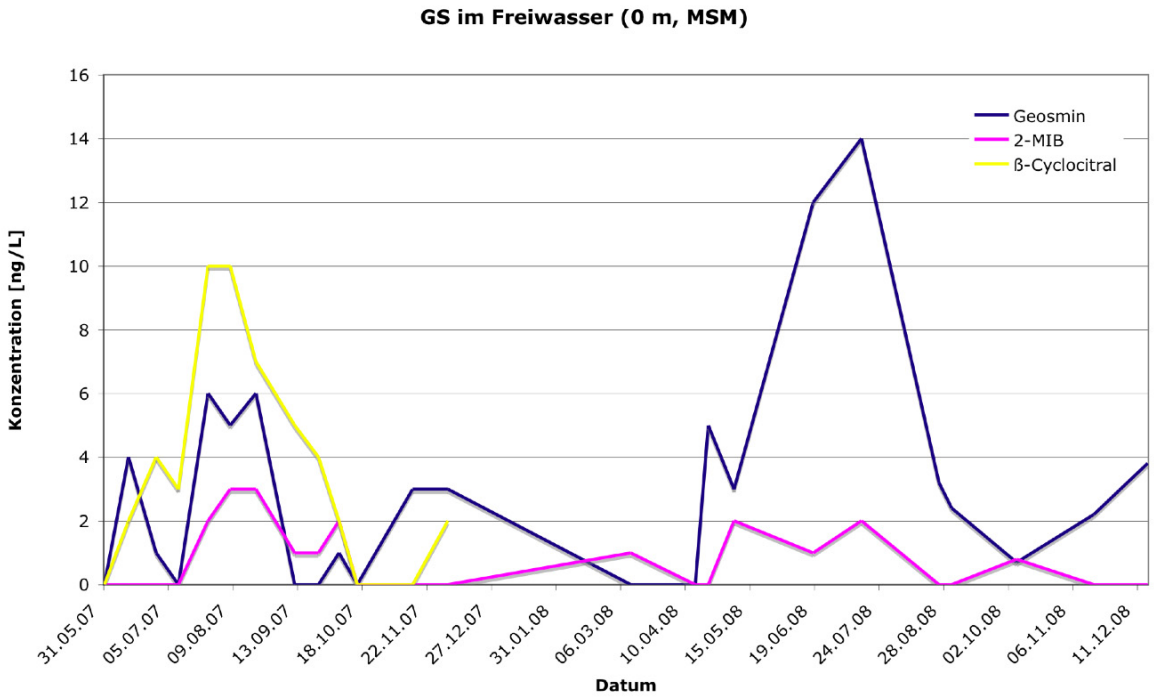

Abbildung 29: Verlauf der Konzentrationen von Geosmin, 2-MIB und ß-Cyclocitral im Oberflächenwasser der TS Saidenbach von Mai 2007 bis Dezember 2008 am Standort des Multisensormoduls in der Reifländer Bucht.

Die Abbildung 29 veranschaulicht die bestimmten GS-Werte im Oberflächenwasser der TS Saidenbach graphisch. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen der GS nur sehr gering ansteigen und größtenteils unter 5 ng/L liegen. Da diese TS mit einem Stauvolumen von ca. 22 Millionen m^3 bei Vollstau die größte der untersuchten TS darstellt, findet natürlich auch eine extreme Verdünnung der freigesetzten GS statt. Im Gegensatz zu der TS Klingenberg führen in dieser TS die Vertreter der dominierenden Gattungen *Oscillatoria* und *Phormidium* nicht dazu, dass 2-MIB in höheren Konzentrationen als Geosmin vorkommt, auch wenn der Jahresverlauf für beide Stoffe ähnlich ist.

Die Untersuchung der Biomasse von *Aphanothece* zeigte auf, dass diese Gattung neben Geosmin und 2-MIB vor allem ß-Ionon bilden kann. Neben den Cyanobakterien konnten auch in größeren Mengen vorkommende Grünalgen (nicht näher bestimmt) als Produzenten von Geosmin bestätigt werden.

Zur detaillierten Beschreibung der vorkommenden GS wurde auch in der TS Saidenbach eine Tiefenprofilanalyse durchgeführt.

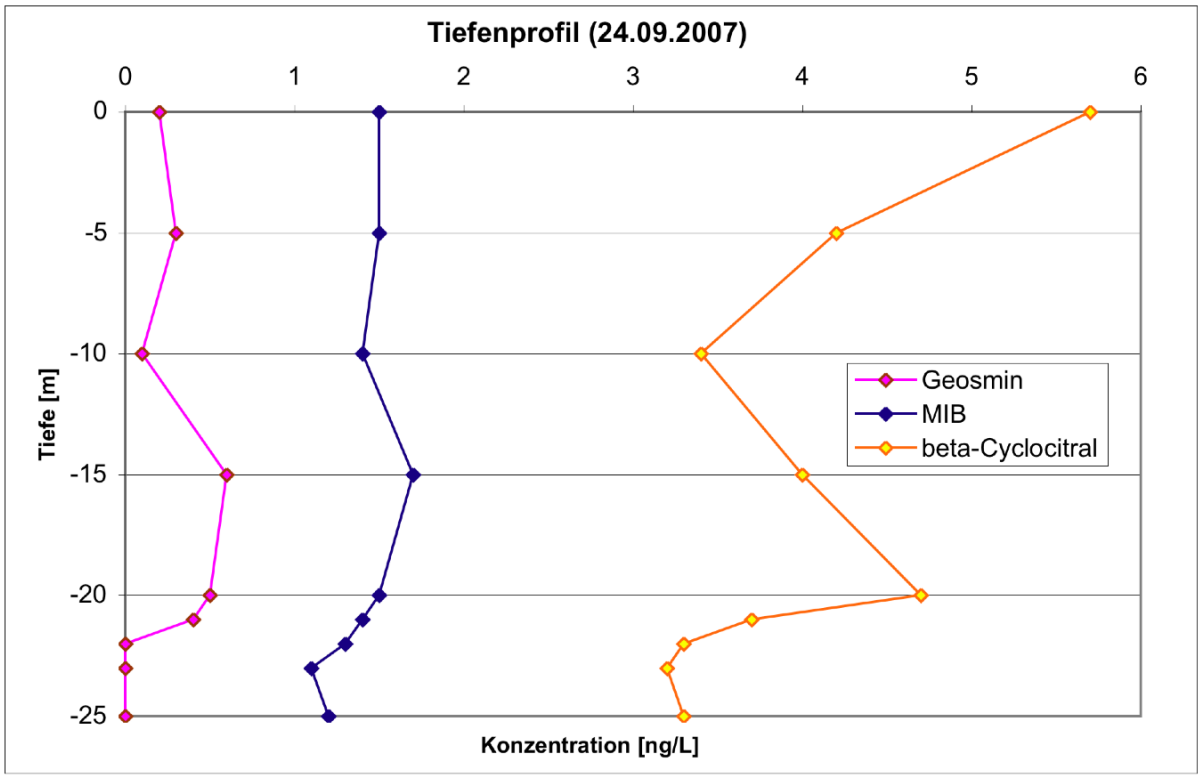

Abbildung 30: Verlauf der Konzentration von 2-MIB, Geosmin und ß-Cyclocitral von 0 bis 25 m Wassertiefe.

Durch diese Untersuchung konnte herausgefunden werden, dass die GS-Konzentrationen mit zunehmender Tiefe zwar nicht unbedingt stabil sind (siehe Verlauf von ß-Cyclocitral), aber die Konzentrationen an der Oberfläche trotzdem weitgehend repräsentativ sind.

Interessanterweise führten die in beiden Untersuchungsjahren nachgewiesenen Cyanobakterien, sowie deren Massenentwicklung im Juni 2008 in der Saidenbach-Bucht nicht zu einer bemerkenswerten, stärkeren Freisetzung von Geruchsstoffen.

A2 Isolierung von Reinkulturen benthischer Cyanobakterien

Die von den TS stammenden Proben des Phytobenthos oder der Krötenhäute wurden weiterhin zur Isolierung von Reinkulturen genutzt. Jedoch ist die Diversität der Mikroorganismen in solchen Proben sehr hoch, so dass zuerst eine geeignete Methodik zur Separation einzelner Trichome entwickelt werden musste.

Die anfängliche Inkubation der verdünnten Biomasse auf Agarplatten führte meist auf Grund der enthaltenen Diatomeen bereits nach kurzer Zeit dazu, dass der Nährboden durch diese Begleitflora vollends bedeckt war. Bei ebenfalls auf Agarplatten überführten, einzelnen Trichomen konnte nach einigen Tagen bzw. Wochen in der Regel kein Wachstum bzw. keine Vermehrung festgestellt werden.

Somit wurde die Inkubation im Flüssigmedium in Betracht gezogen. Durch die Verwendung kleiner DURHAM-Röhrchen (Ø 6 mm, Länge 35 mm) und eines Nährmediums in geringerer Konzentration (L-BG-11) konnte die Erfolgsquote der Kultivierung stark gesteigert werden. Nachdem die Optimierung dieses Protokolls sehr zeitaufwändig war, konnten von allen TS und zu verschiedenen Jahreszeiten vorkommende Cyanobakterien von verschiedenen Probenahmestellen erhalten werden. Schwerpunktmässig wurde versucht, Reinkulturen filamentöser Cyanobakterien zu isolieren.

Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Reinkulturen benthischer Cyanobakterien aus den TS Cranzahl, Klingenberg und Saidenbach.

Tabelle 3: Erhaltene Reinkulturen benthischer Cyanobakterien und deren Charakterisierung. PN-Tag: Probenahme-Tag; H-TS: Herkunfts-TS; GC-G.: GC-Gehalt; Pigment.: Pigmentierung; PE: Phycoerythrin; PC: Phycocyanin; CRA: Cranzahl; KLI: Klingenberg; SAI: Saidenbach; PB: Phytobenthos; B.: Bewuchs; KH: Krötenhaut. Bei Identischen Kulturen (X-Y): X: Anzahl der Isolate, Y: Anzahl von unterschiedlichen Proben, aus denen die Isolate abstammen.

					Bestimmung										
	Kultur	PN-Tag	H-TS	Probenahme-Stelle	taxonomisch	*rbcL* [b]	GC-G. [%]	molekularbiologisch (rbcL DNA Seq., blastn)	Score	molekularbiologisch (rbcL DNA Seq., blastx)	Score	Identische Kulturen	Pigment. (Cy3-Filter) PE / PC	*geo*A -/+/++
1	01-07	04.09.2007	CRA	Ufer, PB	*Phormidium* sp.	976	52,8	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	891	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	668	-	PC	-
2	02-03	04.09.2007	CRA	Stauwurzel, epip. Bewuchs	*Phormidium* sp.	922	54,6	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	891	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	634	CRA04 (4-1)	PE	+
3	02-07	04.09.2007	CRA	Stauwurzel, epip. Bewuchs	*Phormidium* sp.	892	52,8	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	874	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	609	CRA07 (16-8)	PE	+
4	02-11	04.09.2007	CRA	Stauwurzel, epip. Bewuchs	*Phormidium* sp.	922	54,6	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	891	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	634	CRA04 (4-1)	PE	+
5	02-16	04.09.2007	CRA	Stauwurzel, epip. Bewuchs	*Phormidium* sp.	861	53,2	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	806	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	576	CRA06 (2-1)	PE	-
6	05-48	02.10.2007	CRA	Ufer, PB	*Phormidium* sp.	963	53,6	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	898	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	642	CRA05 (15-6)	PC	++
7	13-01	02.10.2007	CRA	Ufer, PB	*Phormidium* sp.	963	53,6	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	898	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	642	CRA05 (15-6)	PC	++
8	14-21	02.10.2007	CRA	Stauwurzel, epip. Bewuchs	*Phormidium* sp.	892	52,8	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	874	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	609	CRA07 (16-8)	PE	+
9	37-46	14.11.2007	SAI	Hölzelbach-B., PB	*Geitlerinema* sp.	976	54,8	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	983	Trichodesmium erythraeum IMS101 (YP_723871)	659	-	PC	++
10	38-26	15.10.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Oscillatoria* sp.	883	55,0	Nostoc sp. PCC 7906 (AB075918)	924	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	588	SAI02 (7-3)	PC	-
11	40-08	19.06.2007	KLI	Staumauer, PB	*Phormidium* sp.	911	52,4	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	885	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	622	KLI01 (6-3)	PC	-
12	40-12	19.06.2007	KLI	Staumauer, PB	*Oscillatoria* sp.	911	54,9	Fischerella muscicola SAG 1427-1 (AB075911)	935	Fischerella muscicola SAG 1427-1 (BAE80670)	597	-	PC	-
								Fischerella muscicola UTEX 1829 (AB075910)	935	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	597			
13	41-08	12.07.2007	KLI	2. B. (linksseitig), PB	*Phormidium* sp.	878	55,0	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	806	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	592	-	PE	-
14	41-10	12.07.2007	KLI	2. B. (linksseitig), PB	*Phormidium* sp.	858	54,8	Arthrospira platensis FACHB439 (AY147205)	828	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	580	-	PE	-
15	43-16	13.09.2007	CRA	PB	*Geitlerinema* sp.	876	54,2	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	896	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	597	CRA02 (8-1)	PC	++
16	43-46	13.09.2007	CRA	PB	*Geitlerinema* sp.	876	54,2	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	896	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	597	CRA02 (8-1)	PC	++
17	44-11	29.08.2007	CRA	PB	*Geitlerinema* sp.	877	56,2	Leptolyngbya laminosa ETS-08 (FM955229)	900	Leptolyngbya laminosa ETS-08 (CAV30127)	578	CRA01 (4-2)	PC	-
18	45-70	19.09.2007	CRA	PB	*Phormidium* sp.	800	52,0	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	752	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	540	-	PE	-
19	46-04	22.10.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Oscillatoria* sp.	883	55,0	Nostoc sp. PCC 7906 (AB075918)	924	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	588	SAI02 (7-3)	PC	-
20	46-14	22.10.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Oscillatoria* sp.	883	55,0	Nostoc sp. PCC 7906 (AB075918)	924	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	588	SAI02 (7-3)	PC	-
21	46-15	22.10.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Oscillatoria* sp.	883	55,0	Nostoc sp. PCC 7906 (AB075918)	924	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	588	SAI02 (7-3)	PC	-
22	46-37	22.10.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Phormidium* sp.	912	52,4	Spirulina sp. FACHB440 (AY147206)	1351	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	612	SAI01 (16-9)	PC	-
										Calothrix desertica PCC 7102 (BAE80665)	612			
23	47-02	11.09.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Geitlerinema* sp.	931	54,8	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	939	Trichodesmium erythraeum IMS101 (BAE80682)	617	SAI14 (4-1)	PC	++
										Lyngbya aestuarii PCC 7419 (BAE80673)	617			
										Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	617			
24	47-06	11.09.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	914	53,5	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	952	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	620	SAI08 (5-4)	PE	-
25	47-09	11.09.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Geitlerinema* sp.	931	54,8	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	939	Trichodesmium erythraeum IMS101 (BAE80682)	617	SAI14 (4-1)	PC	++
										Lyngbya aestuarii PCC 7419 (BAE80673)	617			
										Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	617			
26	47-13	11.09.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	898	53,8	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	913	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	610	SAI06 (6-3)	PE	-
27	47-16	11.09.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	898	53,8	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	913	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	610	SAI06 (6-3)	PE	-
28	48-03	14.11.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Phormidium* sp.	912	52,4	Spirulina sp. FACHB440 (AY147206)	1351	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	612	SAI01 (16-9)	PC	-
										Calothrix desertica PCC 7102 (BAE80665)	612			
29	48-13	14.11.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Pseudanabaena* sp.	793	53,1	Leptolyngbya laminosa ETS-08 (FM955229)	848	Leptolyngbya laminosa ETS-08 (CAV30127)	531	-	PE	-
30	49-18	14.11.2007	SAI	Haselbach-B., PB	*Phormidium* sp.	879	54,2	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	852	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	599	SAI12 (6-3)	PC	++
31	50-33	14.11.2007	SAI	B. neben Haselbach-B., PB	*Pseudanabaena* sp.	883	53,7	Arthrospira platensis FACHB439 (AY147205)	815	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	594	-	PC	-
32	50-34	14.11.2007	SAI	B. neben Haselbach-B., PB	*Phormidium* sp.	879	54,2	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	852	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	599	SAI12 (6-3)	PC	++
33	54-09	10.07.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	864	53,6	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	907	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	602	-	PE	-
34	54-26	10.07.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Geitlerinema* sp.	817	53,9	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	821	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	548	-	PC	++
35	54-31	10.07.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	764	51,6	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	760	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	531	-	PE	-
36	54-59	10.07.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Geitlerinema* sp.	987	55,1	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	992	Trichodesmium erythraeum IMS101 (YP_723871)	663	SAI04 (3-1)	PC	++
37	54-68	10.07.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Geitlerinema* sp.	987	55,1	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	992	Trichodesmium erythraeum IMS101 (YP_723871)	663	SAI04 (3-1)	PC	++
38	54-79	10.07.2007	SAI	Vegetation, Reifländer B.	*Geitlerinema* sp.	865	54,3	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	894	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	582	-	PC	++
39	55-23	03.12.2007	SAI	Hölzelbach-B., PB	*Phormidium* sp.	859	51,6	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	876	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	589	SAI11 (3-3)	PE	-
40	58-48	03.12.2007	SAI	Hölzelbach-B., PB	*Geitlerinema* sp.	920	54,8	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	979	Trichodesmium erythraeum IMS101 (BAE80682)	624	SAI03 (15-5)	PC	++
										Lyngbya aestuarii PCC 7419 (BAE80673)	624			

	Kultur	PN-Tag	H-TS	Probenahme-Stelle	taxonomisch	*rbcL* [b]	GC-G. [%]	Bestimmung molekularbiologisch (rbcL DNA Seq., blastn)	Score	Bestimmung molekularbiologisch (rbcL DNA Seq., blastx)	Score	Identische Kulturen	Pigment. (Cy3-Filter) PE / PC	*geo*A -/+/++
41	60-20	13.06.2007	CRA	PB	*Geitlerinema* sp.	835	54,1	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	854	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	566	CRA03 (3-1)	PC	++
42	60-32	13.06.2007	CRA	PB	*Geitlerinema* sp.	835	54,1	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	854	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	566	CRA03 (3-1)	PC	++
43	60-48	13.06.2007	CRA	PB	*Pseudanabaena* sp.	781	47,4	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	708	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	527	-	PC	-
44	60-56	13.06.2007	CRA	PB	*Phormidium* sp.	830	55,2	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	822	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	577	-	PC	+
45	63-03	15.06.2007	KLI	KH, 1. B. (linksseitig)	*Pseudanabaena* sp.	864	59,3	Thermosynechococcus vulcanus (AB297498)	815	Leptolyngbya sp. PCC 73110 (BAE80672)	585	-	PC	-
								Thermosynechococcus elongatus BP-1 (BA000039)	815					
46	63-35	15.06.2007	KLI	KH, 1. B. (linksseitig)	*Pseudanabaena* sp.	739	58,2	Thermosynechococcus vulcanus (AB297498)	723	Leptolyngbya sp. PCC 73110 (BAE80672)	499	-	PC	-
								Thermosynechococcus elongatus BP-1 (BA000039)	723					
47	63-47	15.06.2007	KLI	KH, 1. B. (linksseitig)	*Pseudanabaena* sp.	822	54,4	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	833	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	546	-	PC	++
48	65-14	14.11.2007	SAI	Hölzelbach-B., PB	*Pseudanabaena* sp.	862	59,5	Thermosynechococcus vulcanus (AB297498)	824	Leptolyngbya sp. PCC 73110 (BAE80672)	548	-	PC	-
								Thermosynechococcus elongatus BP-1 (BA000039)	824					
49	65-18	14.11.2007	SAI	Hölzelbach-B., PB	*Pseudanabaena* sp.	824	58,5	Thermosynechococcus elongatus BP-1 (BA000039)	769	Leptolyngbya sp. PCC 73110 (BAE80672)	555	-	PC	-
50	67-16	03.12.2007	SAI	Hölzelbach-B., PB	*Geitlerinema* sp.	920		Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	979	Trichodesmium erythraeum IMS101 (BAE80682)	624	SAI03 (15-5)	PC	++
										Lyngbya aestuarii PCC 7419 (BAE80673)	624			
51	70-x	10.04.2008	CRA	PB	*Oscillatoria* sp.	859	55,1	Fischerella muscicola SAG 1427-1 (AB075911)	907	Fischerella muscicola SAG 1427-1 (BAE80670)	572	-	PC	-
										Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	572			
52	71-03	06.05.2008	SAI	KH, HölzelbachB.	*Phormidium* sp.	862	54,1	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	878	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	586	-	PE	-
53	71-14	06.05.2008	SAI	KH, HölzelbachB.	*Phormidium* sp.	881	54,1	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	894	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	599	SAI05 (2-1)	PE	-
54	74-02*	22.04.2008	SAI	KH, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	910	53,8	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	929	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	619	SAI07 (4-3)	PE	-
55	76-01	20.06.2008	KLI	PB	*Geitlerinema* sp.	882	54,3	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	883	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	586	-	PC	++
56	76-04	20.06.2008	KLI	PB	*Phormidium* sp.	836	52,9	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	811	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	573	-	PC	++
57	77-04	18.06.2008	SAI	KH, Saidenbach-B.	*Phormidium* sp.	845	51,7	Arthrospira platensis FACHB439 (AY147205)	863	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	586	-	PC	-
58	78-05	18.06.2008	SAI	KH, Saidenbach-B.	*Phormidium* sp.	879	52,3	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	865	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	602	SAI09 (7-3)	PC	-
59	78-10	18.06.2008	SAI	KH, Saidenbach-B.	*Phormidium* sp.	871	52,1	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	894	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	602	SAI10 (8-2)	PE	-
60	79-01	14.07.2008	SAI	Reifländer B., PB	*Phormidium* sp.	912	52,4	Spirulina sp. FACHB440 (AY147206)	1351	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	612	SAI01 (16-9)	PC	-
										Calothrix desertica PCC 7102 (BAE80665)	612			
61	82-08	22.07.2008	KLI	KH, 3. B. (linksseitig)	*Phormidium* sp.	890	53,1	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	845	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	592	KLI03 (2-1)	PE	+
62	86-25	14.07.2008	SAI	Saidenbach-B., PB	*Phormidium* sp.	879	52,3	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	865	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	602	SAI09 (7-3)	PC	-
63	92-20	20.08.2008	CRA	Stauwurzel, epip. Bewuchs	*Phormidium* sp.	892	52,8	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	874	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	609	CRA07 (16-8)	PE	+
64	95-01	18.06.2008	SAI	KH, Saidenbach-B.	*Phormidium* sp.	778	51,4	Planktothrix agardhii NIVA-CYA 126/8 (EU151931)	942	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	533	-	PC	-
65	96-25	28.08.2008	KLI	KH, Stauwurzel	*Pseudanabaena* sp.	827	48,9	Pseudanabaena sp. PCC 7403 (AB075920)	732	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	544	KLI02 (2-1)	PC	-
66	96-35	28.08.2008	KLI	KH, Stauwurzel	*Pseudanabaena* sp.	888	50,2	Lyngbya aestuarii PCC 7419 (AB075915)	830	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	602	-	PC	-
67	98-28	01.09.2008	SAI	Haselbach-B., PB	*Pseudanabaena* sp.	819	59,1	Leptolyngbya laminosa ETS-08 (FM955229)	909	Thermosynechococcus vulcanus (BAF48766)	548	-	PC	-
										Thermosynechococcus elongatus BP-1 (NP_682296)	548			
68	108-07	03.09.2008	KLI	Stauwurzel, PB	*Oscillatoria* sp.	857	47,7	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	1042	Symploca atlantica PCC 8002 (BAE80680)	580	KLI04 (5-4)	PE	-
69	108-15	03.09.2008	KLI	Stauwurzel, PB	*Oscillatoria* sp.	857	47,7	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	1042	Symploca atlantica PCC 8002 (BAE80680)	580	KLI04 (5-4)	PE	-
70	110-18	01.09.2008	SAI	KH, Reifländer B.	*Phormidium* sp.	912	52,4	Spirulina sp. FACHB440 (AY147206)	1351	Fischerella muscicola UTEX 1829 (BAE80669)	612	SAI01 (16-9)	PC	-
										Calothrix desertica PCC 7102 (BAE80665)	612			
71	113-14	28.08.2008	KLI	KH, 2. B. (linksseitig)	*Pseudanabaena* sp.	856	59,2	Leptolyngbya laminosa ETS-08 (FM955229)	933	Thermosynechococcus vulcanus (BAF48766)	578	-	PC	-
										Thermosynechococcus elongatus BP-1 (NP_682296)	578			
72	115-26	03.09.2008	KLI	1. B. (rechtssseitig), PB	*Oscillatoria* sp.	857	47,7	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	1042	Symploca atlantica PCC 8002 (BAE80680)	580	KLI04 (5-4)	PE	-
73	116-31	28.08.2008	KLI	KH, Staumauer	*Oscillatoria* sp.	857	47,7	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	1042	Symploca atlantica PCC 8002 (BAE80680)	580	KLI04 (5-4)	PE	-
74	117-13	08.09.2008	CRA	PB	*Phormidium* sp.	963	53,6	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	898	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	642	CRA05 (15-6)	PC	++
75	119-12	18.06.2008	SAI	Haselbach-B., PB	*Phormidium* sp.	933	53,5	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	874	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	622	SAI13 (2-1)	PC	++
76	119-15	18.06.2008	SAI	Haselbach-B., PB	*Phormidium* sp.	933	53,5	Arthrospira platensis FACHB341 (AY136285)	874	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	622	SAI13 (2-1)	PC	++
77	122-24	26.09.2008	KLI	schwimmendes PB	*Oscillatoria* sp.	857	47,7	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	1042	Symploca atlantica PCC 8002 (BAE80680)	580	KLI04 (5-4)	PE	-
78	129-19	26.09.2008	KLI	schwimmendes PB	*Pseudanabaena* sp.	873	47,7	Trichodesmium erythraeum IMS101 (AB075924)	717	Oscillatoria sp. PCC 6506 (ZP_07111065)	589	-	PC	-

Insgesamt konnten von mehr als 210 Kulturen, die von 60 unterschiedlichen Proben aus den TS stammen, 54 verschiedene Reinkulturen erhalten werden, und taxonomisch den Gattungen *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Geitlerinema* und *Pseudanabaena* zugeordnet werden. Von diesen 54 Kulturen konnten 29 Isolate lediglich zu einem Zeitpunkt aus der entnommenen Biomasse als Reinkultur erhalten werden (Jahreszeitspezifische Kulturen), während 25 Isolate aus bis zu 9 verschiedenen Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten isoliert werden konnten.

Aus der TS Cranzahl wurden lediglich 12 Kulturen, aus der TS Klingenberg 15 und aus der TS Saidenbach 27 verschiedene Kulturen erhalten, die durch die Sequenzierung des *rbc*L-Gens molekularbiologisch charakterisiert wurden. Der GC-Gehalt der Sequenzen schwankte zwischen 47,4 und 59,5 Prozent und zeigt ebenfalls einen hohe Diversität auf. Durch einen Datenbankabgleich mit dem NCBI durch BlastN und BlastX wurden die ähnlichsten in der Datenbank enthaltenen Sequenzen identifiziert.

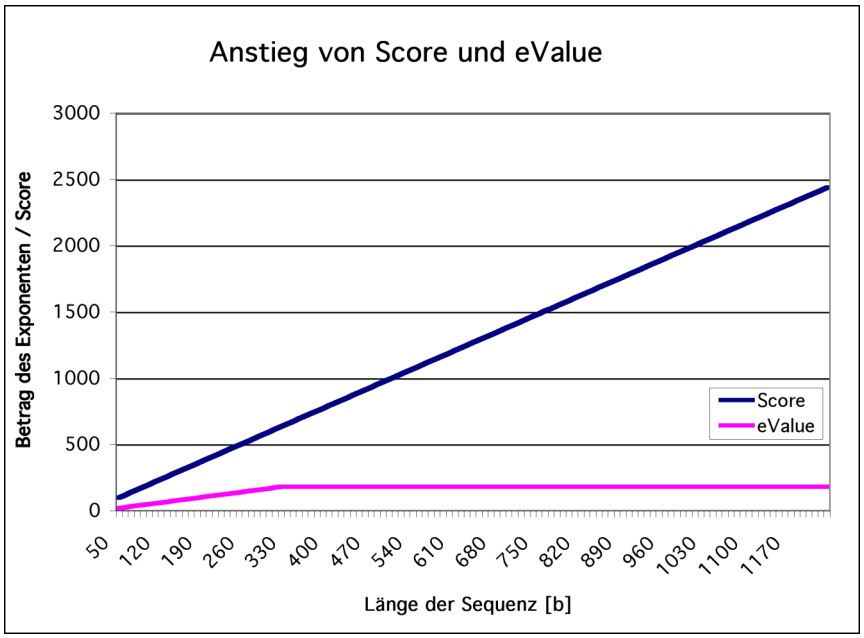

Abbildung 31: Genauigkeit der Bestimmung der Herkunft einer Sequenz mittels BlastN. Mit steigender Länge der Sequenz nimmt der Exponent des eValue-Wertes stetig bis auf -180 und danach auf 0 ab, während der Score kontinuierlich ansteigt.

Zur erweiterten qualitativen Identifizierung der mittels BLAST bestimmten, ähnlichsten Sequenzen in Tabelle 3 sind auch die Score-Werte mit angegeben. Unter Berücksichtigung der Abbildung 31 ist jedoch festzustellen, dass die Scores deutlich zu niedrig sind, und sich die Sequenzähnlichkeiten dadurch sehr relativieren.

Ergänzend wurde die Pigmentierung der Kulturen im Fluoreszenzlicht bestimmt. 18 Kulturen konnten als PE-haltig und 36 Kulturen (66 %) als PC-haltig bestimmt werden.

Von besonderem Interesse war der Nachweis von *geo*A. Dieses Gen codiert für ein Protein (Enzym), welches mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Bildung von Geosmin beteiligt ist (Ludwig et al. 2007). Die Anwesenheit dieses Gens konnte bei 18 Kulturen (33 %) bestätigt werden. Wie Ludwig et al. 2007 es bei *Phormidium* sp. P2r dargestellt hat, kann das Gen in einem Organismus mehrfach vorkommen, wobei die Homologie zueinander sehr hoch ist. Durch die Sequenzierung der erhaltenen PCR-Produkte konnte gezeigt werden, dass lediglich 4 der 18 *geo*A positiven Cyanobakterien-Arten mit großer Wahrscheinlichkeit nur ein Gen besitzen, da eine saubere Sequenz erhalten wurde. Interessanterweise unterscheidet sich der *geoA*-Nachweis in Abhängigkeit der Pigmentierung.

Tabelle 4: Charakterisierung der Reinkulturen auf *geoA* und deren Pigmentierung.

	PE	PC
geoA – negativ	15 (83%)	21 (58 %)
geoA – positiv (+)	3 (17 %)	1 (3 %)
geoA – positiv (++, Mischsequenz)	0	14 (39 %)

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass offensichtlich eher die PC-haltigen Cyanobakterien mit einem totalen Anteil von 42 % an *geoA*-haltigen Isolaten für die Geosminbildung eine wichtigere Rolle spielen als die PE-haltigen Cyanobakterien.

Zur Veranschaulichung der molekularbiologischen Diversität der *rbc*L-Sequenzen wurde ein Dendrogramm auf Basis der DNA-Sequenzen und der Protein-Sequenzen mit den jeweiligen ähnlichsten mittels BLAST identifizierten Sequenzen erstellt.

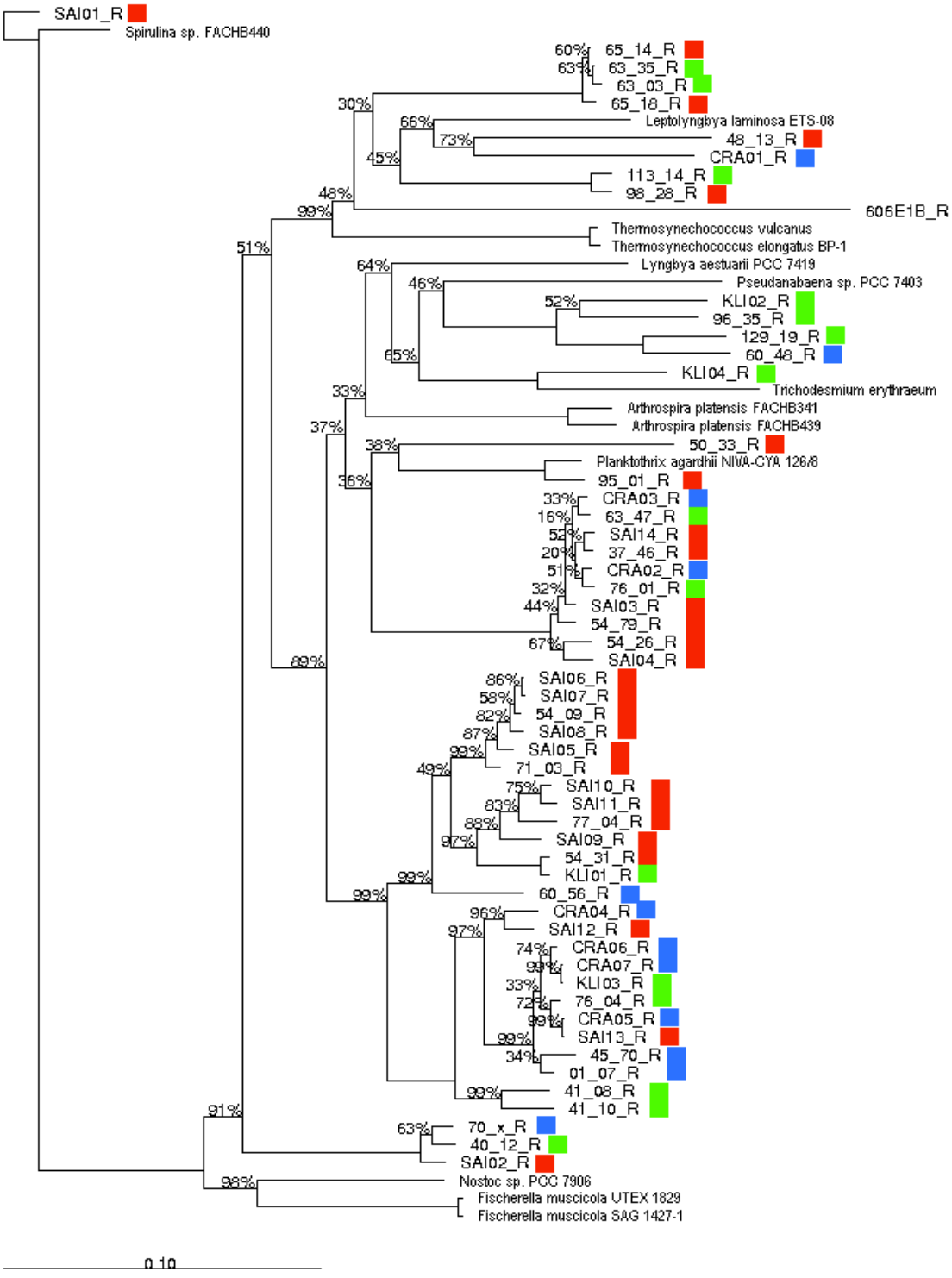

Abbildung 32: Dendrogramm der rbcL-DNA-Sequenzen mit den ähnlichsten Datenbanksequenzen (BlastN) und einer coccalen Referenzkultur (606E1B) aus der TS Saidenbach (Neighbor-Joining mit 10000 bootstraps).

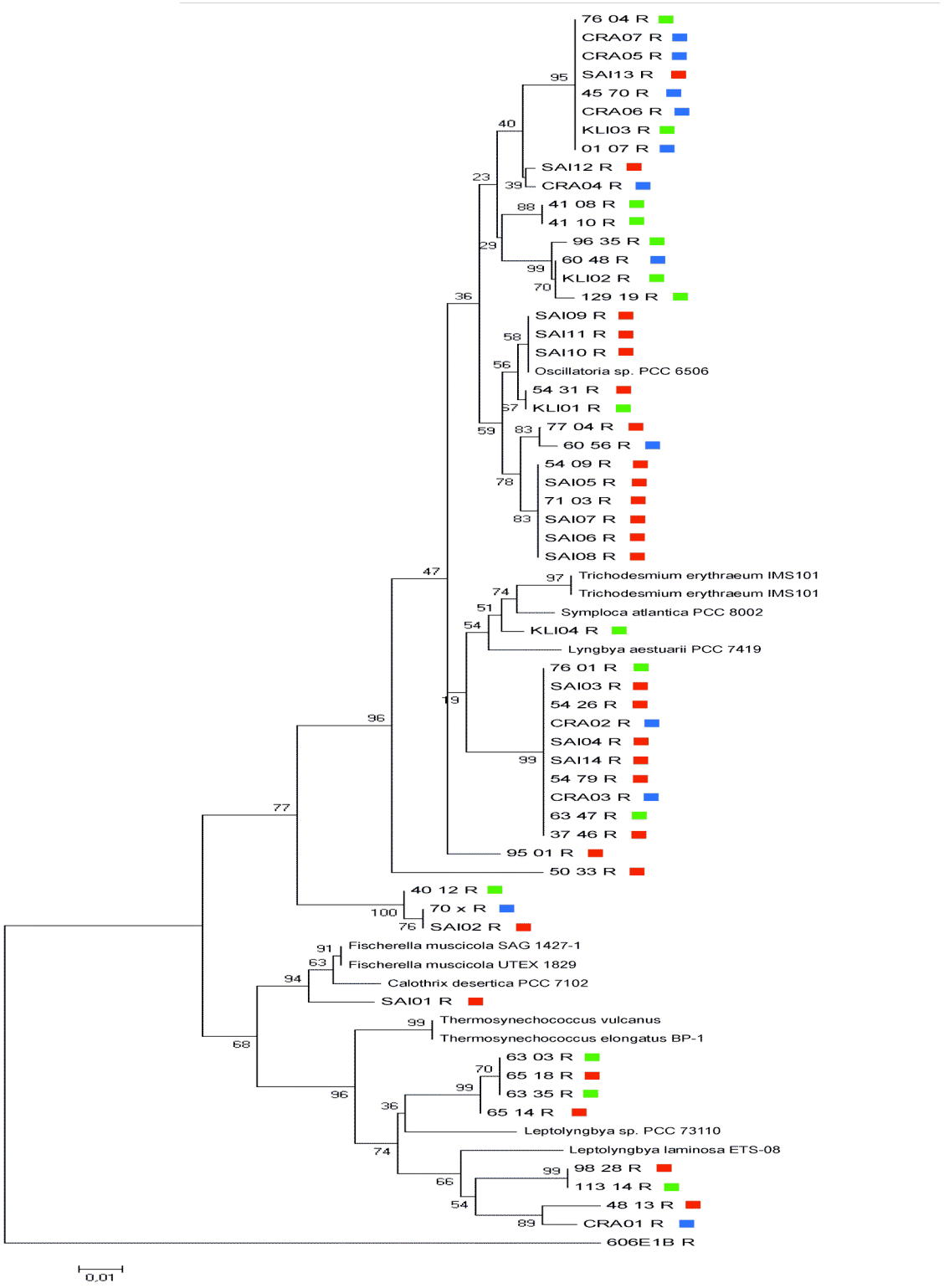

Abbildung 33: Dendrogramm der rbcL-Protein-Sequenzen mit den ähnlichsten Datenbanksequenzen (BlastX) und einer coccalen Referenzkultur (606E1B) aus der TS Saidenbach (Neighbor-Joining mit 10000 bootstraps).

Die Diversität der gewonnenen Isolate ist hoch und ordnen sich in verschiedene Cluster ein. Die Vertreter der einzelnen TS gliedern sich weitgehend auf, so dass gezeigt werden kann, dass Vertreter jeder Gattung in jeder TS vorkommen. Die coccale Referenzkultur soll verdeutlichen, dass der molekularbiologische Unterschied zu den filamentösen Cyanobakterien sehr groß ist.

In der Abbildung 32 und Abbildung 33 ist jedoch ersichtlich, dass die bereits angeführte Identifizierung mittels Blast sehr schlecht ist. Durch einen unterschiedlichen Codon-Gebrauch ist die Diversität auf DNA-Ebene erwartungsgemäß ein wenig höher als auf Protein-Ebene.

A3 Diversität des *geoA* –Gens

Wie in den nachfolgenden Ergebnissen (Kapitel 4-6) dargestellt wird, steht das *geo*A-Gen im Verdacht, mit großer Wahrscheinlichkeit an der Bildung von Geosmin beteiligt zu sein (Ludwig et al. 2007).

Bei Cyanobakterien konnte bislang nur von *Nostoc* sp. PCC 73110 und von *Phormidium* sp. P2r *geoA* bzw. *geoA1* und *geoA2* charakterisiert werden. Der *geoA*-Nachweis bei den erhaltenen Isolaten zeigt auf, dass der Besitz mehrerer homologer Gene (*geoA1* und *geoA2*) offensichtlich sehr verbreitet ist.

Dahingehend wurde die Diversität von *geoA* in Biomasse-Proben vom Phytobenthos der TS Klingenberg durch Klonierung und Sequenzierung untersucht.

Tabelle 5: Erhaltene *geoA* Sequenzen aus Biomasseproben der TS Klingenberg und von isolierten Reinkulturen.

	Klon/Kultur	PN-Tag	Herkunfts-TS	Probenahmestelle	geoA [b]	GC-Gehalt [%]
1	O3-02	17.07.2003	Klingenberg	Ostufer, Phytobenthos, Probe 3	664	55,1
2	O3-08	17.07.2003	Klingenberg	Ostufer, Phytobenthos, Probe 3	664	51,7
3	O3-26	17.07.2003	Klingenberg	Ostufer, Phytobenthos, Probe 3	664	51,7
4	O4-04	17.07.2003	Klingenberg	Ostufer, Phytobenthos, Probe 4	664	55,0
5	O4-43	17.07.2003	Klingenberg	Ostufer, Phytobenthos, Probe 4	664	50,0
6	W4-01	17.07.2003	Klingenberg	Westufer, Phytobenthos, Probe 4	664	49,8
7	W4-04	17.07.2003	Klingenberg	Westufer, Phytobenthos, Probe 4	664	50,2
8	W4-10	17.07.2003	Klingenberg	Westufer, Phytobenthos, Probe 4	664	49,8
9	W4-29	17.07.2003	Klingenberg	Westufer, Phytobenthos, Probe 4	664	49,7
10	K5-19	26.08.2003	Klingenberg	2. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	67,2
11	AK-08	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	63,7
12	AK-10	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	50,0
13	AK-11	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	50,3
14	AK-12	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	50,2
15	AK-15	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	64,0
16	AK-16	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	661	65,7
17	AK-22	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	50,5
18	AK-25	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	51,5
19	AK-29	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	52,3
20	AK-43	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	49,8
21	AK-52	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	48,5
22	AK-56	07.10.2003	Klingenberg	3. Bucht linksseitig, Phytobenthos	661	49,9
23	KC-02	06.08.2004	Klingenberg	Phytobenthos an Staumauer	664	52,4
24	KC-06	06.08.2004	Klingenberg	Phytobenthos an Staumauer	664	50,8
25	VSII-15	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	60,2
26	VSII-20	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	66,3
27	VSII-27	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	52,4
28	VSII-28	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	51,5
29	VSII-29	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	51,8
30	VSII-32	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	51,7
31	VSII-39	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	646	52,5
32	VSII-48	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	52,3
33	VSII-53	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	52,4
34	VSII-59	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	52,6
35	VSII-60	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	63,9
36	VSII-64	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	51,5
37	VSII-66	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	49,7
38	VSII-71	05.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos	664	67,5
39	L-25	05.10.2004	Klingenberg	Phytobenthos zwischen 2./3. Bucht rechtsseitig	664	50,5
40	L-68	05.10.2004	Klingenberg	Phytobenthos zwischen 2./3. Bucht rechtsseitig	664	52,6
41	L-78	05.10.2004	Klingenberg	Phytobenthos zwischen 2./3. Bucht rechtsseitig	664	54,5
42	L-79	05.10.2004	Klingenberg	Phytobenthos zwischen 2./3. Bucht rechtsseitig	664	52,6
43	UP-01	28.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Biomasse vom Ufer	664	52,1
44	UP-10	28.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Biomasse vom Ufer	664	63,9
45	UP-30	28.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Biomasse vom Ufer	664	51,5
46	UP-32	28.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Biomasse vom Ufer	664	54,8
47	UP-33	28.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Biomasse vom Ufer	664	51,1
48	UP-65	28.10.2004	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Biomasse vom Ufer	664	50,8
49	BNV-02	19.10.2005	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos im Flachwasser	664	66,9
50	BNV-44	19.10.2005	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos im Flachwasser	664	63,6
51	BNV-45	19.10.2005	Klingenberg	1. Bucht rechtsseitig, Phytobenthos im Flachwasser	664	52,6
52	DBI-02	02.11.2005	Klingenberg	1. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	44,0
53	DBI-04	02.11.2005	Klingenberg	1. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	50,0
54	DBI-09	02.11.2005	Klingenberg	1. Bucht linksseitig, Phytobenthos	664	43,7
55	02-03	04.09.2007	Cranzahl	Stauwurzel, epipelischer Bewuchs	664	49,8
56	02-07	04.09.2007	Cranzahl	Stauwurzel, epipelischer Bewuchs	664	49,7
57	02-11	04.09.2007	Cranzahl	Stauwurzel, epipelischer Bewuchs	664	49,7
58	14-21	02.10.2007	Cranzahl	Stauwurzel, epipelischer Bewuchs	664	49,7
59	60-56	13.06.2007	Cranzahl	Phytobenthos	664	51,7
60	82-08	22.07.2008	Klingenberg	Krötenhaut, 3. Bucht linksseitig	664	49,7
61	92-20	20.08.2008	Cranzahl	Stauwurzel, epipelischer Bewuchs	664	49,7

Es konnten durch Klonierung und Sequenzierung von den Proben aus der TS Klingenberg insgesamt 54 verschiedene *geoA*-Sequenzen erhalten werden. Die Sequenzlänge von 664 Basen in 59 von 61 Fällen entspricht der erwarteten Länge des entsprechenden Bereiches von *geoA1* und *geoA2* anhand der Referenzkultur *Phormidium* sp. P2r. Durch eine Datenbanksuche mit den Sequenzen konnten Referenzsequenzen bei Vertretern der delta-Proteobakterien, Cyanobakterien und der Bakterien mit hohem GC-Gehalt gefunden werden. Auffällig war hierbei, dass einige Vertreter der letzten Gruppe eine entsprechende Sequenzlänge von 661 Basen aufwiesen, wie ebenfalls 2 erhaltene klonierte Sequenzen.

Der GC-Gehalt schwankt mit 43,7 % bis 67,5% enorm und zeigt auf, dass die Gene verschiedensten Mikroorganismen abstammen.

Bei den DNA-Sequenzen L_78, UP_32, O3_02 und O4_04 kann bei der Translation ein Stop-Codon (TGA) an der gleichen Position festgestellt werden. In den Dendrogrammen bilden diese 4 Sequenzen jeweils ein Cluster, welches auf eine ähnliche, phylogenetische Herkunft mit einem offensichtlich etwas anderen Codon-Gebrauch hinweist.

Die Abbildung 34 und Abbildung 35 stellen die phylogenetischen Verwandschaftsverhältnisse der erhaltenen Sequenzen und einiger Referenzen der delta-Proteobakterien, von Proteobakterien mit hohem GC-Gehalt (HGC) und von Cyanobakterien dar.

Es ist deutlich festzustellen, dass die erhaltenen Sequenzen eine mehr oder weniger große Unterschiedlichkeit zu den Sequenzen von bekannter Herkunft aufweisen. Es ist anzunehmen, dass einige Sequenzen auf Grund Ihrer Einordnung nicht von Cyanobakterien stammen (VSII_20, VSII_71, BNV_02 und K5_19).

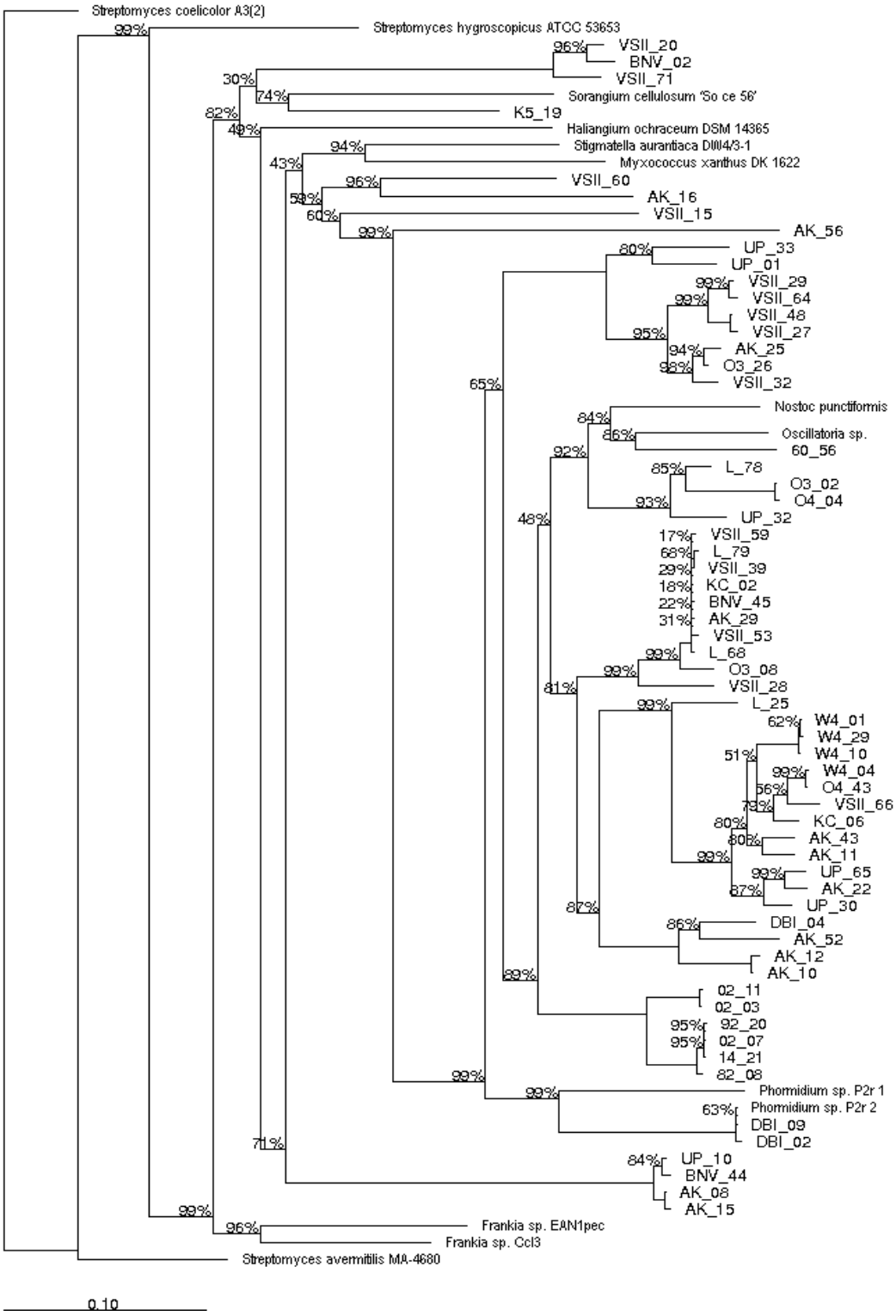

Abbildung 34: Dendrogramm der *geoA*-DNA-Sequenzen mit einigen Referenzsequenzen (Neighbor-Joining mit 10000 bootstraps).

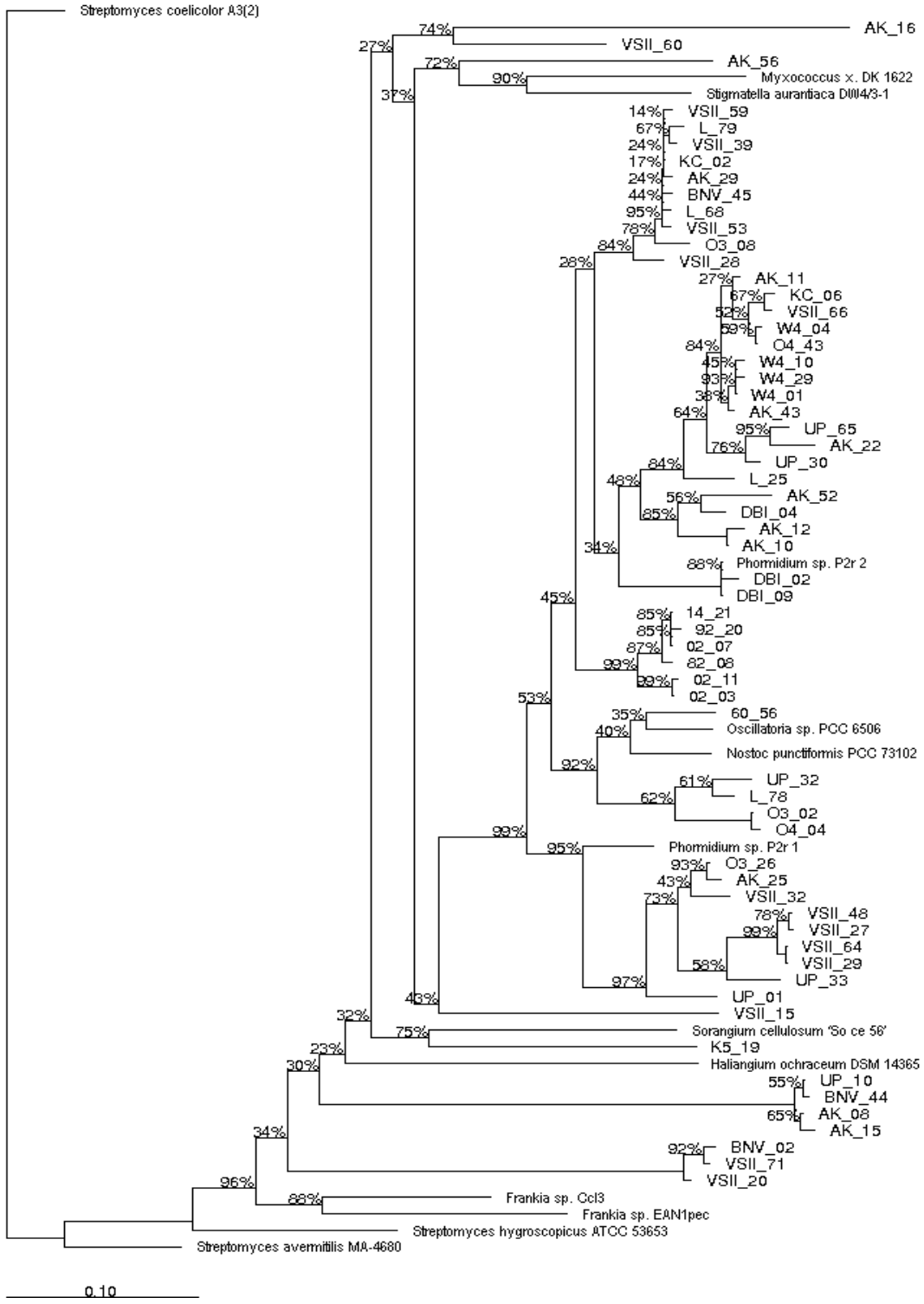

Abbildung 35: Dendrogramm der *geoA*-Protein-Sequenzen mit einigen Referenzsequenzen (Neighbor-Joining mit 5000 bootstraps).

A4 Analyse des Geruchsstoffbildungspotentials von benthischen Cyanobakterien

Es konnte im Teil 1 der Ergebnisse aufgezeigt werden, dass Cyanobakterien an der Bildung und Freisetzung von Geruchsstoffen stark beteiligt sind. Daher wurden die erhaltenen Reinkulturen der benthischen Cyanobakterien auf die Fähigkeit zur Bildung und Freisetzung von Geruchsstoffen untersucht.

Diese Charakterisierung erfolgte mittels der Inkubation in einem Brutschrank bei unterschiedlichen Lichtbedingungen und einem Tag-Nacht-Rhythmus von 16:8 Stunden, 22°C und einer Lichtintensität von ca. 50 µmol/m2/s.

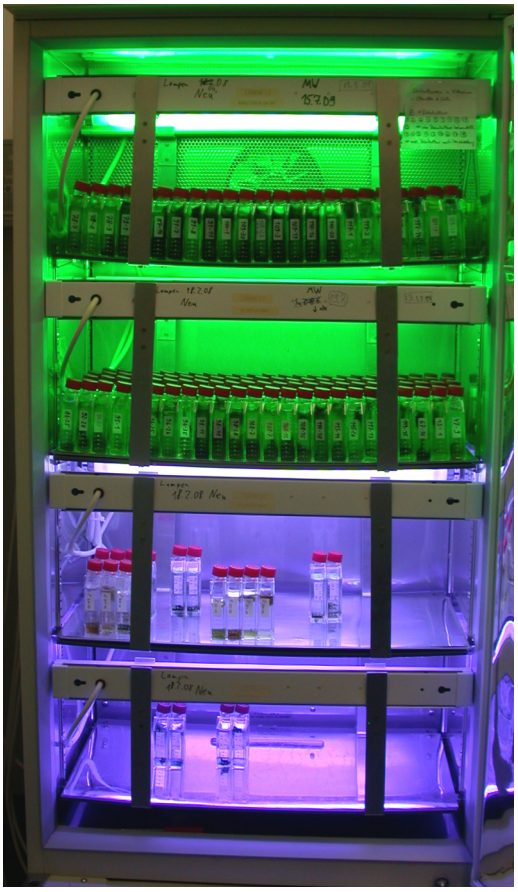

Abbildung 36: Zur Kultivierung und zur Bestimmung des Geruchsstoffpotentials genutzter Brutschrank.

Zur Bestimmung eines Effektes von unterschiedlichen Trophiestufen bzw. Nährstoffversorgung wurden die Nährmedien L-BG-11 (L) und M-BG-11 (M) verwendet. Diese unterschieden sich im Nitratgehalt. Das Medium L besaß eine Nitratkonzentration von 73 mg NO_3^-/L mit einem N:P-Verhältnis von 13:1 und das Medium M 365 mg NO_3^-/L mit einem N:P-Verhältnis von 65:1.

Zur Simulation unterschiedlicher Wassertiefen wurden weiterhin 4 unterschiedliche Licht-Qualitäten genutzt:

- Blaues Licht (B)
- Tageslicht mit erhöhtem Blauanteil (BW)
- Grünes Licht (G)
- Tageslicht (TL)

Die Inkubation erfolgte für mindestens 21 Tage unter den angegebenen Bedingungen. Zur Beendigung des Versuches erfolgte die Bestimmung des Gehaltes an Geruchsstoffen im Medium und in der Biomasse. Als Referenzparameter zum Vergleich der ermittelten Geosminkonzentrationen verschiedener Kulturansätze wurde der Proteingehalt der Biomasse bestimmt.

Die Cyanobakterien entwickelten sich unterschiedlich schnell unter den Versuchsbedingungen. Von daher wurde die Inkubationsdauer so variiert, dass diese nur für die jeweilige Kultur konstant gehalten wurde. Es ergaben sich dadurch Inkubationszeiten von 21 bis 35 Tage, die zu keiner nachweisbaren Signifikanz auf den Protein- oder Geosmingehalt führten. In Abbildung 37 sind alle bestimmten Proteinmengen der Kulturen mit der jeweiligen Inkubationsdauer dargestellt.

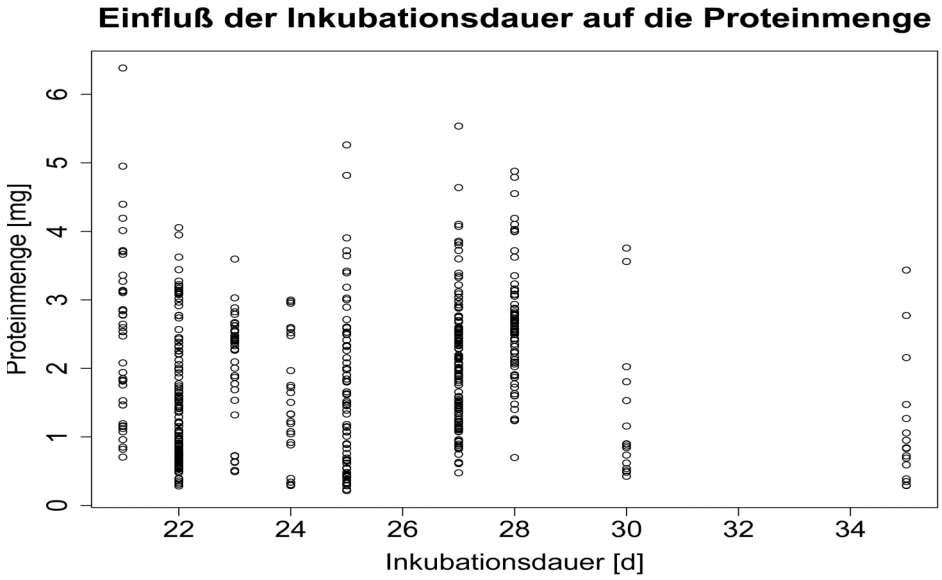

Abbildung 37: Der Proteingehalt in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer.

Als Geruchsstoff im Medium und in der Biomasse konnte, wenn GS nachgewiesen wurden, immer Geosmin festgestellt werden. Das unter natürlichen Bedingungen auftretende 2-MIB war nur sehr selten und nicht reproduzierbar nachweisbar.

Die Analyse der bestimmten Geosminkonzentrationen zeigten auf, dass sich die verschiedenen Isolate deutlich verschieden verhalten. Dies ist in Abbildung 38 dargestellt.

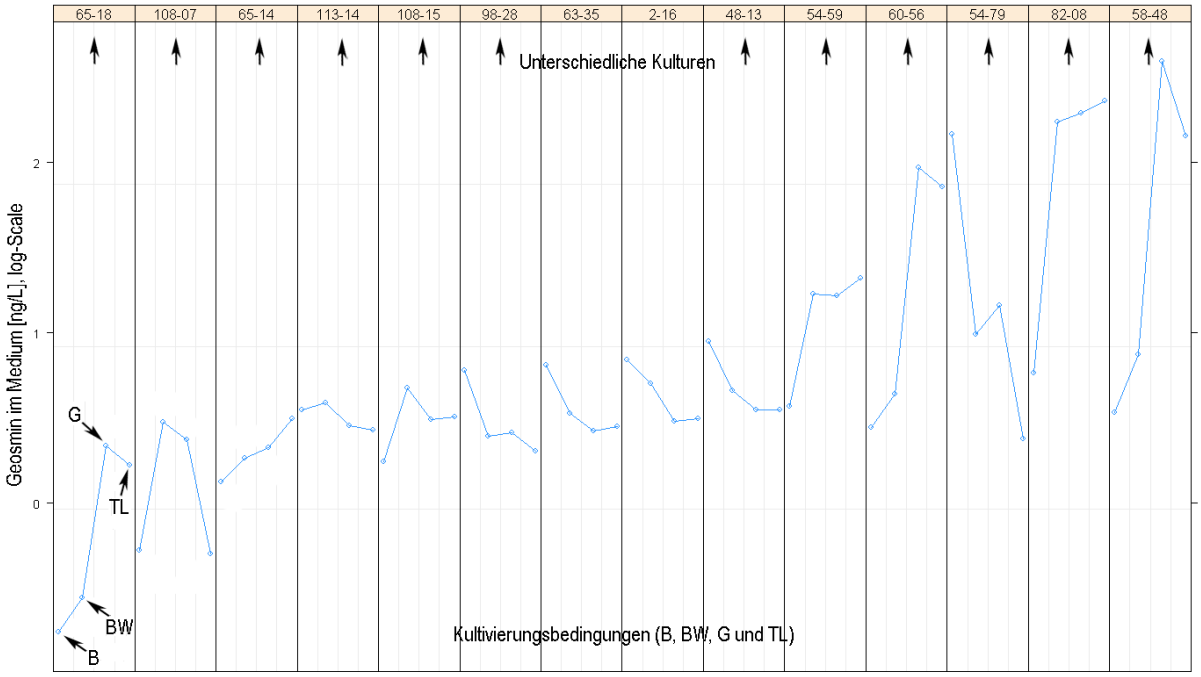

Abbildung 38: Freisetzung von Geosmin unter verschiedenen Kultivierungsbedingungen von unterschiedlichen Kulturen.

Der Kurvenverlauf ist meist charakteristisch für die jeweilige Kultur und zeigt, dass die Geosminfreisetzung der einzelnen Kulturen bei den unterschiedlichen Inkubationsbedingungen deutlich verschieden ist.

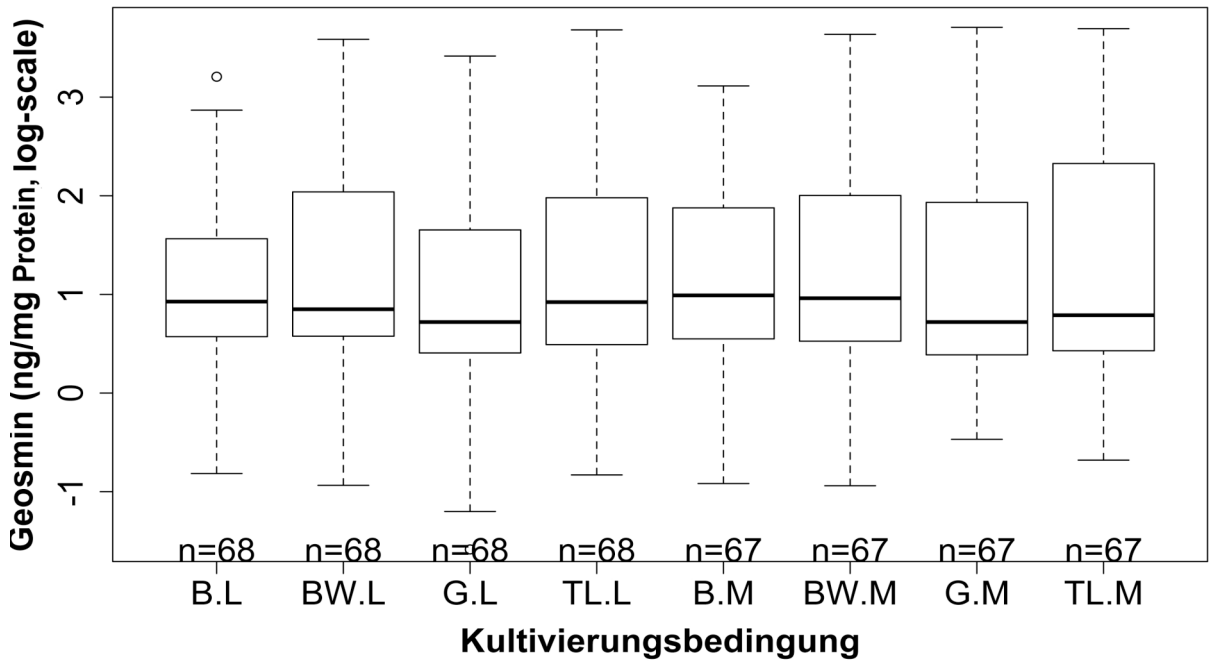

Abbildung 39: Freisetzung von Geosmin bei unterschiedlichen Kultivierungsbedingungen aller untersuchter Kulturen.

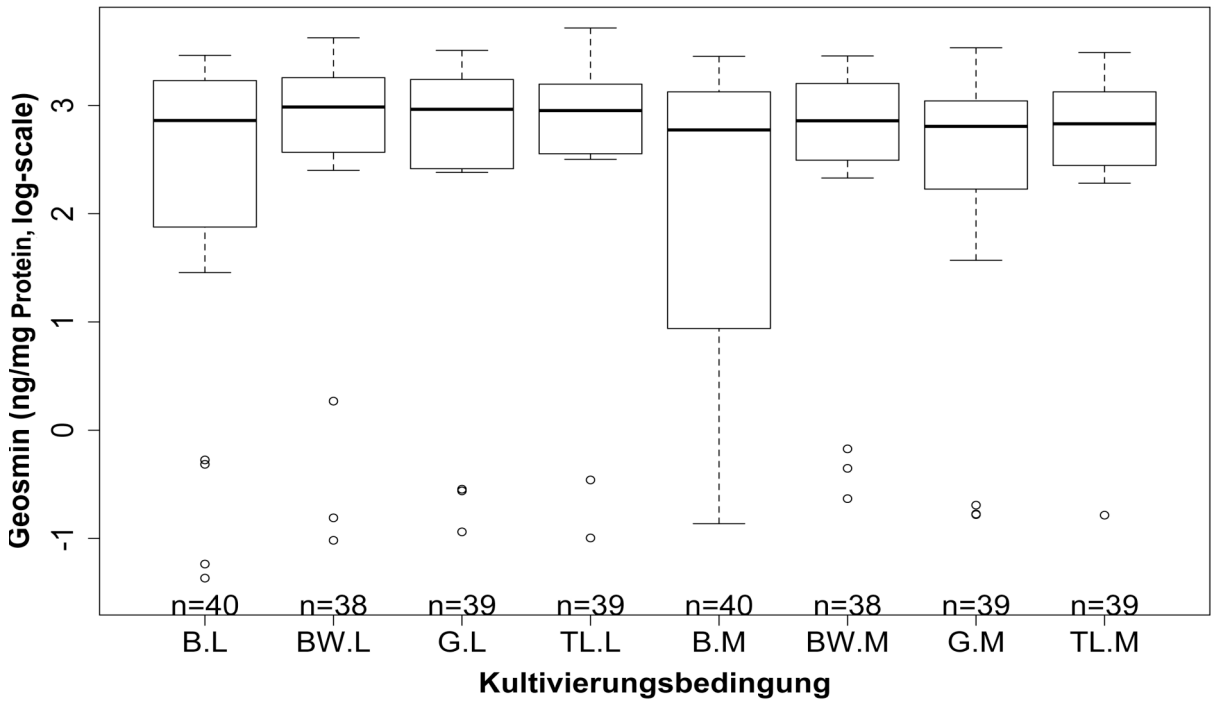

Abbildung 40: Speicherung von Geosmin in der Biomasse bei unterschiedlichen Kultivierungsbedingungen von *geoA*-positiven Isolaten.

In der Summe der Kulturen ergibt sich die in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellten Geosmin-Freisetzungen und –Speicherungen in der Biomasse. Es deutet sich ein Einfluss der verschiedenen Bestrahlung an, ist jedoch nicht signifikant.

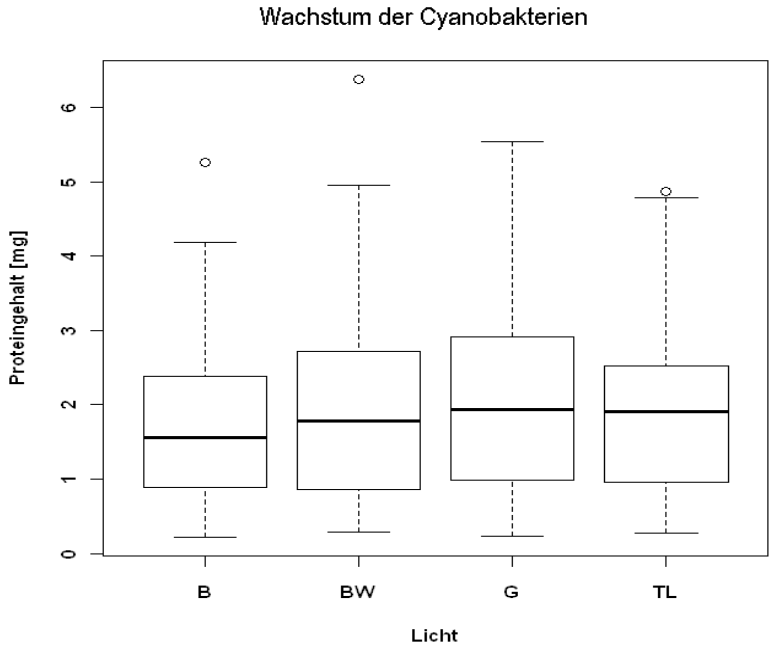

Abbildung 41: Wachstum der Cyanobakterien (Proteingehalte) unter verschiedenen Lichtbedingungen.

Die Abbildung 41 lässt erkennen, dass der Proteingehalt der Kulturansätze von B zu BW und G ansteigt, und bei TL ähnlich hoch ist. Dies zeigt auf, dass offensichtlich die in hiesigen Gewässern dominierende Lichtfarbe grün und das Tageslicht, eine optimale Vermehrung der Cyanobakterien fördern.

Der Nitratgehalt (Medium L und M) besitzt einen ähnlichen Einfluss auf die Geosminsynthese (siehe Abbildung 42 und Abbildung 43).

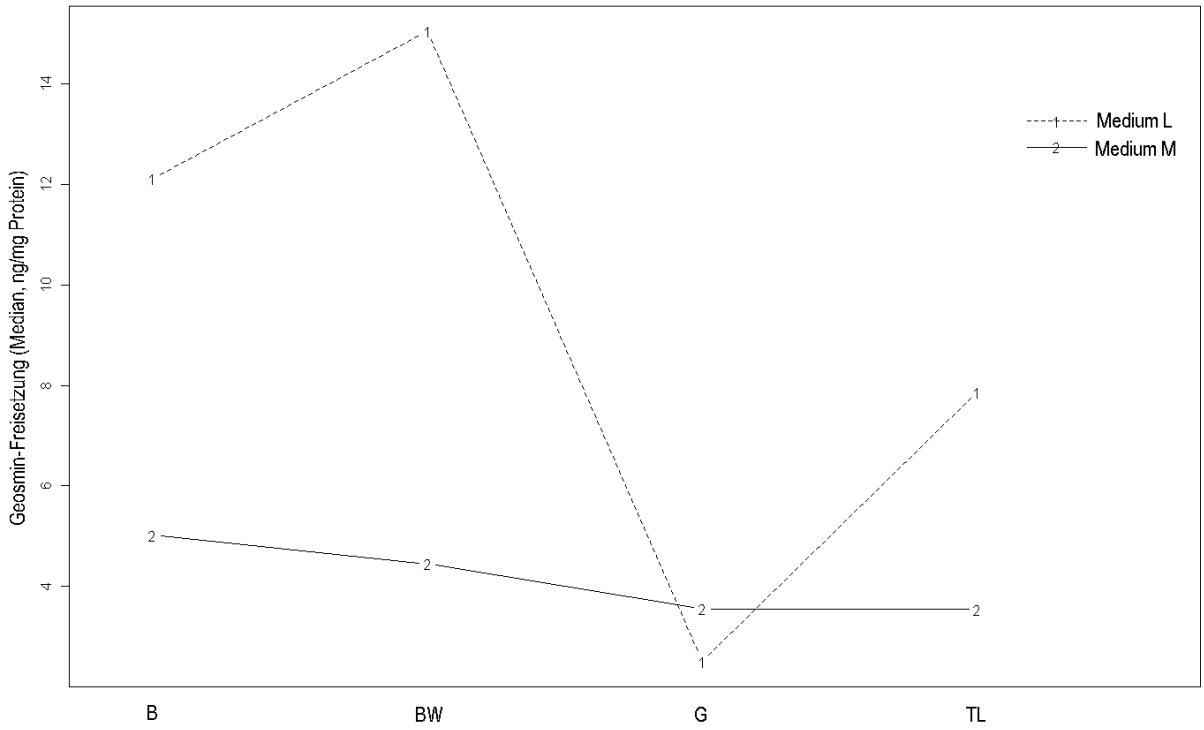

Abbildung 42: Der Einfluss des Mediums auf die Freisetzung von Geosmin.

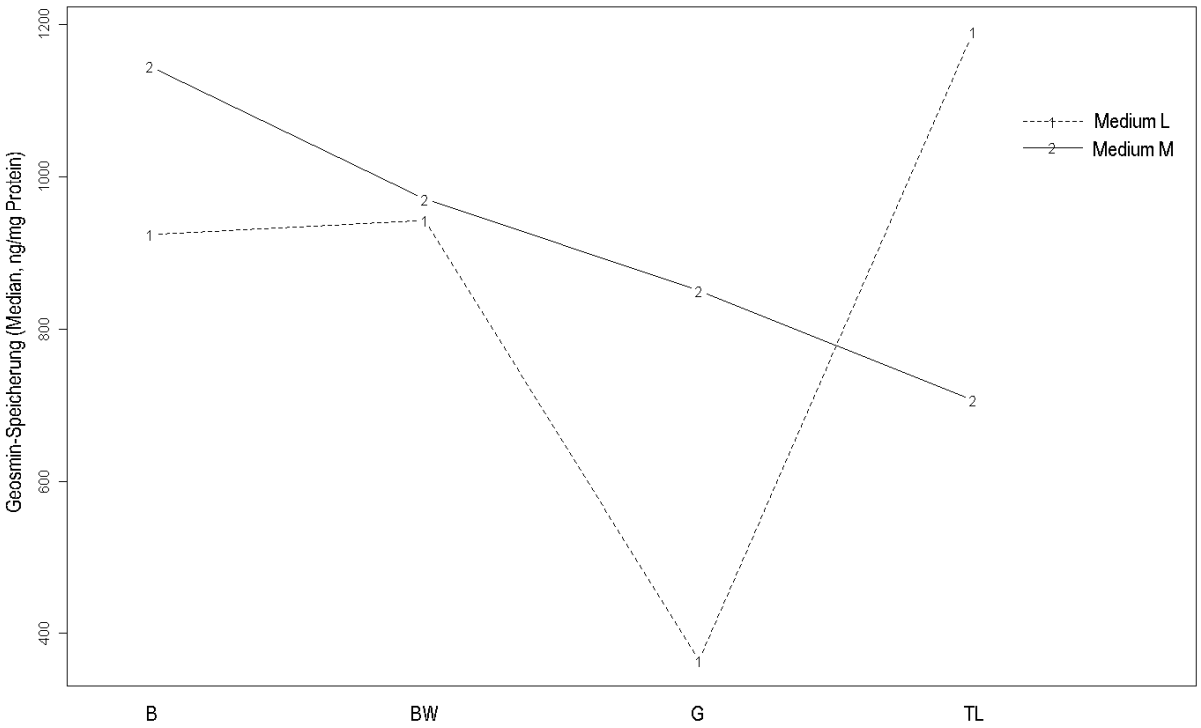

Abbildung 43: Der Einfluss des Mediums auf die Speicherung von Geosmin in der Biomasse.

Aus den Abbildung 42 und Abbildung 43 ist ersichtlich, dass sich die Freisetzung und Speicherung von Geosmin in Abhängigkeit des Mediums deutlich unterscheiden. Es ergibt sich eine nahezu gegenläufige Tendenz, dass die Freisetzung von Geosmin bei Medium L höher ist, während bei Medium M der Geosmingehalt in der Biomasse ansteigt.

Die Parameter Lichtqualität als auch der Nitratgehalt werden jedoch durch den Besitz des *geoA*-Gens deutlich überschattet.

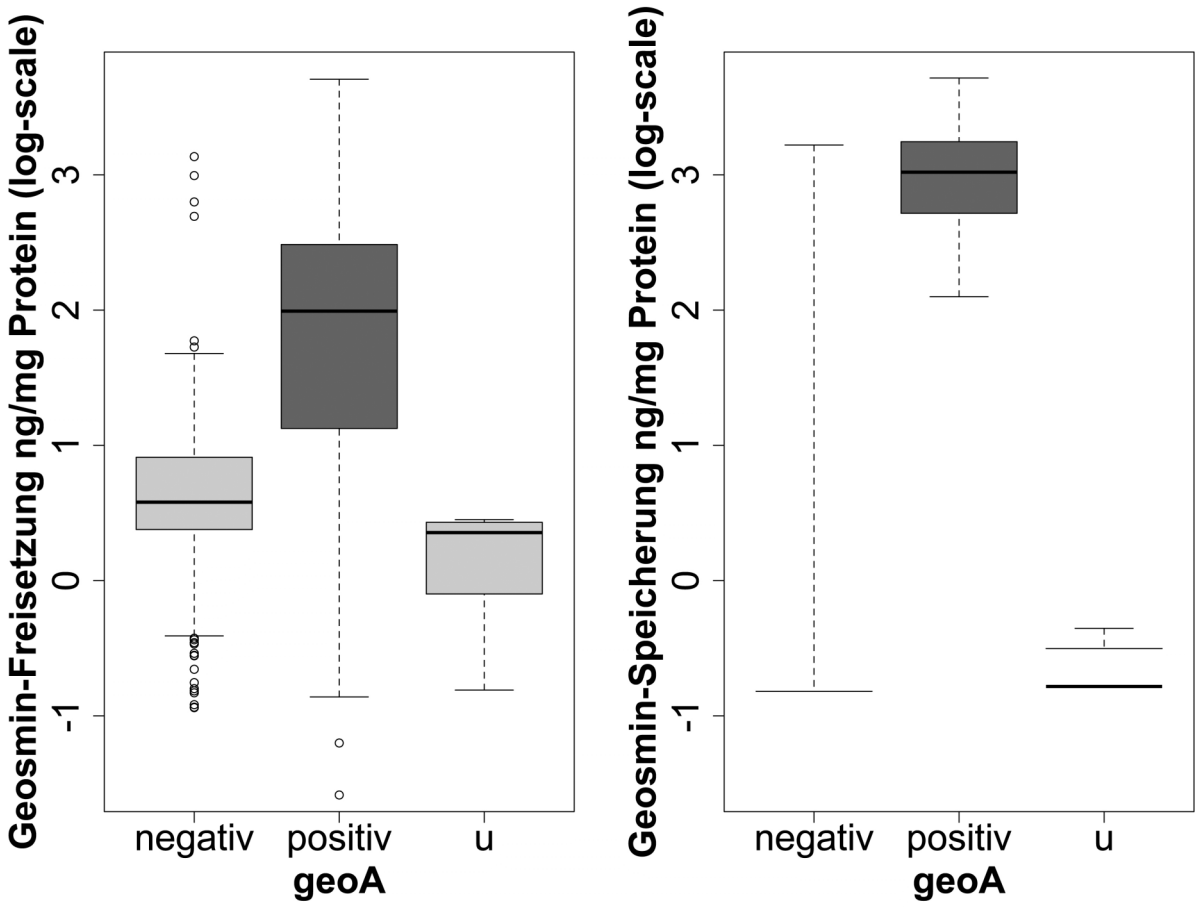

Abbildung 44: Der Einfluss von *geoA* auf die Geosmin-Freisetzung und –Speicherung. u: coccale Referenzkultur 606E1b.

In Abbildung 44 ist die Geosmin-Speicherung und –Freisetzung in Abhängigkeit des molekularbiologischen Nachweises von *geoA* dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Freisetzung von Geosmin höher wird, wenn *geoA* vorhanden ist. Bei der Speicherung von Geosmin ist der Unterschied noch wesentlich größer – Bis

auf eine Ausnahme konnte lediglich bei den Kulturen, bei denen *geoA* nachgewiesen werden konnte, in der Biomasse Geosmin in der durchschnittlichen Größenordnung von etwa 1000 ng/mg Protein nachgewiesen werden. Die Freisetzung als auch die Speicherung von Geosmin konnte im Bereich der Nachweisgrenze bis zu etwa 5000 ng/mg Protein festgestellt werden. Dies beweist, dass alle untersuchten Cyanobakterien Geosmin bilden können.

Es ist unter den getesteten Bedingungen festzustellen, dass die Gattungen deutlich unterschiedliche Mengen an Geosmin freisetzen und/oder speichern. Beispielsweise konnte bei allen Isolaten, die als *Geitlerinema* sp. bestimmmt wurden, zu 100 % *geoA* nachgewiesen werden, während dieser Prozentsatz bei den als *Oscillatoria* sp. klassifizierten Kulturen bei 0 % lag. Demententsprechend unterschiedlich scheint der Beitrag der einzelnen Gattungen an der Geosminbildung in der TS unter natürlichen Bedingungen zu sein.

A5 Nachweis und Identifizierung eines an der Geosminbildung beteiligten Gens

Durch die Isolation von Reinkulturen aus dem Phytobenthos der TS Saidenbach konnten einige Isolate (49-18, 50-34; insgesamt 6 Isolate) erhalten werden, die sich durch eine extreme Geosminbildung von den übrigen Kulturen unterschieden, und taxonomisch als *Phormidium* sp. klassifiziert werden konnten.

Eine Publikation von Gust et al. 2003 zeigte auf, dass in *Streptomyces coelicolor* ein Gen identifiziert wurde, dessen Genprodukt (Enzym) nachweislich an der Bildung von Geosmin beteiligt ist. Eine Datenbanksuche mit der Proteinsequenz dieses Gens (Cyc2) konnte ein homologes Protein in Nostoc punctiforme PCC 73102 identifiziert werden. Weitere homologe Proteine in *Streptomyces avermitilis* und in *Oscillatoria* sp. PCC 6506 wurden erst nachfolgend publiziert.

Ein Alignment der Proteinsequenzen von Cyc2 (S. coelicolor, Q9X839) und Npun02003620 (hypothetisches Protein von *N. punctiforme*, ZP_00109187) zeigte stark konservierte Sequenzbereiche auf, die sich als Primerbindestellen, und damit zur Generierung eines degenerierten Primersystems (CycFW und CycRW) eigneten (Abbildung 45). Mit diesem konnte in *Phormidium* sp. ein Fragment erhalten werden, dass hohe Homologien zu *cyc2* aufwies. Durch die Anwendung Gen-spezifischer Primer (ForCycA und RevCycA) konnte ein 2kb PCR-Fragment erhalten werden. Die Nukleotidsequenz zeigte zwei tandemartig orientierte offene Leseramen (ORFs) mit großer Ähnlichkeit, die wir als *geoA1* und *geoA2* bezeichneten. Die kurze Distanz zwischen den beiden ORFs lässt vermuten, dass diese ein Operon bilden. Zur Bestimmung der 5´-seitigen Sequenz wurde der Vectorette-Ansatz erfolgreich genutzt. Zur Sequenzierung des 3´- seitigen Endes wurde die totale DNA mit *Pag*I geschnitten, und mit sich selbst zur Erzeugung zirkulärer Fragmente ligiert. Spezifische Primer für die Enden des bekannten Sequenzbereiches konnten zur Amplikation des zwischenliegenden Sequenzbereiches genutzt werden. Dies führte zu einer Gesamtsequenz von 4,9 kb Länge, die 2 ORFs codiert mit upstream und downstream flankierenden Sequenzbereichen (EF619621) (Abbildung 46).

Downstreamseitig konnte kein rho-unabhängiger Transkriptionsstop identifiziert werden. Eine Sequenz, die eine Homologie zur Shine-Dalgarno-Sequenz aufweist, konnte 13 Basen upstream-seitig des putativen Start-Codons von *geoA1* gefunden werden.

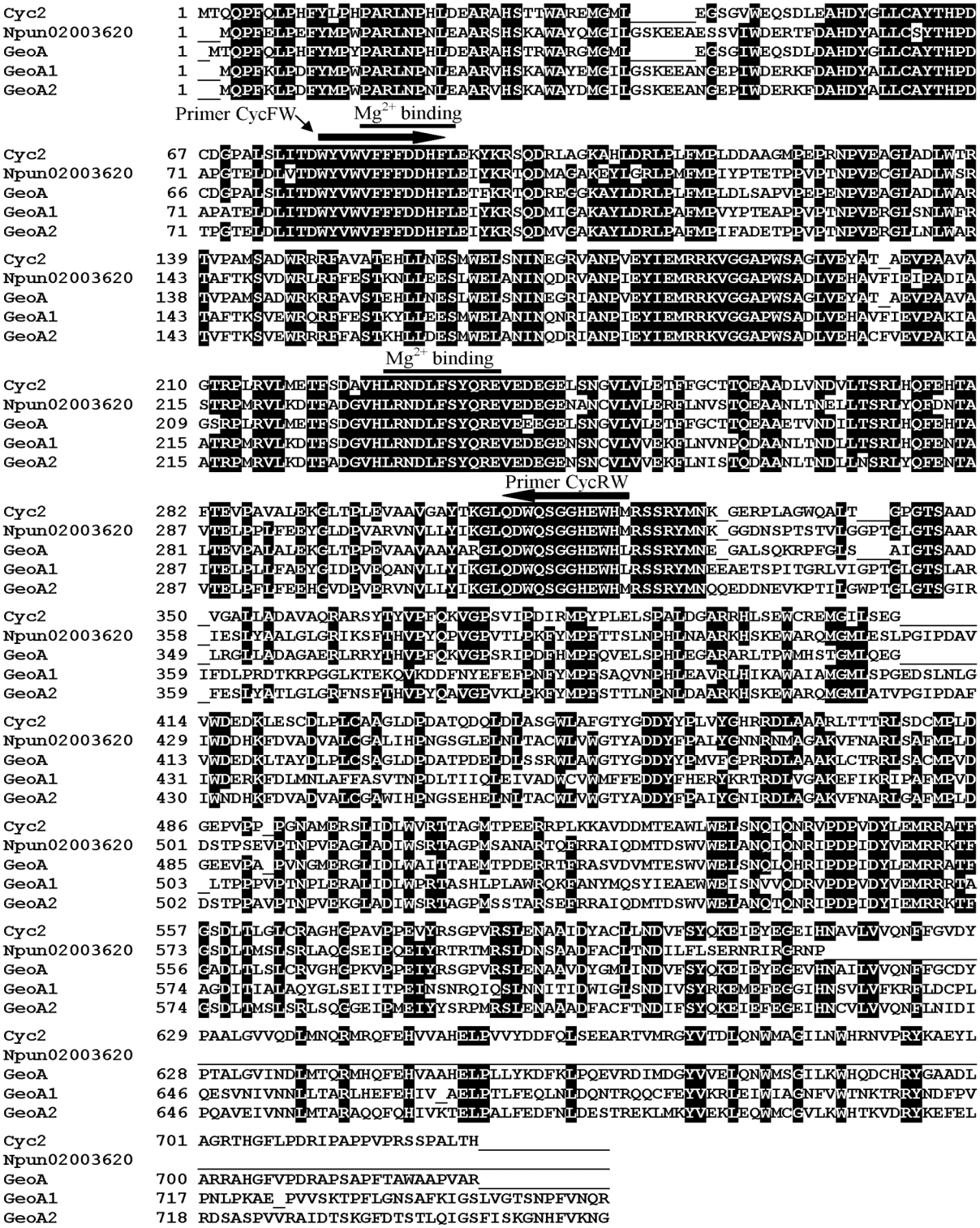

Abbildung 45: Proteinsequenz-Alignment von Sesquiterpensynthasen. Cyc2, Protein von *S. coelicolor* (Q9X839); Npun02003620, hypothetisches Protein von *N. punctiforme* (ZP_00109187); GeoA, Protein von *S. avermitilis* (NP_823339); GeoA1 and GeoA2, hypothetische Proteine von *Phormidium* sp.

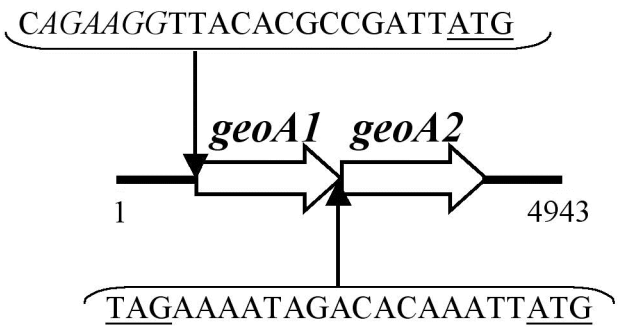

Abbildung 46: Schematische Darstellung von *geoA1* und *geoA2* von *Phormidium* sp. Das *geoA1*-Gen codiert ein Protein mit 753 Aminosäuren, und *geoA2* ein Protein mit 755 Aminosäuren. Eine homologe Sequenz zur Shine-Dalgarno sequenz im upstream-Bereich von *geoA1* ist kursiv markiert. Die Putativen Start- und Stop-Codons sind unterstrichen.

Die abgeleiteten GeoA1- und GeoA2-Proteinsequenzen weisen eine hohe Ähnlichkeit von 62 % zueinander auf (Abbildung 45). Die N-terminalen Sequenzbereiche beider Proteine sind zueinander mehr homolog als der C-terminale Sequenzbereich. Weiterhin zeigen GeoA1 und GeoA2 die typische Wiederholte Domänen-Struktur von Cyc2 (Abbildung 47).

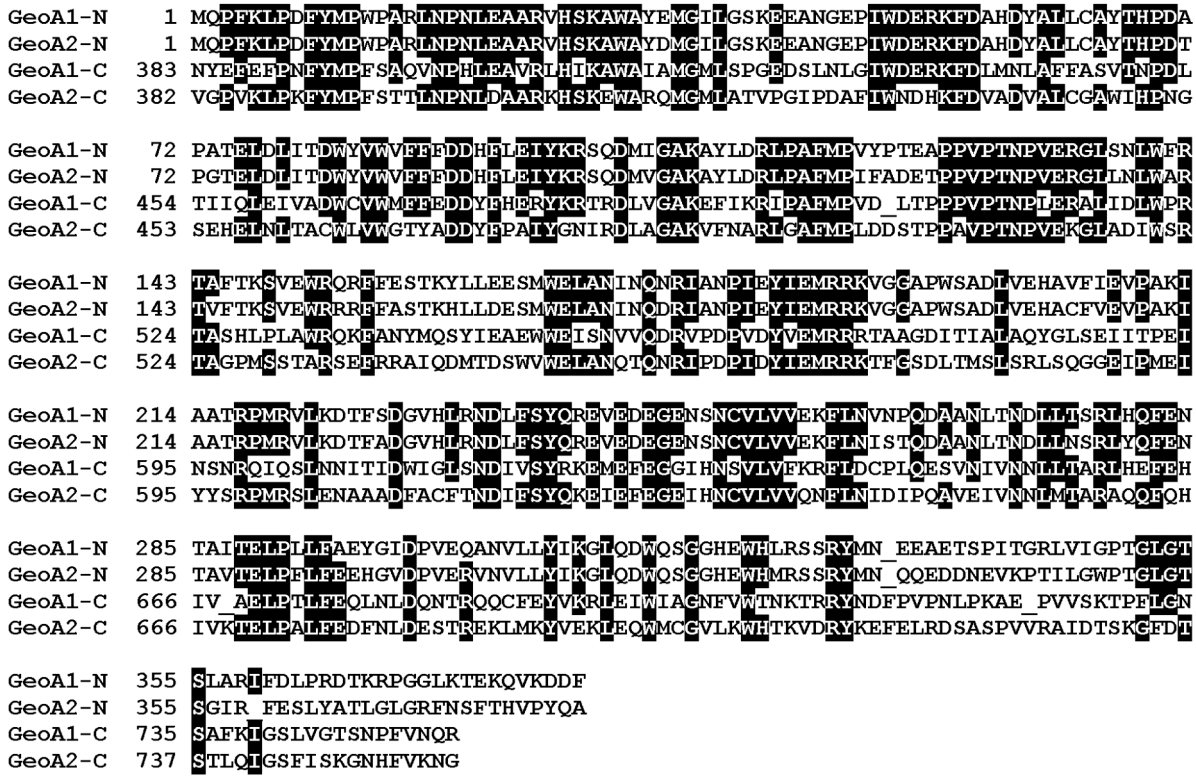

Abbildung 47: Proteinsequenzalignment der N- und C-terminalen Domänen von GeoA1 und GeoA2 zeigen sich wiederholende Sequenzbereiche.

Obwohl die Kultur durch die Single-Trichom-Preparation erhalten wurde, konnten heterotrophe Bakterien, die als Kontamination in der Regel mit Cyanobakterien zusammen isoliert werden, als Herkunftsmikroorganismen zunächst nicht ausgeschlossen werden. Um sicherzustellen, dass *geoA1* und *geoA2* von *Phormidium* sp. stammen, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt.

Die heterotrophen Bakterien wurden in LB-Medium kultiviert und die isolierte totale DNA mittels *geoA*-spezifischen Primern und einer PCR getestet. Es konnte dabei kein PCR-Produkt erhalten werden. Weiterhin konnten auf Stärke-Casein-Agar keine Bakterien mit mycelartigem Wachstum festgestellt werden, was auf Actinomycten hingewiesen hätte, die möglicherweise homologe Gene zu *geoA* enthalten. Im Übrigen konnte bei der Analyse der Biomasse heterotropher Bakterien keine Geruchsstoffproduktion festgestellt werden. Abschließend konnte herausgefunden werden, dass bereits 10 bis 20 Trichome von *Phormidium* sp. ausreichend sind, um *geoA1* mittels PCR nachzuweisen.

A6 Nachweis der Expression von *geoA1* und *geoA2*

Zur Bestätigung eines Zusammenhangs zwischen der Expression von *geoA1* und *geoA2* und der starken Geosminbildung wurde eine Expressionsanalyse durchgeführt. *Phormidium* sp. produzierte unter den Testbedingungen 20°C und einem Tag-Nacht-Rhythmus von 12:12 Stunden große Mengen an Geosmin. Zur Analyse der Expression wurde die Total-RNA am Ende der Licht-Phase isoliert und in cDNA mittels random Primer transkribiert. Als Positivkontrolle wurden *rbcL*-spezifische Primer genutzt, da dieses Gen als einzigstes Stoffwechsel-Gen neben dem 16S rDNA-Gen nutzbar war, und unter den Testbedingungen exprimiert war. Mittels PCR mit spezifischen Primern für *geoA1* und *geoA2* konnten entsprechende PCR-Produkte erhalten werden, die belegen, dass *geoA1* und *geoA2* exprimiert war (Abbildung 48). Zum Ausschluss einer Kontamination mit genomischer DNA wurde die RNA alleinig mittels PCR und den gleichen Primersystemen getestet. Hierbei konnte kein PCR-Produkt erhalten werden.

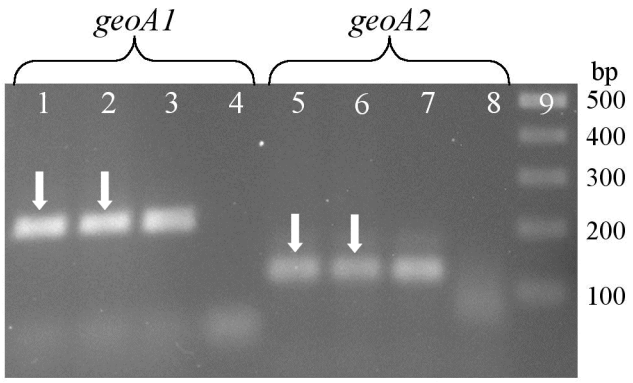

Abbildung 48: Agarosegelelektrophoresebild des Nachweises der RT-PCR-Produkte (Pfeile), auf Basis isolierter RNA von Kulturen gewachsen bei 20°C am Ende der 12 stündigen Lichtphase. Spuren 1, 2, 5, und 6, Amplifikationsprodukte von 2 unterschiedlichen Experimenten mit spezifischen Primern für *geoA1* und *geoA2*; Supren 6 und 7, Positivkontrollen mittels genomischer DNA von *Phormidium* sp. als template für die PCR; Spuren 4 und 8, Negativkontrollen ohne Template; Spur 9, Größenstandard.

Um den Einfluss einer niedrigeren Temperatur auf die Expression festzustellen, wurde die Expressionsanalyse mit einer 24h stündigen Inkubation bei 10°C und dem normalen Tag-Nacht-Rhytmus von 12:12 h wiederholt. Die RNA wurde am Ende der Lichtphase isoliert. Die RT-PCR zeigte, dass *geoA1*, *geoA2* und *rbcL* exprimiert war. Wurde im Gegensatz dazu die RNA nach einer 24 h Inkubation im Dunkeln bei 20°C isoliert, konnte die

Expression von *geoA1* und *geoA2* nicht nachgewiesen werden, obwohl die Expression von *rbcL* noch festgestellt werden konnte.

A7 Zusammenfassung

Wie dargestellt werden konnte, sind benthische Cyanobakterien an der Bildung und Freisetzung von Geosmin beteiligt. Für das ebenfalls unter natürlichen Bedingungen aufgetretene 2-MIB konnten keine reproduzierbaren mikrobiellen Produzenten gefunden werden, was nahe legt, dass sich die Parameter, die zur Bildung von 2-MIB führen, von denen die zur Bildung von Geosmin führen, unterscheiden. Es wäre natürlich auch denkbar, dass an der Bildung von 2-MIB mehrere Arten beteiligt sind, oder dass die Fähigkeit zur Bildung von 2-MIB unter Laborbedingungen verloren geht, und dies Gründe für die fehlende Identifizierung von 2-MIB produzierenden Kulturen ist.

Im Verlauf des Projektes konnten viele verschiedene Cyanobakterien mikroskopisch in den TS festgestellt werden, die nicht alle als Reinkulturen erhalten werden konnten. Es stellte sich aber heraus, dass ALLE getesteten Kulturen Geosmin bilden und lediglich in Abhängigkeit von *geoA* sich die Menge des gebildeten Geosmins unterscheidet.

Die Geosminbildung wird sehr komplex durch verschiedene Parameter, wie den Nährstoffgehalt, die Lichtqualität (beeinflusst durch Pegelstand), die Wassertemperatur und die Sonneneinstrahlung beeinflusst. In der folgenden Abbildung sind die Durchschnittstemperaturen der Luft (DWD) gegenübergestellt.

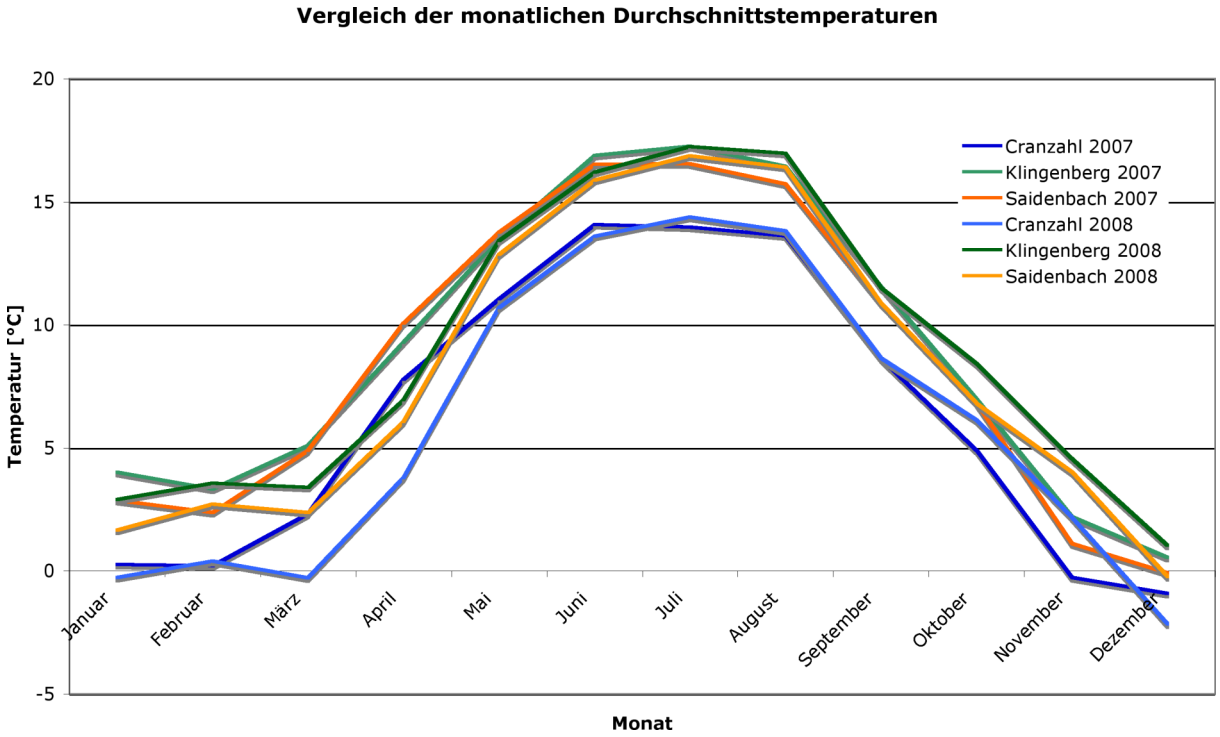

Abbildung 49: Vergleich der monatlichen Durchschnittstemperaturen der Jahre 2007 und 2008.

Im Verlauf des Projektes konnten wiederholt Phasen einer starken Vermehrung von benthischen Cyanobakterien festgestellt werden. Die Abbildung 49 stellt dar, dass sich einerseits die Temperaturverläufe an den einzelnen TS 2007 und 2008 weitgehend gleich sind, und dass sich zum anderen diese für die TS Klingenberg und Saidenbach sehr ähnlich sind. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, dass der Pegel eine überaus entscheidende Rolle für die Förderung des phytobenthischen Wachstums darstellen muss. Es kamen in der TS Klingenberg (2007 und 2008) und der TS Saidenbach (2008) Massenentwicklungen vor, die jedoch zum gleichen Zeitraum jeweils nur in einer der beiden TS festgestellt werden konnten. Die genauere Betrachtung des Pegelverlaufs zeigt auf, dass jeweils eine Verringerung des Wasserstandes zu der Massenentwicklung führt.

Dieser positive Einfluss von Tageslicht auf das Wachstum, und damit auf die Bildung von Geruchsstoffen (Geosmin) konnte bestätigend bei der Charakterisierung der Reinkulturen erhalten werden.

II.1.3 Teilprojekt B: Entwicklung und Anwendung eines neuen photooxidativen Verfahrens- und Anlagenkonzeptes zur Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer

B1 Einleitung

B1.1 Geruchsstoffproblematik im Trinkwasser

„Trinkwasser muss appetitlich sein und nach seiner äußeren Beschaffenheit zum Genuss anregen. Es soll daher farblos, klar, kühl, geruchlos und von gutem Geschmack sein“ [DIN 2000]. Die Trinkwasserqualität wird allerdings weltweit immer wieder durch das Auftreten von Geruchs- und Geschmacksstoffen beeinträchtigt. Geruch und Geschmack gelten bei den Trinkwasserverbrauchern als Zeichen für die Sicherheit des Trinkwassers. Deshalb führen Beeinträchtigungen dieser organoleptischen Parameter häufig zu Beschwerden der Verbraucher [Watson 2004]. Zur quantitativen Beschreibung der Geruchsbeeinträchtigung wird der Geruchsschwellenwert (TON, threshold odour number) herangezogen. Dieser gibt an, in welchem Verhältnis ein Wasser, welches einen Geruch aufweist, mit geruchsfreiem Wasser verdünnt werden muss, damit der Geruch kaum noch wahrnehmbar ist [DIN EN 1622]. Analog dazu kann auch der Geschmacksschwellenwert (TFN, threshold flavour number) bestimmt werden. Die Trinkwasserverordnung legt als Grenzwert einen Geruchsschwellenwert von 2 bei 12 °C und 3 bei 25 °C fest und der Geschmack soll „für den Verbraucher annehmbar und ohne anormale Veränderung“ sein [TrinkwV 2001 §7, Anlage 3]. Diese Grenzwerte wurden 1980 als verbindliche Qualitätsstandards für Trinkwasser in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union festgelegt. Die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) gibt einen TON von 3 als Grenzwert an. Um das Geruchspotential von Chemikalien zu beschreiben, wird die Geruchsschwellenkonzentration (threshold odour concentration) genutzt, die angibt, ab welcher Konzentration eine Chemikalie organoleptisch wahrgenommen wird [Suffet 1995].

Zur qualitativen Beschreibung der Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen wurde eine Übersicht über die auftretenden Geruchs- und Geschmackswahrnehmungen als sog. ‚Drinking Water Taste and Odor Wheel’ von Suffet et al. [1999] erstellt (Abbildung 50). Darin wird die Geruchs- und Geschmackswahrnehmung in acht Geruchsklassen (chemisch, medizinisch, fischig/ranzig, fruchtig/blumig, sumpfig/faulig, grasig/holzartig, nach Chlor oder Ozon, erdig/modrig), vier Geschmacksklassen (bitter, salzig, süß, sauer) und eine Beschreibung

des Mundgefühls eingeteilt. Am äußeren Rand der Abbildung sind Chemikalien angegeben, deren Geruch und Geschmack mit diesen Wahrnehmungen in Verbindung gebracht wurde. Eine Studie der American Water Works Association (AWWA) ergab, dass die häufigsten Geruchsbeeinträchtigungen den Klassen ‚chlorig' (75 % der angegebenen Fälle) und ‚erdig' (63 %) zugeschrieben werden. Die häufigsten Beschwerden der Verbraucher treten in den Sommermonaten auf [Suffet 1995].

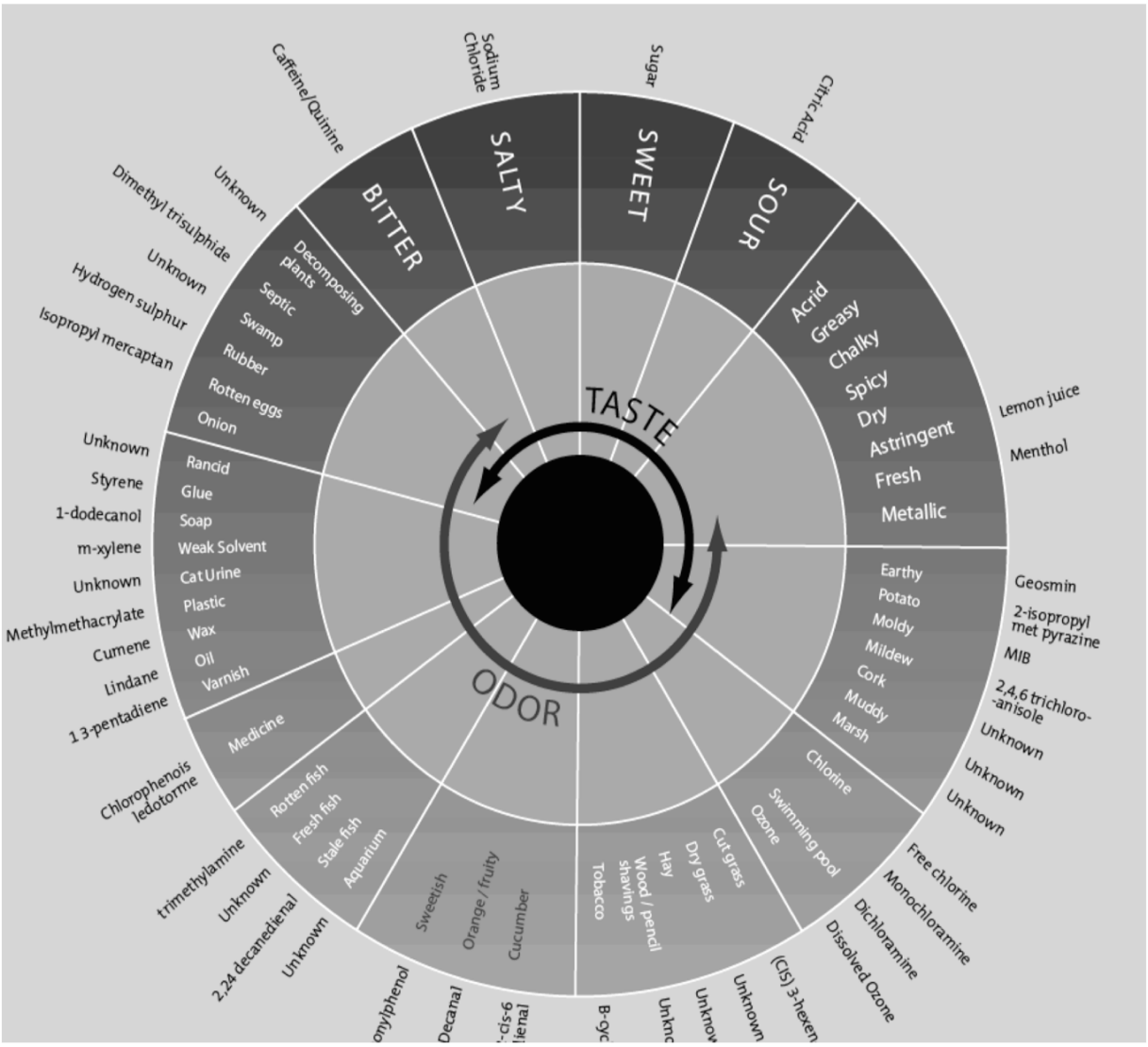

Abbildung 50: Taste and Odor Wheel verändert nach Suffet et al. [1999] (Quelle: Scientific chronicles supplement, Issue no. 9, The taste and smell of water, January 2007, Veolia Environnement).

Die Art des Geruchs gibt häufig einen Hinweis auf die Quelle der Beeinträchtigung. Das Auftreten von Geruchs- und Geschmacksstoffen kann eine Störung in der Trinkwasseraufbereitung oder im Verteilungsnetz oder ein Risiko in der Trinkwasserressource signalisieren [Watson 2004]. Wird die Beeinträchtigung als chlorig

wahrgenommen, so wird sie meist durch die bei der Trinkwasserdesinfektion eingesetzten Chemikalien (hypochlorige Säure, Hypochlorit, Monochloramin, Dichloramin) hervorgerufen. Fruchtige oder blumige Gerüche werden oft durch Aldehyde, die während der Ozonung entstehen, oder Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen hervorgerufen. Die Desinfektionsnebenprodukte Bromphenole, Chlorphenole und Methyliodid weisen einen medizinischen Geruch auf. Grasige Gerüche werden durch den Eintrag von frischem Gras in die Wasserressource oder durch Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen hervorgerufen. Zu letzteren zählt beispielsweise β-Cyclocitral, dessen Geruchswahrnehmung auch von der Konzentration abhängig ist. Ebenso als Metabolit von Mikroorganismen nachgewiesen wurden fischige Gerüche, während die derselben Klasse zugeordneten ranzigen Gerüche eher bei der Ozonung entstehen. Sumpfige und faulige Gerüche werden meist von Dimethyldisulfid hervorgerufen. Wenn dieser Stoff im Wasser auftritt, weisen häufig auch andere Stoffe denselben Geruch auf. Beispielsweise werden 2-Isobuytl-3-Methoxypyrazin (IBMP) und 2-Isopropyl-3-Methoxypyrazin (IPMP), die sonst als erdig/modrig wahrgenommen werden, in Gegenwart von Dimethyldisulfid mit dem fauligen Geruch von verrottender Vegetation wahrgenommen. In die Klasse der chemischen Gerüche fallen Aldehyde, Glykole und Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE). Erdig/modrige Gerüche werden meist durch die Stoffwechselmetabolite *trans*-1,10-Dimethyl-*trans*-9-decalol (Geosmin) und 2-Methylisoborneol (2-MIB) hervorgerufen und entstehen direkt im Trinkwasserreservoir. Ebenfalls einen erdigen Geruch weist 2,4,6-Trichloranisol (TCA) auf, welches allerdings erst im Trinkwasserverteilungsnetz durch Methylierung von Chlorierungsnebenprodukten gebildet wird [Suffet 1999]. Die Studie der AWWA nennt als häufigste Ursachen von Geruchsstoffproblemen planktischen Bewuchs in den Trinkwasserreservoiren, den Einsatz von Desinfektionsmitteln und das Trinkwasserverteilungsnetz [Suffet 1995].

Einen Überblick über im Trinkwasser auftretende GS geben Suffet et al. [1999] sowie Watson [2004], Davies et al. [2004] und Wnorowski [1992]. Jüttner [1995] und Höckelmann und Jüttner [2005] fassen die Geruchsstoffe, die von Algen und Cyanobakterien freigesetzt werden, zusammen.

B1.2 Aufbereitungsmethoden für geruchsstoffhaltige Wässer

Um eine Geruchsbeeinträchtigung des Trinkwassers zu bekämpfen, ist es wichtig die jeweilige Ursache zu kennen. Bei einer anthropogenen Belastung der Trinkwasserressource muss die Quelle des Schadstoffeintrages eliminiert werden oder die Aufbereitungsstufen müssen entsprechend angepasst werden. Möglichkeiten zur Bekämpfung einer Belastung der Trinkwasserressource durch Metabolite von Algen oder

Mikroorganismen sind die Minimierung des Nährstoffeintrag in das Trinkwasserreservoir durch gezieltes Einzugsgebietmanagement, die Änderung des Entnahmehorizontes des Rohwassers oder des Wasserstandes sowie der Einsatz von Bioziden zur Bekämpfung planktischer Algen oder Cyanobakterien [Mallevialle & Bruchet 1995].

Die Möglichkeiten der Entfernung von Geruchsstoffen im Trinkwasseraufbereitungsprozess werden im Folgenden für die einzelnen Aufbereitungsschritte erläutert:

Flockung und Sedimentation

Durch den Flockungsprozess können GS meist nicht entfernt werden [Bruce 2002], allerdings kann es in dieser Stufe zur Elimination von Zellen planktischer Algen kommen, aus denen GS freigesetzt werden können. Eine maximale Entfernung der organischen Bestandteile aus dem Rohwasser minimiert dagegen die Gefahr der Entstehung geruchsverursachender Desinfektionsnebenprodukte. [Mallevialle & Bruchet 1995].

Belüftung

Ein Maß für die Entfernung von flüchtigen Substanzen bei der Belüftung ist die Henry-Konstante. Stoffe mit Henry-Konstanten größer 10^{-3} m³ bar/mol (z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe) können meist vollständig durch Belüftung entfernt werden. Im Gegensatz dazu sind beispielsweise Geosmin und 2-MIB mit Henry-Konstanten von 10^{-5} m³ bar/mol kaum entfernbar [Mallevialle & Bruchet 1995]. Dies bestätigte auch eine Untersuchung von Lalezary et al. [1984]. Im Gegensatz zu Geosmin und 2-MIB ist Belüftung aber eine gute Alternative zur Entfernung von TCA.

Oxidation

Der Erfolg der Oxidation ist stark von der Stärke des verwendeten Oxidationsmittels und der bevorzugten Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Spurenstoff sowie von pH-Wert, Temperatur und der Präsenz weiterer möglicher Reaktionspartner abhängig [Mallevialle & Bruchet 1995]. Bruchet et al. [2004] stellen übersichtlich die Vor- und Nachteile verschiedener Oxidationsmittel hinsichtlich des Abbaus bzw. der Bildung von Geruchsstoffen dar. Beim Vergleich der Oxidierbarkeit von fünf Geruchsstoffen (IPMP, IBMP, 2-MIB, Geosmin, TCA) in einer Studie von Lalezary et al. [1986] ergab sich folgende Effizienz der getesteten Oxidationsmittel: Chlordioxid > Chlor > Mangandioxid > Kaliumpermanganat. Allerdings konnten mit in der Praxis üblichen Chlordioxiddosen und –kontaktzeiten nur maximal 30 % Geosmin und 2-MIB entfernt werden. Auch Glaze et al. [1990] stellten fest, dass sehr hohe Konzentrationen an freiem Chlor nötig sind, um saisonal auftretende, mikrobiell verursachte GS zu kontrollieren. Als effektive Oxidationsverfahren stellten sich die Ozonung und der

Peroxonprozess (Ozon/H_2O_2) heraus, da bei diesen Prozessen hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden [Glaze 1990, Ferguson 1990, Jung 2004]. Prozesse, in denen Hydroxylradikale gebildet werden, die zur Oxidation der Spurenstoffe beitragen, werden als erweiterte Oxidationsverfahren (AOP, advanced oxidation processes) bezeichnet. Der Einsatz von Ozon oder Peroxon vor der Desinfektion mit Chlor führt neben der Geruchsstoffentfernung auch zu einer geringeren Bildung von Desinfektionsnebenprodukten [Ferguson 1990]. Die Anwendung des Peroxonprozesses zur Entfernung von Geosmin und 2-MIB wurde von Park et al. [2006] näher untersucht.

Ozonung

Einerseits kann die Ozonung zur Bildung von Geruchsstoffen führen. Beispielsweise entwickeln alphatische und aromatische Aldehyde (> C-6) nach der Ozonung einen fruchtigen Orangengeruch. Viele GS können aber auch durch direkte oder indirekte Reaktion mit Ozon entfernt werden. Dabei spielen neben der Ozondosis und der Kontaktzeit die Anwesenheit von Radikalfängern oder –promotoren sowie der pH-Wert eine wichtige Rolle [Mallevialle & Bruchet 1995]. Atasi et al. [1999] und Westerhoff et al. [2006] untersuchten den Einfluss von Faktoren der Wasseraufbereitung auf die Effizienz der Ozonung von Geruchsstoffen. In einer Studie von Ho et al. [2002] wurde der Einfluss zur Zusammensetzung des organischen Hintergrundes (NOM, natural organic matter) auf die Ozonung näher betrachtet. Die Bestimmung der Reaktionskonstanten mit Ozon und Hydroxylradikalen durch Peter und von Gunten [2007] ergab, dass einige GS (TCA, IPMP, β-Ionon,…) sehr schnell mit Ozon reagieren und somit gut mittels Ozonung entfernt werden können, während beispielsweise für Geosmin und 2-MIB die Erzeugung von Hydroxylradikalen für eine effektive Eliminierung notwendig ist.

Desinfektion mit Chlor/Chlordioxid

Die Anwendung von Chlor oder Chloraminen führt häufig zur Bildung von Geruchsstoffen (Trihalomethane, z. B. Chloroform) und weiterhin weist auch freies Chlor einen unangenehmen Geruch auf. Die Reaktion von Chlordioxid mit Wasserinhaltsstoffen ist hingegen spezifischer und führt nur selten zur Bildung von Geruchsstoffen [Mallevialle & Bruchet 1995].

Adsorption

Die Adsorption von Geruchsstoffen an Pulveraktivkohle (PAC) oder Kornkohle (auch: granulierte Aktivkohle, GAC, granular activated carbon) hat sich in vielen Fällen als erfolgreiche Entfernungsmethode bewährt [Crozes et al. 1999]. Dabei ist der Einsatz von Pulveraktivkohle meist nicht so effektiv, aber kostengünstiger als der Einsatz von Kornkohle [Mallevialle & Bruchet 1995]. Wenn die GS Geosmin und 2-MIB saisonal

auftreten, werden sie in der Praxis häufig durch Aktivkohleadsorption entfernt, deshalb wurde dieses Aufbereitungsverfahren auch im vorliegenden Forschungsprojekt näher untersucht.

Aufbereitungsstufen mit biologischem Abbau

Mikrobiologische Umsetzungsprozesse, die z. B. bei den Aufbereitungsstufen Ufer-/Infiltration, Langsamsandfiltration oder Aktivkohleadsorption (GAC) auftreten, führen zu Produkten, die eine wichtige Rolle bei der Bildung von Geruchsstoffen spielen können. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Chloranisolen nach der Langsamsandfiltration. Einige Mikroorganismen können methylierte Chlorphenole in Chloranisole umwandeln, die eine sehr geringe Geruchsschwellenkonzentration aufweisen. Biologische Prozesse, wie sie bei Uferfiltration oder Langsamsandfiltration stattfinden, können aber auch einen effektiven Abbau von Geruchsstoffen herbeiführen. Wie beispielsweise durch Jüttner [1995a] anhand der Entfernung von Geosmin und anderen Geruchsstoffen gezeigt wurde, tragen dabei vor allem die oberen Schichten zur Entfernung bei. Auch die Kombination Ozonung/GAC wurde erfolgreich zur Entfernung von erdig/modrigen Gerüchen eingesetzt. Hrudey et al. [1995] zeigten in einer Pilotanlage, dass mittels Ozonung und biologisch aktiver GAC der Geruch des Rohwassers entfernt werden konnte. Huck et al. [1995] stellten allerdings heraus, dass der biologische Abbau nicht als primäres Verfahren zur Entfernung saisonal auftretender GS geeignet ist, da die Ausbildung des Biofilms eine gewisse Zeit benötigt. Die Ozonung trägt hauptsächlich zum Geruchsstoffabbau bei, während die nachfolgende biologische Filtration für eine Reduzierung der biologisch abbaubaren organischen Substanz sorgt [Nerenberg 2000, Elhadi 2004].

Membranprozesse

Bruchet und Laîné [2005] untersuchten die Wirksamkeit von Membranprozessen zur Entfernung von Geruchsstoffen. Ultrafiltration allein erwies sich als nicht effizient zur Geruchsstoffentfernung, während die Kombination PAC/Ultrafiltration die Konzentration der GS wesentlich verringern konnte. Nanofiltration und Umkehrosmose konnten zwar die Konzentration der untersuchten GS verringern, allerdings wurde die Geruchsbeeinträchtigung des Wassers nicht behoben. Teilweise traten in den Untersuchungen erst nach der Behandlung (von geruchsfreiem Wasser) störende Gerüche auf, die eventuell vorher durch die Wassermatrix maskiert wurden oder durch Oxidation entstanden.

UV-Desinfektion / UV-basierte AOP

Bei der Entfernung von Spurenstoffen, der Reduzierung der organischen Gesamtfracht und der Geruchskontrolle gewinnen UV-basierte Verfahren immer mehr Beachtung. Zum einen können UV-basierte AOP direkt zum Geruchsstoffabbau beitragen, zum anderen wird die Konzentration an organischem Material, welches zur Geruchsstoffbildung beitragen kann, reduziert. Dies führt auch zu einer geringen Chlorzehrung bei der Desinfektion und somit zu einer verringerten Bildung von geruchsintensiven Desinfektionsnebenprodukten. Sarathy und Mohseni [2006] geben einen Überblick über den Einsatz UV-basierter AOP in der Trinkwasseraufbereitung. Die Entfernung von Geosmin und 2-MIB mittels UV-Strahlung [Rosenfeldt 2005, Modifi 2002, Royce 2005], der Kombination UV/Ozon [Collivignarelli 2004] und mittels UV/H_2O_2 [Rosenfeldt 2005, Paradis 2005, Royce 2005] ergab, dass die Bestrahlung mit UV bei 254 nm nicht effektiv ist, während bei Zugabe eines Oxidationsmittels Hydroxylradikale gebildet werden, welche die Abbauleistung erheblich steigern.

B1.3 Zielstellung des Forschungsprojektes

Das Ziel der Arbeiten am Institut für Wasserchemie innerhalb des Forschungsprojektes GERBES war die sichere und effiziente Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer mit Hilfe eines innovativen Verfahrens. Das neuartige Aufbereitungsverfahren basiert auf einer photooxidativen Behandlung des Rohwassers mittels UV und Ozon, wobei das Ozon durch das UV-System selbst generiert werden soll. Die Apparatur im Labormaßstab wurde vom Projektpartner UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt. Eine genaue Beschreibung des Systems wird in Abschnitt B3.4.5 gegeben. Dieses System sollte systematisch untersucht und an den Einsatz in der Praxis angepasst werden. Anforderungen an das neuartige System sind der Verzicht auf Chemikalieneinsatz, die Vermeidung unerwünschter Nebenprodukte, die gleichzeitige Desinfektion des Rohwassers, die Vermeidung von Entsorgungsproblemen sowie ein moderater Kosten- und Energieaufwand. Die Vor- und Nachteile des neuartigen Systems sollen mit bisher eingesetzten und weiteren alternativen Verfahren verglichen werden.

Ein weiteres Ziel bestand darin in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikrobiologie die im Rohwasser auftretenden GS zu bestimmen. Der Fokus richtet sich dabei vor allem auf Geruchsstoffe, die durch benthische Cyanobakterien produziert werden.

B2 Theoretische Grundlagen

B2.1 Aktivkohleadsorption

Aktivkohleadsorption ist das wichtigste Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von Spurenstoffen aus Oberflächen- und Grundwässern. Man unterscheidet dabei zwischen dem Einsatz von Kornkohle (auch: granulierte Aktivkohle) in Festbettadsorbern und dem Einsatz von Pulveraktivkohle (PAC). Aktivkohle wird durch Aktivierung kohlenstoffhaltiger Materialien hergestellt, dabei wird durch kontrollierte Oxidation Kohlenstoff teilweise entfernt und somit die innere Oberfläche des Materials durch Bildung von Poren vergrößert [Sontheimer 1985]. Das Gesamtporenvolumen und die Porengrößenverteilung sind entscheidend für die Adsorptionskapazität der Aktivkohle.

Das Adsorptionsgleichgewicht wird in Form einer Isotherme beschrieben, die bei konstanter Temperatur aufgenommen wird:

$$q = f(c) \qquad T = \text{const.} \qquad [1]$$

mit: q – Konzentration des Spurenstoffes an der Festphase,
c – Konzentration des Spurenstoffes in der Lösung

Zur Beschreibung der Isotherme wird meist das mathematische Modell nach Freundlich herangezogen:

$$q = K \cdot c^{n} \qquad [2]$$

mit: K – Freundlich-Konstante, n – Freundlich-Exponent

Durch Vergleich der Freundlich-Parameter lassen sich Aussagen über das Adsobens und das Adsoptiv treffen. Ein höherer K-Wert indiziert eine höhere Wirksamkeit einer Aktivkohle hinsichtlich der Entfernung eines Spurenstoffes. Der n-Wert beschreibt die Krümmung der Isotherme, wobei ein kleiner n-Wert auf eine hohe Adsorbierbarkeit bei kleinen Konzentrationen des Stoffes hinweist.

Die Adsorption der GS Geosmin und/oder 2-MIB an Pulveraktivkohle wurde u. a. von Lalezary-Craig et al. [1988], Newcombe et al. [1997], Gillogly et al. [1999], Cook et al. [2001], Newcombe et al. [2002, 2002a], Bruce et al. [2002], Jung et al. [2004] und Hepplewhite et al. [2004] betrachtet. Mit der Behandlung von Geosmin und 2-MIB mittels GAC beschäftigten sich u. a. Chen et al. [1997] und Ridal et al. [2001], der Einsatz der Kombination Ozon/GAC wurde von Kim et al. [1997] näher beschrieben.

Innerhalb des Forschungsprojektes GERBES wurde die Adsorption der GS Geosmin und 2-MIB an Pulveraktivkohle näher untersucht, da dieses Verfahren derzeit beim Auftreten von Geruchsstoffen im betrachteten Rohwasser zur Entfernung angewendet wird. Zudem wurden die Adsorptionsversuche mit den häufig verwendeten Aktivkohlen und der im Wasserwerk gegebenen Kontaktzeit durchgeführt.

Aufgrund der Konkurrenz zwischen NOM und Spurenstoff um das Adsorbens ist die Adsorptionskapazität für den Spurenstoff in natürlichen Wässern verringert. Die Adsorptionskapazität ist vor allem abhängig von der Art und Adsorbierbarkeit der Wassermatrix sowie von der Adsorbierbarkeit und der Konzentration des Spurenstoffes [Haist-Gulde 1995]. Um NOM hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften zu beschreiben, greift man auf die Adsorptionsanalyse zurück, bei der eine Isotherme des NOM, gemessen als gelöster organsicher Kohlenstoff (DOC, dissolved organic carbon), aufgenommen wird. Auf Basis der Isotherme kann NOM mittels eines mathematischen Modells in Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit eingeteilt werden.

Um den Adsorptionsprozess eines Spurenstoffes in Gegenwart von NOM (Gemischisotherme) vorauszusagen, gibt es verschiedene Modelle, die bei Worch [2007, 2010] zusammengestellt sind. Die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) basiert auf der Einzelstoffisotherme des Spurenstoffes und der Adsorptionsanalyse des NOM-haltigen Wassers. Allerdings zeigten verschiedene Studien, dass die IAST den Konkurrenzeinfluss meist nicht genau beschreiben kann. Deshalb wurden weitere Modelle entwickelt, die die Gemischisotherme als Eingangsparameter nutzen. Das Tracer-Modell [Burwig et al. 1995, Rabolt 1998, Worch 2010] nutzt die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse und die Gemischisotherme, um die Isothermenparameter des Spurenstoffes anzupassen. Die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse und die angepassten Isothermenparameter werden dann zur Beschreibung der Gemischadsorption verwendet. In einem anderen Modellansatz wird der mit dem Spurenstoff konkurrierende Anteil des NOM als eine hypothetische Komponente, die EBC (equivalent background compound), beschrieben. Dieser Ansatz wird deshalb als EBC-Modell bezeichnet [Najm et al. 1991, Worch 2010]. Zur Berechnung der Isothermenparameter der EBC werden die Einzelstoffisotherme und die Gemischisotherme herangezogen. Zur Beschreibung der Gemischadsorption werden die Isothermenparameter von EBC und Spurenstoff verwendet.

2007 veröffentlichten Qi et al. einen vereinfachten Modellansatz für batch-Reaktoren, der auf dem EBC-Modell beruht. Voraussetzung für die Anwendung ist, dass die absorbierte Menge der EBC wesentlich größer ist als die absorbierte Menge des Spurenstoffes. Für ein NOM-haltiges Wasser wird die Adsorptionsfunktion c/c_0 = f(Adsorbensdosis) aufgenommen. Diese Funktion und somit auch die prozentual entfernte Menge des Spurenstoffes ist unabhängig von der Ausgangskonzentration c_0. Im vereinfachten Modellansatz nach Qi et al.

[2007] wird die Funktion mathematisch mit einem Modell mit zwei Parametern, n_1 und A, beschrieben. Beide Parameter können aus der Adsorptionsfunktion durch lineare Regression ermittelt werden.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)=\frac{1}{n_1}\ln\left(\frac{m_A}{V}\right)-\ln(A) \qquad [3]$$

mit: c_0 – Ausgangskonzentration des Spurenstoffes,
c – Gleichgewichtskonzentration des Spurenstoffes,
m_A – Adsorbensmasse,
V – Volumen der Lösung
n_1, A – Kenngrößen des Modells

Bei n_1 handelt es sich um den Freundlich-Exponent des Spurenstoffes und der Parameter A fasst die Charakteristik von Spurenstoff und EBC zusammen. Nach Bestimmung dieser Parameter kann die prozentuale Entfernung für andere Ausgangskonzentrationen ermittelt werden. Die benötigte Adsorbensdosis zum Erreichen einer bestimmten prozentualen Entfernung lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{m_A}{V}=A^{n_1}\left(\frac{c_{1,0}}{c_1}-1\right)^{n_1} \qquad [4]$$

Alle genannten Modellansätze zur Beschreibung der Gemischadsorption können genutzt werden, um die zur Erreichung eines definierten Aufbereitungszieles (z. B. Reduzierung der Geosminkonzentration um 90 %) benötigte Aktivkohlemenge zu berechnen.

B2.2 Ozonung und Peroxonprozess

Ozon (O_3) wurde erstmals 1893 in den Niederlanden zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt und wird noch heute häufig in Europa zur Desinfektion und Oxidation angewandt. Aufgrund der geringen Stabilität muss Ozon allerdings direkt am Einsatzort produziert werden. Die Herstellung von Ozon erfolgt aus Sauerstoff und meist mittels stiller elektrischer Entladung in einem Ozongenerator. Alternative Methoden zur Ozonerzeugung sind elektrolytische Reaktionen oder die Bestrahlung von Sauerstoff im UV-Bereich [EPA Guidance manual 1999].

Ozon ist nach den Hydroxylradikalen das stärkste Oxidationsmittel ($E(O_3)$ = 2,02 V, E(•OH) = 2,80 V), das in der Wasseraufbereitung eingesetzt wird, und oxidiert zahlreiche organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe. Das in Wasser eingebrachte Ozon kann direkt oxidierend wirken oder es zerfällt in einem Radikalkettenmechanismus, der auch zur Bildung von Hydroxylradikalen (•OH) führt. Die gebildeten Hydroxylradikalen können zur Oxidation des Spurenstoffes beitragen (indirekte Oxidation) oder werden durch Reaktion mit weiteren Wasserinhaltsstoffen (sog. Radikalfänger, Scavenger) verbraucht. Im Vergleich zur direkten Oxidation durch Ozon ist die Oxidation durch Hydroxylradikale schnell und unselektiv. Da Hydroxidionen (OH^-) wichtige Initiatoren des Radikalkettenmechanismus sind, ist im sauren Bereich vor allem die direkte Oxidation von Bedeutung und mit steigendem pH-Wert dominiert die indirekte Oxidation [EPA Guidance manual 1999]. Hoigné [1998] gibt einen genauen Überblick über die Reaktionen von Ozon und den Radikalkettenmechanismus, der zusammenfassend in Abbildung 51 dargestellt ist.

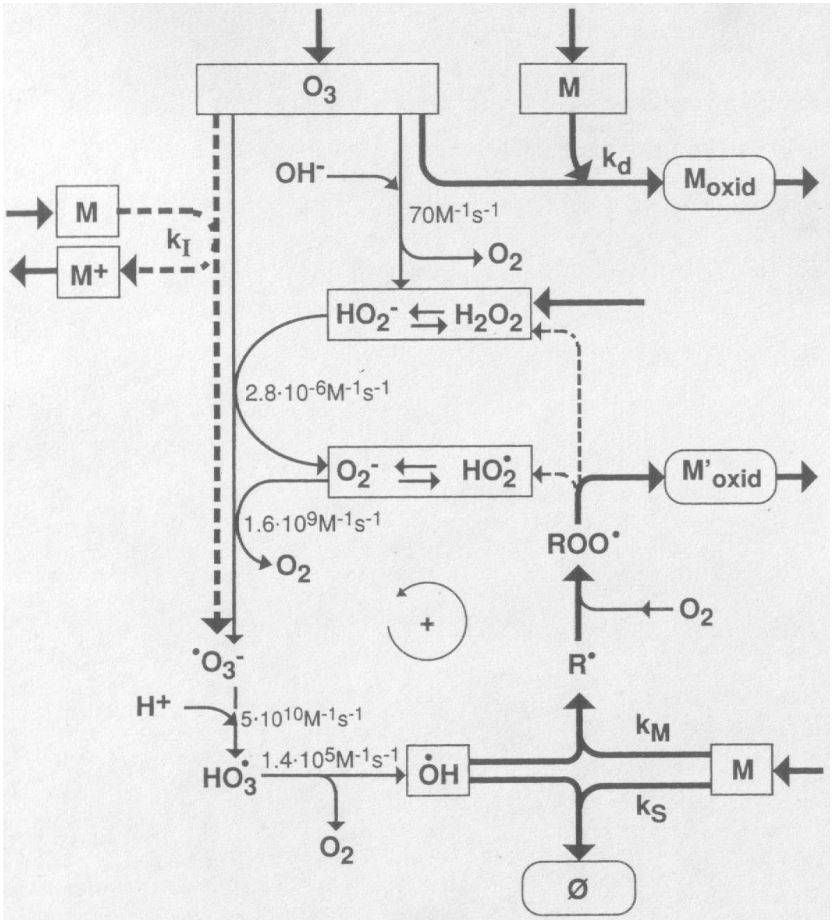

Abbildung 51: Reaktionsschema für gelöstes Ozon nach Hoigné [1998] (M – Spurenstoff, kd – Reaktionskonstante für direkte Oxidation, kM – Reaktionskonstante für Promotor des Radikalkettenmechanismus, kS – Reaktionskonstante für Inhibitor des Radikalkettenmechanismus).

Mit der Bildung von Hydroxylradikalen und anderen Oxidationsmitteln und dem Einfluss verschiedener Gewässerparameter während der Ozonung beschäftigten sich Elovitz et al. [2000] und von Gunten et al. [2003] näher. Die Bildung von Hydroxylradikalen in ozonhaltigen Lösungen kann durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) beschleunigt werden. Die Kombination O_3/H_2O_2 wird als Peroxonprozess bezeichnet und den erweiterten Oxidationsverfahren (AOP) zugeordnet [EPA Guidance manual 1999]. Die Bildung der Hydroxylradikale im Peroxonprozess wurde von Rosenfeldt et al. [2006] näher untersucht.

Der Vorteil der Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung ist neben der Oxidation die gleichzeitige Desinfektion des Rohwassers. Ozon ist ein wirksames Desinfektionsmittel, da aber keine Restkonzentration im Verteilungssystem sichergestellt werden kann, sollte es nur zusammen mit einem Sekundärdesinfektionsmittel eingesetzt werden [EPA Guidance manual 1999]. Beim Einsatz von Ozon muss auf die Bildung unerwünschter Nebenprodukte geachtet werden. Besonders kritisch ist die Bildung von Bromat bei der Ozonung bromidhaltiger Wässer. Bromat wird als krebserregend eingestuft und der Grenzwert der Trinkwasserverordnung liegt bei 10 µg/L. Bei Ferguson et al. [1990] wird die Desinfektionsleistung und die Bildung von Nebenprodukten bei Ozonung und im Peroxonprozess verglichen.

In Deutschland darf Ozon zur Desinfektion und Oxidation in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Zulässig sind Zugaben bis 10 mg/L Ozon und nach Abschluss der Aufbereitung soll die Konzentration unter 0,05 mg/L liegen. Wasserstoffperoxid darf zur Oxidation mit Zugaben bis 17 mg/L, bei Residuen < 0,1 mg/L, eingesetzt werden [Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001].

Die Behandlung geruchsstoffhaltiger Wässer mit Ozon wurde u. a. von Lalezary et al. [1986], Ferguson et al. [1990], Atasi et al. [1990], Acero et al. [2001], Ho et al. [2002], Jung et al. [2004], Westerhoff et al. [2006] und Peter et al. [2007] untersucht. Mit dem Peroxonprozess zur Entfernung von Geruchsstoffen beschäftigten sich Ferguson et al. [1990], Acero et al. [2001] und Park et al. [2006]. Im Forschungsprojekt GERBES wurde die Ozonung von Geosmin und 2-MIB sowie der Abbau von β-Ionon im Peroxon-Verfahren untersucht.

B2.3 UV-basierte Verfahren

Das Spektrum der Ultraviolett (UV)-Strahlung umfasst die Wellenlängen von 100 nm bis 380 nm. Darin kann noch zwischen UV-A (380-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) und Vakuum-UV (VUV) (200-100 nm) unterschieden werden. Zusätzlich wird teilweise noch der extreme UV-Bereich (100-1 nm) angegeben.

Als Strahlungsquellen werden meist Quecksilberstrahler eingesetzt, dabei unterscheidet man zwischen Niederdruckstrahlern, die ein Linienspektrum emittieren, und Mitteldruckstrahlern, die breitbandig vom UV-C- bis in den Infrarot-Bereich emittieren. Für die Desinfektion kommt meist ein Quecksilber-Niederdruckstrahler mit der Emissionswellenlänge 254 nm (UV-C) zum Einsatz. Wenn zur Umhüllung dieses Strahlers statt des üblichen Quarzglases (für Standard UV-Desinfektionsstrahler) ein Suprasil-Quarzglas (synthetisches Quarzglas mit hoher Reinheit) eingesetzt wird, kann auch die Quecksilberfluoreszenz bei 185 nm (VUV) zur Bestrahlung genutzt werden. Eine neuere Entwicklung, die vor allem für UV-basierte AOP-Verfahren eingesetzt wird, sind Xe-Excimer-Strahler, die bei 172 nm (VUV) emittieren.

UV-Strahlung (im UV-C-Bereich) wird seit Beginn des 20. Jahrhundert zur Desinfektion von Wasser eingesetzt. Die Wirkungsweise ist in Abbildung 52 schematisch dargestellt. Die Nukleinsäuren der DNA weisen um 254 nm ein Absorptionsmaximum auf. Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich führt zu einer Dimerisierung der Nukleinsäuren, durch welche die Zellen ihre Reproduktionsfähigkeit verlieren. Allerdings kann dieser Vorgang durch die Photo- und die Dunkelreaktivierung wieder rückgängig gemacht werden, so dass die UV-Desinfektion keine langfristige Keimreduzierung garantiert [EPA Guidance manual 1999].

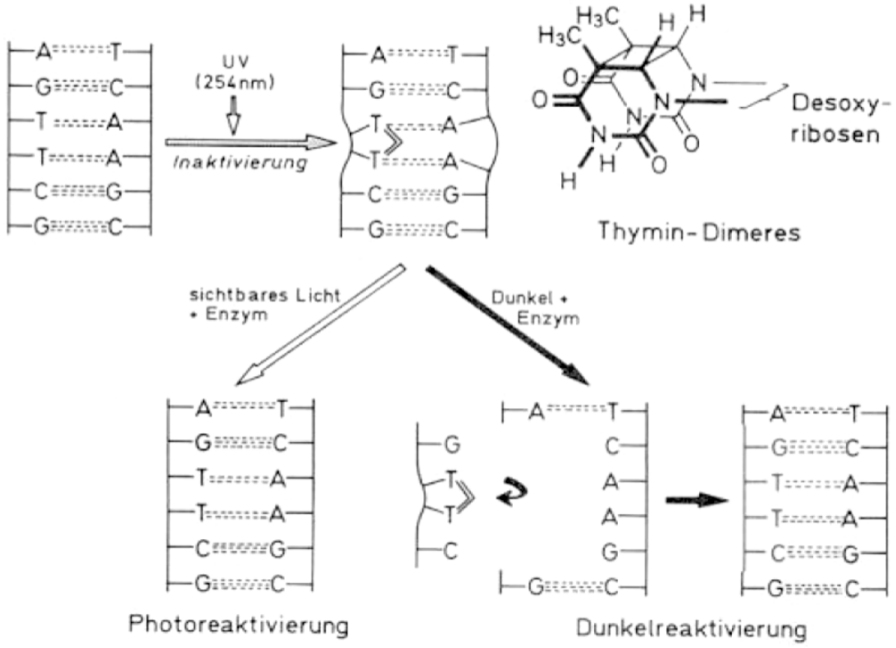

Abbildung 52: Schematische Darstellung von UV-Desinfektion und Photo- und Dunkelreaktivierung [Schlegel 2006].

In Deutschland darf UV-Bestrahlung im Bereich 240-290 nm zur Desinfektion eingesetzt werden (Mindestbestrahlung: H_{min} = 400 J/m^2), allerdings muss auch die Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität gewährleistet werden [Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß TrinkwV 2001 § 11].

Neben der Desinfektion gewannen UV-Verfahren in den letzten Jahrzehnten auch in der Schadstoffentfernung während der Wasseraufbereitung immer mehr an Bedeutung. Die Entfernung von Schadstoffen beruht entweder auf der direkten Photolyse des Stoffes oder auf die Wirkung von Hydroxylradikalen. Zu den UV-basierten AOP zählen die Photokatalyse (TiO_2/UV), der Photo-Fenton-Prozess (H_2O_2-Fe^{2+}/Fe^{3+}-UV), die Kombinationen UV/O_3, UV/H_2O_2 und UV/O_3/H_2O_2 und die Bestrahlung mit VUV [Oppenländer 2003]. Innerhalb des Forschungsprojektes GERBES wurden die Prozesse UV/O_3, UV/H_2O_2 und VUV, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, zum Geruchsstoffabbau untersucht.

Photoinitiierte Oxidation mittels VUV

Bei der Bestrahlung von Wasser mit Wellenlängen unter 190 nm (VUV-Bereich) kommt es zur Bildung von Hydroxylradikalen durch die Photolyse des Wassers [Gonzalez 1995, Oppenländer 2003].

$$H_2O \xrightarrow{h\upsilon\,(<190nm)} \bullet OH + H\bullet$$
$$H_2O \xrightarrow{h\upsilon\,(<190nm)} \bullet OH + H^+ + e_{aq}^- \qquad [5]$$

Dabei entstehen aus dem Wasser Hydroxylradikale, Wasserstoffatome und solvatisierte Elektronen, welche starke Oxidations- bzw. Reduktionsmittels sind. Das Elektrodenpotential E_0 (gemessen mit einer Standardelektrode mit der Normal-Wasserstoffelektrode als Referenz) wird mit 1,77 V für •OH, -2,1 V für H• und -2,9 V für e_{aq}^- angegeben [Bolton 1994]. Beim Einsatz von VUV-Strahlung entstehen erweiterte Oxidationsbedingungen ohne Chemikalieneinsatz [Legrini 1993], allerdings kann in diesem Prozess bei nitrathaltigem Wasser Nitrit als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet werden. Die Rekombination von Hydroxylradikalen führt zur Bildung von Wasserstoffperoxid und damit ist dieses Verfahren direkt mit dem nächsten beschriebenen Verfahren, dem UV/H_2O_2-Prozess, verbunden.

Photoinitiierte Oxidation mittels UV/H_2O_2

Unter UV-Bestrahlung dissoziiert Wasserstoffperoxid unter der Bildung von Hydroxylradikalen. Die Hydroxylradikalbildung mittels UV/H_2O_2 ist stark abhängig vom pH-Wert:

$$\bullet OH + \bullet OH \xleftrightarrow{h\upsilon} H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- \qquad [6]$$

Wasserstoffperoxid ist kommerziell erhältlich, stabil, gut wasserlöslich und der Einsatz ist somit einfach und nur mit geringen Investitionskosten verbunden. Allerdings weist es nur eine geringe Absorption bei der verwendeten Wellenlänge (254 nm) auf und kann selbst als Radikalfänger wirken [Sarathy & Mohseni 2006]. In wässrigen Lösungen liegt die Quantenausbeute für die Dissoziation von Wasserstoffperoxid bei 0,5, da sich die gebildeten Radikale innerhalb des Lösungsmittelkäfigs wieder rekombinieren können [Bolton 1994]. Zudem müssen Restkonzentrationen an Wasserstoffperoxid nach der Aufbereitung aus dem Wasser entfernt werden [Linden 2002].

Photoinitiierte Oxidation mittels UV/O_3

Die Kombination von UV und Ozon initiiert den Radikalkettenmechanismus (siehe Abschnitt B2.2), der zu einer Vielzahl von oxidierenden Spezies, u. a. Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikalen, führt [Hoigné 1998]. Wenn gelöstes Ozon mit UV bestrahlt wird, bildet sich ein angeregtes Sauerstoffatom ($O(^1D)$), welches mit Wasser unter der Bildung von Wasserstoffperoxid reagiert [Oppenländer]:

$$O_3 \xrightarrow{h\upsilon} O_3^* \longrightarrow {}^1O_2 + O(^1D)$$
$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2 \bullet OH \qquad [7]$$

Im Vergleich zu Wasserstoffperoxid zeigt Ozon eine bessere Absorption bei 254 nm, was zu geringen Restkonzentrationen führt. Allerdings entstehen hohe Investitions- und Betriebskosten für die Herstellung von Ozon (siehe Abschnitt B2.2). Weitere Nachteile des Verfahrens sind die geringe Wasserlöslichkeit von Ozon und die mögliche Bromatbildung (siehe Abschnitt B2.2).

B3 Material und Methoden

B3.1 Gewässerparameter

DOC

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde nach DIN 1484 als NPOC (non-purgable organic carbon) an einem Shimadzu TOC-5000 gemessen.

SAK/Transmission/SSAK

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm wurde nach DIN 38 404 – 3 mit einem Spektrophotometer (UV VIS Spekol von Zeiss, UV-1800 von Shimadzu) in einer 5 cm-Küvette bestimmt und auf die Absorption pro m umrechnet. Bezieht man den SAK [1/m] auf den DOC-Gehalt der Lösung [mg/L] ergibt sich der spezifische spektrale Absorptionskoeffizient (SSAK). Zwischen SAK und Transmission (T(1 cm) in %) einer Lösung besteht folgender Zusammenhang:

$$SAK = \frac{-\log\left(\frac{T(1\,cm)}{100}\right)}{0{,}01} \qquad [8]$$

Anionen

Die Anionen Chlorid, Nitrat, Nitrit und Sulfat wurden nach DIN EN ISO 10 304 – 1 mittels Ionenchromatographie an einem Dionex DX-100 System mit der Säule AS12 (Dionex) bestimmt. Der verwendete Eluent bestand aus 1,8 mmol/L Na_2CO_3 und 0,8 mmol/L $NaHCO_3$ und wurde mit einer Flussrate von 1,5 mL/min betrieben.

Säurekapazität

Die Säurekapazität bis pH = 4,3 ($K_{S,4,3}$-Wert) wurde in Anlehnung an DIN 38 409-7 durch die Bestimmung des Farbumschlages von Methylorange bei Titration mit 0,1 mol/L HCl ermittelt und entspricht der Konzentration an Hydrogencarbonat in mmol/L.

Leitfähigkeit und pH-Wert

Leitfähigkeit und pH-Wert wurden mit dem Universalmessgerät Multiline P4 von WTW und den Elektroden Sentix 61 (pH-Wert) und TetraCon 325 (Leitfähigkeit) gemessen.

Charakterisierung der Wässer

Die Versuche zum Abbau der GS wurden in Reinstwasser (Millipore-Anlage, Stufe II), Leitungswasser, Wasser aus dem Wasserwerk (WW) Coschütz nach Flockungsmittelzugabe oder Wasser der TS Klingenberg durchgeführt. Zusätzlich dazu wurden die wichtigsten Parameter der TS Saidenbach und Cranzahl, die ebenfalls durch das Institut für Mikrobiologie auf benthische Cyanobakterien untersucht wurden, regelmäßig bestimmt. Die mittleren Messwerte für den Beprobungszeitraum 2006 – 2009 sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 6: Im Beprobungszeitraum gemessene Wasserparameter, Teil 1.

	DOC [mg/L]	SAK [1/m]	SSAK	T (1cm) [%]	pH	Lf [µS/cm]
Reinstwasser	0,1*	0	n. b.	100	5,6	n. n.
Leitungswasser	1,7±0,1	2,7	1,6	94	8,0	n. b.
WW Coschütz	1,9	3,4	1,8	92	6,7	163
TS Klingenberg	3,0±0,3	6,7±1,1	2,2±0,3	86±2	6,9±0,4	147±5
TS Saidenbach	3,6±0,5	8,0±1,2	2,2±0,3	83±2	7,6±0,8	228±12
TS Cranzahl	3,3±0,4	8,3±1,1	2,5±0,3	83±2	6,9±0,3	94±4

* Orientierungswert (Messwert kleiner Nachweisgrenze, aber es ist bekannt, dass der DOC nicht vollständig entfernt wird), n. n. nicht nachweisbar; n. b. nicht bestimmt

Tabelle 7: Im Beprobungszeitraum gemessene Wasserparameter, Teil 2.

	HCO_3^- [mmol/L]	Cl^- [mg/L]	NO_3^- [mg/L]	SO_4^{2-} [mg/L]
Reinstwasser	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Leitungswasser	1,5±0,03	9,9	14,1	32,2
WW Coschütz	0,25	9,3	10,5	31,7
TS Klingenberg	0,31±0,03	9,5±0,8	10,5±1,1	24,1±1,1
TS Saidenbach	0,47±0,05	17,4±1,4	15,7±2,0	36,7±3,0
TS Cranzahl	0,30±0,04	2,4±0,3	2,8±0,3	20,4±0,6

B3.2 Geruchsstoffanalytik

Da es sich bei Geruchsstoffen prinzipiell um flüchtige Verbindungen handelt, wurde für die analytische Bestimmung die gaschromatographische Trennung mit massenselektiver Detektion (GC/MS) ausgewählt. Es wurde mit einem Thermo Trace GC Ultra mit DSQ Massenspektrometer und PAL Autosampler gearbeitet.

Als Probenvorbereitung wurden zwei verschiedene Verfahren etabliert, die Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE, liquid-liquid extraction) und die Festphasenmikroextraktion (SPME, solid-phase microextraction). Die LLE wurde nur zu Beginn des Projektes eingesetzt und ist im Zwischenbericht von 2006 beschrieben.

Zur Quantifizierung der GS wurde bei der Detektion im SIM-Modus (single ion monitoring) gearbeitet, bei dem nur das charakteristischen Masse/Ladungs-Verhältnis der Substanz erfasst wird. Für die qualitative Analyse der flüchtigen Substanzen in unbekannten Proben wurde im SCAN-Modus im Masse/Ladungs-Bereich von 50-650 gearbeitet.

Bei der Probenvorbereitung mittels SPME werden die Analyte an einem Sorptionsmittel angereichert, das auf eine fused-silica-Faser aufgebracht ist. Die Faser befindet sich in einer Hohlnadel und wird zur Adsorption und thermischen Desorption ausgefahren (siehe Abbildung 53a). Man unterscheidet zwischen der Anreicherung in der Flüssigkeit (Immersions-SPME) und im Dampfraum über der Probe (Headspace-SPME) (Abbildung 53b).

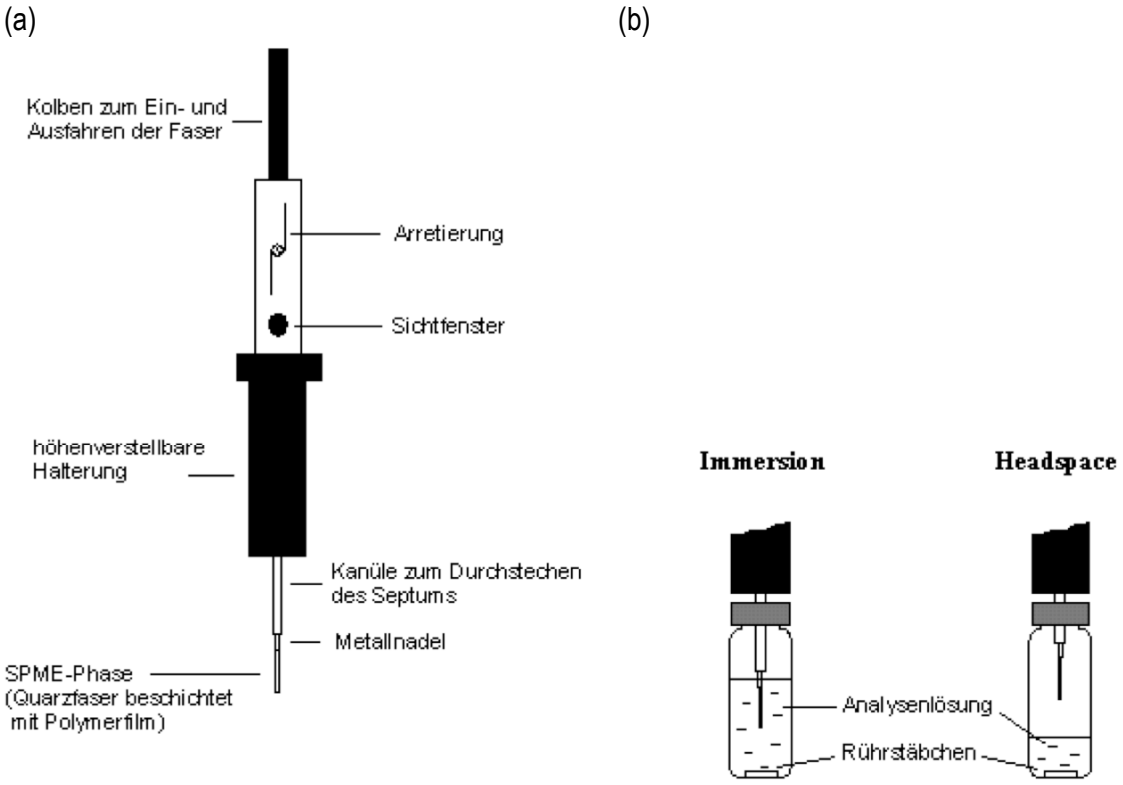

Abbildung 53: Aufbau des SPME-Faserhalters (a) und Anreicherung in Flüssigphase und Dampfraum (b) [Zorn 2003].

Die SPME wurde bereits häufig erfolgreich für die Bestimmung von Geruchsstoffen eingesetzt [Ligor & Buszewski 2005, Nakamura & Daishima 2005, Sung 2005]. Vorteile der SPME gegenüber der LLE sind der Verzicht auf organische Lösungsmittel, die geringeren Probenvolumina, die gute Automatisierbarkeit und der geringe Einfluss der Probenmatrix auf die Analytik. Mit der verwendeten Headspace-SPME ist eine direkte Bestimmung von flüchtigen Verbindungen auch aus festen Proben (z. B. Sedimentproben) oder Suspensionen (z. B. Kulturmedien) möglich.

Die Anreicherung erfolgte an einer Divinylbenzen/Carboxen/Polydimethylsiloxan-Faser (DVB/CAR/PDMS, 2 cm, Filmdicke 50/30 µm) von Supelco. Als interner Standard für die Quantifizierung von Geosmin und 2-MIB wurde zuerst TCA, später dann deuteriertes Geosmin (d_5-Geosmin) bzw. deuteriertes 2-MIB (d_3-2-MIB) eingesetzt. Zur Optimierung der SPME für Geosmin und 2-MIB wurden die Parameter Anreicherungszeit und -temperatur, Salzzugabe sowie Desorptionstemperatur und -zeit variiert, um die an der Faser angereicherte Stoffmenge zu maximieren.

Nach der Optimierung erfolgte die Anreicherung bei folgenden Bedingungen: 10 mL der Probenlösung wurden in ein 20 mL-Vial mit Schraubdeckel gefüllt und mit 2 g getrocknetem NaCl versetzt. Die Probe wurde 35 min bei 70 °C unter konstanter Durchmischung mit einem Magnetrührer bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 rpm extrahiert. Die Optimierungsversuche zeigten, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Gasphase bzw. Faser und Gasphase nach 35 min noch nicht vollständig abgeschlossen ist, allerdings würde eine höhere Anreicherungszeit den möglichen Probendurchsatz erheblich reduzieren. Die Desorption erfolgte thermisch im Injektor des GC und die Trennung der Analyte auf einer Optima-5-Accent (0,25 µm)-Säule (Macherey-Nagel). Die Bedingungen für Desorption und Trennung sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Das Trägergas Helium wurde mit 0,8 mL/min betrieben.

Tabelle 8: Temperaturprogramm von Injektor und Säulenofen für die Geruchsstoffbestimmung.

	Schritt	Splitventil	Rate [°C/min]	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]
Injektor	Starttemperatur	geschlossen	-	220	-
	Transfer	offen	60	260	1
	Reinigung	offen	-	260	3,5
Säulenofen	Starttemperatur		-	50	1
	Trennung		5	165	2
	Ausheizen		30	250	3

Der Arbeitsbereich für die SPME-GC/MS lag bei 1 bis 800 ng/L für die GS 2-MIB und Geosmin. Für 2-MIB konnte eine Nachweisgrenze von 2,9 ng/L (Bestimmungsgrenze: 10,8 ng/L) und für Geosmin 4,5 ng/L (Bestimmungsgrenze: 16,7 ng/L) erreicht werden.

Um die GS in der Biomasse bestimmen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikrobiologie eine Methode für den mechanischen Aufschluss der Zellen und die anschließende Bestimmung der GS und des Proteingehaltes (als Bezugsgröße) umgesetzt.

B3.3 Weitere verwendete Methoden

B3.3.1 Mikrobiologische Methoden

Im verwendeten Oberflächenwasser konnten keine coliformen Bakterien erfasst werden und auch aus den Daten der DREWAG geht hervor, dass im Rohwasser aus der TS Klingenberg über einen längeren Beprobungszeitraum keine coliformen Bakterien und max. 1 koloniebildende Einheit (KBE) in 100 mL nachweisbar waren [DREWAG Analysendaten Reinwasser WW Coschütz 2008], deshalb wurden für die Versuche zur Desinfektionsleistung coliforme Keime, die aus Abwasser isoliert wurden, zudotiert. Zur Isolierung der coliformen Keime wurde eine frische Abwasserprobe mit Selektivagar für coliforme Keime bebrütet und die gebildeten Kolonien in eine Nährbouillon überführt. Aus dieser Stammkultur wurde wöchentlich ein Teil abgenommen, auf Nähragar bebrütet und in eine Phosphatpufferlösung überführt, die den Versuchswässern zugesetzt wurde. Neben den coliformen Keimen wurden auch Umweltkeime, die analog aus Talsperrensediment isoliert wurden, verwendet.

Die Bestimmung der KBE erfolgte durch Ausplattieren nach DIN EN ISO 8199. Die Proben wurden in verschiedenen Verdünnungsstufen auf Agarplatten ausgestrichen und 24 h bei 36 °C bebrütet, danach wurden die KBE ausgezählt. Für die coliformen Keime wurde TTC Azid Agar und für die Umweltkeime DEV Nähragar verwendet.

Als weitere Methode zur Bestimmung von coliformen Keimen und *E. coli* wurde das Verfahren Colilert-18 der Firma IDEXX verwendet. Dieser Nachweis beruht auf dem MPN-Verfahren nach DIN EN ISO 9308-3 und wird als Alternativverfahren in §15 Abs. 1 der Trinkwasserverordnung 2001 angegeben. Für den Nachweis wurde die Proben mit dem Reagenz vermengt und in das Quanti-Tray® überführt, in dessen Vertiefungen während der Inkubationszeit der Nährstoffindikator metabolisiert wird. Nach 18-stündiger Inkubation bei 35 °C wurde die Keimzahl anhand der Anzahl der Gesamtcoliformen anhand der gelb verfärbten Vertiefungen ermittelt. Unter einer UV-Lampe kann zusätzlich durch die Floureszenz der Anteil von *E. coli* an den Gesamtcoliformen ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Bestrahlung im UV-C-Bereich wurde unter anderem die Biodosimetrie angewandt (siehe Abschnitt B3.3.2). Mit Hilfe der Biodosimetrie wird meist das Desinfektionspotential von UV-Anlagen überprüft. Als Biodosimeter wurden Sporen von *Bacillus subtilis* ATCC 6633 verwendet. Mit diesem

Mikroorganismenstamm ist es möglich eine Bestrahlung von 400 J/m² bei einer Reduzierung um 2 log-Stufen biodosimetrisch zu bestimmen. Die Reduzierung um 4 log-Stufen erfolgt bei einer Bestrahlung von 600 J/m². Die Anzucht und Keimzahlbestimmung der *B. subtilis*-Sporen wurde nach dem DVGW Arbeitsblatt W 294 durchgeführt. Bei der Durchführung wurde mit einem Titer von $2 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^4$ gearbeitet, die Lösung wurde in kontinuierlicher Versuchsführung bestrahlt. Dabei wurde nach jedem vollständigen Durchlauf durch den UV-Reaktor eine Probe entnommen. Aus der Auftragung der Reduzierung der Koloniezahl gegen die bestrahlte Zeit, der sog. Inaktivierungskurve, kann die eingetragene Bestrahlung abgelesen werden [DVGW Arbeitsblatt W 294, ÖNORM M 5873-1].

B3.3.2 Bestimmung der Bestrahlungsstärke

Um photochemische Versuche vergleichbar zu machen, sollten die Abbaukonstanten, die in solchen Versuchen erzielt werden, nicht wie sonst üblich auf die Zeit, sondern auf die Bestrahlung (H) bezogen werden [Bolton & Stefan 2002]. Die Bestrahlung ergibt sich aus Bestrahlungszeit und mittlerer Bestrahlungsstärke.

$$H = E \cdot t \qquad [9]$$

mit: H – Bestrahlung [J/m²],
E – mittlere Bestrahlungsstärke [W/m²],
t – Bestrahlungszeit [s]

Zur Bestimmung von UV-C-Leistung eines Strahlers und Bestrahlung gibt es verschiedene Methoden: Aktinometrie, Biodosimetrie und die iterative Berechnung aufgrund von Herstellerangaben zum Strahler.

Chemische Aktinometer sind Substanzen, die bei bestimmten photochemischen Reaktionen und dabei festgelegten Reaktionsbedingungen (Wellenlängenbereich, Temperatur, Lösungsmittel etc.) bekannte Quantenausbeuten aufweisen [Oppenländer 2003]. Sie erfassen die Photonen integrierend über den gesamten Bestrahlungsraum. Innerhalb des Forschungsprojektes wurde Kaliumferrioxalat (auch Kalium-tris(oxalato)ferrat(III) oder Hatchard-Parker-Aktinometer), welches eine Quantenausbeute von 1,25 bei 254 nm aufweist [Hatchard & Parker 1956], verwendet. Bei der Anwendung des Aktinometers wird die photoinduzierte Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in Anwesenheit von Oxalat verfolgt. Die Herstellung des Aktinometers Kaliumferrioxalat erfolgte wie bei Hatchard und Parker [1956] beschrieben. Die Bestrahlung wurde unter Ausschluss von Tageslicht in einem Rezirkulations-Batch-System durchgeführt. Zu verschiedenen Bestrahlungszeiten wurden Proben entnommen und der Fe^{2+}-Gehalt nach Komplexierung mit 1,10-

Phenanthrolin bei 512 nm photometrisch bestimmt [ausgewählte Methoden]. Aus der Menge an gebildeten Fe^{2+}-Ionen lässt sich mittels der in der Literatur dokumentierten Quantenausbeute von 1,25 [Hatchard 1956] die Anzahl der absorbierten Photonen berechnen und bei gleichzeitigem Einsatz eines Sensors zur Erfassung der Bestrahlungsstärke kann daraus eine Umrechnung in die UV-C-Leistung des Strahlers erfolgen [Hoyer 1992].

Die Anwendung der Biodosimetrie ist in Abschnitt B3.3.2 beschrieben.

Zur Bestimmung der UV-C-Leistung eines Strahlers können auch die Angaben des Herstellers herangezogen werden. Die UV-C-Leistung korreliert linear mit der Bestrahlungsstärke, die am Rand des UV-Reaktors mittels eines Sensors erfasst wird, und ist für einen breiten Bereich an Transmissionen vom Hersteller dokumentiert. Zur Berechnung der mittleren Bestrahlungsstärke und der mittleren Verweilzeit können iterative Programme, z.B. UV CAL 3.4.1. der UMEX GmbH Dresden, herangezogen werden, die als Eingabedaten den Durchmesser des verwendeten UV-Reaktors, die Bogenlänge des Strahlers, die Transmission des Wassers, die UVC-Leistung des Strahlers und den Volumenstrom benötigen. Dabei erfordern alle Modelle eine turbulente Strömung, liegt diese nicht vor, müssen Korrekturfaktoren betrachtet werden oder ggf. biodosimetrische oder aktinometrische Verfahren zur Bestimmung der Fluenz genutzt werden

B3.3.3 Bestimmung von Bromat

Die Analyse der Proben erfolgte im Zentrallabor der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz GmbH Torgau. Der Gehalt an Bromat wurde mittels Ionenchromatographie bestimmt, wobei die Nachweisgrenze bei 0,001 mg/L und die Bestimmungsgrenze bei 0,003 mg/L lag. In den durchgeführten Versuchen wurde die Bromatbildung bei einer relativ hohen Ausgangsbromidkonzentration von 1 mg/L untersucht. In natürlichen Wässern liegt die Konzentration meist im Bereich zwischen 0,02 und 0,3 mg/L [Koudjonou 1995] und im untersuchten TSW konnte kein Bromid nachgewiesen werden.

B3.3.4 Bestimmung der Oxidationsmittel

Für die Versuche zu den UV-basierten AOP-Verfahren wurden die Oxidationsmittel Ozon und Wasserstoffperoxid sowie die gebildeten Hydroxylradikale erfasst.

Ozon in der Gasphase wurde nach der Generierung mittels Ozongenerator in einem Messgerät (Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH) erfasst, bei dem die Bestimmung auf Absorption bei 254 nm beruht. Bei der Generierung von Ozon mittels UV-Bestrahlung wurde die DIN 19 627 eingesetzt, nach welcher das ozonangereicherte Gas in eine Kaliumiodidlösung eingeleitet wird, die dann mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

Gelöstes Ozon wurde mittels DIN 38 408 - 3 und mittels eines ozonselektiven Sensors (499 AOZ von Rosemount Analytical) bestimmt. Bei der Bestimmung nach DIN 38 408 - 3 wird die Entfärbung einer Kalium-Indigotrisulfonatlösung spektrophotometrisch verfolgt. Der ozonselektive Sensor besteht aus einer Teflonmembran sowie einer Goldkathode und Silberanode, an denen die Ozonkonzentration amperometrisch bestimmt wird.

Die eingesetzte Konzentration an Wasserstoffperoxid wurde nach DIN 38 409 Teil 15, mit den bei Klassen et al. [1994] beschriebenen Anpassungen, überprüft. Dazu wurde die Wasserstoffperoxidlösung mit Schwefelsäure angesäuert und anschließend mit Kaliumpermanganat titriert. Da meist über den Farbumschlag von farblos nach hellem pink titriert wird, wurde das nicht umgesetzte Kaliumpermangant spektrophotometrisch bei 525 nm bestimmt. Der Titer der eingesetzten Kaliumpermangantlösung wurde durch Titration von Oxalsäuredihydratlösung bestimmt.

Die in den AOP-Verfahren gebildeten Hydroxylradikale wurden indirekt über die Umsetzung eines Referenzstoffes bestimmt. Als Referenzstoff wurde *para*-Chlorbenzoesäure (*p*-CBA) eingesetzt, da der Einsatz dieser Verbindung in zahlreichen Publikationen beschrieben ist [von Gunten 2003, Westerhoff et al. 2006, Peter & von Gunten 2007, Rosenfeldt et al. 2006, Andreozzi et al. 1999, Rosenfeldt & Linden 2007, Benitez et al. 2004]. *p*-CBA reagiert sehr schnell mit Hydroxylradikalen ($k_{\bullet OH,pCBA}$ = $5 \cdot 10^9$ L/(mol·s)), wird aber nur vernachlässigbar langsam durch Ozon umgesetzt. Aus dem Abbau des Referenzstoffes und der Kenntnis der Radikalfänger im System, kann die Bildungskonstante für Hydroxylradikale berechnet werden.

Die Konzentration an *p*-CBA wurde mittels HPLC (Merck Hitachi) mit einer Umkehrphasensäule (Reprosil Pur 120 C18 AQ 5 µm, Trentec Analysentechnik) bestimmt. Die Trennung erfolgte isokratisch mit einem Fluss von 0,8 mL/min mit folgenden Eluenten: 80 % Eluent A (85 % HPLC-Wasser, 15 % Acetonitril, 355 µL Trifluoressigsäure auf 1 L), 20 % Eluent B (10 % HPLC-Wasser, 90 % Acetonitril, 355 µL Trifluoressigsäure auf 1 L). Der Analyt wurde mit einem Photodiodenarraydetektor bei 236 nm detektiert.

B3.4 Versuchsaufbau und –durchführung

B3.4.1 Aktivkohleadsorption

Für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurden 500 mL Wasser (Reinstwasser, Wasser aus WW Coschütz nach Flockungsmittelzugabe oder Wasser aus der TS Klingenberg) mit dem jeweiligen Geruchsstoff (Ausgangskonzentration: 100 ng/L) und verschiedenen Volumina einer Pulveraktivkohlesuspension (Konzentration: 1 g/L) versetzt. Es wurden die Aktivkohlen SA Super von Norit und MB4, CCP40 und P800 von Donau Carbon eingesetzt. Die Porengrößenverteilung der PAC wurde nach DIN 66135-4 durch Stickstoffadsorption bestimmt. Die Adsorption fand bei 20 °C und 400 rpm statt und die Kontaktzeit betrug 24-48 h für Gleichgewichtsisothermen und 30 min für Kurzzeitisothermen. Anschließend wurde die Aktivkohle mittels eines Spritzenvorsatzfilters (Cellulose-Nitrat-Filter, 0,45µm) von der Probe abgetrennt und die GS mittels SPME-GC/MS bestimmt. Die Auswertung der Isothermendaten und der Adsorptionsanalyse wurde mit den Programmen ISO, TRACER und BATCH (entwickelt von E. Worch) durchgeführt.

B3.4.2 Ozonung

Für die Abbauversuche mittels Ozonung wurde Ozon mit einem Labor-Ozonisator 300 (Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH) aus technischem Sauerstoff erzeugt und mit Hilfe einer Fritte (5 cm Durchmesser, Porosität 1) in den Versuchsreaktor eingeleitet. Die zugeführte Ozonkonzentration im Gasstrom betrug 2 oder 5 g/m³ bei einem Volumenstrom von 12 L/h. Ozongenerator, Ozonmessgerät und Reaktor sind in Abbildung 54 dargestellt.

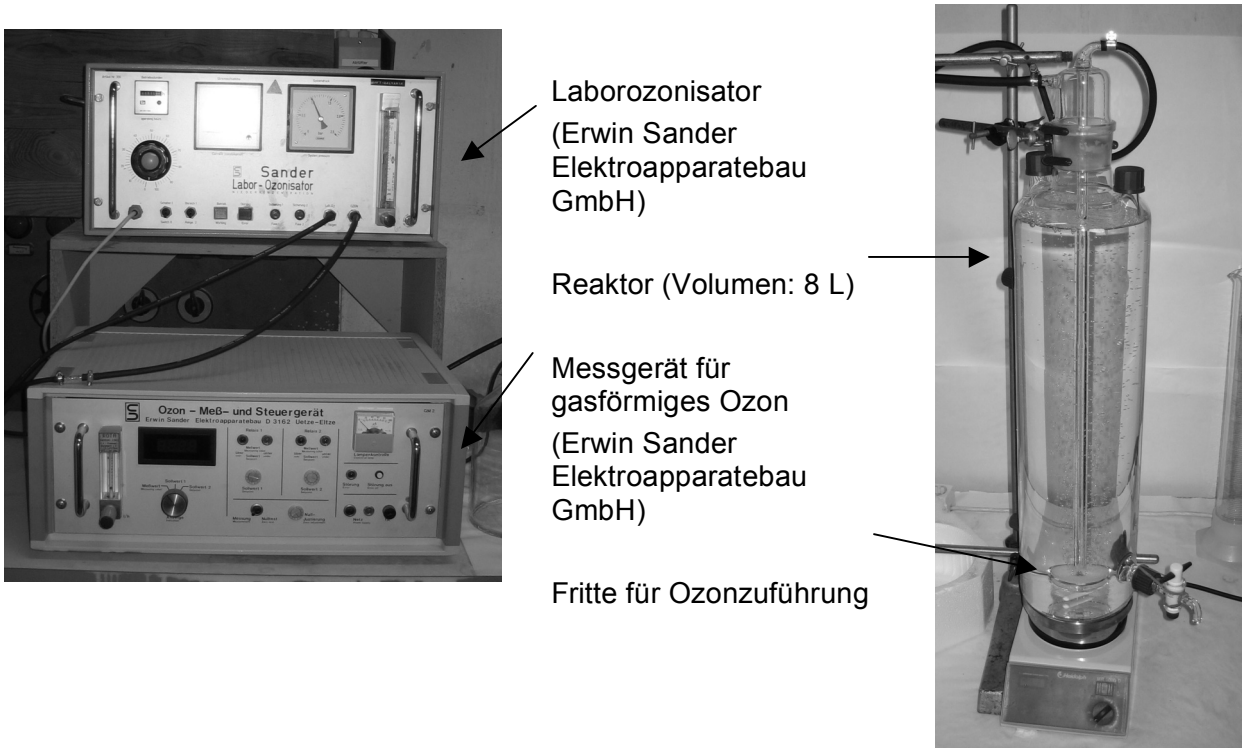

Abbildung 54: Versuchsaufbau zur Ozonung.

Die Versuche wurden vor allem in diskontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt. Dabei wurde zuerst der Geruchsstoff (Ausgangskonzentration: 100 ng/L) zugegeben und anschließend die Ozonzufuhr angeschaltet. Diese Betriebsweise wurde, im Gegensatz zu der in der Literatur meist angewendeten Zugabe einer Ozonstammlösung, gewählt, da in der später untersuchte Kombination UV/O_3 Ozon auch kontinuierlich zugeführt wird. Es wurden zu verschiedenen Zeitpunkten des Versuches Proben entnommen, in denen Ozon- und Geruchsstoffkonzentration bestimmt wurde. In den Geruchsstoffproben wurde das Ozon sofort mittels Zugabe von 1 mL 0,01 M Natriumthiosulfatlösung gequencht, um die Reaktion zu beenden. In den Versuchen wurde der Einfluss von DOC-Gehalt, Hydrogencarbonatkonzentration und pH-Wert auf die Ozonung sowie die Bildung von Hydroxylradikalen untersucht. Der DOC-Gehalt wurde variiert, indem Wasser der TS Klingenberg zur partiellen DOC-Entfernung über Aktivkohle gefiltert wurde.

B3.4.3 Peroxonprozess

Der Abbau des Geruchsstoffes ß-Ionon wurde in Laborversuchen mittels Peroxonprozess untersucht. Dazu wurden zu den mit dem Geruchsstoff versetzten Versuchswässern die beiden Oxidationsmittel, Wasserstoffperoxid und Ozon, aus Stammlösungen zudosiert. Die Ozonstammlösung wurde durch Ozonung von Reinstwasser bei 5 °C hergestellt. Das im zudosierten Gas enthaltene Ozon wurde mit dem Labor-Ozonisator 300 (Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH) erzeugt und wies eine Konzentration von 55-65 mg/L auf. Während der Abbauversuche wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben aus dem Reaktor entnommen, in denen die Reaktionen sofort nach Entnahme durch Zugabe einer Natriumthiosulfatlösung beendet wurden. β-Ionon wurde anschließend mittels SPME-GC/MS bestimmt. In den Versuchen wurde zuerst einzeln der Abbau durch Ozon und Wasserstoffperoxid untersucht und danach die Kombination der beiden Oxidationsmittel. Zusätzlich wurde die Bildung von Hydroxylradikalen bei verschiedenen Verhältnissen von Ozon und Wasserstoffperoxid ermittelt.

B3.4.4 UV-basierte Verfahren

Die Versuche zur UV-Bestrahlung wurden in Edelstahl-Reaktoren unterschiedlicher Durchmesser (UMEX GmbH Dresden) durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Reaktor mit negativer Bestrahlungsgeometrie, der in

Abbildung 55 schematisch und in

Abbildung 56 in der Laborversuchsanlage dargestellt ist. Im Zentrum des Reaktors befindet sich ein Quarzrohr, welches UV-Strahler und zu behandelndes Wasser voneinander trennt. Es wurde mit 11 W-UV-Strahlern mit einer Bogenlänge von 155 mm gearbeitet, dabei kamen Strahler mit Emission bei 254 nm (UV-Strahler) und bei 254 und 185 nm (UV/VUV-Strahler) zum Einsatz. Das bestrahlte Volumen im Reaktorinneren wurde mit 0,103 L berechnet. Am Rand des Reaktors wurde die Bestrahlung mittels eines kalibrierten Sensors überwacht.

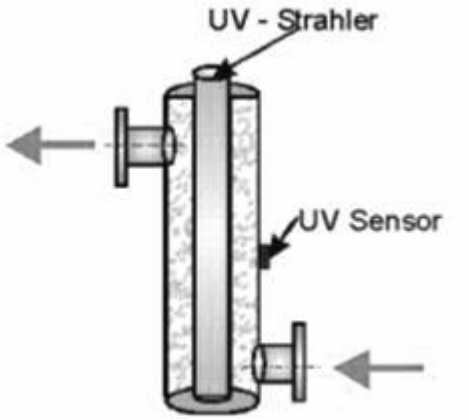

Abbildung 55: Schematische Darstellung eines UV-Reaktors mit negativer Bestrahlungsgeometrie (Quelle: UMEX GmbH Dresden).

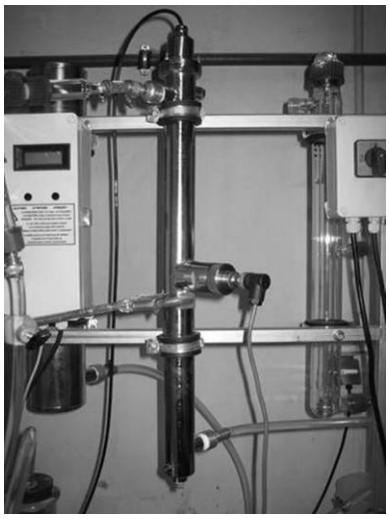

Abbildung 56: UV-Reaktor mit UV-Sensor.

Für die Versuche wurde die UV-Anlage im Rezirkulations-Batch-System betrieben, dazu wurde die Versuchslösung aus einem Vorratsgefäß mit Hilfe einer Pumpe im Kreislauf durch den UV-Reaktor gepumpt, dabei wurde eine turbulente Strömung innerhalb des Reaktors sichergestellt. Das Volumen des Vorratsgefäßes variierte je nach Versuch zwischen 5 und 11 L.

Für die Zugabe von Ozon im UV/O_3-Prozess wurde mit verschiedenen Varianten gearbeitet: der Dosierung mittels Fritte im Vorratsgefäß oder über einen Injektor nach Venturiprinzip, der über einen Bypass in den Kreislauf integriert wurde, die Ozonerzeugung erfolgte über den Ozongenerator oder durch einen zweiten UV-Strahler. Abbildung 57a stellt eine Versuchsanlage ohne Ozondosierung und Abbildung 57b eine Anlage mit externer Ozonerzeugung mittels VUV-Strahlung und Dosierung mittels Injektor dar.

(a) (b)

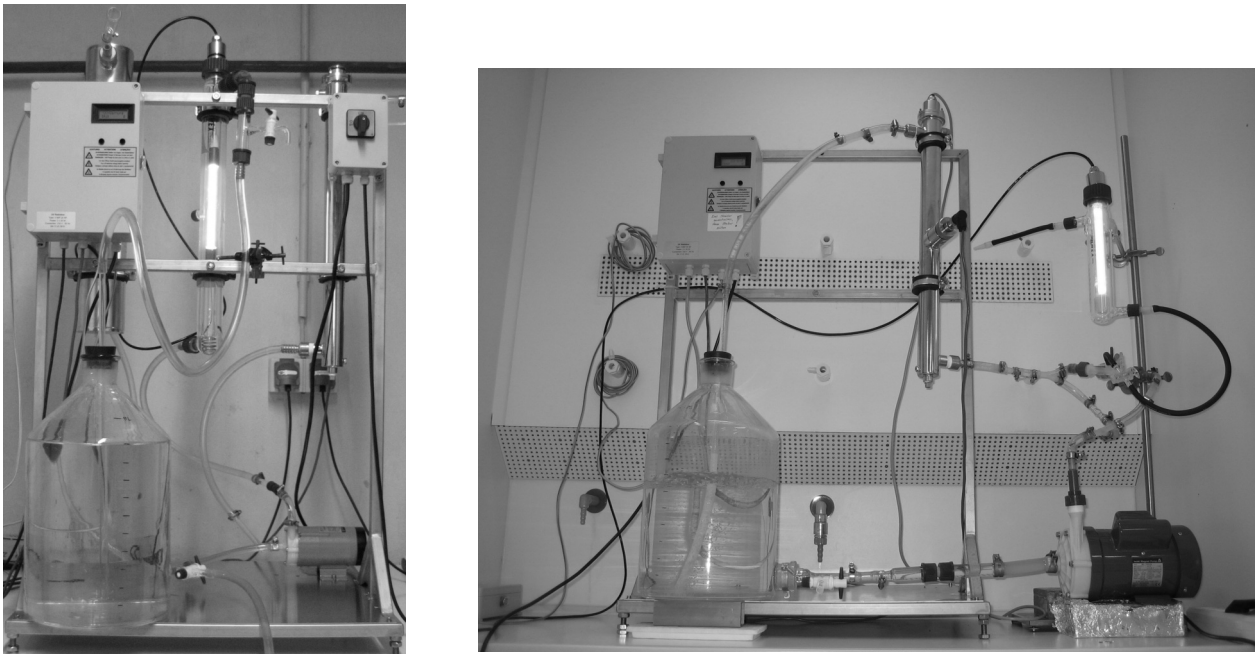

Abbildung 57: Beispiele für verwendete Laborversuchsanlagen.

B3.4.5 Prototyp der neuartigen UV-Technologie

Die neuartige UV-Technologie mit interner Ozongenerierung ist im Europäischen Patent EP1394118 beschrieben. Ein Prototyp einer solchen Anlage wurde vom Projektpartner UMEX GmbH Dresden für Abbauversuche zur Verfügung gestellt. Eine schematische Darstellung und ein Foto des durch die UMEX GmbH gelieferten Prototyps sind in Abbildung 58 und Abbildung 59 zu zu sehen. Der Aufbau des Reaktors entspricht dem eines Reaktors mit negativer Bestrahlungsgeometrie. Im Inneren des Tauchrohres wird ein Gasstrom über den eingesetzten UV/VUV-Strahler geleitet. Durch die Bestrahlung von Sauerstoff im VUV-Bereich kann Ozon generiert werden, welches dann in das zu behandelnde Wasser eingeleitet wird. Die Erzeugung des Gasstromes und die Dosierung des ozonangereicherten Gasgemisches erfolgen über einen Injektor nach dem Venturiprinzip. Das Wasser wird in der Anlage mit Ozon und gleichzeitig mit UV-Strahlung behandelt. Dabei kann über die Wahl des Quarzglases des Tauchrohres entschieden werden, ob der VUV-Anteil des Strahlers auch zur Behandlung des Wassers genutzt wird. Eine UV-Bestrahlung des ozonangereicherten Wassers führt zur Bildung von hochreaktiven Hydroxylradikalen (siehe Abschnitt B2.3). Die Hydroxylradikale könnten zusätzlich durch die VUV-Bestrahlung des Wassers gebildet werden. In den

Versuchen wurde die Abbauleistung beider Varianten hinsichtlich der GS untersucht. In Deutschland ist eine Behandlung von Trinkwasser mit VUV-Strahlung nicht erlaubt, da in diesem Prozess Nitrit aus im Wasser vorhandenem Nitrat gebildet wird. Mit dem Prototyp der neuartigen UV-Technologie sollte auch überprüft werden, ob sich das gebildete Nitrit durch das zudosierte Ozon oxidieren lässt.

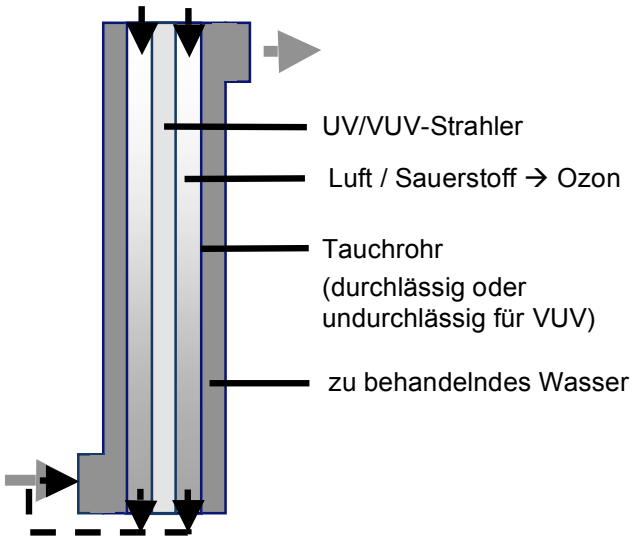

Abbildung 58: Schematische Darstellung des UV-Strahlers mit interner Ozonerzeugung.

Abbildung 59: Prototyp der UV-Anlage mit interner Ozongenerierung (Foto: UMEX).

Eine ähnliche UV-Anlage mit interner Ozonerzeugung und einem Xe-Excimer-Strahler als Strahlungsquelle wurde bereits 1997 von Hashem et al. beschrieben. Bolton et al. [2008] beschrieben den Einsatz von UV und Ozon, das über einen Strahler erzeugt wurde, für die Desinfektion. Die Fa. Wapure International vertreibt in Deutschland ein UV-System mit interner Ozongenerierung für die Wasseraufbereitung [Infomaterial UVOX].

Der durch die UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt Prototyp (siehe Abbildung 59) wurde hinsichtlich der erreichbaren Wasserströme untersucht. Durch den Aufbau des UV-Reaktors gibt es eine Grenzschicht Quarzglas/Wasser an der Oberfläche des Quarzrohres, an welcher die höchste Strahlungsintensität auftritt [Oppenländer 2003]. Es kommt zur Ausbildung eines stark absorbierenden Filmes, welcher bei Bestrahlung mit 185 nm eine Stärke von etwa 300 m hat. Die Filmbildung wirkt sich durch inhomogene Verteilung der gebildeten Radikale negativ auf die Leistungsfähigkeit des Systems aus. Zur Vermeidung dieses Problems können beispielsweise Turbulenz oder Verwirbelungen beitragen. Dadurch wird eine vollständige

Durchmischung erreicht und die mittlere Bestrahlungsstärke gewährleistet. Für die Abbauversuche wurden 30 L Leitungswasser, welches mit dem Geruchsstoff versetzt war, eingesetzt. Zu verschiedenen Zeitpunkten des Versuches wurden Proben entnommen, in denen sofort das restliche Ozon mit Natriumthiosulfat gequencht wurde, bevor die die Geruchsstoffkonzentration mittels SPME-GC/MS bestimmt wurde. Die Anlage wurde anfangs mit einem 21 W-Strahler und einem maximalen Wasserstrom von 15 L/min betrieben. Später wurde der Prototyp noch weiter mit unterschiedlichen Reaktordurchmessern und Strahlern modifiziert.

B4 Ergebnisse

B4.1 Geruchsstoffanalytik

Innerhalb des Forschungsprojektes GERBES lag der Fokus auf Geruchsstoffen, die in Trinkwassertalsperren vorkommen, und dabei vor allem auf Stoffwechselmetaboliten benthischer Cyanobakterien. Diese wurden bereits in Voruntersuchungen als Hauptverursacher der in den betrachteten TS gebildeten GS identifiziert [Börnick 2004]. In Voruntersuchungen wurde auch festgestellt, dass im Freiwasser der TS hauptsächlich Geosmin auftritt. 2-MIB und β-Ionon konnten nur vereinzelt detektiert werden und die ebenfalls untersuchten Pyrazinderivate IPMP und IBMP konnten in keiner Probe erfasst werden [Ziegert 2004].

Über den gesamten Zeitraum des Forschungsprojektes wurden die Trinkwassertalsperren Klingenberg, Saidenbach und Cranzahl regelmäßig beprobt und auf GS hin untersucht. In den Jahren 2006 und 2007 wurden vor allem Scan-Messungen von Freiwasserproben und Mischproben benthischen Bewuchses durchgeführt. Die in den Proben erfassten GS wurden im Zwischenbericht 2006 zusammengestellt. Als GS mit sehr niedriger Geruchsschwellenkonzentration (ng/L-Bereich) wurden Geosmin, 2-MIB und β-Ionon identifiziert. Die weiterhin erfassten Stoffe (z .B. ß-Cyclocitral und 6-Methyl-2-Heptanon) werden aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Geruchsschwellenkonzentration als nicht relevant für die Verursachung der Geruchsstoffprobleme eingestuft. Daraufhin wurde in den nächsten Jahren des Berichtszeitraumes das Freiwasser der TS hauptsächlich auf Geosmin und 2-MIB quantitativ untersucht. Aufgrund analytischer Probleme bei der Bestimmung von β-Ionon, die eine zeit- und kostenaufwendigere Vorbereitung der Proben notwendig machten, wurde diese Verbindung nur im Zuge einer Diplomarbeit im Jahr 2008 quantitativ bestimmt [Prause 2008]. Die erfassten Geruchsstoffkonzentrationen in den TS sind in Abbildung 60 dargestellt.

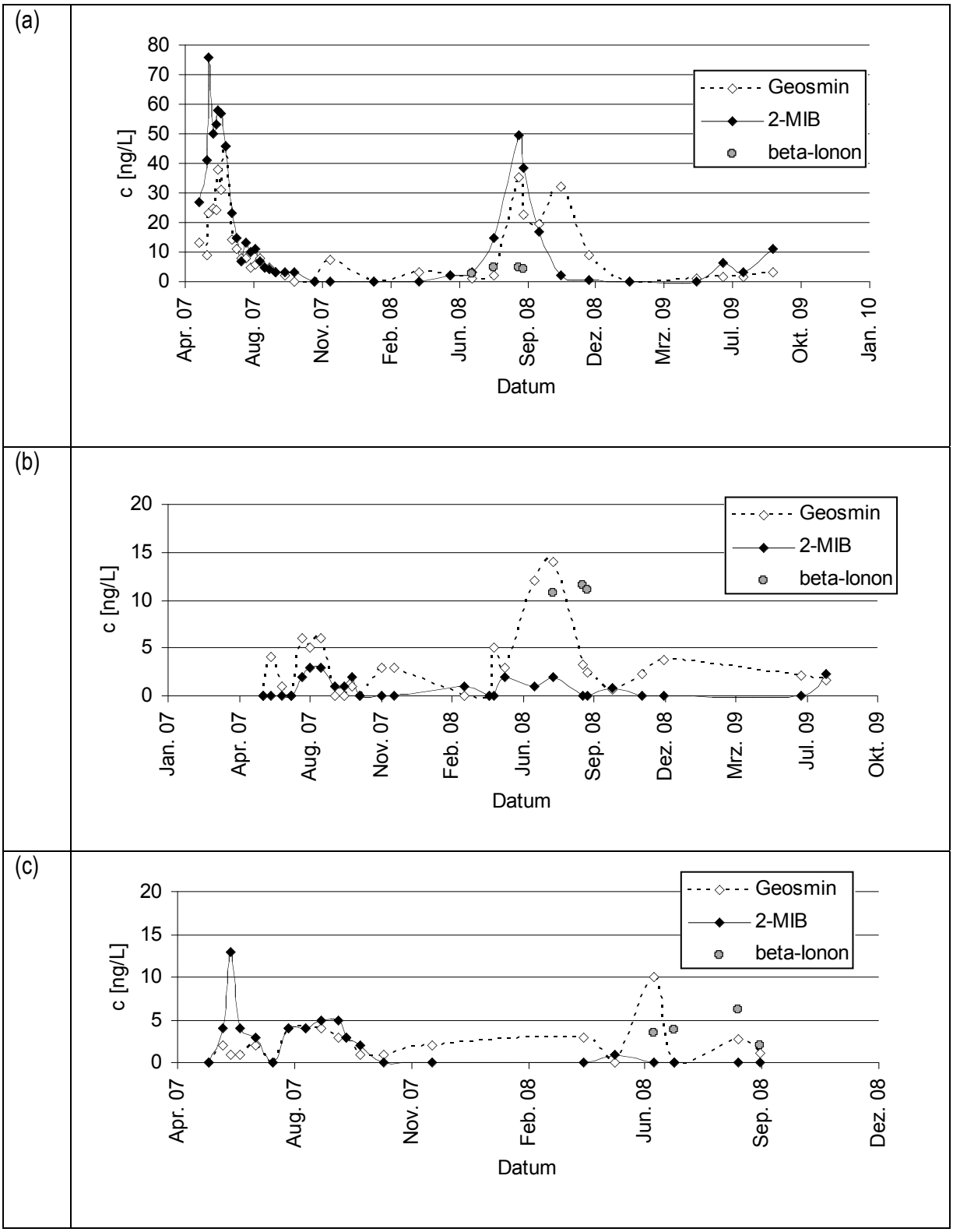

Abbildung 60: Konzentration an Geosmin, 2-MIB und ß-Ionon im Freiwasser der TS Klingenberg (a), Saidenbach (b) und Cranzahl (c).

Der Schwerpunkt der Geruchsstofffreisetzung lag in den Sommermonaten. Die höchsten Geruchsstoffkonzentrationen wurden in der TS Klingenberg, die die Stadt Dresden mit Trinkwasser versorgt, festgestellt. Weitere Informationen zum benthischen Bewuchs und zur Korrelation mit den erfassten Gewässerparametern sind im Abschlussbericht des Instituts für Mikrobiologie (Teilprojekt A) gegeben.

B4.2 Aktivkohleadsorption

Wenn in der TS Klingenberg GS auftreten, wird im Wasserwerk Coschütz, in welchem das Trinkwasser aufbereitet wird, als zusätzlicher Aufbereitungsschritt Aktivkohle eingesetzt, so auch in den Sommermonaten 2007, 2008 und 2009. Der Zusatz der Pulveraktivkohle erfolgt als Suspension nach dem Flockungsbecken und nach ca. 30 min Kontaktzeit wird die Aktivkohle in der Filtration wieder abgetrennt. Um Empfehlungen für die Optimierung des Aktivkohleeinsatzes zu geben und um diese aktuell angewendete Aufbereitungsmethode mit den weiteren untersuchten Verfahren, einschließlich der neuartigen UV-Technologie, vergleichen zu können, wurden Untersuchungen zur Pulveraktivkohleadsorption von Geosmin und 2-MIB durchgeführt.

Zuerst wurde die Adsorptionskinetik der beiden GS aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts im Realwasser der TS Klingenberg bis zu 8 h benötigt. Im WW Coschütz wird allerdings nur eine Kontaktzeit von ca. 30 min realisiert, deshalb wurden die Versuche auch mit dieser Kontaktzeit (Kurzzeit-Isothermen) durchgeführt. Außerdem wurde in Voruntersuchungen festgestellt, dass die Ausgangkonzentration der GS in einem Bereich von 20 bis 200 ng/L keine Einfluss auf den Adsorptionsprozess hat [Knappe et al. 1998, Gillogly et al. 1999, Cook et al. 2001, Bruce et al. 2002, Matsui et al. 2003] und dass sich die beiden untersuchten GS nicht gegenseitig beeinflussen.

Abbildung 61 zeigt vergleichend die Entfernung von Geosmin mit den vier untersuchten PAC aus Reinstwasser (a) und TSW (b). Diese Untersuchung zeigte, dass die eingesetzten PAC sehr unterschiedliche Adsorptionskapazitäten aufweisen, dass die Adsorptionskapazität in Realwasser stark vermindert ist und dass sich diese auch nicht von Untersuchungen in Reinstwasser auf ein Realwasser übertragen lässt. Die Minderung der Adsorptionskapazität gegenüber Geosmin im Realwasser ist auf die Adsorption des NOM zurückzuführen. Die Fraktionen des NOM konkurrieren mit dem Geruchsstoff um die Adsorptionsplätze der Aktivkohle.

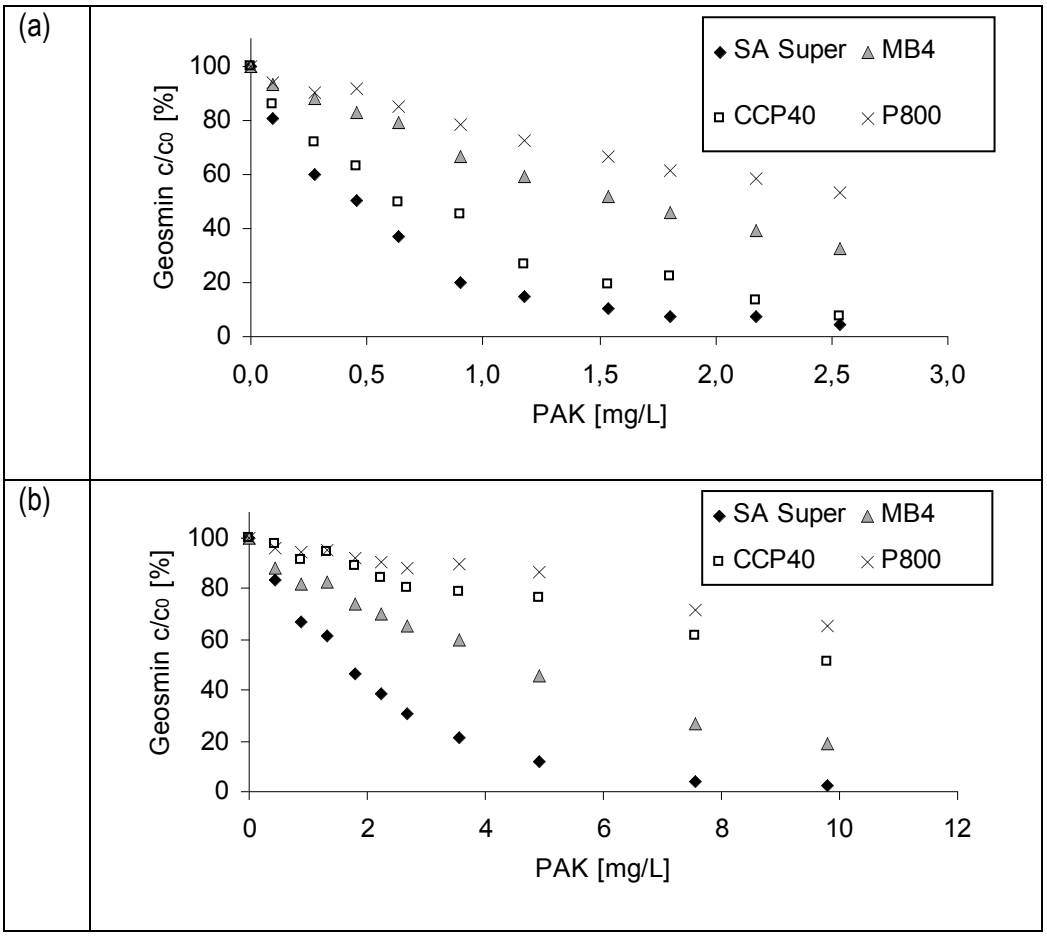

Abbildung 61: Adsorption von Geosmin an vier Pulveraktivkohlen (Kontaktzeit: 30 min, c0=100 ng L-1) in Reinstwasser (a) und Wasser der TS Klingenberg (b).

Ein Grund für die unterschiedliche Adsorptionsleistung der PAC ist die Porengrößenverteilung (siehe Abbildung 62). Dies ist bereits aus der Literatur bekannt [Lalezary et al. 1988, Chudyk et al. 1979, Newcombe 2002]. Die beiden PAC mit dem größten Gesamtporenvolumen (und gleichzeitig dem größten Mesoporenvolumen), SA Super und MB4, zeigten im Realwasser die höchste Adsorptionskapazität. Verglichen mit MB4 weist CCP40 ein geringeres Gesamtporenvolumen auf und zeigt dadurch einen stärkeren Konkurrenzeffekt in Gegenwart von NOM [Bruce 2002, Newcombe 2002]. Aufgrund des Einflusses der Porengröße ist die Auswahl der Aktivkohle von entscheidender Bedeutung für die Optimierung des Aufbereitungsprozesses.

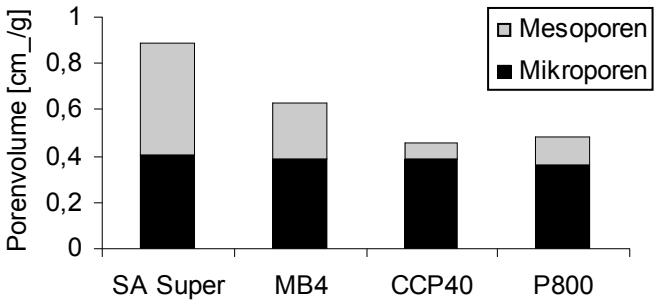

Abbildung 62: Porengrößenverteilung der untersuchten PAC (Mikroporen: 0,4-2 nm; Mesoporen: 2-50 nm).

Aufgrund der vergleichsweise guten Adsorptionskapazität im Realwasser, auch bei 30 min Kontaktzeit, wurden die weiteren Untersuchungen vor allem mit SA Super durchgeführt. Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche sowie die Beschreibung des Adsorptionsprozesses mit den verschiedenen Modellansätzen wird deshalb für SA Super präsentiert. Abbildung 63 zeigt die Adsorption der beiden GS in den untersuchten Wässern.

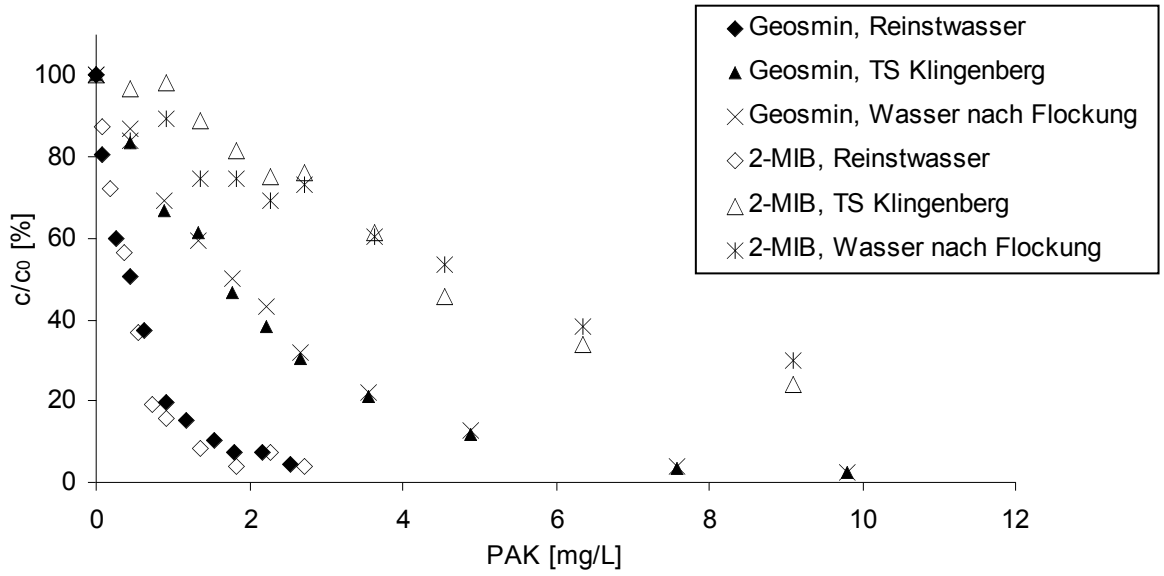

Abbildung 63: Isothermen für die Adsorption von Geosmin und 2-MIB an SA Super in Reinstwasser, Wasser aus der TS Klingenberg und Wasser aus dem WW Coschütz nach der Flockung (c0=100 ng/L, Kontaktzeit: 30 min).

Es zeigte sich, dass Geosmin besser durch Aktivkohleadsorption entfernt werden kann als 2-MIB. Die Adsorption der GS in Wasser aus der TS Klingenberg und dem Wasser nach dem Flockungsprozess zeigte keinen Unterschied. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Fraktion des NOM, die während des Flockungsprozesses entfernt wird, nicht mit dem Geruchsstoff um die Adsorptionsplätze konkurriert. Um dies zu überprüfen, wurden die verwendeten Wässer zusätzlich mittels Adsorptionsanalyse und LC/OCD charakterisiert. Der Vergleich der Adsorptionsanalyse des Rohwassers aus der TS und des Wassers aus dem WW Coschütz nach der Flockung (siehe Abbildung 64) ergaben, dass nur ein geringer Teil des NOM nicht adsorbierbar ist (K=0) und dass der Flockungsprozess nur Stoffe von geringer (K=15) und mittlerer Adsorbierbarkeit entfernt, aber keinen Einfluss auf gut adsorbierbare Stoffe hat.

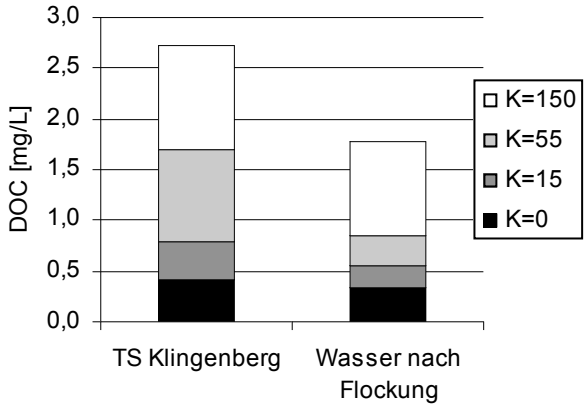

Abbildung 64: Ergebnis der Adsorptionsanalyse von Wasser aus TS Klingenberg und nach dem Flockungsprozess, Anpassung der Daten mit ADSANA (K in (mg/g)/(mg/L)n).

Das LC/OCD-Chromatogramm (Abbildung 65) stellt die Größenfraktionen des NOM dar. Man kann erkennen, dass im Flockungsprozess vor allem der Anteil an höher molekularen Verbindungen (Huminstoffe, Building Blocks) reduziert wird, es aber kaum Auswirkungen auf niedermolekulare Verbindungen gibt.

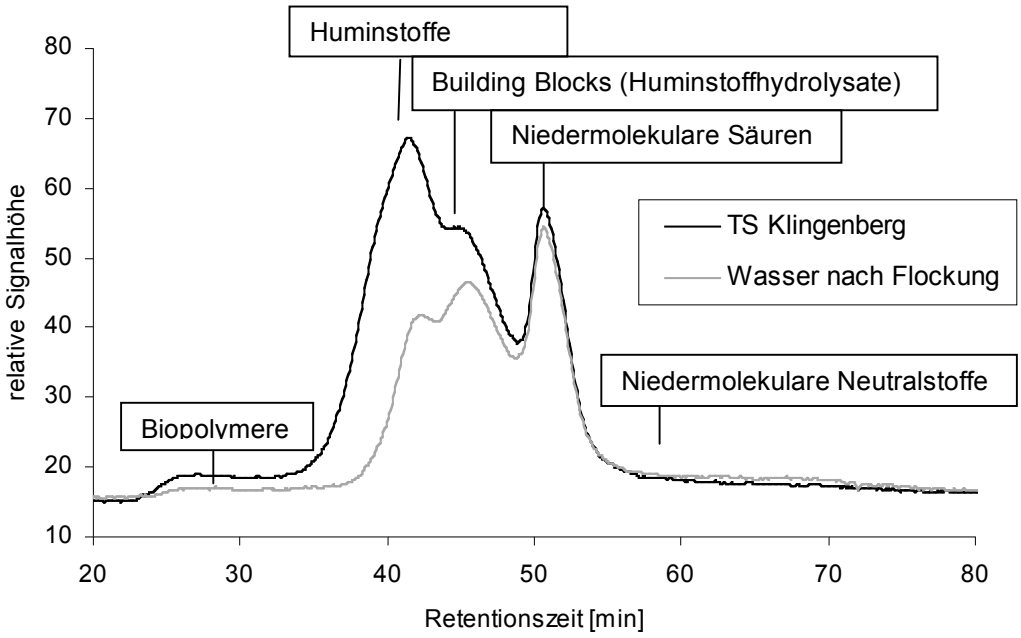

Abbildung 65: Ergebnis der LC/OCD-Analyse (durchgeführt durch das Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TU Hamburg-Harburg) von Wasser aus TS Klingenberg und nach dem Flockungsprozess.

Das Wasser aus der TS und das Wasser nach dem Flockungsprozess, in denen sich die Adsorption der GS nicht unterscheidet, beinhalten beide eine NOM-Fraktion, die klein und gut adsorbierbar ist. Diese Fraktion steht wahrscheinlich mit den Geruchsstoffen in direkter Konkurrenz um die Adsorptionsplätze [Newcombe 2002, Hepplewhite 2004].

Die Adsorption unter Bedingungen im Wasserwerk (Kontaktzeit: 30 min, Wasser nach Flockungsmittelzugabe) sollte mit Hilfe von verschiedenen Modellansätzen vorausgesagt werden. Mit Hilfe dieser Modelle kann die benötigte Aktivkohlemenge zur Erreichung eines Aufbereitungszieles bei der jeweils auftretenden Ausgangskonzentration berechnet werden.

Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse der Modellierung mit der IAST, dem EBC-Modell und dem Tracer-Modell (Vgl. Abschnitt B2.1). Die IAST konnte die Konkurrenzadsorption nicht beschreiben, mit diesem Modell wurde der Konkurrenzeinfluss des NOM deutlich überbewertet. Dies bestätigt auch, dass nur ein Teil des NOM mit den Geruchsstoffen konkurriert. Das Tracer-Modell und das EBC-Modell, die beide die Konkurrenzadsorptionsisotherme als Eingangsparameter nutzen, können hingegen den beobachteten Adsorptionsprozess gut voraussagen (Abbildung 66).

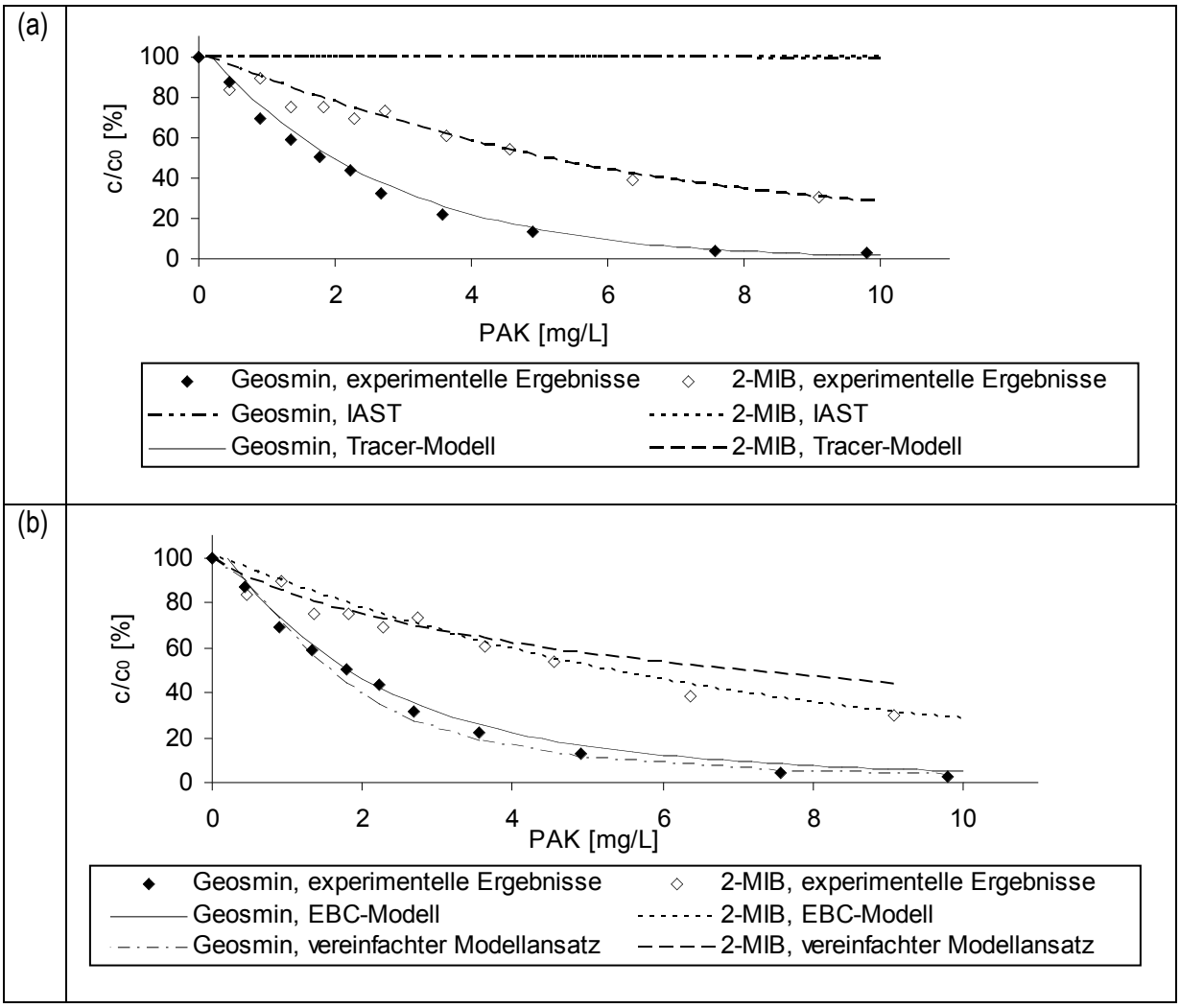

Abbildung 66: Adsorption von Geosmin und 2-MIB an SA Super in Wasser nach Flockung (c0=100 ng/L, Kontaktzeit: 30 min) und Berechnung mittels IAST und Tracer-Modell (a) und EBC-Modell und vereinfachtem Modellansatz (b).

Für den speziellen Fall der Batch-Reaktoren entwickelten Qi et al. [2007] eine Vereinfachung des EBC-Modells, bei dem aus den experimentellen Daten der Konkurrenzadsorptionsisotherme zwei Anpassungsparameter berechnet werden, die zur Vorausberechnung verwendet werden. Auch dieser auf dem EBC-Modell beruhende vereinfachte Ansatz gibt die experimentellen Ergebnisse gut wieder.

Es konnte gezeigt werden, dass mit den Modellansätzen, Tracer-Modell, EBC-Modell und vereinfachtes EBC-Modell die Konkurrenzadsorption von Geruchsstoffen und NOM auch für Kurzzeit-Isothermen (nicht im Gleichgewicht) gut vorausgesagt werden kann. Diese Modellansätze können somit genutzt werden, um die für

die Erreichung eines Aufbereitungszieles benötigte Aktivkohlemenge zu berechnen und somit den Prozess zu optimieren.

B4.3 Ozonung und Peroxonprozess

Die Untersuchungen zur Ozonung wurden zunächst in diskontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt, deshalb wurde zuerst für verschiedene pH-Werte und die beiden verwendeten Ozonkonzentrationen im Gasstrom der Ozoneintrag in den Reaktor ermittelt (Abbildung 67). Bei einer Ozonkonzentration im Gasstrom von 2 g/m³ bzw. 5 g/m³ lag die Dosis bei 24 mg/h bzw. 60 mg/h.

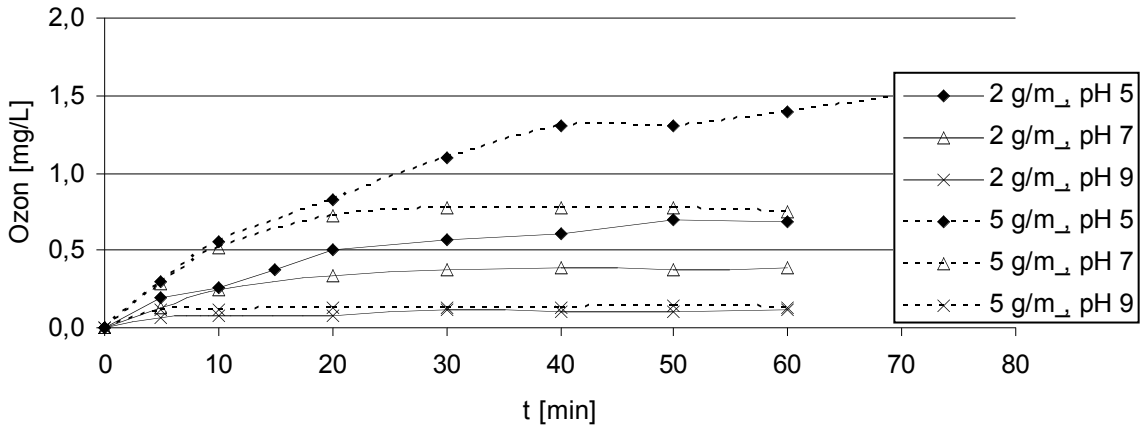

Abbildung 67: Konzentration an gelöstem Ozon im Reaktor bei Eintrag von 2 und 5 g/m³ Ozon (Volumenstrom: 12 L/h) bei verschiedenen pH-Werten.

Mit der höheren Ozonkonzentration im Gasstrom stieg auch die Konzentration an gelöstem Ozon. Bei höheren pH-Werten konnte weniger Ozon in Lösung nachgewiesen werden, da die Hydroxidionen die Zersetzung von Ozon (und die Bildung von Hydroxylradikalen) fördern, dies konnte auch mittels des Abbaus des Referenzstoffes *p*-CBA bestätigt werden. Ebenso führt eine höhere Konzentration an Ozon im Gasstrom zu höheren Hydroxylradikalkonzentrationen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss der pH-Wert auf den Abbau von Geosmin und 2-MIB hat, wurden Abbaukurven der beiden GS bei den pH-Werten 5, 7 und 9 aufgenommen. Die Abbaukurven wurden mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben, da man davon ausgehen kann, dass selbst bei diskontinuierlichem Betrieb die Oxidationsmittel im Überschuss vorliegen.

Abbildung 68 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Versuche.

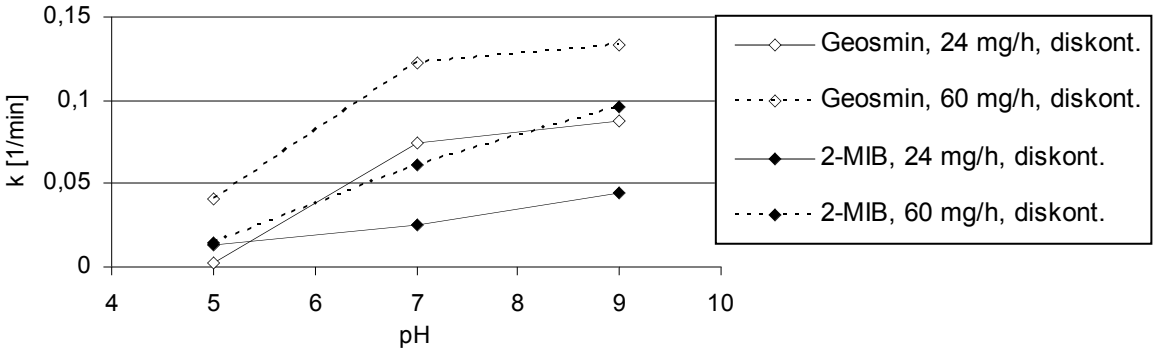

Abbildung 68: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB bei diskontinuierlicher und halbkontinuierlicher Betriebsweise bei verschiedenen pH-Werten.

Bei diskontinuierlicher Betriebsweise erhöht sich mit steigender Ozonkonzentration im Gasstrom und steigendem pH-Wert auch die Abbaugeschwindigkeit der beiden Geruchsstoffe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren pH-Werten das Ozon schneller zu Hydroxylradikalen abgebaut wird. Bei höheren Ozonkonzentrationen im Gasstrom stehen entsprechend mehr Ozonmoleküle für diesen Prozess zur Verfügung. In jedem Fall wird 2-MIB langsamer abgebaut als Geosmin. Diese Schlussfolgerungen bestätigen auch die in der Literatur angegebenen Reaktionskonstanten: Geosmin reagiert mit Ozon mit einer Konstanten von 0,1 L/(mol·s) und 2-MIB mit 0,35 L/(mol·s) [Peter & von Gunten 2007]. Für die Umsetzung mit Hydroxylradikalen liegen die Reaktionskonstanten mit $7{,}8 \cdot 10^9$ L/(mol·s) und $5{,}1 \cdot 10^9$ L/(mol·s) für Geosmin und 2-MIB deutlich höher. Geosmin und 2-MIB sind als tertiäre Alkohole resistent gegenüber der Oxidation und für eine effektive Entfernung der GS mittels Ozonung sollte die Hydroxylradikalbildung maximiert werden. Der auch in den TS nachgewiesene Geruchsstoff β-Ionon reagiert deutlich schneller mit Ozon ($k=1{,}6 \cdot 10^5$ L/(mol·s)) [Peter & von Gunten 2007] und kann somit leichter oxidativ abgebaut werden.

Da die Reaktion der Hydroxylradikale unselektiv verläuft, führt die Anwesenheit weiterer Wasserinhaltsstoffe zu einer starken Reduzierung der Hydroxylradikalkonzentration und somit zu einem verlangsamten Abbau der Geruchsstoffe. Solche typischen Radikalfänger (oder Scavenger) in natürlichen Wässern sind NOM (gemessen als DOC) und Hydrogencarbonat. Der Einfluss dieser Wasserinhaltsstoffe auf den Geosminabbau mittels Ozonung (Ozondosis: 24 mg/h) ist in Abbildung 69 und Abbildung 70 zu sehen. Bei der Hydrogencarbonatkonzentration ergab sich der erwartete Verlauf: die Geschwindigkeitskonstanten sinken mit steigender Radikalfängerkonzentration. Beim DOC-Gehalt verläuft die Reduzierung der Abbaugeschwindigkeit

langsamer als erwartet. Dies kann damit begründet werden, dass der NOM nicht nur als Radikalfänger fungiert, sondern auch als Initiator des Radikalkettenmechanismus (Abbildung 51).

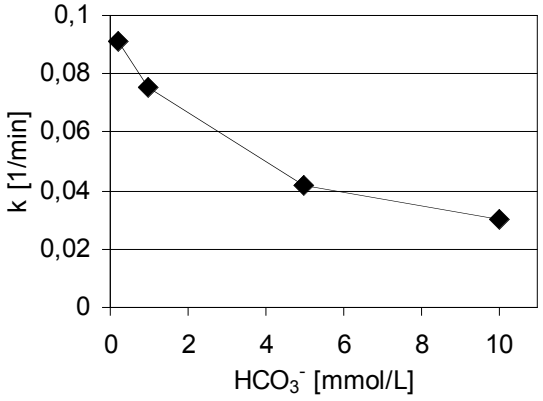

Abbildung 69: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin bei variierender Hydrogencarbonatkonzentration.

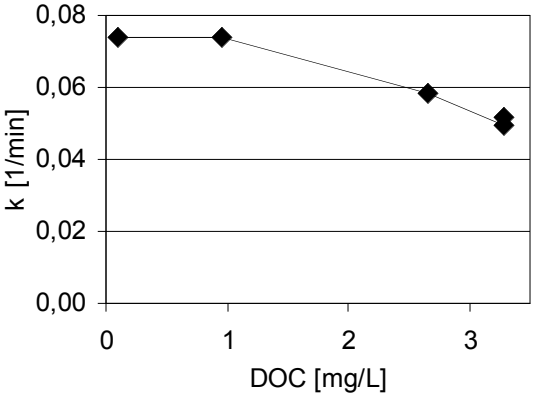

Abbildung 70: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin bei variierendem DOC-Gehalt.

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Hydroxylradikalbildung ist die Kombination O_3/H_2O_2. Mittels des Referenzstoffes *p*-CBA wurde deshalb untersucht, unter welchem Verhältnis der beiden Oxidationsmittel die Hydroxylradikalbildung maximiert wird.

Abbildung 71 zeigt, dass bei einem molaren Verhältnis von 0,7 bis 1,1 die höchsten Hydroxylradikalkonzentrationen erreicht werden.

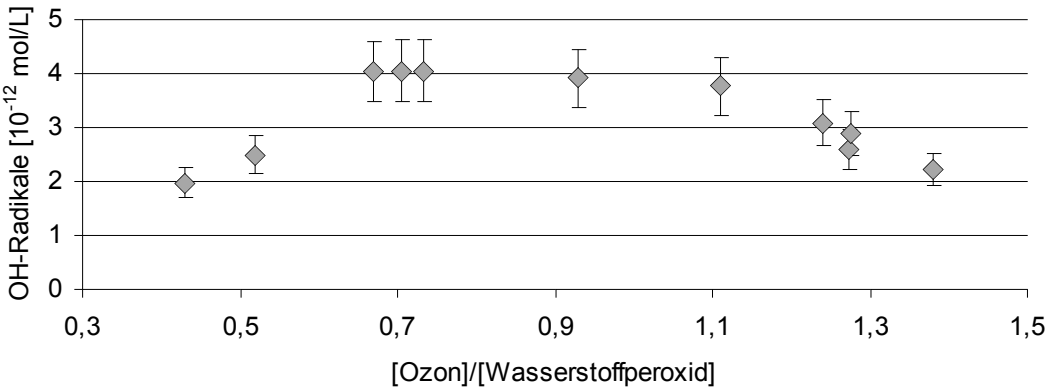

Abbildung 71: Hydroxylradikalkonzentration (ermittelt mittels Abbau von p-CBA) für verschiedene molare Verhältnisse Ozon/Wasserstoffperoxid.

Außerdem zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Hydroxylradikalbildung vom pH-Wert. Hier liegt das Maximum bei pH-Werten zwischen 7,3 und 7,8. Bei diesen pH-Werten kann durch Zusatz von H_2O_2 (in einem molaren Verhältnis von 1,0) die Hydroxylradikalkonzentration im Vergleich zur Ozonung verzehnfacht werden.

Der Abbau von Geruchsstoffen mittels des Peroxonverfahrens wurde am Beispiel von β-Ionon untersucht. Dazu wurde zuerst der Abbau durch die Oxidationsmittel einzeln betrachtet. Es zeigte sich, dass β-Ionon nicht durch Wasserstoffperoxid abgebaut wird, aber sehr schnell mit Ozon reagiert. Mit steigender Ozonkonzentration wurde ein höherer prozentualer Abbau erreicht (Abbildung 72), da aber eine Ozonstammlösung im Versuch zugegeben wurde, war die Reaktion nach Verbrauch des Ozons beendet und es blieb eine stabile Restkonzentration an β-Ionon. Die von Peter und von Gunten [2007] publizierte Reaktionskonstante für β-Ionon und Ozon von $1{,}6 \cdot 10^5$ L/(mol·s) konnte in den Versuchen bestätigt werden. Aufgrund dieser guten Oxidierbarkeit mit Ozon zeigte sich für ß-Ionon keine Verbesserung des Abbaugrades im Peroxonprozess bei verschiedenen molaren Verhältnissen der beiden Oxidationsmittel.

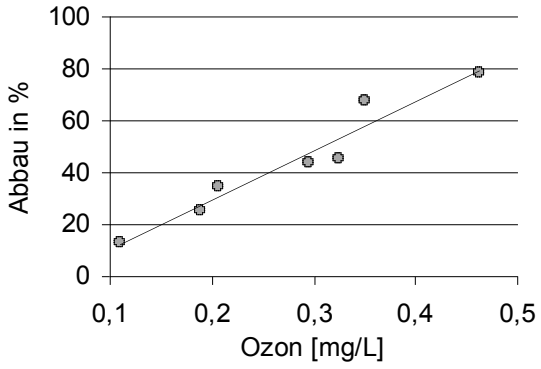

Abbildung 72: Erreichter Abbaugrad von β-Ionon mittels Ozonung bei verschiedenen Ozonkonzentrationen.

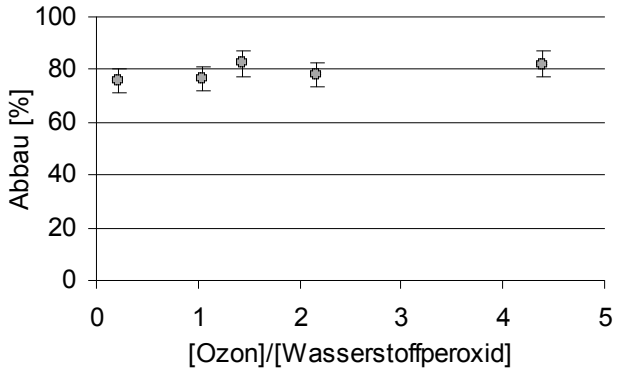

Abbildung 73: Erreichter Abbaugrad von β-Ionon mittels Peroxonverfahren bei verschiedenen molaren Verhältnissen O3/H2O2.

B4.4 UV-basierte Verfahren

B4.4.1 Bestimmung von UV-C-Leistung und Bestrahlung

Zur Bestimmung von UV-C-Leistung und Bestrahlung wurden Aktinometrie und Biodosimetrie sowie die Auslegung des Herstellers verwendet.

Aktinometrisch wurde die UV-C-Leistung des in den Versuchen verwendeten 11 W-Strahlers mit 3,73 ± 0,28 W bestimmt. Nach Angaben des Herstellers ergibt sich für den UV-Strahler bei den beobachteten Bestrahlungsstärken am Rand des UV-Reaktors eine UV-Effizienz von ca. 30 % und somit eine UV-C-Leistung von 3,3 W± 0,5 W.

Mit Hilfe der Inaktivierung des Biodosimeters B. subtilis um 2 log-Stufen wurde die mittlere Bestrahlungsstärke im UV-Reaktor mit 206 W/m² ermittelt. Die mittlere Bestrahlungsstärke wurde zudem mit Hilfe des Programmes UV CAL 3.4.1 (UMEX GmbH Dresden) iterativ berechnet. Dazu werden neben der UV-C-Leistung auch Angaben zur Reaktorgeometrie und zur Transmission des verwendeten Wassers herangezogen. Daraus ergab sich eine mittlere Bestrahlungsstärke von 212,1 W/m².

Aufgrund der guten Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse mit den Berechnungen mittels UV CAL 3.4.1 wurden für die Auswertung der Abbauversuche die berechneten Werte herangezogen. Diese wurden für einen weiten Bereich an Transmissionen und auch veränderten UV-C-Leistungen durch die UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt.

B4.4.2 UV

Innerhalb der UV-Versuche wurde zuerst der Abbau mittels UV-Bestrahlung bei 254 nm experimentell untersucht. Abbildung 25 zeigt, dass die Konzentration beider GS auch bei hohen Bestrahlungen kaum reduziert wird. Auch der gesamte organische Kohlenstoff konnte kaum abgebaut werden. Mit der Wellenlänge wäre ein Abbau nur durch direkte Photolyse möglich, wenn die Verbindungen die emittierte Wellenlänge absorbieren. Für den Geruchsstoffabbau oder die DOC-Reduzierung eignet sich die UV-Bestrahlung demnach erwartungsgemäß nicht.

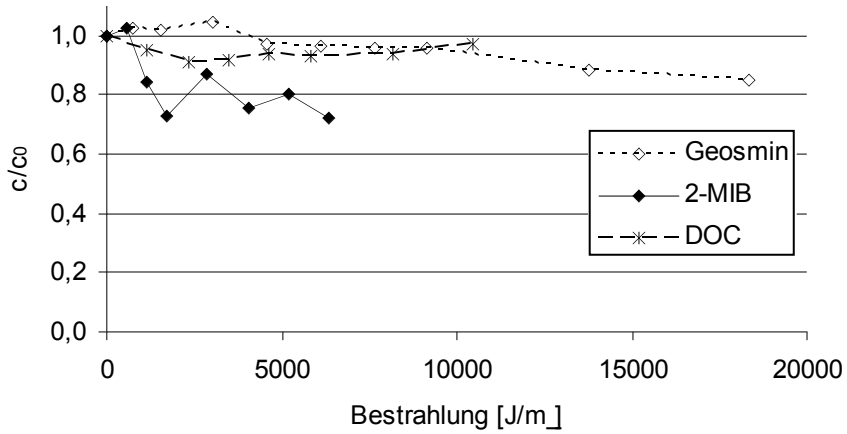

Abbildung 74: Abbau von Geosmin, 2-MIB und DOC (Wasser der TS Klingenberg) mittels UV-Bestrahlung.

B4.4.3 UV/VUV

Für die Versuche stand noch ein zweiter Strahler mit spezieller Quarzglasummantelung zur Verfügung, welcher neben der Wellenlänge 254 auch 185 nm emittiert (UV/VUV-Strahler). Abbildung 26 zeigt den Abbau der beiden GS mittels UV/VUV.

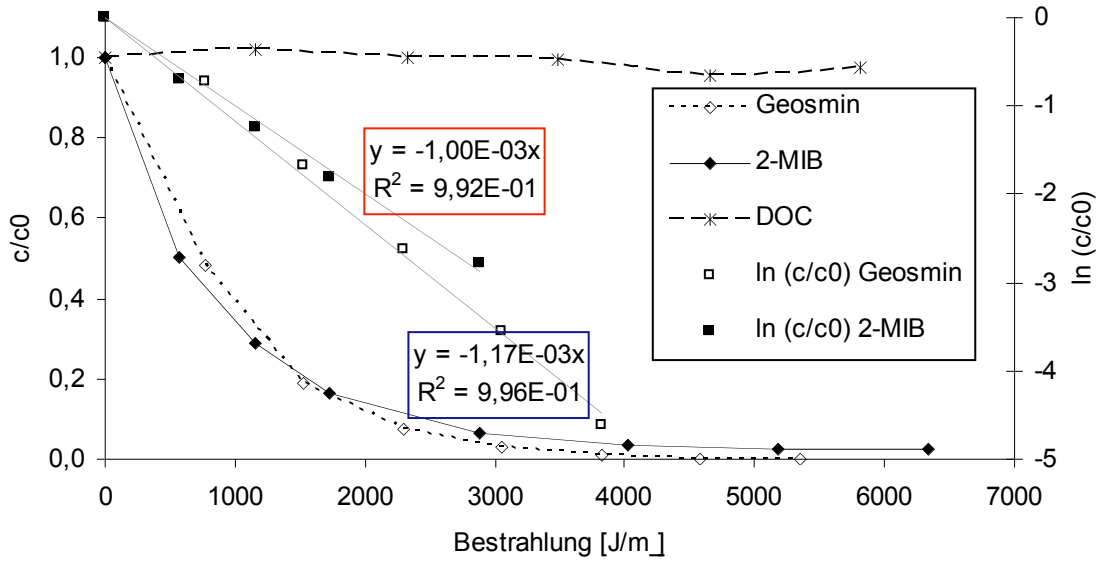

Abbildung 75: Abbau von Geosmin und 2-MIB (c0=100 ng/L) und DOC (TS Klingenberg) mittels UV/VUV in Reinstwasser und Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten.

Bei der Verwendung der beiden Wellenlängen wird in Reinstwasser ein Abbau von über 90 % mit weniger als 3000 J/m² erreicht. Durch Auftragung von $\ln(c/c_0)$ gegen die Bestrahlung erhält man die Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau mit der Einheit 1/(J/m²). Für Geosmin ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $1{,}17 \cdot 10^{-3}$ 1/(J/m²) und für 2-MIB $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ 1/(J/m²). Anhand der Korrelationskoeffizienten erkennt man, dass das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung erfüllt ist. Der Abbau der GS ist auf die Wirkung der bei VUV-Bestrahlung des Wassers gebildeten Hydroxylradikale (siehe Abschnitt B2.3) zurückzuführen. Geosmin reagiert mit $1{,}4 \cdot 10^{10}$ L/(mol·s) mit Hydroxylradikalen und 2-MIB mit $8{,}2 \cdot 10^{9}$ L/(mol·s) [Glaze 1990]. Im Gegensatz zu den Geruchsstoffen wurde für den gesamten organischen Kohlenstoff kaum ein Abbau beobachtet. Es kann allerdings mit Hilfe der Größenfraktionierung des NOM in der LC/OCD gezeigt werden, dass während des Bestrahlungsprozesses eine teilweise Umwandlung des NOM von größeren (geringe Retentionszeit) zu kleineren Fraktionen (höhere Retentionszeit) erfolgt (Abbildung 76).

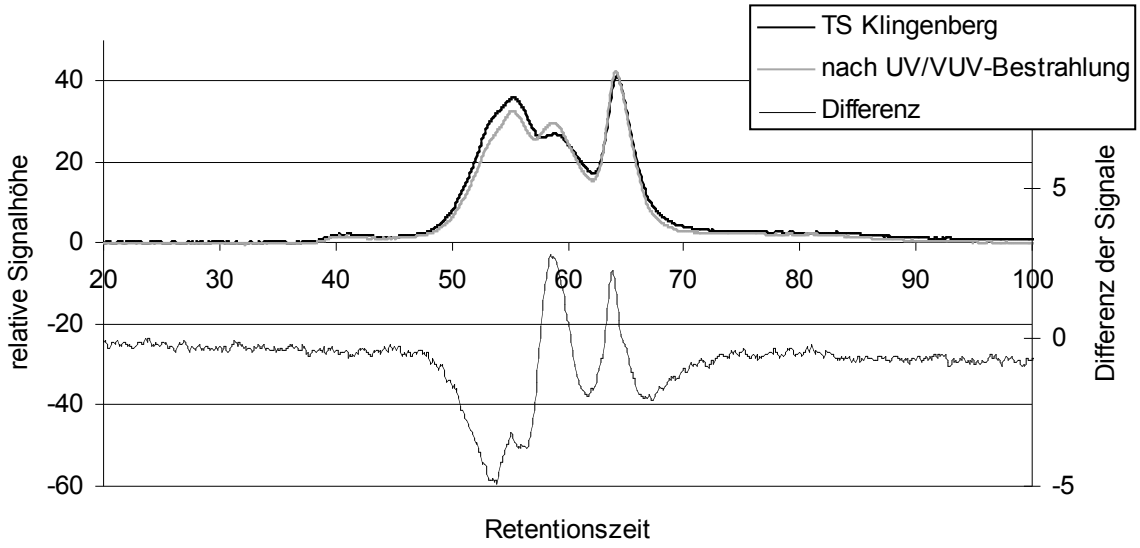

Abbildung 76: LC/OCD-Analyse (durchgeführt durch das Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TU Hamburg-Harburg) von Wasser der TS Klingenberg vor und nach UV/VUV-Bestrahlung (5800 J/m²).

Um den Abbauprozess der GS genauer beschreiben zu können, wurde mit Hilfe des Referenzstoffes *p*-CBA die Bildungskonstante für Hydroxylradikale mit $1{,}41 \cdot 10^{-9}$ mol/L je eingebrachter Bestrahlung von 1 J/m² ermittelt. Die Hydroxylradikalkonzentration, die in einem Wasser für den Abbau der GS zur Verfügung steht, ist neben der Bildungskonstante für Hydroxylradikale auch von den Radikalfängern im System abhängig. Sie

kann bei Kenntnis der Zusammensetzung des Wassers und der Reaktionskonstanten der Radikalfänger mit Hydroxylradikalen berechnet werden. Aus den Reaktionskonstanten der Hydroxylradikale mit den Geruchsstoffen und der Hydroxylradikalkonzentration im System, lässt sich die Abbaugeschwindigkeit vorausberechnen [Kutschera 2009].

Die folgende Abbildung zeigt die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB unter Variation verschiedener Gewässerparameter sowie die über die Hydroxylradikalkonzentration berechneten Geschwindigkeitskonstanten.

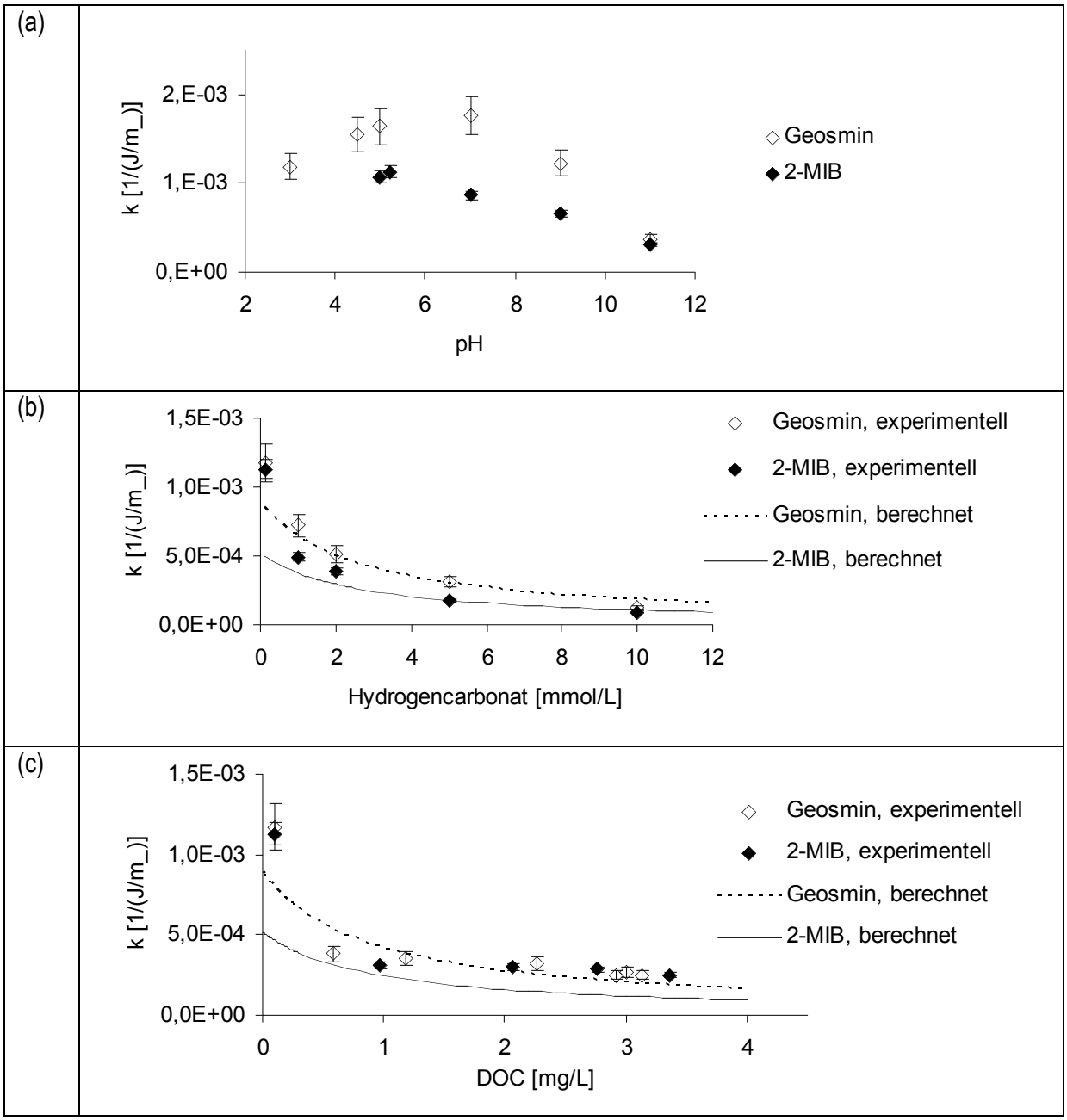

Abbildung 77: Experimentell ermittelte und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB (c0=100 ng/L) in Abhängigkeit von pH-Wert (a), Hydrogencarbonatkonzentration (b) und DOC-Gehalt (c).

Die Daten in Abbildung 77 bestätigen, dass Geosmin schneller durch Hydroxylradikale abgebaut wird als 2-MIB wie die Reaktionskonstanten aus der Literatur zeigen. Bei der Variation des pH-Wertes wurde ein

optimaler Bereich von pH 4-8 ermittelt. Die Anwesenheit der Radikalfänger Hydrogencarbonat und NOM (gemessen als DOC) verlangsamt den Abbau der Geruchsstoffe, da diese Verbindungen ebenfalls Hydroxylradikale konsumieren. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten können die experimentell ermittelten Werte gut wiedergeben, nur für geringe HCO_3^- (< 0,5 mmol/L) und DOC-Konzentrationen (< 0,5 mg/L) liegen die berechneten deutlich unter den experimentellen Werten. Die Berechnung für den variierenden DOC-Gehalt ist ungenauer, da in diesen Versuchen Realwasser verwendet wurde und der gesamte Gehalt an organischem Material mit dem Summenparameter DOC und einer Reaktionskonstante mit Hydroxylradikalen beschrieben wird. Außerdem wird im verwendeten Berechnungsansatz NOM nur als Radikalfänger bewertet, er kann aber durchaus auch zur Bildung von Hydroxylradikalen beitragen. Dieser Effekt, der als ‚Photosensibilisierung' bezeichnet wird, wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [z. B. Rosenfeldt 2007a]. Zudem kann die Photolyse von im Realwasser vorhandenem Nitrat auch zur Bildung von Hydroxylradikalen beitragen [Gonzalez & Braun 1995]. Trotz der geringen Abweichungen kann der Berechnungsansatz genutzt werden, um die im UV/VUV-Verfahren benötigte Bestrahlung zum Erreichen eines bestimmten Abbaugrades der GS zu berechnen.

B4.4.4 UV/H2O2

Die Bildung von Hydroxylradikalen, die für einen effektiven Abbau von Geosmin und 2-MIB nötig ist, kann auch durch die Kombination von UV-Bestrahlung und H_2O_2-Dosierung erreicht werden. Abbildung 78 zeigt den Abbau von Geosmin für verschiedene H_2O_2-Dosen bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung.

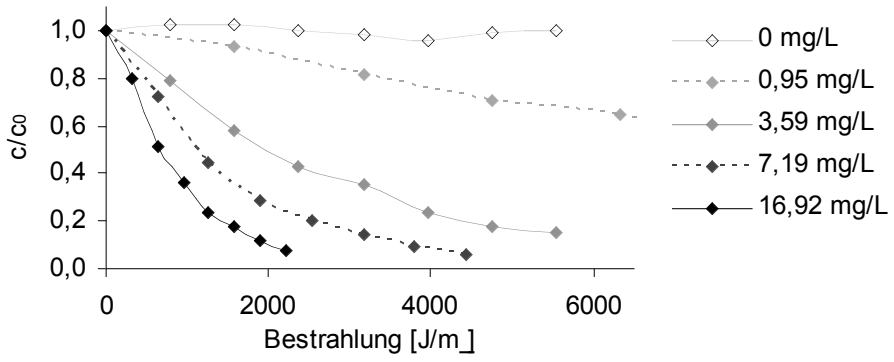

Abbildung 78: Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels UV/H2O2 für verschiedene H2O2-Konzentrationen.

In Abbildung 78 ist nochmals zu erkennen, dass reine UV-Bestrahlung bei 254 nm nicht zu einem Geruchsstoffabbau führt (Vgl. Abschnitt B4.4.2). Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid werden Hydroxylradikale gebildet, die einen Abbau möglich machen. Die Abbaugeschwindigkeit steigt dabei mit zunehmender Konzentration des Oxidationsmittels. Für Geosmin konnte bis zu einer Konzentration von 17 mg/L H_2O_2, der nach Trinkwasserverordnung maximal zulässigen Zugabe, ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Abbaugeschwindigkeit und H_2O_2-Konzentration festgestellt werden. Für 2-MIB stieg die Abbaugeschwindigkeit anfangs mit steigender H_2O_2-Konzentration an, der Anstieg verringerte sich allerdings bei höheren Konzentrationen. Mit Hilfe des Referenzstoffe *p*-CBA konnte gezeigt werden, dass die Hydroxylradikalbildung mit steigender H_2O_2-Konzentration auch linear ansteigt (siehe Abbildung 79), das beobachtete Abflachen des Anstieges bei 2-MIB kann deshalb noch nicht abschließend erklärt werden.

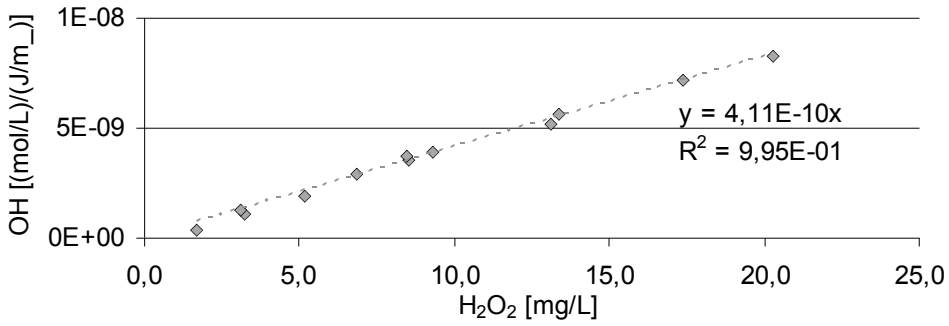

Abbildung 79: Hydroxylradikalbildung im UV/H2O2-Verfahren bei verschiedenen H2O2-Konzentrationen.

Der pH-Wert zeigte im UV/H2O2-Verfahren nur einen geringen Einfluss auf den Abbau der Geruchsstoffe. Der Einfluss der DOC-Konzentration auf den Abbau von Geosmin und 2-MIB ist in Abbildung 80 dargestellt.

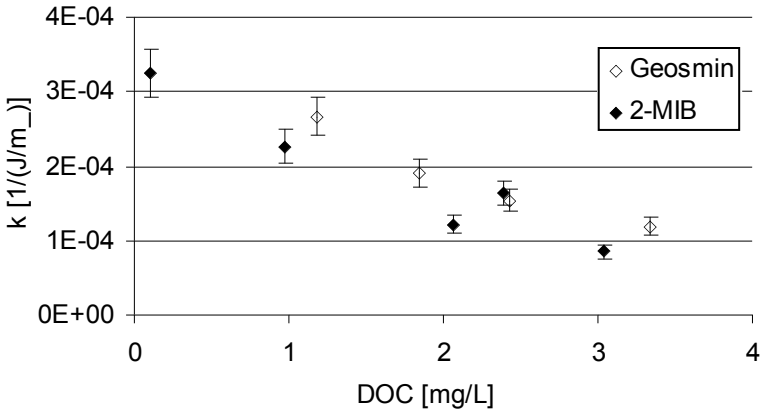

Abbildung 80: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels UV/H2O2 (3,6 mg/L H2O2) bei verschiedenen DOC-Konzentrationen.

In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass der zusätzliche Einsatz von Wasserstoffperoxid zur UV-Bestrahlung geeignet ist, um einen Abbau der GS zu erreichen. Ein Problem bei Einsatz dieses Verfahrens ist die Restkonzentration an Wasserstoffperoxid, die meist nur geringfügig unterhalb der zugegebenen Konzentration liegt. Wasserstoffperoxid wird wahrscheinlich nach Initiierung eines Radikalkettenmechanismus durch Rekombination von Hydroxylradikalen wieder gebildet. Da die Restkonzentration aber maximal 0,1 mg/L betragen darf [Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001], ist eine Entfernung nach der Geruchsstoffaufbereitung und damit ein zusätzlicher Aufwand notwendig.

B4.4.5 UV/Ozon

Eine Zielstellung des Forschungsprojektes war die Erprobung eines neuartigen UV-Reaktors mit interner Ozongenerierung für die Geruchsstoffreduzierung. Um grundlegende Versuche zum Abbau mittels UV/O_3 durchzuführen, wurde zuerst ein Standardozongenerator zur Ozonproduktion eingesetzt. Mit der Kombination UV/O_3 konnte ein Abbau von Geosmin erreicht werden, der mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben wurde. Der Abbau ist auf die Generierung von Hydroxylradikalen bei UV-Bestrahlung von ozonangereichertem Wasser zurückzuführen. Abbildung 81 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Ozonkonzentrationen, diese wurden im Reaktor bestimmt und durch Dosierung unterschiedlicher Ozonkonzentrationen im Gasstrom erreicht.

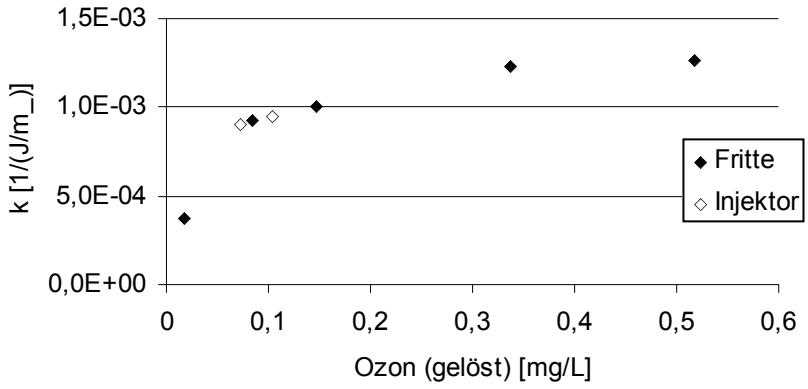

Abbildung 81: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels UV/O3 bei verschiedenen Ozonkonzentrationen.

Für den Abbau des Geruchsstoffes spielt es keine Rolle, ob Ozon über den Injektor oder die Fritte in den Reaktor eingebracht wird. Mittels des Injektors werden allerdings bei gleicher Konzentration im Gasstrom höhere Konzentrationen in der Lösung erzielt. Die Ozonkonzentration in Lösung hat nur bei geringeren Konzentrationen einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit, bei höheren Konzentrationen an gelöstem Ozon steigt die Abbaugeschwindigkeit bei einer weiteren Erhöhung kaum noch an.

Da mit dem Standardozongenerator deutlich höhere Ozonkonzentrationen im Gasstrom erzeugt werden können als mit einem UV/VUV-Strahler, wie er in dem neuartigen UV-Reaktor zum Einsatz kommen soll, wurde getestet, wieviel Ozon mit Hilfe eines UV/VUV-Strahlers (11 W Leistung) generiert werden kann. Dabei zeigte sich, dass die erzeugte Ozondosis (in µg/min) vom eingesetzten Gas abhängig ist (Abbildung 82). Aus reinem Sauerstoff konnte den Erwartungen entsprechend mehr Ozon erzeugt werden als aus Luft, da diese nur 21 % Sauerstoff enthält. Da bei UV/VUV-Bestrahlung nicht nur Ozon durch den emittierten VUV-Anteil gebildet, sondern auch durch den UV-Anteil zerstört wird, bildet sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Prozessen. Um hohe Ozonausbeuten zu erreichen muss deshalb der Volumenstrom entsprechend optimiert werden.

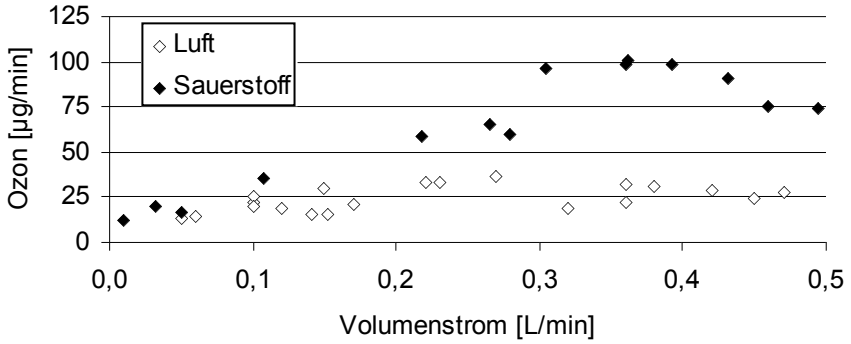

Abbildung 82: Mittels VUV aus Sauerstoff und Luft generierte Ozondosis für verschiedene Volumenströme.

Diese geringen Ozondosen führten zu Konzentrationen an gelöstem Ozon von < 10 µg/L in Reinstwasser, die mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht mehr genau bestimmt werden konnten (Anzeigebereich des Ozonsensors: ab 1 µg/L, Nachweisgrenze Indigotrisulfonat nach DIN 38 408-3: 10 µg/L). In Realwasser war aufgrund der schnellen Umsetzung des zudosierten Ozons kein Nachweis möglich. Um die Versuche in Realwasser und Reinstwasser vergleichbar zu machen, wurde die Ozondosis im Gasstrom als Bezugsgröße gewählt. In Abbildung 83 ist zu sehen, dass die Abbaugeschwindigkeit für den Geruchsstoff Geosmin mittels UV/O_3 bei zunehmender Ozondosis steigt. Allerdings wird aufgrund des Einflusses von Radikalfängern im Realwasser die Abbaugeschwindigkeit vermindert.

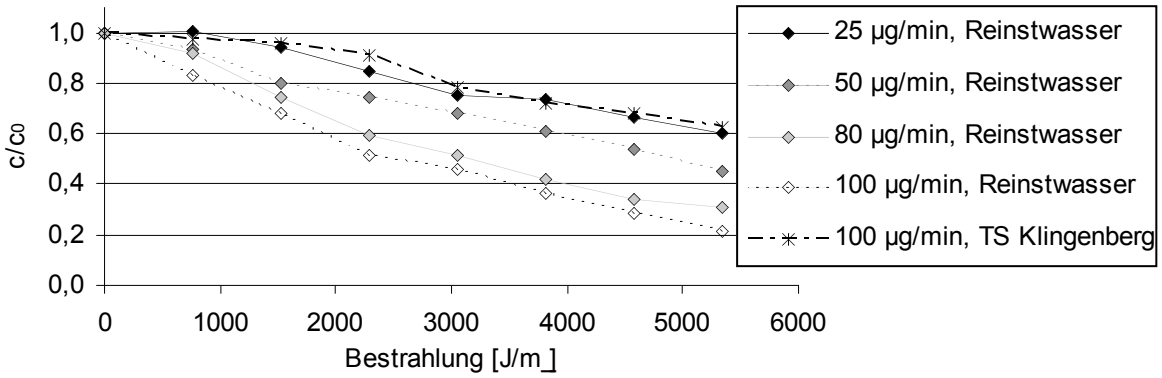

Abbildung 83: Geosminabbau mittels UV/O3 (Ozon generiert mittels VUV aus Sauerstoff).

Bei Verwendung des Ozongenerators wurden deutlich höhere Abbaugeschwindigkeiten erreicht als bei der Ozonerzeugung mittels VUV. Dies ist begründet in den höheren Ozondosen, die mit dem Ozongenerator

erreicht werden. Inwiefern sich deshalb der Einsatz eines zweiten UV-Strahlers zur Ozonerzeugung rentiert und ob eine Kombination von UV-Bestrahlung und Ozongenerierung in einem System (mit einem UV-Strahler) möglich ist, wurde in den folgenden Versuchen betrachtet.

B4.4.6 UV/VUV/Ozon

Bei Anwendung von UV/VUV/O3 für den Abbau von Geosmin konnte wie im UV/O_3-Prozess die Abbaugeschwindigkeit durch Erhöhung der Konzentration von Ozon, welches mit dem Ozongenerator erzeugt wurde, gesteigert werden (Abbildung 84). Dieser Trend konnte über die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten anhand der Hydroxylradikalkonzentration, die über den Abbau des Referenzstoffes *p*-CBA ermittelt wurde, bestätigt werden.

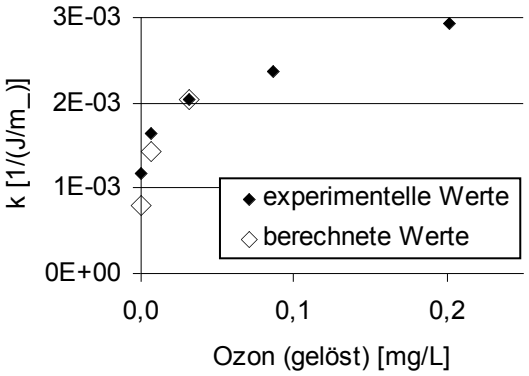

Abbildung 84: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels UV/VUV/O3 bei verschiedenen Ozonkonzentrationen.

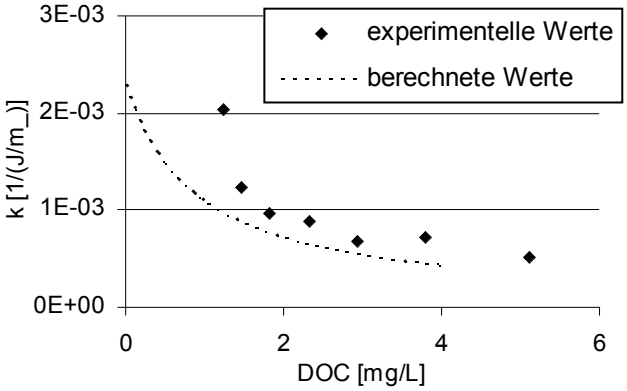

Abbildung 85: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin mittels UV/VUV/O3 bei einer Ozondosis und verschiedenen DOC-Konzentrationen.

Allerdings lagen die Geschwindigkeitskonstanten für den Geosminabbau mittels UV/VUV/O3 deutlich über den mittels UV/O3 erreichten Werten (Vgl. Abbildung 81). Dies ist darauf zurückzuführen, dass neben der photolytische Spaltung des gelösten Ozons (bei UV-Bestrahlung) auch die photolytische Spaltung von Wasser (bei VUV-Bestrahlung) zur Hydroxylradikalbildung beiträgt. Wie bei allen anderen AOP-Verfahren ist auch in diesem Prozess die Abbauleistung in Anwesenheit von organischem Material reduziert (Abbildung 85).

Tendenziell konnte dies auch anhand der berechneten Geschwindigkeitskonstanten gezeigt werden, allerdings lagen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten unter den experimentell ermittelten Werten. Ein Grund für diese Abweichung ist die Ermittlung der Hydroxylradikalbildungskonstanten in einem Modellwasser, welches auf Basis von Reinstwasser durch Zugabe einer definierten Menge Hydrogencarbonat hergestellt wurde. Dadurch wird nur ermittelt, wie viele Hydroxylradikale durch die Photolyse von Ozon entstehen und der Einfluss des NOM aus dem Realwasser auf die Radikalbildung wird nicht mit einbezogen. Wahrscheinlich führt aber auch die Umsetzung des Ozons an Bestandteilen des NOM zu einer Bildung reaktiver Spezies, die ebenfalls einen Abbau des Geruchsstoffes bewirken.

Im Gegensatz zum UV/O_3-Prozess konnte bei Zusatz von geringen Ozondosen, die mit Hilfe eines zweiten VUV-Strahlers generiert wurden, keine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit von Geosmin erreicht werden (Vgl. Abbildung 83).

Abbildung 86 zeigt den Geosminabbau mittels UV/VUV/O_3 (Ozongenerierung mittels VUV) in Reinstwasser und Wasser der TS Klingenberg.

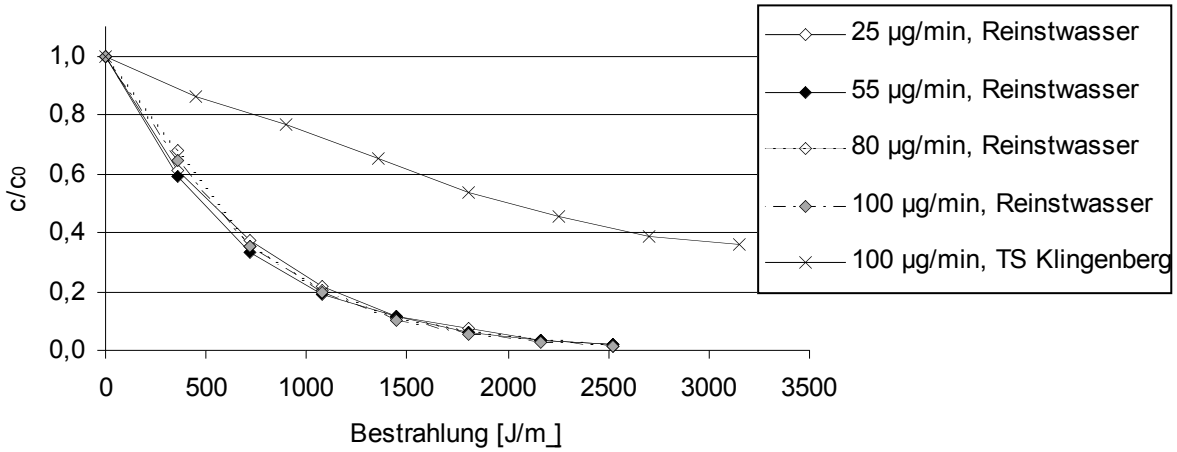

Abbildung 86: Geosminabbau mittels UV/VUV/O3 (Ozon generiert mittels VUV aus Sauerstoff).

Es konnte gezeigt werden, dass sich im Vergleich zum UV/O3-Prozess die zusätzliche Hydroxylradikalbildung durch die VUV-Bestrahlung positiv auf den Abbau der GS auswirkt. Allerdings sind relativ hohe Ozondosen (über 100 µg/min) nötig, um eine Steigerung gegenüber dem UV/VUV-Prozess (Abschnitt B4.4.3) zu erreichen. Ozondosen in diesem Bereich konnten in diesen Versuchen mit dem verwendeten 11 W-Strahler nicht erzeugt werden. Inwiefern sich das Verfahren mit Hilfe eines UV-Strahlers für Ozongenerierung und

Bestrahlung einsetzen lässt, wird in Abschnitt B4.4.7 erläutert. In Abschnitt B5 wird der Einfluss von VUV-Bestrahlung und Ozonung auf die Desinfektionsleistung und die Bildung der Nebenprodukte Nitrit und Bromat betrachtet.

B4.4.7 Prototyp des neuen Strahlers mit interner Ozongenerierung

Zunächst wurde, analog zur Ozongenerierung mit einem zweiten VUV-Strahler, die interne Ozonerzeugung mit dem zur Verfügung gestellten Prototyp näher untersucht.

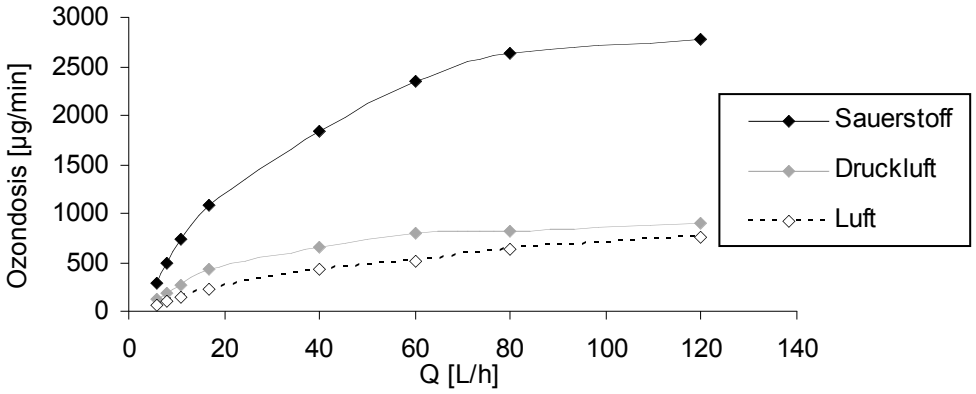

Abbildung 87: Mittels VUV (im Prototyp) aus Sauerstoff, Luft und Druckluft generierte Ozondosis für verschiedene Volumenströme.

Mit dem Prototyp des neuen UV-Strahlers mit interner Ozongenerierung (Abbildung 38) konnten höhere Gasvolumenströme und wesentlich höhere Ozondosen erreicht werden als bei Verwendung eines zweiten, externen UV-Strahlers zur Ozongenerierung (Abbildung 33). Durch die gleichzeitige Emission bei 254 nm durch den Strahler kommt es auch hier mit steigendem Volumenstrom zu einer zunehmend unvollständigen Umsetzung des zugeführten Sauerstoffs, die im Abflachen der Kurven zu erkennen ist. Im Vergleich zu reinem Sauerstoff konnten mit Druckluft und Umgebungsluft aufgrund des geringeren Sauerstoffanteils nur geringere Ozondosen erzeugt werden. Der Unterschied zwischen Druckluft und Umgebungsluft lässt sich durch den Wassergehalt der Umgebungsluft begründen. Trotz der geringsten Ozonausbeuten wurde in den folgenden Versuchen Umgebungsluft verwendet, da dadurch keine zusätzlichen Kosten für die Gaszufuhr entstehen.

Im Folgenden wurde der Abbau von Geosmin mit dem neuen Prototyp mittels UV/O3 und UV/VUV/O3 untersucht. Durch Wahl des Tauchrohrmaterials konnte bestimmt werden, ob der VUV-Anteil der emittierten

Strahlung auch für die Bestrahlung des Wassers eingesetzt wird. In den Versuchen wurden neben der Ozondosis auch der Einfluss der Hydrogencarbonatkonzentration und des pH-Werts untersucht, zudem wurde ein vergleichender Versuch in Reinstwasser und Wasser der TS Klingenberg durchgeführt. Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigte sich, dass die Abbaukurven mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden können (Abbildung 88).

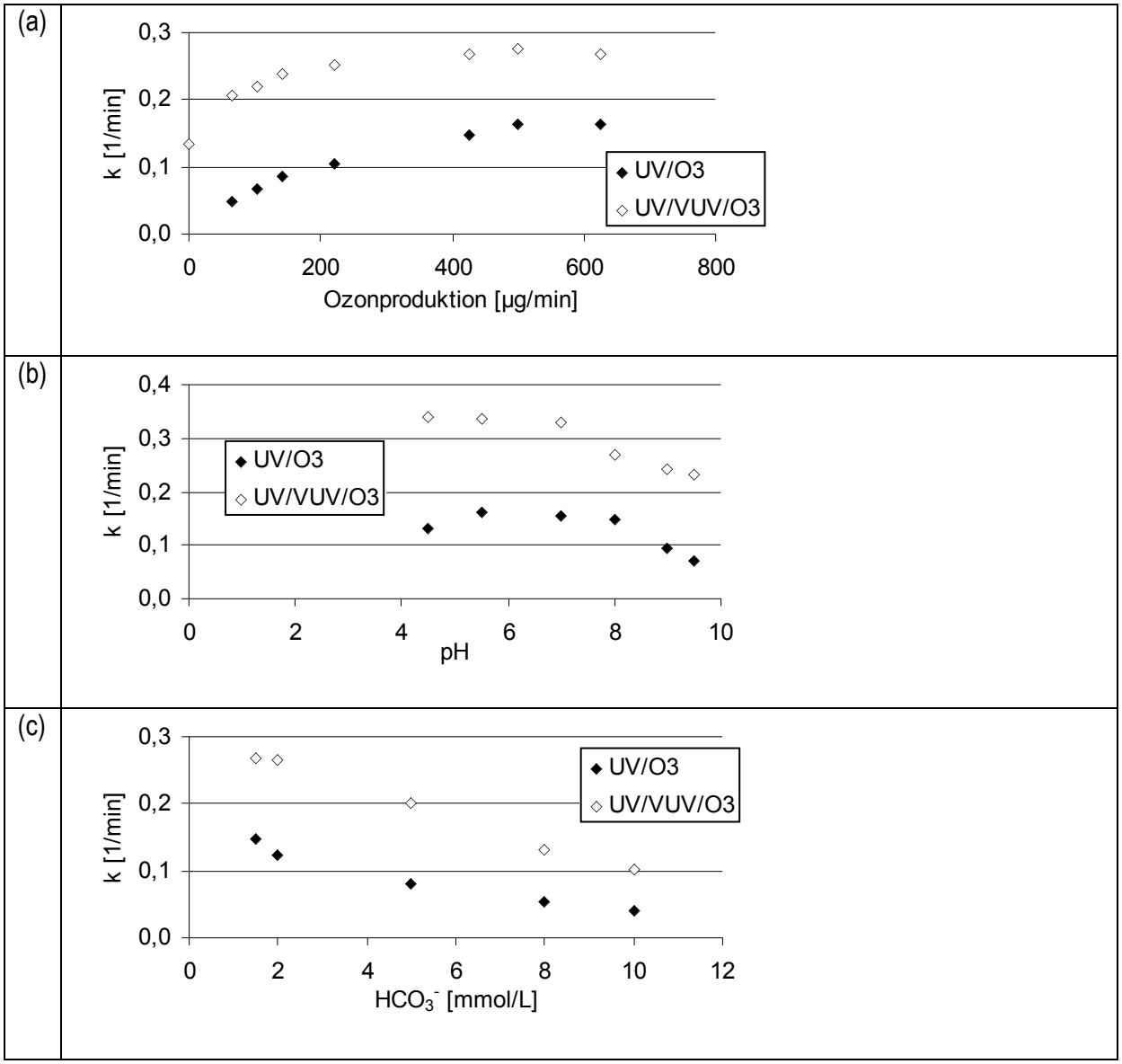

Abbildung 88: Geschwindigkeitskonstanten für den Geosminabbau mittels UV/O3 und UV/VUV/O3 in Abhängigkeit von Ozondosis (a), pH-Wert (b, Ozondosis: 430 µg/min) und HCO3--Konzentration (c, Ozondosis: 430 µg/min).

Man erkennt in Abbildung 88, dass bei allen Versuchsbedingungen der Abbau mittels UV/VUV/O3 aufgrund der zusätzlichen Hydroxylradikalerzeugung durch Bestrahlung im VUV-Bereich effektiver ist als der Abbau mittels UV/O3. Durch Erhöhung der Ozondosis kann bis zu einer Ozondosis von ca. 150 µg/min eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit erreicht werden, eine weitere Erhöhung der Ozondosis führt kaum noch zu einer Verbesserung des Abbaus. Bei den vorhergehenden Versuchen zeigte sich, dass im UV/O_3-Prozess das Maximum des Geruchsstoffabbaus bei einer Ozondosis von ca. 150 µg/min erreicht war (vgl. Abschnitt B4.4.5). Im Gegensatz dazu wirkt sich beim Abbau mittels UV/VUV/O_3 erst eine Dosis ab 100 µg/min positiv auf die Abbaugeschwindigkeit aus. Diese Ozondosis wurde auch mit dem kleinen Laborreaktor mit externer Ozonerzeugung untersucht und führte dort nicht zu einer Verbesserung der Abbauleistung (vgl. Abschnitt B4.4.6, Abbildung 37). Wahrscheinlich spielt auch die Leistung des verwendeten Strahlers bzw. die Kontaktzeit eine Rolle. Bisher konnte allerdings noch keine genaue Erklärung für diese beobachteten Effekte gefunden werden.

Des Weiteren zeigten die Abbauversuche mit dem Prototyp, dass der optimalen pH-Wert-Bereich für den Abbau zwischen pH 5 und 8 liegt, also in einem mit den UV/VUV-Versuchen vergleichbaren Bereich. Zudem zeigte auch der Radikalfänger Hydrogencarbonat den erwarteten Einfluss auf den Abbau von Geosmin. Um als weiteren Radikalfänger auch den Gehalt an organischen Stoffen (NOM) zu betrachten, wurden vergleichende Abbauversuche in Reinstwasser, TSW und Leitungswasser durchgeführt (Abbildung 89).

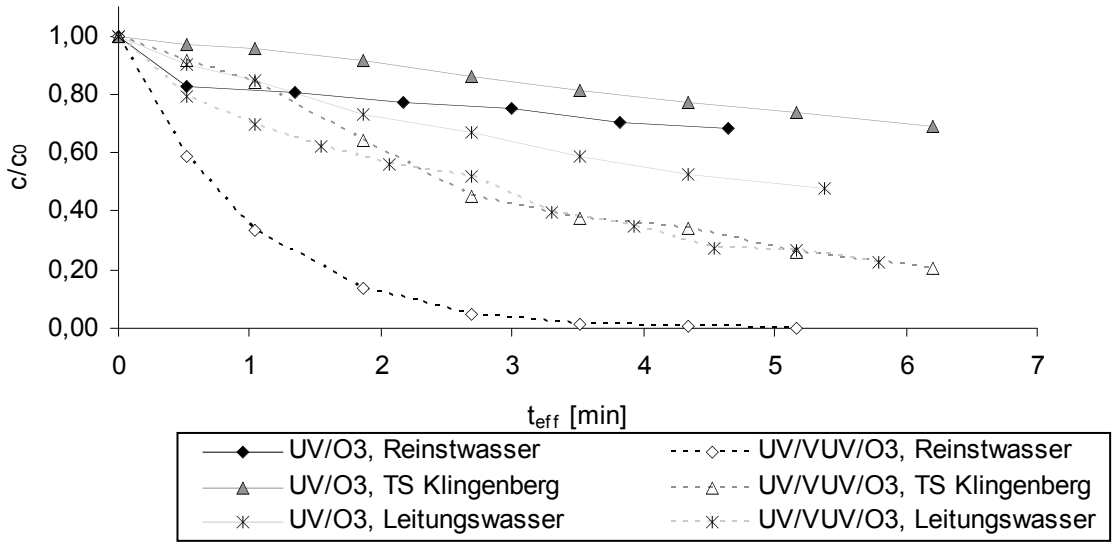

Abbildung 89: Abbau von Geosmin mittels UV/O3 und UV/VUV/O3 in verschiedenen Wässern (Ozondosis: 430 µg/min).

Auch in diesen Versuchen zeigte sich, dass in allen getesteten Wässern der Abbau mittels UV/VUV/O_3 effektiver ist als mittels UV/O_3. Mit dem UV/VUV/O_3-System wurden die höchsten Abbaugeschwindigkeiten in Reinstwasser erzielt und der Abbau in TSW und Leitungswasser verlief annähernd gleich schnell. Im Gegensatz dazu ergab sich mit dem UV/O_3-Prozess der effektivste Abbau in Leitungswasser und ein verzögerter Abbau in Reinstwasser und TSW. Anhand des Gehalts an Hydrogencarbonat und DOC (siehe Tabelle 6) der verwendeten Wässer kann die Radikalfängerkapazität abgeschätzt werden. Dabei ergab für das Reinstwasser der geringste Wert, da das Wasser nur einen geringen Rest-DOC-Gehalt enthält, der bei der Herstellung nicht entfernt wird, und für das TSW die höchste Radikalfängerkapazität. Da sich Leitungswasser und TSW in ihrer Radikalfängerkapazität unterscheiden, aber im UV/VUV/O_3-Prozess denselben Verlauf der Abbaukurve zeigen, wird vermutet, dass manche Wasserinhaltsstoffe zur Radikalbildung beitragen können. Beispielsweise können Fraktionen des NOM durch den Photosensibilisierungs-Effekt (Vgl. Abschnitt B4.4.3) den Abbau von organischen Spurenstoffen fördern und spielen somit nicht nur als Radikalfänger eine Rolle. Der höhere DOC-Gehalt des TSW könnte also nicht nur für die Radikalfängerkapazität eine Rolle spielen. Es konnte bisher nicht genau geklärt werden, warum beim UV/O_3-Prozess der Abbau in Leitungswasser schneller verläuft als in Reinstwasser. Hier kann nur ein Einfluss des in den Realwässern vorhandenen Nitrats (14,1 mg/L Nitrat im Leitungswasser, siehe Tabelle 1), welches bei der Oxidation auch radikalische Spezies bildet, vermutet werden. Allerdings wurde dieser Einfluss bei den bisherigen Versuchen noch nicht beobachtet und es müssten gezielte Untersuchungen zum Einfluss der Nitratkonzentration auf die Abbaugeschwindigkeit vorgenommen werden, um diesen Effekt zu bestätigen.

In den Versuchen konnte prinzipiell gezeigt werden, dass die neuartige UV-Technologie für den Abbau von Geruchsstoffen geeignet ist. Die Ergebnisse, die nach der weiteren baulichen Veränderung des Prototyps erzielt wurden, sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

B4.4.8 Vergleich der Versuchsanlagen

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Versuche im Prototyp des neuartigen UV-Strahlers auf die Versuche mit externer Ozongenerierung und weitere Anlagen, wurde der zur Verfügung gestellte Prototyp mehrfach bezüglich Reaktordurchmesser, Ozoneintrag und Strahlerleistungen verändert.

Tabelle 9: Geosminabbau in Reinstwasser (c0 = 100 ng/L) mit interner Ozongenerierung mit verschiedenen Anlagenparametern.

Reaktor-durchmesser (Volumenstrom [L/min])	Strahler-leistung [W]	Prozess	Ozondosis [µg/min] / $Ozon_{gelöst}$ [µg/L]	Bestrahlung für den Abbau von 90 % der Geosminkonzentration [J/m²]	Abbau-konstante k [m²/J]
klein	11	VUV	/	2000	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$
	11	VUV/O_3	20-30 µg/min	2000	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$
mittel (15 L/min)	21	VUV	/	Die Fluenz muss aktinometrisch oder biodosimetrisch bestimmt werden.	$2{,}79 \cdot 10^{-4}$
	21	VUV	426 µg/min		$3{,}56 \cdot 10^{-4}$
	60	VUV	/		$2{,}84 \cdot 10^{-4}$
	60	VUV/O_3	2 µg/L		$2{,}80 \cdot 10^{-4}$
	60	VUV/O_3	39 µg/L		$2{,}25 \cdot 10^{-4}$
groß (21 L/min)	60	VUV	/		$2{,}51 \cdot 10^{-4}$
110	21	VUV/O_3	426 µg/min		$2{,}28 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 10: Geosminabbau in Leitungswasser (c0 = 100 ng/L) mit interner Ozongenerierung mit verschiedenen Anlagenparametern.

Reaktor-durchmesser [mm] (Volumenstrom [L/min])	Strahler-leistung [W]	Prozess	Ozondosis [µg/min]	Bestrahlung für den Abbau von 90 % der Geosminkonzentration [J/m²]	Abbau-konstante k [m²/J]
klein	11	VUV	/	Die Fluenz muss aktinometrisch oder biodosimetrisch bestimmt werden.	3,72E-04
mittel (15 L/min)	21	VUV	/		8,34E-05
	21	VUV/O_3	426		1,01E-04
groß	21	VUV	/		3,10E-05
	21	VUV/O_3	426		6,20E-05

Es wird deutlich, dass durch Verkleinerung des Reaktors die Abbauleistung für Geosmin leicht verbessert werden konnte.

Tabelle 11 zeigt vergleichend die Ergebnisse des Geosminabbaus unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Die Ozonerzeugung erfolgte extern durch einen Strahler mit einer Leistung von 11 bzw. 21 W.

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstanten des Geosminabbau (c0 = 100 ng/L) bei Verwendung eines 11 W- und 60 W-Strahlers und externer Ozongenerierung (11 W / 21 W VUV-Strahler).

Medium	Prozess	Abbaukonstante k [m^2/J]	
		11 W	60 W
Reinstwasser	VUV	1,17E-03	1,13E-03
	UV/VUV/O_3 (11 W)	1,13E-03	8,75E-04
	UV/VUV/O_3 (21 W)	/	1,06E-03
Leitungswasser	VUV	3,72E-04	3,10E-04
	UV/VUV/O_3 (11 W)	/	2,68E-04
Talsperrenwasser	VUV	5,06E-04	5,15E-04

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl in Reinstwasser als auch in TSW gleiche Abbaukonstanten für den Abbau mittels VUV bei Verwendung des 11 W und des 60 W-Strahlers gefunden wurden. In Leitungswasser haben die ermittelten Abbaukonstanten zwar die gleiche Dimension, doch der Unterschied zwischen beiden Strahlern ist deutlich größer als in den anderen Abbauversuchen. Trotz einiger Unterschiede lässt sich abschließend feststellen, dass die Verwendung von strahlungsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten geeignet ist, den UV-basierten Abbau einzelner Stoffe systemunabhängig zu beschreiben. Auch bei Veränderungen im System war es möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen. Es ist folglich noch eine weitere Optimierung des Prototyps nötig.

B4.5 Weiterführende Untersuchungen

B4.5.1 Desinfektion und Wiederverkeimung

Falls neben der Geruchsstoffumsetzung gleichzeitig eine effiziente Desinfektion des Rohwassers erreicht werden könnte, wäre dies ein wesentlicher Vorteil des Einsatzes von UV-Verfahren. Deshalb wurde die Desinfektionsleistung des verwendeten UV-Reaktors sowie der Einfluss der zusätzlichen Ozondosierung auf

Desinfektion und Wiederverkeimung untersucht. Die Trinkwasserverordnung schreibt vor, dass im Wasser für den menschlichen Gebrauch keine *Escherichia coli* (*E. coli*), Enterokokken und coliforme Bakterien in 100 mL Wasser nachweisbar sein sollen [TrinkwV 2001 §5 Abs. 2, Anlage 1]. In der vorhergehenden Fassung [TrinkwV 1990 §1] wird als zusätzlicher Richtwert noch angegeben, dass die Zahl der koloniebildenden Einheiten 100 KBE je mL bei 22 °C und 36 °C nicht überschreiten soll. Abbildung 90 zeigt die Inaktivierungskurven mit UV- und UV/VUV-Bestrahlung für coliforme Bakterien, *E. coli*, Umweltkeime und die isolierten Sporenbildner.

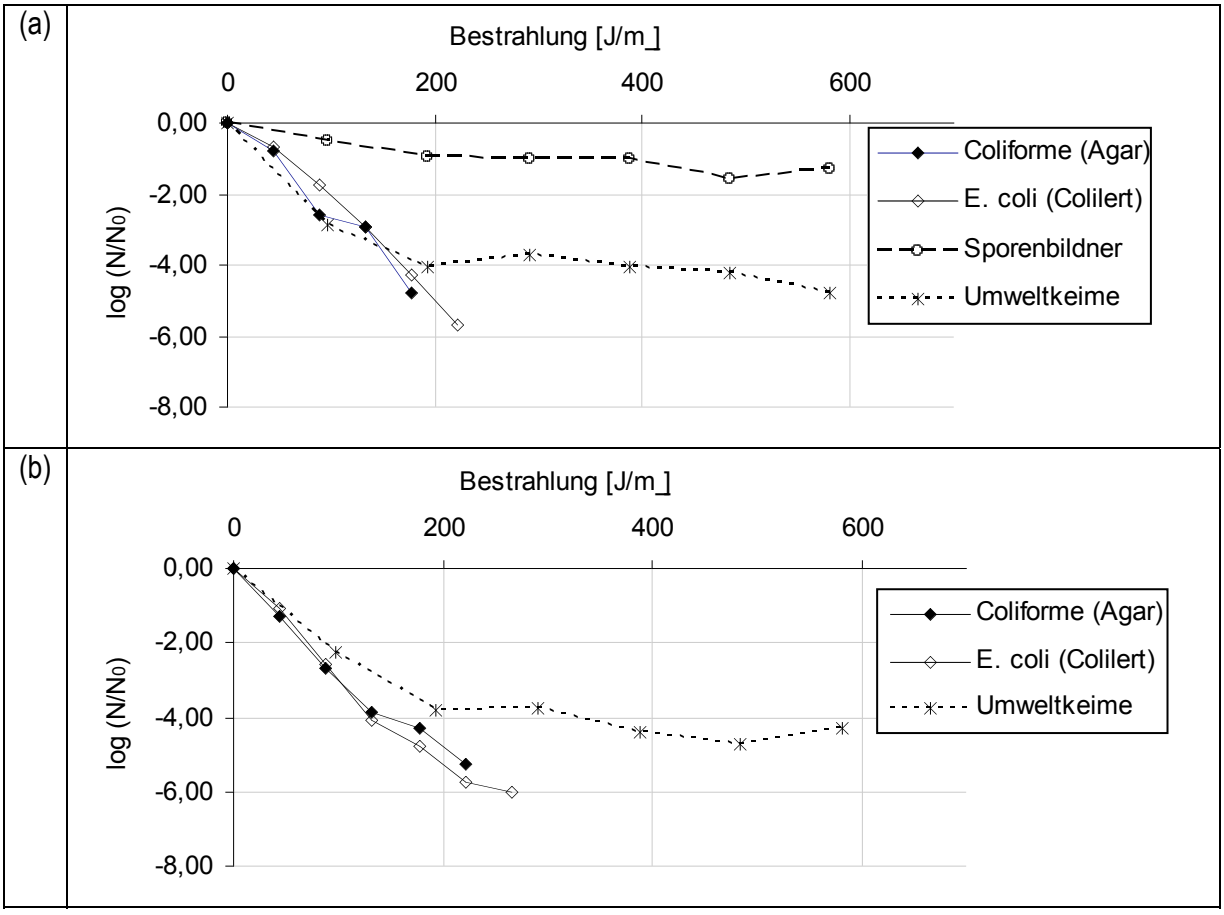

Abbildung 90: Inaktivierung mittels UV-Bestrahlung (a) und UV/VUV-Bestrahlung (b).

Die Inaktivierungskurven zeigen keinen Unterschied zwischen der Bestrahlung bei 254 nm bzw. bei 254 und 185 nm, d.h. der emittierte VUV-Anteil hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Desinfektionsleistung. Für die coliformen Keime und speziell *E. coli* zeigt sich eine gleichmäßige Inaktivierung mit zunehmender Bestrahlung. Bei den Umweltkeimen waren auch bei längeren Bestrahlungszeiten noch vegetative Keime

erhalten, bei denen es sich vermutlich um sporenbildene Formen wie *Clostridium perfringens* handelt. Für sporenbildende Keime wie *Clostridium perfringens* besteht ein Grenzwert von 0/100 mL [Trinkwasserverordnung 2001]. Durch eine Isolierung der möglichen Sporenbildner konnte bestätigt werden, dass diese Formen nicht mit den verwendeten Bestrahlungen inaktiviert werden können. Bei Anwendung des UV/O_3-Verfahrens (Ozonerzeugung mittels Ozongenerator) zur Desinfektion konnten die Umweltkeime im gleichen Maß inaktiviert werden wie die coliformen Keime (Daten nicht dargestellt). Das zudosierte Ozon bewirkt eine Schädigung der Zellmembran und stört die enzymatische Aktivität und somit können auch die UV-resistenten Keime inaktiviert werden [EPA Guidance manual 1999; Wuhrmann 1957].

UV- und UV/VUV-Bestrahlung sowie die Kombination mit Ozondosierung sind folglich gut geeignet, um eine vollständige Desinfektion des zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Oberflächenwassers zu erreichen. Allerdings wird in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung 2001 darauf hingewiesen, dass UV-Bestrahlung sowie Dosierung von Ozon „nicht anwendbar für die Aufrechterhaltung einer Desinfektionskapazität im Verteilungsnetz“ [S. 27, S. 28, Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung 2001] sind. Es muss deshalb sichergestellt sein, dass die mikrobiologischen Grenzwerte der Trinkwasserverordnung auch nach Anwendung dieser Verfahren eingehalten werden. Aufgrund dieser Anforderung wurde die Wiederverkeimung unter verschiedenen Bedingungen nach 24 – 96 h untersucht. Es zeigte sich für die coliformen Bakterien, dass bereits nach 24 h bei 22 und 36 °C Bebrütungstemperatur wieder reproduktionsfähige Keime nachweisbar waren, allerdings konnte nur eine Reaktivierung von max. 1 % der Ausgangskeimzahl festgestellt werden. Unter 10 °C konnte keine Wiederverkeimung festgestellt werden und die Bebrütung bei 22 ° C und 36 °C sowie unter Tageslichteinfluss und Ausschluss von Tageslicht zeigte keine signifikanten Unterschiede. Aufgrund der guten Rohwasserqualität des verwendeten Oberflächenwassers (siehe Abschnitt B3.3.1) kann man davon ausgehen, dass die Reaktivierung der coliformen Bakterien nach der UV-Bestrahlung keine Rolle spielt.

Im Gegensatz zu den coliformen Keimen ergaben sich bei der Untersuchung der Umweltkeime wesentlich höhere Werte für die Wiederverkeimung (bezogen auf die Ausgangskeimzahl). Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die Ausgangskeimzahlen aufgrund UV-resistenter Formen nicht vollständig inaktiviert werden konnten und so neben der Photo- und Dunkelreaktivierung die Reproduktion dieser resistenten Keime einen großen Beitrag zur Wiederverkeimung leistet.

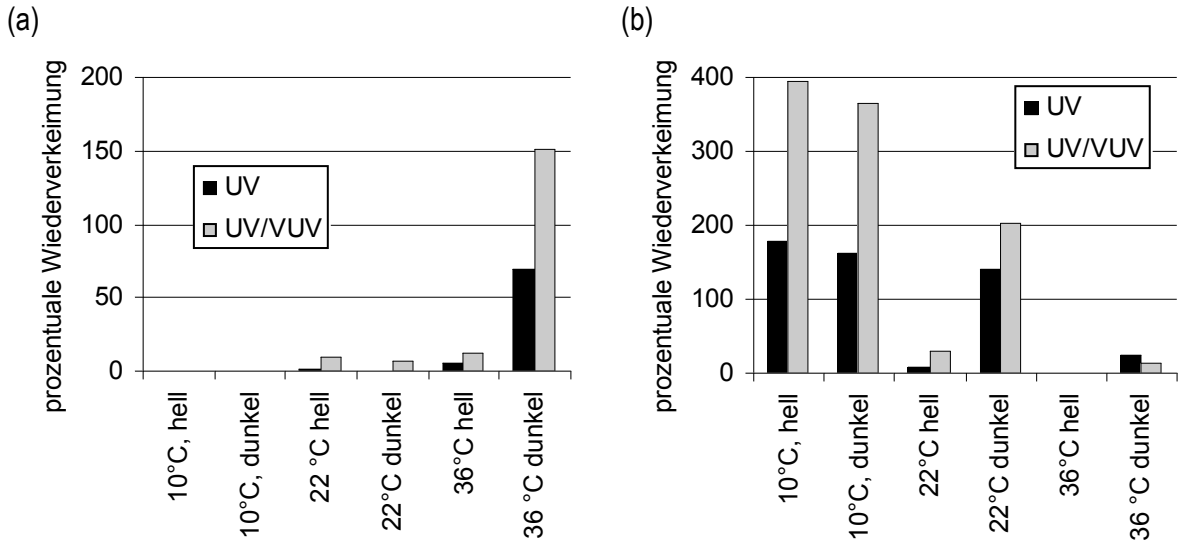

Abbildung 91: Prozentuale Wiederverkeimung der Umweltkeime nach UV- und UV/VUV-Bestrahlung (600 J/m²) nach 24 h (a) und 96 h (b).

In Abbildung 91 ist zu erkennen, dass in den ersten 24 h die Wiederverkeimung hauptsächlich durch Dunkelreaktivierung bei der höchsten untersuchten Temperatur eine Rolle spielt. Nach 96 h traten auch bei der niedrigsten untersuchten Temperatur sehr hohe Wiederverkeimungsraten auf, während die erfassten Keimzahlen bei den höheren Temperaturen bereits rückläufig waren, da nach dieser Zeitspanne die Nährstoffe in den Ansätzen aufgebraucht waren. Zudem konnte bei fast allen Temperaturen und Zeitpunkten eine höhere Wiederverkeimung nach der Behandlung mit UV/VUV festgestellt werden. Ein Grund für diesen Effekt ist die Umwandlung des NOM durch die Hydroxylradikale, denn die dabei gebildeten kleiner NOM-Fraktionen sind besser bioverfügbar. Ein ähnlicher Effekt zeigte sich auch nach Anwendung von UV/O_3 mit hohen Ozondosen (1000 µg/min) zur Desinfektion.

Um die Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität auch langfristig (im Verteilungsnetz) sicherzustellen, wurde untersucht, welche Mengen der Sekundärdesinfektionsmittel Silber und Chlor zugegeben werden müssen. Abbildung 92 fasst die Untersuchungsergebnisse für die coliformen Bakterien bei Zugabe von Calciumhypochlorit zusammen.

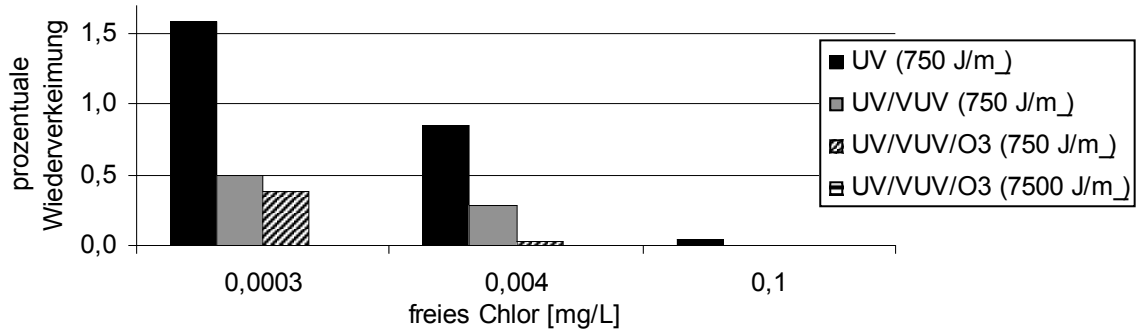

Abbildung 92: Reaktivierung der coliformen Keime nach UV-Desinfektion und Zugabe von Calciumhypochlorit in 24 h bei 36 °C.

Die Chlorzugaben wurden so gewählt, dass nach der Chlorzehrung durch den NOM des Wassers noch die angegebenen Konzentrationen an freiem Chlor nachweisbar waren. Laut der Liste der Aufbereitungsverfahren und Desinfektionsmittel nach §11 TrinkwV 2001 dürfen max. 1,2 mg/L freies Chlor eingesetzt werden und die Restkonzentration sollte mind. 0,1 mg/L betragen. Schon mit der Mindestrestkonzentration konnte in den meisten Versuchen die Desinfektion sichergestellt werden, teilweise waren auch geringe Konzentrationen an freiem Chlor ausreichend. Eine Minimierung der Chlordosierung reduziert auch immer die Bildung chlorierter Desinfektionsnebenprodukte und sollte deshalb angestrebt werden. Silber darf zur Konservierung des Wassers nur in kleineren Anlagen (bis 1.000 m³/a) mit Zugaben bis 0,1 mg/L und Restkonzentration: 0,08 mg/L eingesetzt werden. Da es auch in Form von Kartuschen eingesetzt werden kann, eignet sich Silber besonders für den dezentralen Einsatz und könnte so auch in die neuartige UV-Technologie mit interner Ozongenerierung integriert werden [U. S. Patent Application Publication US 2008/0142452 A1]. Die Untersuchungen zeigten, dass die Desinfektionskapazität nach UV-Bestrahlung (750 und 7500 J/m²) mit 0,02 mg/L Ag (geringere Konzentrationen wurden nicht untersucht) aufrechterhalten werden konnte. Eine Zugabe von mind. 0,005 mg/L Ag nach UV/VUV/O_3 (750 und 7500 J/m²) ergab, dass auch mit diesen geringen Konzentrationen keine Reaktivierung der coliformen Bakterien stattfindet.

Es konnte gezeigt werden, dass die für den Geruchsstoffabbau benötigten Bestrahlungen ausreichen, um eine vollständige Desinfektion zu erreichen. Allerdings müssen bei Einsatz der UV-Desinfektion weitere Maßnahmen, z. B. Einsatz geringer Chlormengen oder einer Silberkartusche, vorgenommen werden, um die Inaktivierung der Mikroorganismen während des Transportes durch das Trinkwasserverteilungssystem sicherzustellen.

B4.5.2 Nebenproduktbildung: Nitrit

Die Entstehung von Nitrit bei der Bestrahlung von nitrathaltigen Wässern kann auf zwei Wegen erfolgen. Nitrit kann einerseits durch die Photolyse von Nitrat bei Wellenlängen über 200 nm und anschließende Radikal-Radikal-Reaktionen entstehen. Ein ausführliches Reaktionsschema wird bei Mack und Bolton [1999] und Mark et al. [1996] gegeben.

$$NO_3^- \xrightarrow{h\upsilon(>200nm)} NO_2\bullet + O\bullet^-$$
$$2\,NO_2\bullet + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + 2\,H^+$$

[Thomson 2004] [10]

Aufgrund des geringen molaren Absorptionskoeffizienten von Nitrat bei 254 nm führt dieser Weg nur sehr langsam zur Umsetzung von Nitrat zu Nitrit. Von Sonntag und Schuchmann [1992] konnten zeigen, dass bei UV-Bestrahlung einer Nitratlösung (c_0 = 50 mg/L) die Nitritbildung den Grenzwert 0,1 mg/L nicht übersteigt.

Im Gegensatz dazu führt der zweite Weg, welcher bei der VUV-Bestrahlung nitrathaltiger Wässer auftritt, wesentlich schneller zur Nitritbildung. Die Bildung ist auf die bei der Photolyse des Wasser entstehenden solvatisierten Elektronen und Wasserstoffatome (siehe Abschnitt B2.3) zurückzuführen und die wichtigsten Reaktionen sind im Folgenden zusammengestellt [Gonzalez & Braun 1995].

$$NO_3^- + H\bullet \rightarrow NO_3H\bullet^- \leftrightarrow (NO_3\bullet)^{2-} + H^+$$
$$NO_3^- + e_{aq}^- \rightarrow (NO_3\bullet)^{2-}$$
$$NO_3H\bullet^- + H_2O \rightarrow NO_2\bullet + HO^-$$
$$2\,NO_2\bullet \leftrightarrow N_2O_4 \rightarrow NO_3^- + NO_2^- + 2\,H^+$$

[Thomson 2004] [11]

Die Bildung von Nitrit ist stark abhängig vom Sauerstoffgehalt und der Temperatur, da solvatisierte Elektronen und Wasserstoffatome schnell mit Sauerstoff reagieren. In Gegenwart von NOM erreicht die Nitritkonzentration maximal 10 % der Nitratkonzentration, wobei gleichzeitig die organische Substanz abgebaut wird [Gonzalez & Braun 1996]. Abbildung 93 zeigt die Ergebnisse einiger Versuche zur Nitritbildung.

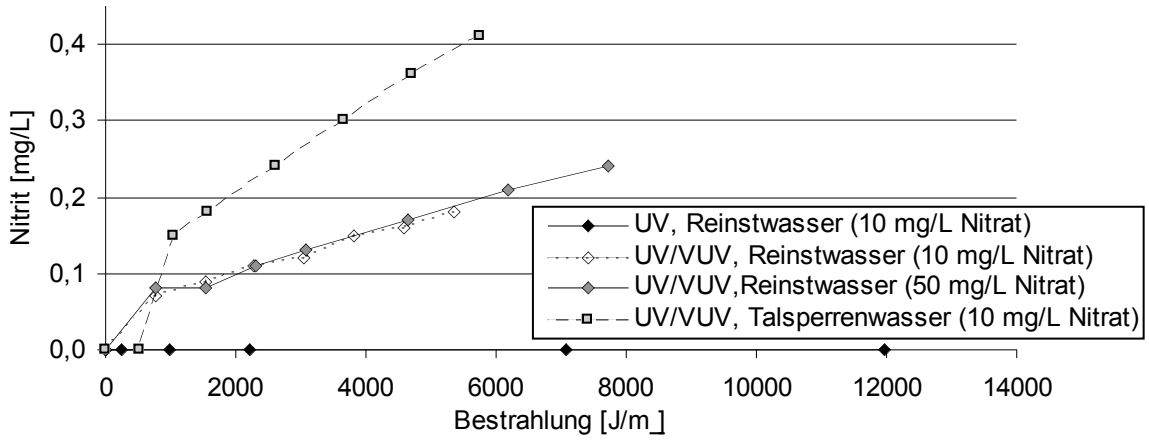

Abbildung 93: Nitritbildung bei UV- und UV/VUV-Bestrahlung nitrathaltiger Wässer.

Wie in Abbildung 93 zu sehen ist wird bei UV-Bestrahlung in der Laborversuchsanlage (44 mm) in Reinstwasser mit 10 mg/L Nitrat kein Nitrit gebildet. Die Photolyse von Nitrat bei Wellenlängen 254 nm scheint folglich unter den Versuchsbedingungen nicht zur Nitritbildung beizutragen. Im Vergleich dazu wird bei zusätzlicher Bestrahlung im VUV-Bereich erwartungsgemäß Nitrit gebildet. Die Reaktion von Nitrat mit den gebildeten solvatisierten Elektronen und Wasserstoffatomen führt zur Bildung von Nitrit. Die Konzentration an gebildetem Nitrit ist abhängig von der Matrix des verwendeten Wassers, aber im betrachteten Bereich nicht von der Ausgangskonzentration an Nitrat. Bei der Bestrahlung von Reinstwasser und TSW mit UV/VUV wurde bei einer Bestrahlung, die nötig ist um 90 % der GS Geosmin und 2-MIB abzubauen, der vorgeschriebene Grenzwert von 0,1 mg/L (am Wasserwerksausgang) überschritten.

Laut Gonzalez & Braun [1995] kann Nitrit durch Hydroxylradikale zurück zu Nitrat oxidiert werden und zudem konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden, dass die Nitritbildung durch VUV-Bestrahlung bei Zudosierung von Ozon verhindert werden kann [Sona 2006, Echigo 1999]. Dies konnte auch in den durchgeführten Versuchen bestätigt werden. Bei Zugabe von 900 µg/min Ozon (produziert mit dem Ozongenerator) konnte in Reinstwasser und TSW keine Nitritbildung aus 10 mg/L Nitrat festgestellt werden. Ein weiterer Versuch in Reinstwasser ergab, dass auch die Zugabe von 20 µg/min Ozon, die mittels des VUV-Strahlers extern generiert wurden, eine Nitritbildung verhindern konnte. Um zu überprüfen, warum die Nitritbildung nicht beobachtet wurde, wurden 4 mg/L Nitrit im Reinstwasser vorgelegt und mit Sauerstoff bzw. Ozon behandelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 94 dargestellt.

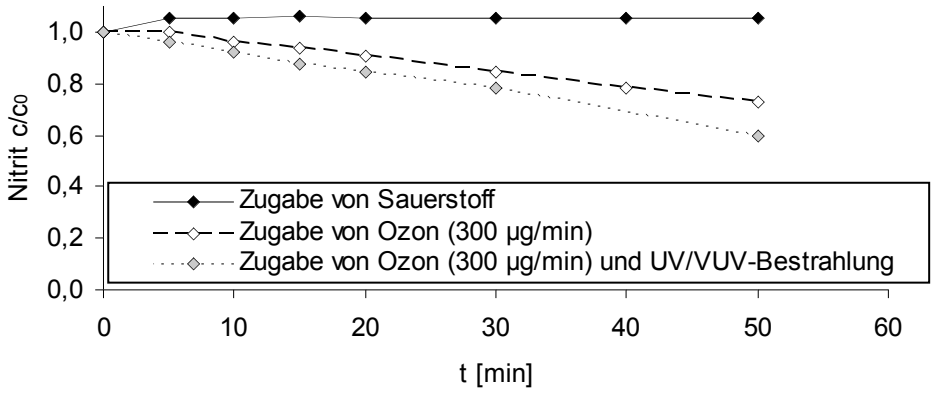

Abbildung 94: Oxidation von Nitrit.

Durch Zudosierung von Sauerstoff konnte Nitrit nicht oxidiert werden, aber bei Zudosierung von Ozon wurde ein Rückgang der Nitritkonzentration bei gleichzeitigem Anstieg der Nitratkonzentration festgestellt. Daraus kann man schließen, dass das unter UV/VUV-Bestrahlung gebildete Nitrit oxidiert wird. Im Versuch mit Ozonzudosierung und gleichzeitiger UV/VUV-Bestrahlung konnte mehr Nitrit zu Nitrat umgesetzt werden. Aufgrund dieses Ergebnisses kann vermutet werden, dass auch die Hydroxyladikale neben dem Ozon eine Rolle bei der Umsetzung von Nitrit zu Nitrat spielen.

Weitere Versuche zur Nitritbildung wurden im kleinen Laborreaktor (44 mm) unter Verwendung verschiedener Strahler (11 W und 60 W) durchgeführt. Die Ozongenerierung erfolgte extern durch Nutzung einer zweiten VUV-Strahlungsquelle mit Leistungen von 11 W und 21 W. Entsprechend konnten Ozondosen von 20-30 µg/min und 120 µg/min zugegeben werden.

Die Versuche wurden in Leitungswasser, aufgestockt auf 50 mg/L Nitrat, dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung 2001, durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

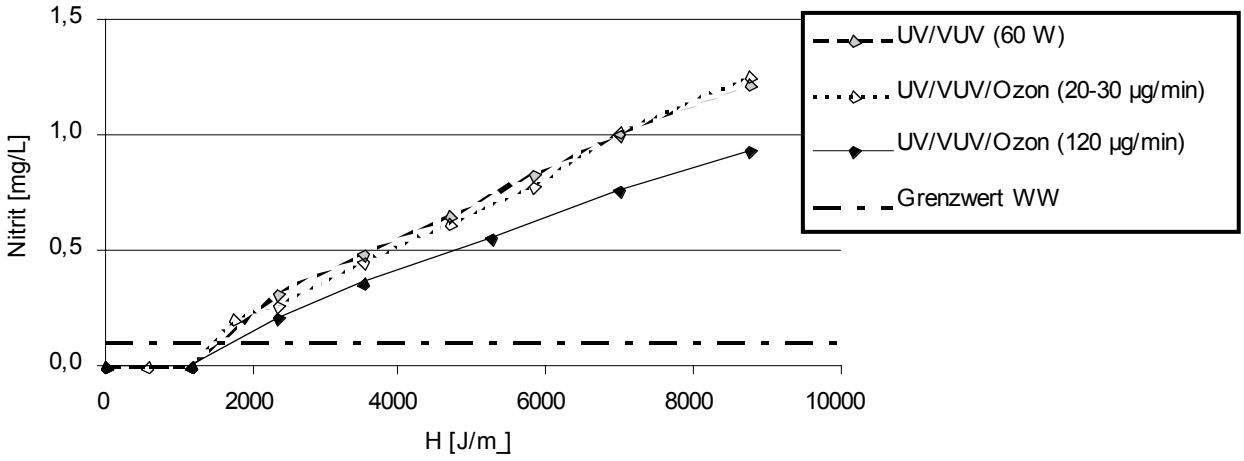

Abbildung 95: Nitritbildung in Leitungswasser (Aufstockung: [NO3-] = 50 mg/L), UV/VUV-Strahlenquelle mit 60 W.

In den Versuchen mit dem 60 W UV/VUV-Strahler konnte die Nitritbildung weder in Leitungswasser noch in Reinstwasser und auch mit einer Ozonzugabe von 120 µg/min vermieden werden. Im Vergleich zur Ozondosis von 20-30 mg/min, wurde mit einer Dosis von 120 µg/min weniger Nitrit gebildet, doch auch in diesem Fall wurde der Grenzwert am WW-Ausgang deutlich überschritten. Laut der Abbaukonstanten von Geosmin in Leitungswasser werden in diesem System zum Abbau von 90 % der Ausgangskonzentration ca. 7500 J/m^2 benötigt. Es ist davon auszugehen, dass bis zu dieser Bestrahlung auch mit Ozonzugabe der Grenzwert beim Verbraucher von 0,5 mg/L überschritten wird.

In den Versuchen zeigte sich, dass trotz gleicher Abbaukonstanten für Geosmin bei Verwendung des 60 W-Strahlers die Nitritbildung nicht vermieden werden konnte. Es kann nur vermutet werden, dass bei der kürzeren Bestrahlungszeit, die sich beim Einsatz des Strahlers mit der höheren Leistung ergibt, das zugegebene Ozon das gebildete Nitrit nicht schnell genug wieder umsetzen kann.

Die Bildung von Nitrit wurde auch im Prototyp des neuen Reaktors (110 mm, 21 W UV/VUV-Strahler) untersucht.

Abbildung **96** zeigt die Ergebnisse der Versuche in Leitungswasser (Nitratkonzentration siehe Tabelle 7).

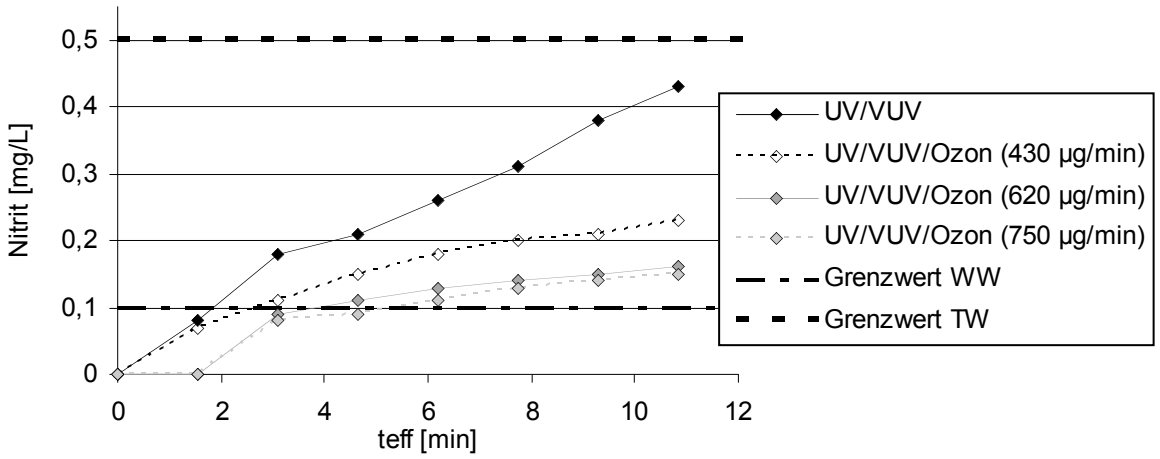

Abbildung 96: Nitritbildung in Leitungswasser, Versuch mit dem Prototyp des neuen Reaktors (Nitritgrenzwerte laut Trinkwasserverordnung 2001, TW – Trinkwasser, WW – Ausgang des Wasserwerkes).

Im Prototyp des neuen Reaktors wurde mit der Bestrahlung, die nötig ist, um 90 % Geosmin abzubauen, deutlich mehr Nitrit gebildet als in dem anderen UV-Reaktor. Allerdings lagen aufgrund der noch nötigen Optimierung des Bestrahlungsprozesses die benötigten Bestrahlungsdosen deutlich höher. Auch bei Zudosierung von Ozon konnte die Nitritbildung nicht vollständig verhindert werden und die Konzentration erreichte immer noch Werte oberhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung. Es bleibt weiterhin zu untersuchen, wieviel Nitrit im Prototyp unter weiter optimierten Bestrahlungsbedingungen gebildet wird.

Mit dem veränderten Prototyp (76 mm, max Wasserstrom 15 L/min) wurde die Nitritbildung unter Nutzung des Strahlers mit 21 W erneut untersucht. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Ozondosen (140 und 430 µg/min) in Leitungswasser durchgeführt, welches eine Nitratkonzentration von etwa 10 mg/L aufwies. Die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

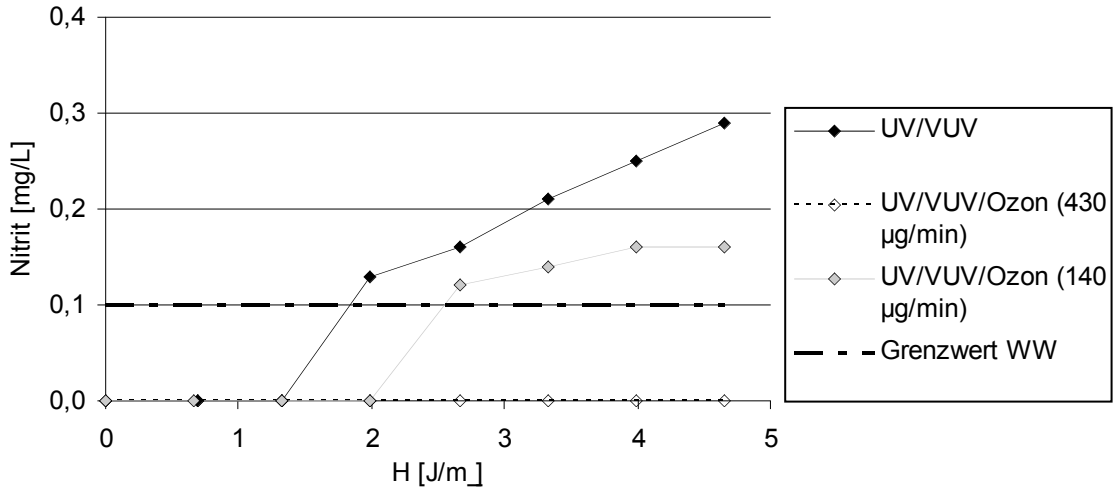

Abbildung 97: Nitritbildung in Leitungswasser im veränderten Prototyp.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Vermeidung der Nitritbildung im veränderten Prototyp mit einer Ozondosis von 430 µg/min möglich ist. Bei der zweiten untersuchten Ozondosis von 140 µg/min konnte allerdings noch eine Nitritbildung beobachtet werden. In einem weiteren Versuch mit einer vorgelegten Nitritkonzentration von 0,5 mg/L konnte gezeigt werden, dass mit einer Ozondosis von 430 µg/min das vorgelegte Nitrit zu Nitrat umgesetzt wird.

Es konnte grundsätzlich gezeigt werden, dass auch mit interner Ozonerzeugung die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes Nitrit vermindert bzw. verhindert werden kann. Da aus den Versuchen zum Geosminabbau ersichtlich wurde, dass der Prototyp mit interner Ozongenerierung noch weiter optimiert werden muss, sollten weitere Versuche zur Nitritbildung nach Optimierung des Geruchsstoffabbaus erfolgen.

B4.5.3 Nebenproduktbildung: Bromat

Zur Bromatbildung wurden zwei Versuche im Laborversuchsreaktor mit 44 mm Durchmesser und dem 60 W-Strahler durchgeführt. Ozon wurde extern erzeugt und in einer Dosis von 20-30 µg/min zugegeben. Als Matrix für die Versuche wurde Leitungswasser verwendet, in dem die Bromidkonzentration auf 1 mg/L eingestellt wurde. Bei einer Bestrahlung von 8600 J/m², die ausreicht, um die Geosminkonzentration um 90 % zu reduzieren, konnte keine Bromatbildung ermittelt werden. Die durchgeführten Untersuchungen erlauben eine erste Einschätzung zur Bromatbildung. Einerseits wurde eine sehr hohe Ausgangskonzentration an Bromid

gewählt, andererseits wurde auch nur mit geringen Ozondosen gearbeitet. Die durch den externen Strahler produzierte Ozondosis war nur bei den längeren Bestrahlungszeiten bei Verwendung des 11 W-Strahlers ausreichend um die Bildung von Nitrit zu verhindern. Bei den oben aufgeführten Versuchen mit dem 60 W-Strahler konnte zwar kein Bromat nachgewiesen werden, aber es wurden auch erhebliche Mengen Nitrit gebildet (siehe Abschnitt B4.5.2). Es ist somit notwendig nach einer Optimierung des Prototypen mit interner Ozonerzeugung neben der Nitritbildung auch zu überprüfen, ob während des Bestrahlungsprozesses Bromat gebildet wird, um festzulegen, ob der Bestrahlungsprozess auch bei bromidhaltigen Wässern zur Geruchsstoffreduzierung eingesetzt werden kann.

B5 Diskussion – Vergleich der verwendeten Verfahren

Für den Vergleich von AOPs führten Bolton et al. [1996] das Bewertungskriterium der „electrical energy per order“ (EE/O) ein. EE/O ist die elektrische Energie, die aufgewendet werden muss, um die Konzentration eines Spurenschadstoffes in 1 m³ Wasser um eine Größenordnung zu reduzieren. Voraussetzung für die Anwendung dieses Bewertungskriteriums ist, dass der Abbau einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt, also unabhängig von der Ausgangskonzentration ist. Für Batchsysteme berechnet sich EE/O nach folgender Gleichung:

$$EE/O = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log\left(\frac{c_0}{c}\right)} \qquad [12]$$

mit: P – elektrische Leistung [kW]
V – Volumen an behandeltem Wasser [L]
t – Behandlungszeit [min]
c_i – Ausgangskonzentration des Spurenstoffes
c – Konzentration des Spurenstoffes

Man kann auch direkt die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k [1/min] in Gleichung 12 einsetzen:

$$EE/O = \frac{P \cdot 38{,}4}{V \cdot k} \qquad [13]$$

Für die UV-basierten Verfahren wird die elektrische Leistung des Strahlers als Energieverbrauch herangezogen. Bei der Verwendung von Ozon, welches aus Sauerstoff durch stille elektrische Entladung erzeugt wird, setzt man einen Energieverbrauch von 12 kWh je kg Ozon an. Wasserstoffperoxid kann als gespeicherte elektrische Energie betrachtet werden und 1 kg H_2O_2 entspricht 10 kWh [Müller 2001]. EE/O ist als Vergleichsgröße unabhängig von Bestrahlungsstärke, Durchfluss und Reaktorvolumen solange der Abbau dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung folgt [Bolton & Cater 1994].

Um die für den Geruchsstoffabbau verwendeten UV-basierten Verfahren miteinander zu vergleichen wurden die EE/O-Werte für den Abbau in Reinstwasser und Wasser der TS Klingenberg berechnet.

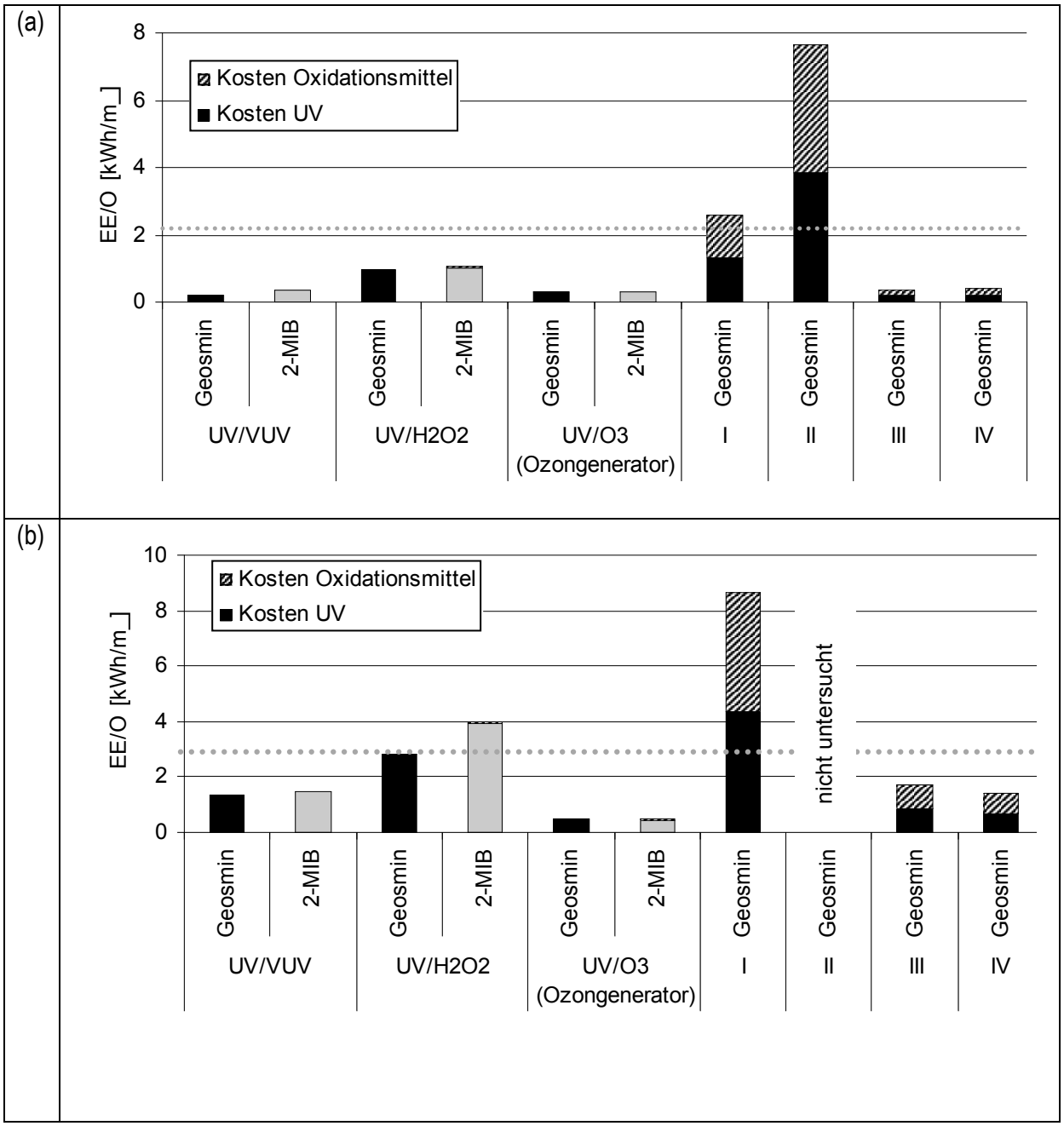

Abbildung 98: EE/O für den Abbau von Geosmin und 2-MIB in Reinstwasser (a) und TSW (b) mittels UV-basierter AOPs (I – UV/O3, O3 aus O2 mittels VUV, II – UV/O3, O3 aus Luft mittels VUV, III – UV/VUV/O3, O3 aus O2 mittels VUV, IV – UV/VUV/O3, O3 aus Luft mittels VUV).

Wie bereits aus den Abbaukurven ersichtlich wird 2-MIB langsamer abgebaut als Geosmin und es ergeben sich somit höhere EE/O-Werte für 2-MIB. Ebenso wirkt sich der organische Hintergrund des TSW verzögernd auf den Abbau aus und es ergeben sich in TSW höhere EE/O-Werte als in Reinstwasser. Zudem ist zu

erkennen, dass die Kosten für die UV-Bestrahlung deutlich über den Kosten für die Oxidationsmittel H2O2 und O3 liegen, wenn Ozon mittels des Ozongenerators hergestellt wird. Bolton und Carter [1994] beschrieben bereits, dass die Kosten für den Energieverbrauch meist über den Kosten des Oxidationsmittels liegen, wenn die Ausgangskonzentration des Spurenschadstoffes im unteren mg/L-Bereich oder darunter liegen. Bei höheren Ausgangskonzentrationen des Schadstoffes können die Kosten für das Oxidationsmittel die Gesamtkosten dominieren. Wird Ozon nicht mittels eines Ozongenerators, sondern mit Hilfe eines zweiten VUV-Strahlers erzeugt, ergeben sich auch für diese Aufbereitungsverfahren höhere Energiekosten. Eine Integrierung der Ozonerzeugung in den UV-Strahler, wie sie im neuen Reaktorkonzept vorgesehen ist, könnte die Aufbereitungskosten nahezu halbieren. Andreozzi et al. [1999] und Rosenfeldt et al. [2005] geben einen Grenzwert für EE/O von 2,5 kWh/m³ an, unterhalb dessen die Anwendung eines Verfahrens ökonomisch effizient ist. Dieses Limit für EE/O ist in Abbildung 98 mit dargestellt. Bei der Aufbereitung von Geosmin und 2-MIB aus Reinstwasser wurden nur bei Anwendung von UV/O_3 EE/O-Werte über dem Limit erreicht, da aufgrund der geringen Ozondosis sehr lange Bestrahlungszeiten notwendig sind, um 90 % Abbau des Geruchsstoffes zu erreichen. Dies wird auch nochmals deutlich beim Vergleich der Daten für die Ozongenerierung aus Luft und Sauerstoff, wo sich durch die geringere Ozonproduktion aus Luft höhere Aufbereitungskosten ergeben, deshalb wurde dieses Verfahren auch nicht für TSW untersucht. Im Gegensatz zu UV/O_3 werden beim UV/VUV/O_3-Verfahren durch den VUV-Anteil der Strahlung auch Hydroxylradikale erzeugt, die wesentlich zum Abbau von Geosmin beitragen, somit entstehen deutlich geringere Aufbereitungskosten. Wie bereits in den Abbauversuchen zu sehen war, hat die Ozondosis, also auch die Ozongenerierung aus Luft oder Sauerstoff, bei UV/VUV/O_3 keinen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit und somit auch die Kosten.

Im TSW lassen sich nur mit den Verfahren VUV, UV/O_3 (Ozon mittels Ozongenerator erzeugt) und UV/VUV/O_3 (Ozonerzeugung mittels VUV-Strahler) Aufbereitungskosten unter dem Limit von 2,5 kWh/m³ erreichen, die Anwendung von UV/H_2O_2 ist mit der dargestellten H_2O_2-Dosis (3,6 mg/L) in dieser Matrix nicht ökonomisch effizient. Die Abhängigkeit des Energieverbrauchs von der eingesetzten H_2O_2-Dosis zeigt Abbildung 50 beispielhaft für den Abbau von Geosmin in Reinstwasser. Wie bereits aus Abbildung 79 ersichtlich werden bei steigender H_2O_2-Konzentration mehr Hydroxylradikale gebildet, somit verläuft der Geruchsstoffabbau schneller, die benötigte Bestrahlungszeit wird geringer und die Aufbereitungskosten sinken. Andererseits wird H_2O_2 während des Versuches kaum abgebaut, so dass bei hohen Zugabemengen hohe Restkonzentrationen verbleiben, die aus dem aufbereiteten Wasser entfernt werden müssen.

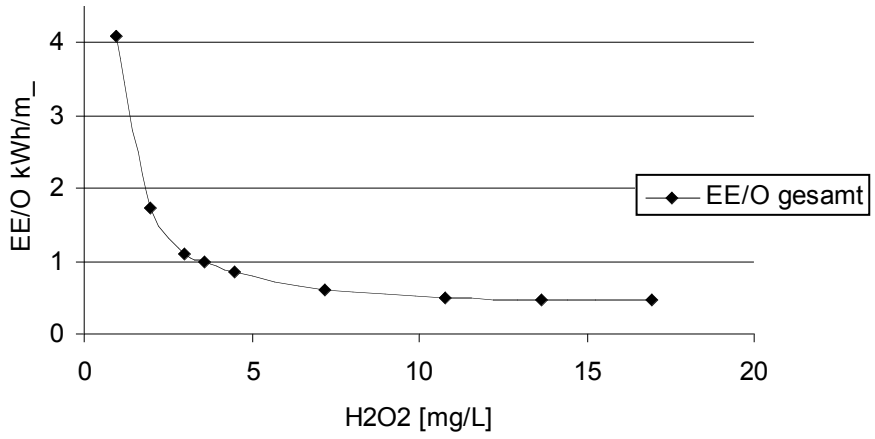

Abbildung 99: EE/O für den Abbau von Geosmin in Reinstwasser bei verschiedenen H2O2-Konzentrationen.

In Abbildung 100 sind noch einmal vergleichend die EE/O-Werte für den Abbau der beiden untersuchten GS in Reinstwasser, Leitungswasser und TSW dargestellt. Dabei wurden die Prozesse UV/VUV-Bestrahlung ohne Ozonung und mit Zugabe von extern erzeugtem Ozon herangezogen. Im Gegensatz zu Reinstwasser und TSW entspricht die Zusammensetzung von Leitungswasser am ehesten der Zusammensetzung des Rohwassers am Ende der Aufbereitung im Wasserwerk, der Stelle an der üblicherweise eine UV-Desinfektion durchgeführt wird.

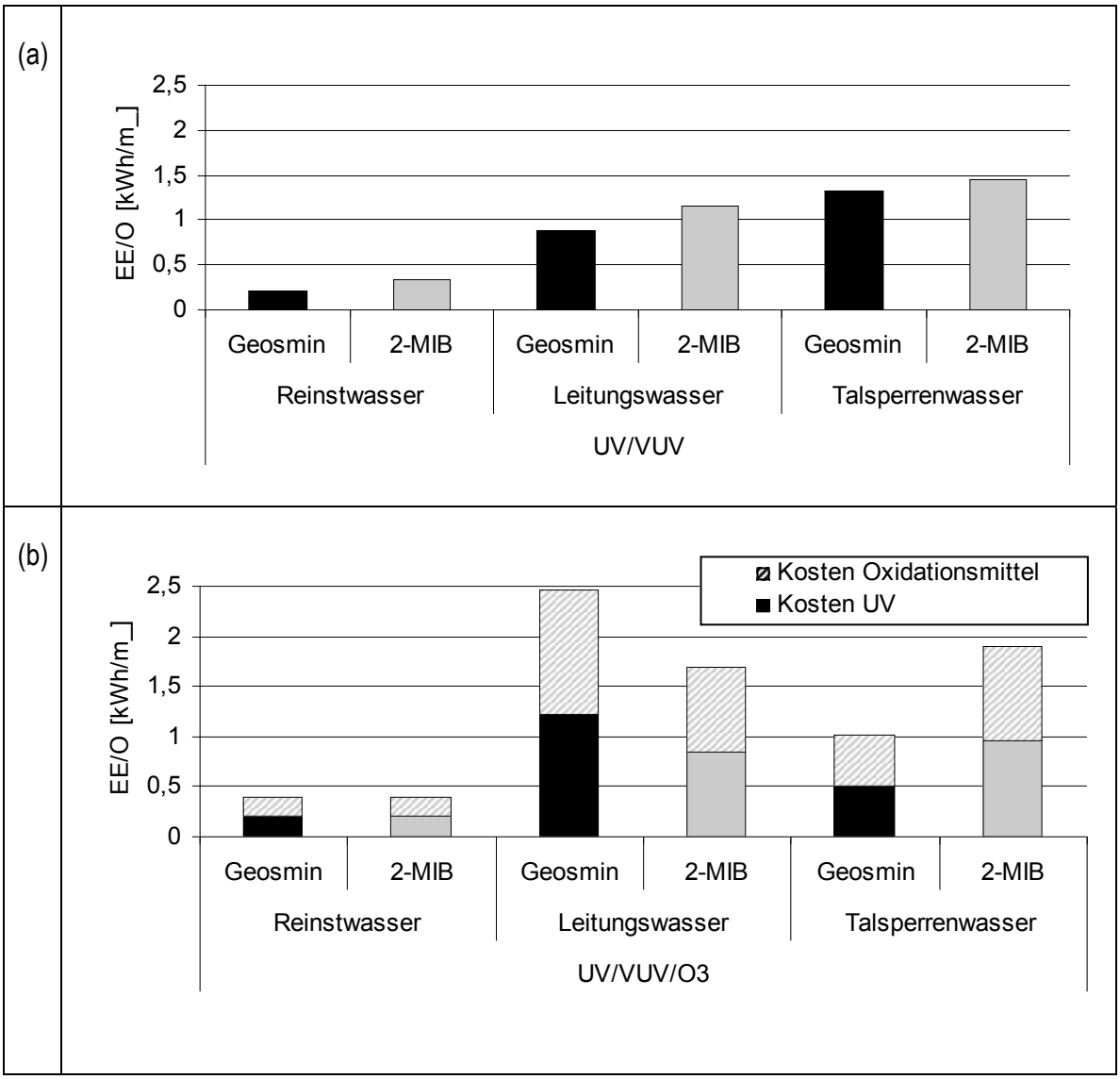

Abbildung 100: Vergleich der EE/O-Werte für den Abbau von Geosmin und 2-MIB in verschiedenen Matrizes mittels UV/VUV (a) und UV/VUV/O3 (externe Ozonerzeugung aus Luft) (b).

Aufgrund der externen Ozonerzeugung und somit der Verwendung von zwei Strahlern, einem für die Bestrahlung und dem zweiten zur Ozonerzeugung, ergeben sich für den Prozess UV/VUV/O_3 höhere EE/O-Werte als für die UV/VUV-Bestrahlung. Wenn man allerdings die interne Ozonerzeugung nutzen würde und folglich nur ein Strahler zum Einsatz kommt, können die Aufbereitungskosten in Leitungs- und TSW durch Zugabe von Ozon verringert werden. Dies ist auf die Erzeugung von Hydroxylradikalen durch Reaktion von

Ozon mit den Wasserinhaltsstoffen zurückzuführen. Zudem ist zu erkennen, dass, wie schon in den zuvor dargestellten EE/O-Werten, die Aufbereitungskosten für 2-MIB höher sind als für Geosmin, da 2-MIB langsamer mit den gebildeten Hydroxylradikalen reagiert als Geosmin. Einzige Ausnahme ist der Versuch zum Geosminabbau mittels UV/VUV/O_3 in Leitungswasser, der einen unerwartet hohen EE/O-Wert liefert. Dieser Versuch müsste eventuell noch einmal reproduziert werden, um Schwankungen bei der Qualität des Leitungswassers als Ursache auszuschließen. In allen drei untersuchten Wässern liegt der Energieeinsatz für den Abbau von 90 % der Ausgangskonzentration der GS unter 2,5 kWh, so dass sowohl UV/VUV als auch UV/VUV/O_3 als ökonomisch effiziente Verfahren zur Eliminierung von Geruchsstoffen aus Rohwässern einzuschätzen sind. Zur Abschätzung der Aufbereitungskosten für andere Wassermatrizes müsste die Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten anhand der Zusammensetzung der Wässer herangezogen werden.

Bei der Auswahl eines Verfahrens für die Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Wässer ist neben dem Energieverbrauch auch die Bildung von Nebenprodukten mit zu berücksichtigen. Der VUV-Prozess hat den Nachteil, dass bei nitrathaltigen Wässern Nitrit gebildet wird (siehe Abschnitt B4.5.2). Bei Zugabe von hohen Ozondosen kann es in bromidhaltigen Wässern zur Bildung von Bromat kommen. Im UV/VUV/O_3-Verfahren lässt sich im Gegensatz zur reinen VUV-Bestrahlung die Nitritbildung durch den Zusatz von geringen Mengen Ozon verhindern, zudem wird bei Verwendung von niedrigen Ozondosen das Risiko der Bromatbildung vermindert. Aufgrund des geringen Risikos für die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, des geringen Energieverbrauches und der Möglichkeit der Integrierung der Ozongenerierung in den UV-Strahler wird das Verfahren UV/VUV/O_3 (mit Ozonerzeugung mittels VUV) als am besten geeignet für die Reduzierung von Geruchsstoffen in Oberflächenwässern eingeschätzt. Eine sichere Vermeidung der Nitritbildung muss jedoch auch bei weitergehenden Arbeiten anhand entsprechender Untersuchungen bestätigt werden. Für den Einsatz des Verfahrens zur Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer bietet sich auch die permanente Installation einer UV-Desinfektion (mit Chlordosierung zur Vermeidung der Wiederverkeimung) bei der im Falle des Auftretens von Geruchsstoffen von einem UV- Strahler auf einen UV/VUV-Strahler umgeschaltet werden kann. Die VUV-Strahlung sorgt für die Generierung von Ozon und für die zusätzliche Oxidationswirkung durch Hydroxylradikale, welche für die Eliminierung der GS notwendig ist.

II.2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises stellen für das Institut für Mikrobiologie die Ausgaben für Verbrauchsmaterial und die Investitionen in 3 Brutschränke sowie die Multisensormodule dar.

Die Ausgaben für die Verbrauchsmittel sind vor allem in Kosten für die Durchführung von Molekularbiologischen Untersuchungen wie PCR mit allen benötigten Reagenzien und Primern.

Die Anschaffung von 3 Brutschränken anstatt einer Phytokammer war unerlässslich, da dadurch die Möglichkeit geschaffen wurde, die isolierten Reinkulturen unter verschiedenen Bedingungen (Lichtqualität und Temperatur) charakterisieren zu können. Außerdem konnte dadurch die zur Kultivierung stehende Fläche deutlich vergrößert werden.

Die Multisensormodule dienten der kontinuierlichen Erfassung maßgeblicher physikalischer Parameter wie pH, Trübung, Pegelstand und Temperatur vor Ort in der Talsperre. Diese Investition war notwendig, da so recht genaue Daten im maßgeblichen Wachstumshorizont der Cyanobakterien erhalten werden konnten.

Zu den wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises zählen vor allem die Positionen, die mit der Analytik der GS in Zusammenhang stehen. Dazu gehören zwei Punkte aus der Geräteliste: die Aufrüstung des vorhandenen GC/MS-Gerätes mit einem Autosampler für die SPME (solid-phase microextraction) im Jahr 2007 und die Aufrüstung des Massenspektrometers 2009. Zudem wurden während der gesamten Laufzeit des Forschungsvorhabens Ausgaben für Verbrauchsmittel für die Analytik getätigt. Dazu zählen unter anderem die Kappen für die SPME-Vials, Salz sowie Lösungsmittel für die Flüssigextraktion. Die Analytik der GS ist in Abschnitt II.1.3.2 beschrieben. Eingesetzt wurde die Geruchsstoffanalytik für die regelmäßige Beprobung der untersuchten Trinkwassertalsperren (siehe Abschnitt II.1. B4.1) , die Durchführung der Abbauversuche der GS mittels Aktivkohleadsorption, Ozonung, Peroxonverfahren und UV-basierten Verfahren (siehe Abschnitt II.1 B4.2 bis B4.4) sowie für die qualitative und quantitative Bestimmung der Freisetzung und Speicherung der GS in den Reinkulturen des Instituts für Mikrobiologie (siehe Teil A, Institut für Mikrobiologie).

Eine weitere wichtige Position des zahlenmäßigen Nachweises ist die Beschäftigung einer Angestellten (CTA). Die Laborantin führte die Versuche zur Desinfektion/Wiederverkeimung (siehe Abschnitt II.1. B4.5.1) durch und bereitete die mikrobiologischen Untersuchungen vor. Aufgrund ihrer Ausbildung und Erfahrung auf diesem

Gebiet konnte sie diese Versuche nach Planung durch die wissenschaftliche Mitarbeiterin selbstständig und zuverlässig durchführen.

Für die Charakterisierung der UV-Anlage waren zwei weitere Positionen des zahlenmäßigen Nachweises von Bedeutung. Zum einen wurde ein On-line Ozonsensor erworben, der mit einem minimalen Anzeigewert von 1 ppm die geringen Mengen Ozon, welche durch den UV-Strahler produziert werden, nachweisen konnte. Recherchen ergaben, dass es keine genauere und schnellere analytische Nachweismethode für gelöstes Ozon gibt. Das Ozon wurde in verschiedenen Versuchen durch einen zusätzlichen UV-Strahler außerhalb des Bestrahlungsreaktors sowie innerhalb des Bestrahlungsreaktors generiert und anschließend über einen Injektor in das zu behandelnde Wasser eingeleitet. Die Versuche sind im detaillierten Abschlussbericht Abschnitt B4.4 beschrieben. Zum anderen wurde die Bestrahlung im Versuchsreaktor biodosimetrisch bestimmt (siehe Abschnitt II.1., B3.3.2 und B4.4.1). Diese Bestimmungsmethode setzt eine unabhängige Eichung des verwendeten Biodosimeters voraus. Diese Eichung wurde von der GMBU – Gesellschaft zur Förderung von Medizin-, Bio- und Umwelt-Technologien e. V. Halle/Saale durchgeführt. Es ist geplant die Ergebnisse der Biodosimetrie zu veröffentlichen (Titel des Manuskriptes: „Anwendung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Bestrahlung und UVC-Strahlerleistung“)

II.3 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie im detaillierten Abschlussbericht und unter Punkten I und II aufgeschlüsselt, wurden die Arbeiten und die finanziellen Mittel entsprechend der Arbeitspakete und an den im Verlauf des Projektes erhaltenen Ergebnisse ausgerichtet.

Es konnte aufgezeigt werden, dass alle Cyanobakterien an der Bildung von Geosmin beteiligt sind, und die Relevanz der Art mit dem Besitz bzw. erfolgreichen molekularbiologischen Nachweis von *geoA* deutlich ansteigt. Die Bildung von Geosmin wird durch den Nährstoffgehalt und die Lichtbedingungen beeinflusst. Die Diversität der in den TS vorkommenden Cyanobakterien ist sehr hoch, so dass die umfassende Charakterisierung von 54 verschiedenen Kulturen auf *rbcL*-Ebene einen sehr erfolgreichen Schritt zu einem deutlich besseren Verständnis von benthischen Cyanobakterien darstellt.

Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass Geruchsstoffe, welche die organoleptische Qualität des Rohwassers beeinträchtigen, durch photooxidative

Wasseraufbereitungsverfahren entfernt werden können. Im Verbundvorhaben wurden dazu systematische Versuche zum Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels UV, UV/VUV, UV/Ozon, UV/VUV/Ozon und UV/H_2O_2 unter Verwendung von Reinstwasser und Realwässern durchgeführt (siehe Abschnitt II.1. B4.4). Zum Vergleich der Effektivität der photooxidativen Verfahren wurden die Aufbereitungskosten für die einzelnen Verfahren miteinander verglichen (siehe Abschnitt II.1. B5). Es kam auch ein neuartiges UV-System mit interner Ozongenerierung zum Einsatz. Die Ergebnisse zeigten, dass mittels photooxidativer Verfahren GS effizient und ökonomisch entfernt werden können. Das Verfahren UV/VUV/Ozon ist dabei im Besonderen Maße geeignet, da eine sehr hohe Oxidationswirkung erreicht werden kann, unerwünschte Nebenprodukte vermieden werden (siehe Abschnitt II.1. B4.5.2 und B4.5.3) und das Ozon auch einfach und kostengünstig durch den UV-Strahler erzeugt werden kann. Photooxidative Verfahren bieten zudem den Vorteil, dass das Rohwasser gleichzeitig vollständig desinfiziert wird, wie durch Desinfektionsversuchen gezeigt werden konnte (siehe Abschnitt II.1. B4.5.1). Um die Wirksamkeit und Effizienz der photooxidativen Verfahren und speziell der neuen Aufbereitungstechnik mit interner Ozongenerierung charakterisieren zu können, wurde die Entfernung der GS auch mittels der etablierten Verfahren Ozonung, Peroxonverfahren und Aktivkohleadsorption untersucht (siehe Abschnitt II.1. B4.2 und B4.3).

II.4 Darstellung voraussichtlichen Nutzens

Im Rahmen der Arbeiten am Institut für Mikrobiologie sollten die an der Geruchsstoffbildung beteiligten Cyanobakterien identifiziert und charakterisiert werden. Es stellte sich heraus, dass die Diversität der Cyanobakterien erwartungsgemäß in allen untersuchten TS sehr groß ist, und alle Cyanobakterien einen Beitrag zur Bildung von Geosmin leisten. Es konnten keine Bildner von 2-MIB festgestellt werden, so dass davon auszugehen ist, dass sich die Stellgrößen, die zu einer Bildung von 2-MIB führen deutlich von denjenigen die zur Bildung von Geosmin führen, unterscheiden. Die Bestimmung des Geruchsstoffbildungspotentials der einzelnen Kulturen zeigte auf, dass der molekularbiologische Nachweis von *geoA* für die Höhe der Geosminbildung offensichtlich einen enormen Einfluss besitzt. Wie weiterhin festgestellt wurde ist *geoA* sehr heterogen, was auf unterschiedlichste Herkunfts-Mikroorganismen hin weist. Weiterhin konnten die Nährstoffversorgung als auch die Lichtqualität und der Pegelverlauf sowie die Temperatur und Sonneneinstrahlung als wichtige, beteiligte Parameter an der Geosminbildung bestimmt werden.

Die wichtigste Zielstellung der Arbeiten des Instituts für Wasserchemie war die Erprobung einer innovativen Aufbereitungstechnologie zur Entfernung unerwünschter Geruchs- und Geschmackstoffe. In den Versuchen konnte der Prozess mit einer UV-Laborversuchsanlage mit externer Ozonzudosierung nachgebildet werden: Daneben kam auch ein Prototyp des neuartigen Strahlers mit interner Ozongenerierung zum Einsatz. Die Versuche zeigten prinzipiell, dass die Kombination von UV-Bestrahlung und Ozonung geeignet ist, um eine Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration bei gleichzeitiger vollständiger Desinfektion des Rohwassers (siehe Abschnitt II.1. B4.2) zu erreichen. Zudem konnte auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie Nitrit und Bromat, durch geeignete verfahrenstechnische Bedingungen vermieden werden (siehe Abschnitt II.1. B4.2). Ein Vergleich mit anderen Wasseraufbereitungsverfahren zeigte, dass die Kombination UV/Ozon unter optimierten Bedingungen ökonomisch effizient für die Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer eingesetzt werden kann (siehe Abschnitt II.1 B5). Zudem beruht die Wirkung des Systems bei der Eliminierung der GS vor allem auf der Oxidation durch hochreaktive Hydroxylradikale. Somit kann das System auch zur Oxidation weiterer Spurenstoffe, z. B. MTBE, Chloressigsäuren, pharmazeutische Wirkstoffe oder Sulfonsäuren, eingesetzt werden. Eine Erprobung im kleintechnischen Maßstab oder eine Konzipierung für die Durchsätze eines Wasserwerkes konnte allerdings nicht durchgeführt werden. Die Ergebnisse stellen aber eine gute Grundlage für den Verbundprojektpartner UMEX GmbH Dresden dar, das System weiter zu optimieren und vermarktungsfähige Anlagen zu entwickeln.

In weiteren Arbeiten wurde die Adsorption von Geosmin und 2-MIB an Pulveraktivkohle für die speziellen Verhältnisse in einem Wasserwerk näher untersucht (siehe Abschnitt II.1. B4.2). Aufgrund dieser Untersuchungen konnten wichtige Hinweise für die effiziente und kostengünstige Anwendung der Aktivkohle zur Entfernung der GS gegeben werden und die benötigte Aktivkohledosis kann nach wenigen Versuchen berechnet werden.

II.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Aufklärung der Beteiligung einzelner Spezies an der Bildung und Freisetzung von Geruchsstoffen in TS ist von großem Interesse. Allerdings ist es schwierig herauszufinden, welche Arten wirklich in welchem Umfang beteiligt sind, so dass während der Laufzeit des Projektes keine weitergehenden Fortschritte auf dem mikrobiologischen Gebiet der Geruchsstoffbildung durch Cyanobakterien bekannt geworden sind.

Es erschien am 1. November 2008 eine Veröffentlichung, die weitergehend zu bereits publizierten Ergebnissen dieses Projektes durch Ludwig et al. 2007 das Geruchsstoffbildungspotential von verschiedenen Cyanobakterien vorstellt. Prinzipiell bestätigt und zeigt diese Publikation die Korrelation des molekularbiologischen *geoA*-Nachweises und der Freisetzung von Geosmin auf.

Ein ausführlicher Überblick über die Literatur zur Geruchsstoffproblematik ist im detaillierten Abschlussbericht Abschnitt B1.1 und B1.2 gegeben. Während der Laufzeit des Forschungsprojektes wurde kontinuierlich eine Sichtung der aktuellen Literatur vorgenommen und die neuen Erkenntnisse flossen in die durchgeführten Arbeiten mit ein. Im Folgenden werden die wichtigsten während der Projektlaufzeit erschienenen Publikationen kurz zusammengefasst.

Im Bereich Aktivkohleadsorption wurde 2007 von Qi et al. ein weiterer Modellansatz zur Beschreibung der Gemischadsorption veröffentlicht. Dieser Modellansatz ist im detaillierten Abschlussbericht in Abschnitt B2.1 beschrieben und wurde zur Beschreibung der Adsorptionsergebnisse angewandt (siehe Abschnitt II.1. B4.2).

Zur Oxidation von Geosmin und 2-MIB mittels Peroxonverfahren veröffentlichten Park et al. [2006] ihre Ergebnisse. Die Untersuchungen ergaben, dass die GS auch beim Einsatz höherer Ozondosen von 2 mg/L nur langsam abgebaut werden, jedoch durch zusätzlichen Einsatz von Wasserstoffperoxid der Abbau beschleunigt wird. Der Abbau der GS mittels Peroxonverfahren folgt einer Kinetik erster Ordnung und 2-MIB wird langsamer abgebaut als Geosmin. Diese Ergebnisse von Park et al. konnten durch eigene Untersuchungen bestätigt werden. Westerhoff et al. [2006] führten ebenfalls Untersuchungen zur Ozonung von Geosmin und 2-MIB durch und bestimmten die Reaktionskonstanten. Die veröffentlichten Ergebnisse konnten durch eigene Untersuchungen (siehe Abschnitt II.1. B4.3) nachvollzogen werden. Einen Überblick über die Reaktionskinetik von Geruchsstoffen während der Ozonung wurde 2007 auch von Peter und von Gunten veröffentlicht. In dieser Publikation wurden die Abbauprozesse auch vorausberechnet, indem die Konzentration an Ozon und Hydroxylradikalen direkt bzw. indirekt gemessen wurde. Diese Vorausberechnung wurde auch für die Versuche zum photooxidativen Abbau der GS angewandt (siehe Abschnitt II.1. B4.4). Rosenfeldt et al. [2007] stellten mit dem $R_{OH,UV}$-Konzept eine Möglichkeit zur Vorausberechnung der Oxidation mittels UV/H_2O_2 vor. Dieses Konzept, bei dem über den Abbau von p-CBA die Hydroxylradikalkonzentration bestimmt wird, wurde in abgewandelter Form auch für die Modellierung der eigenen Daten verwendet.

Ein Überblick über den Einsatz UV-basierte erweiterte Oxidationsverfahren zur Wasseraufbereitung wurde 2006 von Sarathy et al. publiziert. Buchanan et al. [2006] veröffentlichten Ergebnisse zur Nebenproduktbildung beim Einsatz von UV- und VUV-Bestrahlung. Sie stellten fest, dass durch VUV die Bioverfügbarkeit von NOM

erhöht wird und dass die durch VUV generierten Wasserstoffatome und solvatisierten Elektronen zur Nitritbildung beitragen. Diese Erkenntnisse lieferten auch die innerhalb GERBES durchgeführten Untersuchungen. Auch Sona et al. [2006] beschäftigten sich unter anderen mit der Nitritproblematik und konnten ebenfalls zeigen, dass Ozon Nitrit oxidieren kann (siehe auch Abschnitt II.1. B4.5.2).

Ein UV-System mit interner Ozongenerierung ähnlich dem patentierten System, welches Grundlage für die Arbeiten des Instituts für Wasserchemie war (siehe Abschnitt II.1. B3.4.5), wurde von Bolton und Denkewicz [2008] erfolgreich zur Desinfektion eingesetzt. Zudem veröffentlichten Denkewicz et al. [2008] ein US-Patent, in dem ein UV-System mit interner Ozongenerierung mit einer Silberkartusche kombiniert wird. Durch den zusätzlichen Einsatz von Silber kann eine länger anhaltende Desinfektion des behandelten Wassers garantiert werden.

Recherchen ergaben zudem, dass Fa. Wapure International unter dem Namen UVOX ein UV-System mit interner Ozonerzeugung zur Aufbereitung von Schwimmbad-, Teich und Prozesswasser anbietet (www.uvox.com). Das UVOX-Verfahren arbeitet mit einem Amalgam-Strahler, der Luft mit der Wellenlänge 185 nm bestrahlt. Diese Bestrahlung führt zu einer Erzeugung von Ozon, welches in den Wasserkreislauf injiziert wird. Zudem werden Wasser und Luft/Ozon-Gemisch nochmals mit UV-Licht (254 nm) bestrahlt.

II.6 Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen der Ergebnisse

- C. Häder (2006): Klonierung und Sequenzierung der Terpen-Cyclase aus Umweltproben und Reinkulturen, Diplomarbeit, Institut für Mikrobiologie, TU Dresden
- A. Medger (2006): Untersuchung der Geosminbildung in Cyanobakterien über mRNA-Expressionsanalyse, Diplomarbeit, Institut für Mikrobiologie, TU Dresden
- F. Ludwig, A. Medger, H. Börnick, M. Opitz, K. Lang, M. Göttfert, I. Röske (2007): Identification and Expression Analyses of Putative Sesquiterpene Synthase Genes in *Phormidium* sp. and Prevalence of geoA-Like Genes in a Drinking Water Reservoir. Appl. Environ. Microbiol. 73, 6988-6993
- F. Ludwig, I. Röske, K. Kutschera, H. Börnick, E. Worch (2009): Der Beitrag benthischer Cyanobakterien zur Geruchsstoffproduktion in sächsischen Talsperren im Jahr 2007, Vom Wasser. Das Journal 107 (1) (ISSN 0083-6915,), 13-18
- K. Kutschera, H. Börnick, A. Meyer, E. Worch (2008): UV-Oxidation zur Entfernung der Geruchstoffe Geosmin und 2-MIB aus Rohwässern. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Tagungsband (ISBN 978-3-936028-51-5), 60-64.
- C. Engel, H. Börnick, K. Kutschera, E. Worch (2008): Entfernung algenbürtiger Geruchsstoffe aus Talsperrenwässern durch Adsorption an Pulveraktivkohle. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Tagungsband (ISBN 978-3-936028-51-5), 263-267.
- K. Kutschera, H. Börnick, E. Worch, A. Meyer (2009): Generierung von Ozon mittels VUV – Strahlung und Anwendung im UV/O3 – Verfahren am Beispiel der Reduzierung des Geruchstoffes Geosmin. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Tagungsband (ISBN 978-3-936028-56-0), 192-196.
- K. Kutschera, H. Börnick, E. Worch (2009): Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light, Water Research, Vol. 43, S. 2224-2232
- K. Kutschera, E. Worch, C. Engel, H. Börnick: Competitive adsorption of NOM and micropollutants – The implementation of different model approaches for the adsorption of geosmin and MIB in pre-treated reservoir water, Vortrag Late Summer Workshop 2008 “Natural Organic Matter in Natural and Technical Processes”, Schloß Maurach, Bodensee
- K. Kutschera, H. Börnick, E. Worch: Degradation of Geosmin by photoinitiated oxidation by VUV radiation, UV/ozone and UV/VUV/ozone, Posterbeitrag zur Tagung Micropol & Ecohazard, Juni 2009, San Francisco, California
- F. Ludwig, S. Hacker, A. Weiss, H. R. Gandhi, K. Kutschera, H. Börnick, I. Röske (2009): Molecular biological and biochemical characterization of odor producing cyanobacteria from drinking water reservoirs, Posterbeitrag, International Symposium on Phototrophic Prokaryotes 2009, Montreal, Canada
- C. Engel (2008): Entfernung algenbürtiger Geruchsstoffe aus Talsperrenwässern durch Adsorption an Pulveraktivkohle, Diplomarbeit, Institut für Wasserchemie, TU Dresden
- C. Richter (2008): Untersuchungen zur Ozonung zur Beseitigung von Geruchsstoffen aus Talsperrenwässern, Diplomarbeit, Institut für Wasserchemie, TU Dresden
- S. Prause (2008): Analytische Bestimmung von ß-Ionon und Untersuchungen zur Entfernung mittels AOP-Verfahren, Diplomarbeit, Institut für Wasserchemie, TU Dresden

- N. Dietrich (2009): Anwendung einer neuartigen UV-Technologie mit interner Ozongenerierung zur Geruchsstoffreduzierung, Diplomarbeit, Institut für Wasserchemie, TU Dresden
- K. Kutschera, C. Engel, H. Börnick, E. Worch: Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol under practical conditions – influence of NOM and process modelling“ →Publikation, eingereicht bei Water Research
- „Anwendung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Bestrahlung und UVC-Strahlerleistung“ →Publikation in Vorbereitung
- “Comparison of the efficiency of UV-based advanced oxidation processes for the treatment of taste and odour compounds” →Publikation in Vorbereitung

Zur Beendigung des Projektes ist am 18. September 2009 an der TU Dresden ein Workshop mit dem Titel: ”Die Beeinflussung der Wasserqualität von Trinkwassertalsperren durch Cyanobakterien” durchgeführt worden. Zu dieser Veranstaltung wurde eine Auswahl der wesentlichsten Ergebnisse in einem Übersichtsvortrag präsentiert.

Am 29. Oktober wurden die Ergebnisse des Projektes GERBES im Rahmen einer Wassergüteberatung der Landestalsperrenverwaltung Sachsen (LTV Sachsen) präsentiert und tiefergehend diskutiert.

III. ERFOLGSKONTROLLBERICHT

siehe Anlage

IV. KURZFASSUNG – BERICHTSBLATT

<table>
<tr><td colspan="2">1. ISBN oder ISSN
nicht geplant</td><td>2. Berichtsart
Schlussbericht</td></tr>
<tr><td colspan="3">3a. Titel des Berichts Verbundvorhaben GERBES (Erfassung der Geruchsstoffbildner in Talsperren und Einsatz neuer Verfahren zu deren Beseitigung aus Rohwässern)</td></tr>
<tr><td colspan="3">3b. Titel der Publikation</td></tr>
<tr><td colspan="2">4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n))
Ludwig, Frank; Kutschera, Kristin; Börnick, Hilmar; Röske, Isolde; Worch, Eckhard</td><td>5. Abschlussdatum des Vorhabens
28.02.2010</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">4a. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))</td><td>6. Veröffentlichungsdatum</td></tr>
<tr><td>7. Form der Publikation
unveröffentlichter Bericht</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="4">8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)
Institut für Mikrobiologie
Lehrstuhl für Angewandte Mikrobiologie
TU Dresden
01062 Dresden

Institut für Wasserchemie
TU Dresden
01062 Dresden</td><td>9. Ber.Nr. Durchführende Institution (ggf. interne Nr.)</td></tr>
<tr><td>10. Förderkennzeichen
02WT0780</td></tr>
<tr><td>11a. Anzahl der Seiten des Berichts
179</td></tr>
<tr><td>11b. Seitenzahl Publikation</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">13. Fördernde Institution (Name, Adresse)
Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)
53170 Bonn</td><td>12.Literaturangaben
137</td></tr>
<tr><td>14. Tabellen
11</td></tr>
<tr><td>15. Abbildungen
100</td></tr>
</table>

16. Zusätzliche Angaben
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)
18. Kurzfassung In Talsperren auftretende Geruchsstoffe beeinträchtigen die organoleptische Qualität des Rohwassers und müssen deshalb während der Trinkwasseraufbereitung entfernt werden, was zu höheren Kosten führt. Daher sollten am Institut für Mikrobiologie die Geruchsstoff bildenden Cyanobakterien identifiziert werden. Es erfolgte die Charakterisierung der in verschiedenen Trinkwassertalsperren vorkommenden Cyanobakterien, die Isolation von Reinkulturen und deren taxonomische und molekularbiologische Charakterisierung. Die Bestimmung des Potentials zur Geruchsstoffbildung der Kulturen zeigte auf, dass der Besitz von *geoA* zu einer deutlich höheren Freisetzung und Speicherung von Geosmin durch Cyanobakterien führt. Im Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Nährstoffversorgung, die Lichteinstrahlung sowie der Pegelstand und klimatische Parameter das Wachstum der Cyanobakterien und damit die Bildung und Freisetzung von Geosmin beeinflussen. Am Institut für Wasserchemie sollte ein neuartiges Verfahren zur Eliminierung von Geruchsstoffen aus Rohwässern erprobt werden. Der innovative Ansatz des Verfahrens beruht auf einem photooxidativen Abbau der im Spurenbereich vorkommenden Wasserinhaltsstoffe bei gleichzeitiger kontinuierlicher Zuführung von ozonangereicherter Luft. Das Verfahren sollte bezüglich verschiedener technischer und hydrochemischer Randbedingungen optimiert sowie an praxisnahe Verhältnisse, bei Berücksichtigung der Kosten und der Vermeidung von unerwünschten Nebeneffekten, angepasst werden. Dazu wurden zahlreiche Abbauversuche mit den Geruchsstoffen Geosmin und 2-MIB in verschiedenen Wässern und mit variierenden Versuchsbedingungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass sich mit dem UV/VUV/O_3-Verfahren die Geruchsstoffe effektiv abgebaut werden können. Zudem wurde die Bildung unerwünschter Nebenprodukte verhindert und das Rohwasser wurde gleichzeitig desinfiziert. Das Verfahren zeichnet sich durch einen geringen Energieverbrauch und der Möglichkeit der Integrierung der Ozongenerierung in den UV-Strahler aus.
19. Schlagwörter Geruchsstoffe, benthische Cyanobakterien, geoA, Geosmin, Wasseraufbereitung, Photooxidation

20. Verlag	21. Preis

V. DOCUMENT CONTROL SHEET

<table>
<tr><td colspan="2">1. ISBN or ISSN
nonscheduled</td><td>2. Type of report
final report</td></tr>
<tr><td colspan="3">3a. Report Title Joint research project GERBES (Survey of taste and odour producing microorganisms in drinking water reservoirs and the implementation of new treatment techniques for odour compounds)</td></tr>
<tr><td colspan="3">3b. Title of Publication</td></tr>
<tr><td colspan="2">4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s))
Ludwig, Frank; Kutschera, Kristin; Börnick, Hilmar; Röske, Isolde; Worch, Eckhard</td><td>5. End of Project
28.02.2010</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">4a. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))</td><td>6. Publication Date</td></tr>
<tr><td>7. Form of Publication
Unpublished report</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="4">8. Performing Organization(s) (Name, Adress)
Institut für Mikrobiologie
Lehrstuhl für Angewandte Mikrobiologie
TU Dresden
01062 Dresden

Institut für Wasserchemie
TU Dresden
01062 Dresden</td><td>9. Originator`s Report No.</td></tr>
<tr><td>10. Reference No.
02WT0780</td></tr>
<tr><td>11a. No. of Pages Report
179</td></tr>
<tr><td>11b. No. of Pages Publication</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">13. Sponsoring Agency (Name, Adress)
Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)
53170 Bonn</td><td>12. No. of References
137</td></tr>
<tr><td>14. No of Tables
11</td></tr>
<tr><td>15. No. of Figures
100</td></tr>
<tr><td colspan="3">16. Supplementary Notes</td></tr>
</table>

17. Presented at (Title, Place, Date)

18. Abstract

The appearance of odour substances in drinking water reservoirs affects the organoleptic quality of the raw water. Therefore these substances have to be removed during the drinking water treatment leading to increased treatment costs. Cyanobacteria are known to be producers of a range of odour compounds. The aim of this study therefore was to identify and characterize odour compound producing cyanobacteria in several drinking water reservoirs. The institute of microbiology successfully identified and classified a broad range of cyanobacteria from various drinking water reservoirs, isolated pure cultures and characterised numerous cyanobacteria using molecular biology techniques. Furthermore, we were able to demonstrate that the potential to produce and store increased amounts of geosmin (an odour substance) is linked to the possession of the geoA gene in cyanobacteria. We also found that the supply with nutrients and irradiation, as well as water level and climate have a strong influence on the growth of cyanobacteria and therefore on the production of geosmin. The institute of water chemistry investigated a novel treatment technique for the removal of odour compounds from raw water. The innovative approach is based on the photo-oxidative degradation of the micropollutants combined with a continuous feed of ozone enriched air. The treatment process was optimized regarding several technical and hydrochemical parameters. Additionally, it was adapted to practical conditions under regard of the treatment costs and the prevention of undesired by-products. Therefore, numerous degradation experiments with the odour compounds geosmin and 2-MIB were performed. The experiments were carried out with different water matrices and varying boundary conditions. It could be shown that with the treatment process UV/VUV/O_3 the odour compounds can be removed effectively. Furthermore, the formation of undesired by-products was prevented and the raw water was disinfected simultaneously. The treatment process is characterized by low energy consumption and the possibility to integrate the generation of ozone in the UV system.

19. Keywords

odour compounds, benthic cyanobacteria, geoA, Geosmin, water treatment, photooxidation

20. Publisher	21. Price

VI. LITERATUR

Acero, J. L., Haderlein, S. B., Schmidt, T. C., Suter, M. J.-F., Von Gunten, U. **(2001)**: MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: Efficiency of the processes and bromate formation, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4252-4259.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. **(1999)**: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* 53, 51-59.

Atasi, K. Z., Chen, T., Huddleston, J. I., Young, C. C., Suffet, I. H. **(1999)**: Factor screening for ozonating the taste- and odor-causing compounds in source water at Detroit, USA, *Water Sci. Technol.* 40 (6), 115-122.

Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Maya, C. **(2004)**: Modeling of photooxidation of acetamide herbicides in natural waters by UV radiation and the combinations UV/H_2O_2 and UV/O_3. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 987-997.

Boleda, M. R., Dı´az, A., Martı´I., Martı´n-Alonso, J., Matia L., Romero J., and Ventura, F. **(2007)**: A review of taste and odour events in Barcelona's drinking water area (1990–2004). Wat Sci Tech 55, 217-221.

Bolton, J. R., Cater, S. R. **(1994)**: Homogenous photodegradation of pollutants in contaminated water: An introduction, In: Helz, G. R., Zeep, R. G., Crosby, D. G. (Editoren): *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 467-490.

Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., Tolman, C. A. **(1996)**: Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes, Technical Report, IUPAC Photochemistry Commission.

Bolton J. R., Stefan, M. I. **(2002)**: Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Res. Chem. Intermed.* 28(7-9), 857-870.

Bolton, J. R., Denkewicz, R. **(2008)**: Synergistic disinfection of drinking water using ultraviolet and ozone co-generated from the same UV lamp. World Water Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, August 27-29, Los Angeles, California, USA.

Börnick, H., Ludwig, F., Rodet, V., Ziegert, K.; Röske, I., Worch, E. **(2004)**: Untersuchungen zum Vorkommen von Geruchsstoffen in Trinkwassertalsperren. Tagungsband der Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Saarow 2004, 21-25.

Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N. **(2006)**: Formation of hazardous by-products resulting

from the irradiation of natural organic matter: Comparison between UV and VUV irradiation.Chemosphere 63, 1130–1141.

Bruce, D., Westerhoff, P., Brawley-Chesworth, A. **(2002)**: Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 51 (4), 183-197.

Bruchet, A., Duget, J. P., Suffet, I. H. **(2004)**: Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 33–41.

Bruchet, A., Laîné, J. M. **(2005)**: Efficiency of membrane processes for taste and odor removal, *Water Sci. Technol.* 51 (6–7), 257–265.

Burwig, G., Worch, E. Sontheimer, H. **(1995)**: A new method to calculate the adsorption behaviour of organic trace compounds in mixtures (Eine neue Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Gemischen). *Vom Wasser* 84, 237-249.

Chen, G., Dussert, B., Suffet, I. **(1997)**: Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water. *Water Res.* 31(5), 1155–1163.

Chudyk, W. A., Snoeyink, V. L., Beckmann, D., Temperly, T. J. **(1979)**: Activated carbon versus resin adsorption of 2-Methylisoborneol and chloroform, *J. Am. Water Works Assn.* 71 (9), 529-538.

Collivignarelli, C., Sorlini, S. **(2004**): AOPs with ozone and UV radiation in drinking water: contaminants removal and effects on disinfection byproducts formation. *Water Sci. Technol.* 49(4), 51-56.

Cook, D., Newcombe, G., Sztajnbok, P. **(2001)**: The application of powdered activated carbon for MIB und geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. *Water Res.* 35(5), 1325-1333.

Crozes, G., Hagstrom, J., Suffet, I. H., Young, C. **(1999)**: Bench-scale evaluation of adsorptive processes for taste and odors control using rapid small-scale column tests and flavour profile analysis, *Water Sci. Technol.* 40 (6), 39-44.

Davies, J.-M., Roxborough, M., Mazumder, A. **(2004)**: Origins and implications of drinking water odours in lakes and reservoirs of British Columbia, Canada, *Water Res.* 38, 1900–1910.

Denkewicz, R, Engelhard, R., Martin, R. **(2008)**: Apparatus and method for preventing biological regrowth in water, United States Patent Application Publication, Pub. No.: US 2008/0142452 A1.

DIN EN 1484 (1997): Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN EN 1622 (1997): Bestimmung des Geruchsschwellenwertes (TON) und des Geschmacksschwellenwertes (TFN), Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN 2000 (2000): Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen, Technische Regel des DVGW, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN EN ISO 10 304 – 1 (1995): Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN 19 627 (1993): Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN 38 404 – 3 (2005): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN 38 408 – 3 (1993): Gasförmige Bestanteile (Gruppe G): Bestimmung von Ozon, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN 38 409 - 7 (2005): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN 38 409 - 7 (1987): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 15: Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Hydrogenperoxid) und seinen Addukten, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN EN ISO 8199 (2007): Wasserbeschaffenheit – Allgemeine Anleitung zur Zählung von Mikroorganismen durch Kulturverfahren, Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DIN EN ISO 9308-3 (1999): Nachweis und Zählung von *Escherichia coli* und coliformen Bakterien in Oberflächenwasser und Abwasser, Teil 3: Miniaturisiertes Verfahren durch Animpfen in Flüssigmedium (MPN-Verfahren), Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin.

DREWAG Stadtwerke Dresden GmbH: WW Coschütz Reinwasser – Statistische Auswertung der Analysendaten 2008 (www.drewag.de/media/pdf/de/reinwasser_coschuetz.pdf, Stand: 22.10.2009).

DVGW-Arbeitsblatt W 294: UV-Desinfektionsanlagen für die Trinkwasserversorgung – Anforderungen und Prüfung, 1997.

Echigo, S., Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Shishida, K. **(1999)**: The effect of water quality characteristics on the performance of the ozone/vacuum ultraviolet process, *Proceedings of JSCE (Japan Society of Civil Engineers)* 615, 51-59.

Elhadi, S. L. N., Huck, P. M., Slawson, R. M. **(2004)**: Removal of geosmin and 2-methylisoborneol by biological filtration, *Water Sci. Technol.* 49 (9), 273–280.

Elovitz, M. S., Von Gunten, U., Kaiser, H.-P. **(2000**): Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Sci. Eng.* 22, 123-150.

EPA Guidance Manual **(1999)**: Alternative disinfectants and oxidants, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Europäische Patentanmeldung EP1394118 A1: Verfahren und Vorrichtung zur UV-Bestrahlung von Flüssigkeiten.

Ferguson, D. W., McGuire, M. J., Koch, B., Wolfe, R. L., Aieta, E. M. **(1990)**: Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products, and microorganisms, *J. Am. Water Works Assn.* 82 (4), 181-191.

Giglio, S., Jiang, J., Saint, C. P., Cane, D., and Monis P. T. **(2008)**: Isolation and Characterization of the Gene Associated with Geosmin Production in Cyanobacteria. Environ Sci Technol. 2008, 42, 8027-8032.

Glaze, W., H., Schep, R., Chauncey, W., Ruth, E. C., Zarnoch, J. J.; Aieta, E., Tate, C. H., McGuire, M. J. **(1990)**: Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply. *J. Am. Water Works Assn.* 82(5), 79-84.

Gillogly, T. E. T., Snoeyink, V. L., Newcombe, G.; Elarde, J. R. **(1999)**: A simplified method to determine the powdered activated carbon dose required to remove methylisoborneol. *Water Sci. Technol*. 40(6) 59-64.

Gonzalez, M. C., Braun, A. M. **(1995)**: VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite. *Res. Chem. Intermed.* 21(8/9), 837-859.

Gonzalez, M. C., Braun, A. M. **(1996)**: Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrate: effect of organic matter I. Phenol, *J. Photochem. Photobiol., A* 93, 7-19.

Gust, B., Challis, G. L., Fowler, K., Kieser, T., and Chater, K. F. **(2003)**: PCR-targeted Streptomyces gene replacement identifies a protein domain needed for biosynthesis of the sesquiterpene soil odor geosmin. PNAS, 100, 1541-1546.

Haist-Gulde, B., Baldauf, G., Brauch, H.-J. **(1995)**: Removal of organic micropollutants by activated carbon, In: Hrubec, J. (Editor): *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part B: Quality and Treatment of Drinking Water*, Springer-Verlag, Berlin, 103–138.

Hashem, T. M., Zirlewagen, M., Braun, A. M. **(1997)**: Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction systems using one VUV light source, *Water Sci. Technol.* 35 (4), 41-48.

Hatchard, C. G., Parker, C. A. **(1956)**: A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 235, 518-536.

Hepplewhite, C., Newcombe, G., Knappe, D. R. U. **(2004)**: NOM and MIB, who wins in the competition for activated carbon adsorption sites?. *Water Sci. Technol*. 49(9), 257–265.

Ho, L., Newcombe, G., Crou, J.-P. **(2002)**: Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin, *Water Res.* 36, 511–518.

Ho, L., Hoefel, D., Bock, F., Saint, C. P., Newcombe, G. **(2007)**: Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin through sand filters and in bioreactors. Chemosphere 66, 2210-2218.

Höckelmann, C., Jüttner, F. **(2005):** Off-flavours in water: hydroxyketones and ß-ionone derivatives as new odour compounds of freshwater cyanobacteria, *Flavour Fragrance J.* 20, 387–394.

Hoigné, J. **(1998)**: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: Hrubec, J. (Editor): *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part C: Quality and Treatment of Drinking Water II*, Springer-Verlag, Berlin, 83–141.

Hoyer, O., Kryschi, R., Piecha, I., Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.-P., Von Sonntag, C. **(1992)**: UV fluence rate determination of the low-pressure mercury arc in the UV disinfection of drinking water, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 41(2), 75-81.

Hrudey, S. E., Huck, P. M., Mitton, M. J., Kenefick, S. L. **(1995)**: Evaluation of odour removal by pilot-scale biological treatment process trains during spring runoff in an ice-covered river, *Water Sci. Technol.* 31 (11), 195-201.

Huck, P. M., Kenefick, S. L., Hrudey, S. E., Zhang, S. **(1995)**: Bench-scale determination of the removal of odorous compounds with biological treatment, *Water Sci. Technol.* 31 (11), 203-209.

Institut für Wasserwirtschaft, Berlin (Hrsg.) (1986): **Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung**, Band 1 – Chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden, 2. Auflage, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.

Izaguirre, G., and Taylor, W. D. **(1995)**: Geosmin and 2-methylisoborneol production in a major aqueduct system. Wat Sci Tech. 31, 41-48.

Jung, S.W., Baek, K.-H., Yu, M.-J. **(2004)**: Treatment of taste and odor material by oxidation and adsorption, *Water Sci. Technol.* 49 (9), 289–295.

Jüttner, F. **(1995)**: Physiology and biochemistry of odorous compounds from freshwater cyanobacteria and algae, *Water Sci. Technol.* 31 (11), 69-78.

Jüttner, F. **(1995a)**: Elimination of terpenoid odorous compounds by slow sand and river bank filtration of the Ruhr River, Germany, *Water Sci. Technol.* 31 (11), 211-217.

Jüttner, F., and Watson, S. B. **(2007)**: Biochemical and Ecological Control of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Source Waters. Appl Env Microbiol 73, 4395-4406.

Kim, Y., Lee, Y., Gee, C. S., Choi, E. **(1997)**: Treatment of taste and odor causing substances in drinking water, *Water Sci. Technol.* 35 (8), 29-36.

Klassen, N. V., Marchington, D., McGowan, H. C. E. **(1994)**: H_2O_2 determination by the I_3^- method and by $KMnO_4$ titration, *Anal. Chem.* 66, pp. 2921-2925.

Knappe, D. R. U., Matsui, Y., Snoeyink, V. L. **(1998)**: Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1694-1698.

Koudjonou, B. K., Mueller, M. C., Costentin, E., Racaud, P., Van der Jagt, H., Vilaro, J. S., Hutchison, J. (**1995**): Bromate Ion Analysis By Ion Chromatography. *Ozone Science & Engineering* 17, 561-573.

Kutschera, K., Börnick, H., Worch, E. **(2009)**: Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light, *Water Res.* 43(8), 2224-2232.

Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M., Krasner, S. W. **(1984)**: Air stripping of taste and odor compounds from water, *J. Am. Water Works Assn.* 76 (3), 83-87.

Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M. J. **(1986):** Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds, *J. Am. Water Works Assn.* 78 (3), 62-69.

Lalezary-Craig, S., Pirbazari, M., Dale, M., Tanaka, T., McGuire, M. **(1988)**: Optimising the removal of geosmin and-methylisoborneol by powdered activated carbon. *J. Am. Water Works Assn.* 80(3), 73–80.

Lawton, L. A., Robertson, P. K.J., Robertson, R. F., Bruce, F. G. **(2003)**: The destruction of 2-methylisoborneol and geosmin using titanium dioxide photocatalysis. Appl Catalysis B: Environmental 44, 9-13.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. **(1993)**: Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev*. 93, 671-698.

Ligor, M., Buszewski, B. **(2005)**: An investigation of the formation of taste and odour contaminants in surface water using the headspace SPME-GC/MS method*, Polish J. of Environ. Stud.* 15 (3), 429-435.

Linden, K., Rosenfeldt, E., Johnson, S. and Melcher, B. **(2002)**: Direct UV and UV oxidation process for treatment of taste and odor causing compounds in water**.** *Proceedings - Water Quality Technology Conference*, 511-520.

Ludwig, F., Medger, A., Börnick, H., Opitz, M., Lang, K., Göttfert, M., and Röske, I. **(2007)**: Identification and Expression Analyses of Putative Sesquiterpene Synthase Genes in Phormidium sp. and Prevalence of geoA-Like Genes in a Drinking Water Reservoir. Appl Env Microbiol 73, 6988-6993.

Ludwig, F., Kutschera, K., Börnick, H., Worch, E., and Röske, I. **(2009)**: Der Beitrag benthischer Cyanobakterien zur Geruchsstoffproduktion in sächsischen Talsperren im Jahr 2007. Vom Wasser, 107, 1, 13-18.

Mack, J., Bolton, J. R. **(1999)**: Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol.*, A 128, 1–13.

Mallevialle, J., Bruchet, A. **(1995)**: Origin and elimination of tastes and odors in water treatment systems, In: Hrubec, J. (Editor): *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part B: Quality and Treatment of Drinking Water*, Springer-Verlag, Berlin, 138-157.

Mark, G., Korth, H.-G., Schuchmann, H.-P., Von Sonntag, C. **(1996)**: The photochemistry of aqueous nitrate revisited, *J. Photochem. Photobiol., A* 101, 89-103.

Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., Matsushita, T. **(2003)**: Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Res.* 37(18), 4413-4424.

McGuire, M. J. **(1995)**: Off-Flavor as the Consumer´s measure of drinking water safety. *Wat. Sci. Tech.* 31, 1-8.

Modifi, A. A., Min, J. H., Palencia, L. S. Coffey, B. M., Liang, S., Green, J. F. **(2002)**: Task 2.1 Advanced oxidation processes and UV photolysis for treatment of drinking water. Report. California Energy Commision Sacramento, California, USA.

Müller, J.-P., Jekel, M. **(2001)**: Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I), *Water Sci. Technol.* 44(5), pp. 303-309.

Müller, J.-P., Gottschalk, C., Jekel, M. **(2001)**: Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part II), *Water Sci. Technol.* 44(5), pp. 311-315.

Nakamura, S., Daishima, S. **(2005)**: Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-*tert*-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 548, 79–85.

Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Richard, Y. **(1991)**: Effect of initial concentration of a SOC in natural water in its adsorption by activated carbon, *J. Am. Water Works Assn*. 83(8), 57-63.

Nerenberg, R., Rittmann, B. E., Soucie, W. J. **(2000)**: Ozone/biofiltration for removing MIB and geosmin, *J. Am. Water Works Assn*. 92 (12), 85-95.

Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R. **(1997)** : Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-Methyisoborneol. *Water Res.* 31(5), 1065-1073.

Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D. R. U. **(2002)**: In the (adsorption) competition between NOM and MIB, who is the winner, and why?, *Water Sci. Technol. Water Supply* 2, 59-67.

Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. **(2002)**: Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40, 2135-3146.

Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D. R. U. **(2002)**: Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. II. Competitive effects. *Carbon* 40, 2147-3156.

ÖNORM M 5873-1: Anlagen zur Desinfektion von Wasser mittels Ultraviolett-Strahlen, Anforderungen und Prüfung, Anlagen mit Quecksilber-Niederdruckstrahlern, 2001.

Oppenländer, T. (Editor) **(2003)**: Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Paradis, N., Gray, S., Andrews, S., Hofmann, R. **(2005)**: Mitigation of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB) compounds by UV/H_2O_2 advanced oxidation: optimization of treatment conditions, Off flavour symposium 2005.

Park, G., Yu, M., Koo, J.-Y., Joe, W. H. **(2006)**: Oxidation of geosmin and MIB in water using O3/H2O2: kinetic evaluation, *Water Sci. Technol. Water Supply* 6 (2), 63–69.

Persson, P.-E. **(1983)**: Off-flavours in aquatic ecosystems – an introduction. Wat Sci Tech 15, 1-11.

Peter, A. and von Gunter, U. **(2007)**: Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 41, 626-631.

Qi, S., Schideman, L., Mariñas, B. J., Snoeyink, V. L., Campos, C. **(2007)**: Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Res.* 41(2), 440-448.

Rabolt, B. **(1998)**: Investigation of the competitive adsorption of micropollutants and natural organic constituents (Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption von Mikroverunreinigungen und natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen). Dissertation, Technische Universität Dresden.

Ridal, J., Brownlee, B., McKenna, G., Levac, N. **(2001)**: Removal of taste and odour compounds by conventional granular activated carbon filtration. *Water Qual. Res. J. Can.* 36(1), 43-54.

Rosenfeldt, E. J., Melcher, B., Linden, K. G. **(2005)**: UV and UV/H_2O_2 treatment of methylisoborneol (MIB) and geosmin in water. *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 54(7), 423-434.

Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., Von Gunten, U. **(2006)**: Comparison of the efficiency of •OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2. *Water Res.* 40, 3695-3704.

Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G. **(2007)**: The $R_{OH,UV}$ concept to characterize and the model UV/H_2O_2 process in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 41(7), 2548 -2553.

Rosenfeldt, E. J., Chen, P. J., Kullman, S., Linden, K. G. **(2007a)**: Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation, *Sci. Total Environ.* 377, 105-113.

Royce, A., Stefan, M., Williamson, C., Festger, A. **(2005)**: Application of UV and UV/H_2O_2 for simultaneous UV disinfection and advanced oxidation of taste and odour compounds in drinking water, Off flavour symposium 2005.

Sabater, S., Vilalta, E., Gaudes, A., Guasch, H., Munoz, I., Romani, A. **(2003)**: Ecological implications of mass growth of benthic cyanobacteria in rivers. Aquatic Microb Ecol 32, 175-184.

Saito, A., Tokuyama, T., Tanaka, A., Oritani, T., and Fuchigami, K. **(1999)**: Microbial Degradadtion of (-)-Geosmin. War Res. 33, 3033-3036.

Sarathy, S. R., Mohseni, M. **(2006)**: An overview of UV-based advanced oxidation processes for drinking water treatment. *IUVA News* 8(2), 16-27.

Schlegel, H. G., Fuchs, G. (Hrsg.) **(2006)**: Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Scientific chronicles supplement (2007): Issue 9: The taste and smell of water, Veolia Environnement.

Sona, M., Baus, C., Brauch, H.-J. **(2006)**: UV Irradiation versus combined UV / Hydrogen Peroxide and UV / Ozone Treatment for the Removal of Persistent Organic Pollutants from Water. International Conference Ozone and UV, April 3rd 2006.

Song, W., O'Shea, K. E. **(2007)**: Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin. Wat Res 41, 2672-2678.

Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. **(1985)**: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

Suffet, I. H., Mallevialle, J., Kawczynski, E. **(1995)**: Advances in taste-and-odor treatment and control, AWWA Research Foundation, Lyonnais des eaux (Research Center France).

Suffet, I. H., Khiari, D., Bruchet, A. **(1999)**: The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol, *Water Sci. Technol.* 40(6), 1-13.

Sung, Y.-H., Li, T.-Y., Huang, S.-D. **(2005)**: Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Talanta* 65, 518–524.

Thomson, J., Roddick, F. A., Drikas, M. **(2004)**: Vacuum ultraviolet irradiation for natural organic matter removal, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 53 (4), 193-206.

Trinkwasserverordnung (TrinkwV) - Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Fassung vom 21.05.2001).

Trinkwasserverordnung (TrinkwV) - Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Fassung vom 05.12.1990).

Tung, S.-C., Lin, T.-F., Liu, C.-L., Lai, S.-D. **(2004)**: The effects of oxidants on 2-MIB concentration with the presence of cyanobacteria, *Water Sci. Technol.* 49, 281-288.

UVOX-250 CRU System, Produktinformation von Wapure International (www. uvox.de)

U. S. Patent Application Publication US 2008/0142452 A1: Apparatus and method for preventing biological regrowth in water.

Von Gunten, U. **(2003)**: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.* 37, 1443-1467.

Von Gunten, U. **(2003)**: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.* 37, 1469-1487.

Von Sonntag, C., Schuchmann, H.-P. **(1992)**: UV disinfection of drinking water and by product formation, some basic considerations, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 41 (2) 67-74.

Watson, S. B. **(2004)**: Aquatic taste and odor: A primary signal of drinking-water integrity, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, 67,1779–1795.

Westerhoff, P., Nalinakumari, B., Pei, P. **(2006)**: Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation, *Ozone Sci. Eng.* 28(5), 277-286.

Wood, S., Williams, S. T., White, W. R. **(2001)**: Microbes as a source of earthy flavours in potable water – a review. Intern. Biodeterioration & Biodegradation 48, 26-40.

Worch, E. **(2007)**: Modelling of competitive adsorption of NOM and micropollutants: Where we are today? (Modellierung der Gemischadsorption von NOM und Spurenstoffen: Wo stehen wir heute?). *Vom Wasser* 105 (3), 11-18.

Worch, E. **(2010)**: Competitive adsorption of micropollutants and NOM: a comparative study of different model approaches. Zur Publikation angenommen von *J. Water Supply Res. Technol. AQUA*

Wnorowski, A. U. **(1992)**: Tastes and odors in the aquatic environment: A review, *Water S. A.* 18 (3), 203-214.

Young, W. F., Horth, H., Crane, R., Ogden T., and Arnott, M. **(1996)**: Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. Wat Res 30, 331-340.

Ziegert, K. **(2004)**: Mikrobiell produzierte Geruchsstoffe – Untersuchungen zum Auftreten in Talsperren und zum Verhalten bei der Aufbereitung, Diplomarbeit, TU Dresden.

Zorn, E.-C. **(2003)**: Methoden der spurenanalytischen Bestimmung von Estrogenen im Abwasser, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin.

VII. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

2-MIB	2-Methylisoborneol
AOP	weitergehende Oxidationsverfahren (advanced oxidation processes)
B	Bewuchs
c_0	Ausgangskonzentration
cDNA	complementäre DNA
CRA	Cranzahl
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOC	gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
EBC	equivalent background compound
EE/O	electrical energy per order (Bewertungskriterium)
GAC	granulierte Aktivkohle (granular activated carbon)
GC-G	GC-Gehalt
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrometrie
GS	Geruchsstoff
H	Bestrahlung
IAST	ideal adsorbed solution theory
IBMP	2-Isobutyl-3-Methoxypyrazin
IPMP	2-Isopropyl-3-Methoxypyrazin
K	Abbaukonstante
K	Freundlich-Konstante
KBE	koloniebildende Einheiten
KH	Krötenhaut
KLI	Klingenberg
LC/OCD	Flüssigkeitschromatographie/Detektion des organisch gebundenen Kohlenstoffs
Lf	Leitfähigkeit
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (liquid liquid extraction)
mRNA	messenger – RNA
n	Freundlich-Exponent
NOM	natürliche organische Wasserinhaltsstoffe (natural organic matter)
PAC	Pulveraktivkohle (powdered activated carbon)
p-CBA	*para*-Chlorbenzoesäure
PB	Phytobenthos
PC	Phycocyanin

PCR	Polymerase-Ketten-Reaktion (Polymerase chain reaction)
PE	Phycoerythrin
PN	Probenahme
q	Beladung, Konzentration des Spurenstoffes an der Festphase
RNA	Ribonukleinsäure
SAI	Saidenbach
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SPME	Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction)
SSAK	spezifischer spektraler Absorptionskoeffizient
TCA	2,4,6-Trichloranisol
TS	Talsperre
TSW	Talsperrenwasser
VUV-Strahlung	Vakuum-Ultraviolett-Strahlung
WW	Wasserwerk

VIII. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1: VERLAUF DER KLIMATISCHEN PARAMETER FÜR DIE TS CRANZAHL. 17
ABBILDUNG 2: VERLAUF DER PHYSIKALISCHEN PARAMETER (O2, PH, PEGEL, WASSERTEMPERATUR, WASSERFÜHRUNG) FÜR DIE TS CRANZAHL VOM JANUAR 2007 BIS DEZEMBER 2008. 18
ABBILDUNG 3: VORKOMMEN VON BENTHISCHEN CYANOBAKTERIEN IN DER TS CRANZAHL. 19
ABBILDUNG 4: BLICK AUF DAS PHYTOBENTHOS DER TS CRANZAHL MIT UNTERSCHIEDLICHER PIGMENTIERUNG. 20
ABBILDUNG 5: ENTNOMMENE PHYTOBENTHOS-BIOMASSE. 20
ABBILDUNG 6: VERSCHIEDENE TRICHOME VON *OSCILLATORIA* SP. UND *PHORMIDIUM* SP. IM PHYTOBENTHOS. 20
ABBILDUNG 7: EPIPELISCHER BEWUCHS VON UNTERWASSERPFLANZEN MIT CYANOBAKTERIEN (*PHORMIDIUM* SP., SIEHE PFEIL) IM STAUWURZELBEREICH. 21
ABBILDUNG 8: WACHSTUM VON BENTHISCHEN CYANOBAKTERIEN IM UFERBEREICH IM SEPTEMBER 2007. 22
ABBILDUNG 9: VERLAUF DER KONZENTRATIONEN VON GEOSMIN, 2-MIB UND ß-CYCLOCITRAL IM OBERFLÄCHENWASSER DER TS CRANZAHL VON MAI 2007 BIS AUGUST 2008 AM STANDORT DES MULTISENSORMODULS IN DER MITTE DES WESTUFERS. 23
ABBILDUNG 10: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB, GEOSMIN UND ß-CYCLOCITRAL VON 0 BIS 21 M WASSERTIEFE. 24
ABBILDUNG 11: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB UND GEOSMIN UND DER TEMPERATUR VON 0 M BIS 20 M WASSERTIEFE. 25
ABBILDUNG 12: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB UND GEOSMIN UND DER TEMPERATUR VON 0 M BIS 20 M WASSERTIEFE. 25
ABBILDUNG 13: VERLAUF DER KLIMATISCHEN PARAMETER FÜR DIE TS KLINGENBERG. 27
ABBILDUNG 14: VERLAUF DER PHYSIKALISCHEN PARAMETER (O2, PH, PEGEL, WASSERTEMPERATUR, WASSERFÜHRUNG) FÜR DIE TS KLINGENBERG VOM JANUAR 2007 BIS DEZEMBER 2008. 28
ABBILDUNG 15: VORKOMMEN VON BENTHISCHEN CYANOBAKTERIEN IN DER TS KLINGENBERG. 29

ABBILDUNG 16: BLICK AUF DAS PHYTOBENTHOS DER TS KLINGENBERG IM JUNI 2007. 30
ABBILDUNG 17: VORKOMMENDE MORPHOTYPEN BENTHISCHER CYANOBAKTERIEN: *PHORMIDIUM* SP. (SCHWARZER PFEIL) UND *OSCILLATORIA* SP. (WEIßER PFEIL). 30
ABBILDUNG 18: VERLAUF DER KONZENTRATIONEN VON GEOSMIN, 2-MIB UND ß-CYCLOCITRAL IM OBERFLÄCHENWASSER DER TS KLINGENBERG VON MAI 2007 BIS DEZEMBER 2008 AM STANDORT DES MULTISENSORMODULS IN DER MITTE DES HAUPTKÖRPERS DER TS AUF HÖHE DER 1. LINKSSEITIGEN BUCHT. 31
ABBILDUNG 19: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB, GEOSMIN UND ß-CYCLOCITRAL VON 0 BIS 24 M WASSERTIEFE. 32
ABBILDUNG 20: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB, GEOSMIN UND ß-CYCLOCITRAL VON 0 BIS 22,5 M WASSERTIEFE. 33
ABBILDUNG 21: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB UND GEOSMIN VON 0 BIS 7,5 BZW. 18 M WASSERTIEFE AN 2 VERSCHIEDENEN PROBENAHMEPUNKTEN. 34
ABBILDUNG 22: VERLAUF DER KLIMATISCHEN PARAMETER FÜR DIE TS SAIDENBACH. 36
ABBILDUNG 23: VERLAUF DER PHYSIKALISCHEN PARAMETER (O2, PH, PEGEL, WASSERTEMPERATUR, WASSERFÜHRUNG) FÜR DIE TS SAIDENBACH VOM JANUAR 2007 BIS DEZEMBER 2008. 37
ABBILDUNG 24: BLICK MIT DER UNTERWASSERKAMERA AUF *APHANOTHECE STAGNINA*. 38
ABBILDUNG 25: VORKOMMEN VON BENTHISCHEN CYANOBAKTERIEN IN DER TS SAIDENBACH. 38
ABBILDUNG 26: MIKROSKOPISCHES BILD EINER KRÖTENHAUT. 39
ABBILDUNG 27: MASSIVES AUFTRETEN VON KRÖTENHÄUTEN UND BEWACHSENES SEDIMENT. 40
ABBILDUNG 28: EINE KRÖTENHAUT, DIE MIT SICHERHEIT SCHON LÄNGER AN DER WASSEROBERFLÄCHE TRIEB. 40
ABBILDUNG 29: VERLAUF DER KONZENTRATIONEN VON GEOSMIN, 2-MIB UND ß-CYCLOCITRAL IM OBERFLÄCHENWASSER DER TS SAIDENBACH VON MAI 2007 BIS DEZEMBER 2008 AM STANDORT DES MULTISENSORMODULS IN DER REIFLÄNDER BUCHT. 41
ABBILDUNG 30: VERLAUF DER KONZENTRATION VON 2-MIB, GEOSMIN UND ß-CYCLOCITRAL VON 0 BIS 25 M WASSERTIEFE. 42
ABBILDUNG 31: GENAUIGKEIT DER BESTIMMUNG DER HERKUNFT EINER SEQUENZ MITTELS BLASTN. 46

ABBILDUNG 32: DENDROGRAMM DER RBCL-DNA-SEQUENZEN MIT DEN ÄHNLICHSTEN DATENBANKSEQUENZEN (BLASTN) UND EINER COCCALEN REFERENZKULTUR (606E1B) AUS DER TS SAIDENBACH (NEIGHBOR-JOINING MIT 10000 BOOTSTRAPS). 48
ABBILDUNG 33: DENDROGRAMM DER RBCL-PROTEIN-SEQUENZEN MIT DEN ÄHNLICHSTEN DATENBANKSEQUENZEN (BLASTX) UND EINER COCCALEN REFERENZKULTUR (606E1B) AUS DER TS SAIDENBACH (NEIGHBOR-JOINING MIT 10000 BOOTSTRAPS). 49
ABBILDUNG 34: DENDROGRAMM DER *GEOA*-DNA-SEQUENZEN MIT EINIGEN REFERENZSEQUENZEN (NEIGHBOR-JOINING MIT 10000 BOOTSTRAPS). 53
ABBILDUNG 35: DENDROGRAMM DER *GEOA*-PROTEIN-SEQUENZEN MIT EINIGEN REFERENZSEQUENZEN (NEIGHBOR-JOINING MIT 5000 BOOTSTRAPS). 54
ABBILDUNG 36: ZUR KULTIVIERUNG UND ZUR BESTIMMUNG DES GERUCHSSTOFFPOTENTIALS GENUTZTER BRUTSCHRANK. 55
ABBILDUNG 37: DER PROTEINGEHALT IN ABHÄNGIGKEIT VON DER INKUBATIONSDAUER. 57
ABBILDUNG 38: FREISETZUNG VON GEOSMIN UNTER VERSCHIEDENEN KULTIVIERUNGSBEDINGUNGEN VON UNTERSCHIEDLICHEN KULTUREN. 58
ABBILDUNG 39: FREISETZUNG VON GEOSMIN BEI UNTERSCHIEDLICHEN KULTIVIERUNGSBEDINGUNGEN ALLER UNTERSUCHTER KULTUREN. 59
ABBILDUNG 40: SPEICHERUNG VON GEOSMIN IN DER BIOMASSE BEI UNTERSCHIEDLICHEN KULTIVIERUNGSBEDINGUNGEN VON *GEOA*-POSITIVEN ISOLATEN. 59
ABBILDUNG 41: WACHSTUM DER CYANOBAKTERIEN (PROTEINGEHALTE) UNTER VERSCHIEDENEN LICHTBEDINGUNGEN. 60
ABBILDUNG 42: DER EINFLUSS DES MEDIUMS AUF DIE FREISETZUNG VON GEOSMIN. 61
ABBILDUNG 43: DER EINFLUSS DES MEDIUMS AUF DIE SPEICHERUNG VON GEOSMIN IN DER BIOMASSE. 61
ABBILDUNG 44: DER EINFLUSS VON *GEOA* AUF DIE GEOSMIN-FREISETZUNG UND –SPEICHERUNG. U: COCCALE REFERENZKULTUR 606E1B. 62
ABBILDUNG 45: PROTEINSEQUENZ-ALIGNMENT VON SESQUITERPENSYNTHASEN. 65
ABBILDUNG 46: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON *GEOA1* UND *GEOA2* VON *PHORMIDIUM* SP. 66
ABBILDUNG 47: PROTEINSEQUENZALIGNMENT DER N- UND C-TERMINALEN DOMÄNEN VON GEOA1 UND GEOA2 ZEIGEN SICH WIEDERHOLENDE SEQUENZBEREICHE. 67

ABBILDUNG 48: AGAROSEGELELEKTROPHORESEBILD DES NACHWEISES DER RT-PCR-PRODUKTE (PFEILE), AUF BASIS ISOLIERTER RNA VON KULTUREN GEWACHSEN BEI 20°C AM ENDE DER 12 STÜNDIGEN LICHTPHASE. 68
ABBILDUNG 49: VERGLEICH DER MONATLICHEN DURCHSCHNITTSTEMPERATUREN DER JAHRE 2007 UND 2008. 70
ABBILDUNG 50: TASTE AND ODOR WHEEL VERÄNDERT NACH SUFFET ET AL. [1999]. 72
ABBILDUNG 51: REAKTIONSSCHEMA FÜR GELÖSTES OZON NACH HOIGNÉ [1998]. 81
ABBILDUNG 52: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON UV-DESINFEKTION UND PHOTO- UND DUNKELREAKTIVIERUNG [SCHLEGEL 2006]. 83
ABBILDUNG 53: AUFBAU DES SPME-FASERHALTERS (A) UND ANREICHERUNG IN FLÜSSIGPHASE UND DAMPFRAUM (B) [ZORN 2003]. 89
ABBILDUNG 54: VERSUCHSAUFBAU ZUR OZONUNG. 96
ABBILDUNG 55: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES UV-REAKTORS MIT NEGATIVER BESTRAHLUNGSGEOMETRIE (QUELLE: UMEX GMBH DRESDEN). 98
ABBILDUNG 56: UV-REAKTOR MIT UV-SENSOR. 98
ABBILDUNG 57: BEISPIELE FÜR VERWENDETE LABORVERSUCHSANLAGEN. 99
ABBILDUNG 58: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES UV-STRAHLERS MIT INTERNER OZONERZEUGUNG. 100
ABBILDUNG 59: PROTOTYP DER UV-ANLAGE MIT INTERNER OZONGENERIERUNG (FOTO: UMEX). 100
ABBILDUNG 60: KONZENTRATION AN GEOSMIN, 2-MIB UND ß-IONON IM FREIWASSER DER TS KLINGENBERG (A), SAIDENBACH (B) UND CRANZAHL (C). 103
ABBILDUNG 61: ADSORPTION VON GEOSMIN AN VIER PULVERAKTIVKOHLEN (KONTAKTZEIT: 30 MIN, C0=100 NG L-1) IN REINSTWASSER (A) UND WASSER DER TS KLINGENBERG (B). 105
ABBILDUNG 62: PORENGRÖßENVERTEILUNG DER UNTERSUCHTEN PAC (MIKROPOREN: 0,4-2 NM; MESOPOREN: 2-50 NM). 106
ABBILDUNG 63: ISOTHERMEN FÜR DIE ADSORPTION VON GEOSMIN UND 2-MIB AN SA SUPER IN REINSTWASSER, WASSER AUS DER TS KLINGENBERG UND WASSER AUS DEM WW COSCHÜTZ NACH DER FLOCKUNG (C0=100 NG/L, KONTAKTZEIT: 30 MIN). 106
ABBILDUNG 64: ERGEBNIS DER ADSORPTIONSANALYSE VON WASSER AUS TS KLINGENBERG UND NACH DEM FLOCKUNGSPROZESS, ANPASSUNG DER DATEN MIT ADSANA (K IN (MG/G)/(MG/L)N). 107

ABBILDUNG 65: ERGEBNIS DER LC/OCD-ANALYSE (DURCHGEFÜHRT DURCH DAS INSTITUT FÜR WASSERRESSOURCEN UND WASSERVERSORGUNG DER TU HAMBURG-HARBURG) VON WASSER AUS TS KLINGENBERG UND NACH DEM FLOCKUNGSPROZESS. 108
ABBILDUNG 66: ADSORPTION VON GEOSMIN UND 2-MIB AN SA SUPER IN WASSER NACH FLOCKUNG (C0=100 NG/L, KONTAKTZEIT: 30 MIN) UND BERECHNUNG MITTELS IAST UND TRACER-MODELL (A) UND EBC-MODELL UND VEREINFACHTEM MODELLANSATZ (B). 109
ABBILDUNG 67: KONZENTRATION AN GELÖSTEM OZON IM REAKTOR BEI EINTRAG VON 2 UND 5 G/M³ OZON (VOLUMENSTROM: 12 L/H) BEI VERSCHIEDENEN PH-WERTEN. 110
ABBILDUNG 68: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN UND 2-MIB BEI DISKONTINUIERLICHER UND HALBKONTINUIERLICHER BETRIEBSWEISE BEI VERSCHIEDENEN PH-WERTEN. 111
ABBILDUNG 69: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN BEI VARIIERENDER HYDROGENCARBONATKONZENTRATION. 112
ABBILDUNG 70: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN BEI VARIIERENDEM DOC-GEHALT. 112
ABBILDUNG 71: HYDROXYLRADIKALKONZENTRATION (ERMITTELT MITTELS ABBAU VON P-CBA) FÜR VERSCHIEDENE MOLARE VERHÄLTNISSE OZON/WASSERSTOFFPEROXID. 112
ABBILDUNG 72: ERREICHTER ABBAUGRAD VON Β-IONON MITTELS OZONUNG BEI VERSCHIEDENEN OZONKONZENTRATIONEN. 113
ABBILDUNG 73: ERREICHTER ABBAUGRAD VON Β-IONON MITTELS PEROXONVERFAHREN BEI VERSCHIEDENEN MOLAREN VERHÄLTNISSEN O3/H2O2. 113
ABBILDUNG 74: ABBAU VON GEOSMIN, 2-MIB UND DOC (WASSER DER TS KLINGENBERG) MITTELS UV-BESTRAHLUNG. 115
ABBILDUNG 75: ABBAU VON GEOSMIN UND 2-MIB (C0=100 NG/L) UND DOC (TS KLINGENBERG) MITTELS UV/VUV IN REINSTWASSER UND ERMITTLUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN. 115
ABBILDUNG 76: LC/OCD-ANALYSE (DURCHGEFÜHRT DURCH DAS INSTITUT FÜR WASSERRESSOURCEN UND WASSERVERSORGUNG DER TU HAMBURG-HARBURG) VON WASSER DER TS KLINGENBERG VOR UND NACH UV/VUV-BESTRAHLUNG (5800 J/M²). 116
ABBILDUNG 77: EXPERIMENTELL ERMITTELTE UND BERECHNETE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN UND 2-MIB (C0=100 NG/L) IN

ABHÄNGIGKEIT VON PH-WERT (A), HYDROGENCARBONATKONZEN-TRATION (B) UND DOC-GEHALT (C). 118
ABBILDUNG 78: ABBAU VON GEOSMIN IN REINSTWASSER MITTELS UV/H2O2 FÜR VERSCHIEDENE H2O2-KONZENTRATIONEN. 119
ABBILDUNG 79: HYDROXYLRADIKALBILDUNG IM UV/H2O2-VERFAHREN BEI VERSCHIEDENEN H2O2-KONZENTRATIONEN. 120
ABBILDUNG 80: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN UND 2-MIB MITTELS UV/H2O2 (3,6 MG/L H2O2) BEI VERSCHIEDENEN DOC-KONZENTRATIONEN. 121
ABBILDUNG 81: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN IN REINSTWASSER MITTELS UV/O3 BEI VERSCHIEDENEN OZONKONZENTRATIONEN. 122
ABBILDUNG 82: MITTELS VUV AUS SAUERSTOFF UND LUFT GENERIERTE OZONDOSIS FÜR VERSCHIEDENE VOLUMENSTRÖME. 123
ABBILDUNG 83: GEOSMINABBAU MITTELS UV/O3 (OZON GENERIERT MITTELS VUV AUS SAUERSTOFF). 123
ABBILDUNG 84: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN IN REINSTWASSER MITTELS UV/VUV/O3 BEI VERSCHIEDENEN OZONKONZENTRATIONEN. 124
ABBILDUNG 85: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN MITTELS UV/VUV/O3 BEI EINER OZONDOSIS UND VERSCHIEDENEN DOC-KONZENTRATIONEN. 124
ABBILDUNG 86: GEOSMINABBAU MITTELS UV/VUV/O3 (OZON GENERIERT MITTELS VUV AUS SAUERSTOFF). 125
ABBILDUNG 87: MITTELS VUV (IM PROTOTYP) AUS SAUERSTOFF, LUFT UND DRUCKLUFT GENERIERTE OZONDOSIS FÜR VERSCHIEDENE VOLUMENSTRÖME. 126
ABBILDUNG 88: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN GEOSMINABBAU MITTELS UV/O3 UND UV/VUV/O3 IN ABHÄNGIGKEIT VON OZONDOSIS (A), PH-WERT (B, OZONDOSIS: 430 µG/MIN) UND HCO3--KONZENTRATION (C, OZONDOSIS: 430 µG/MIN). 127
ABBILDUNG 89: ABBAU VON GEOSMIN MITTELS UV/O3 UND UV/VUV/O3 IN VERSCHIEDENEN WÄSSERN (OZONDOSIS: 430 µG/MIN). 128
ABBILDUNG 90: INAKTIVIERUNG MITTELS UV-BESTRAHLUNG (A) UND UV/VUV-BESTRAHLUNG (B).132
ABBILDUNG 91: PROZENTUALE WIEDERVERKEIMUNG DER UMWELTKEIME NACH UV- UND UV/VUV-BESTRAHLUNG (600 J/M²) NACH 24 H (A) UND 96 H (B). 134

ABBILDUNG 92: REAKTIVIERUNG DER COLIFORMEN KEIME NACH UV-DESINFEKTION UND ZUGABE VON CALCIUMHYPOCHLORIT IN 24 H BEI 36 °C. 135
ABBILDUNG 93: NITRITBILDUNG BEI UV- UND UV/VUV-BESTRAHLUNG NITRATHALTIGER WÄSSER. 137
ABBILDUNG 94: OXIDATION VON NITRIT. 138
ABBILDUNG 95: NITRITBILDUNG IN LEITUNGSWASSER (AUFSTOCKUNG: [NO3-] = 50 MG/L), UV/VUV-STRAHLENQUELLE MIT 60 W. 139
ABBILDUNG 96: NITRITBILDUNG IN LEITUNGSWASSER, VERSUCH MIT DEM PROTOTYP DES NEUEN REAKTORS (NITRITGRENZWERTE LAUT TRINKWASSERVERORDNUNG 2001, TW – TRINKWASSER, WW – AUSGANG DES WASSERWERKES). 140
ABBILDUNG 97: NITRITBILDUNG IN LEITUNGSWASSER IM VERÄNDERTEN PROTOTYP. 141
ABBILDUNG 98: EE/O FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN UND 2-MIB IN REINSTWASSER (A) UND TSW (B) MITTELS UV-BASIERTER AOPS (I – UV/O3, O3 AUS O2 MITTELS VUV, II – UV/O3, O3 AUS LUFT MITTELS VUV, III – UV/VUV/O3, O3 AUS O2 MITTELS VUV, IV – UV/VUV/O3, O3 AUS LUFT MITTELS VUV). 144
ABBILDUNG 99: EE/O FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN IN REINSTWASSER BEI VERSCHIEDENEN H2O2-KONZENTRATIONEN. 146
ABBILDUNG 100: VERGLEICH DER EE/O-WERTE FÜR DEN ABBAU VON GEOSMIN UND 2-MIB IN VERSCHIEDENEN MATRIZES MITTELS UV/VUV (A) UND UV/VUV/O3 (EXTERNE OZONERZEUGUNG AUS LUFT) (B). 147

IX. TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1: ZEITPUNKTE DER PROBENAHMEN AN DEN TALSPERREN. 16
TABELLE 2: WEITERE GS-KONZENTRATIONEN AN VERSCHIEDENEN PROBENAHMESTELLEN IN DER TS KLINGENBERG VOM 28.08.2008. 35
TABELLE 3: ERHALTENE REINKULTUREN BENTHISCHER CYANOBAKTERIEN UND DEREN CHARAKTERISIERUNG. 43
TABELLE 4: CHARAKTERISIERUNG DER REINKULTUREN AUF *GEOA* UND DEREN PIGMENTIERUNG. 47
TABELLE 5: ERHALTENE *GEOA* SEQUENZEN AUS BIOMASSEPROBEN DER TS KLINGENBERG UND VON ISOLIERTEN REINKULTUREN. 51
TABELLE 6: IM BEPROBUNGSZEITRAUM GEMESSENE WASSERPARAMETER, TEIL 1. 87
TABELLE 7: IM BEPROBUNGSZEITRAUM GEMESSENE WASSERPARAMETER, TEIL 2. 87
TABELLE 8: TEMPERATURPROGRAMM VON INJEKTOR UND SÄULENOFEN FÜR DIE GERUCHSSTOFFBESTIMMUNG. 90
TABELLE 9: GEOSMINABBAU IN REINSTWASSER (C0 = 100 NG/L). 130
TABELLE 10: GEOSMINABBAU IN LEITUNGSWASSER (C0 = 100 NG/L). 130
TABELLE 11: GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DES GEOSMINABBAU (C0 = 100 NG/L). 131