

Abschlussbericht
zum Forschungsvorhaben
„Bewertung von Verfahren zum Nachweis von
Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf“

(„BePAK“)

Az.: 17-04.02.01-10a/2016

Im Rahmen des Förderprogramms
„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW“ –
Förderbereich 6:
Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung

gerichtet an das

Landesamt für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen



Aachen, den 26.03.2018

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen

Projektleitung	Bearbeiter	
 <p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen</p> <p>Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp</p> <p>Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen</p> <p>Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 Email: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. Susanne Malms Dr.-Ing. Frank Benstöm benstoem@isa.rwth-aachen.de</p> <p>Dr.-Ing. Volker Linnemann Linnemann@isa.rwth-aachen.de</p> <p>Dr.-Ing. David Montag montag@isa.rwth-aachen.de</p> <p>Jens Fischer fischer@isa.rwth-aachen.de</p> <p>M. Sc. Sophia Segadlo M. Sc. Sebastian Schumacher</p>	
 <p>Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences Institut für Ecopreneurship (IEC)</p> <p>Prof. Dr.-Ing. Thomas Wintgens</p> <p>Gründenstraße 40 CH-4132 Muttenz</p> <p>Tel.: +41614674459 Fax: +41614674290 Email: thomas.wintgens@fhnw.ch www.fhnw.ch</p>	<p>M. Sc. Therese Krahnstöver therese.krahnstoever@fhnw.ch</p> <p>Alexandre Barth</p>	
<p>Zitiervorschlag:</p> <p>MALMS, S.; KRAHNSTÖVER, T.; MONTAG, D.; WINTGENS, T.; BENSTÖM, F.; FISCHER, J.; SEGADLO, S.; SCHUMACHER, S., PINNEKAMP, J.; LINNEMANN, V. (2018): Bewertung von Verfahren zum Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf – BePAK. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.</p>		

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	2
2.1	Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf.....	2
2.2	Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf.....	2
2.2.1	Schwarzgradbestimmung.....	4
2.2.2	Thermogravimetrische Analyse.....	4
2.2.3	Gradienten-Verfahren	6
2.3	Aufkonzentrierung der Feststoffe für den PAK-Nachweis.....	7
3	Vorversuche	9
3.1	Auswahl von Glasfaserfiltern für das Gradienten-Verfahren und die TGA.....	9
3.2	Schwarzgradbestimmung durch Glasfaserfilter in Abgrenzung zu Membranfiltern	9
4	Material und Methoden	16
4.1	Projektablauf.....	16
4.2	Probenahme	17
4.2.1	Beprobung der drei großtechnischen Kläranlagen und Probenchargierung	17
4.2.2	Beprobung der halbtechnischen Kläranlage.....	18
4.3	Bestimmung des AFS-Gehaltes und Probenbezeichnung.....	18
4.4	Verwendete PAK.....	19
4.5	Probenvorbereitung und -chargierung.....	20
4.5.1	gespikte PAK-Proben (großtechnische KA)	20
4.5.2	Reale PAK-haltige Proben (halbtechnische KA).....	21
4.6	Trübung	22
4.7	Filtration, Trocknung und Wiegung der Filter.....	22
4.8	PAK-Nachweis.....	24
4.8.1	Thermogravimetrische Analyse.....	25
4.8.2	Gradienten-Verfahren	28
4.8.3	Schwarzgradbestimmung durch Probandenbefragung.....	35
5	Ergebnisse	40

5.1	Gespikte Proben der großtechnischen Anlagen	40
5.1.1	Trübung	40
5.1.2	Thermogravimetrische Analyse.....	42
5.1.3	Gradienten-Verfahren	49
5.1.4	Schwarzgradbestimmung durch Probandenbefragung.....	59
5.2	Reale PAK-haltige Proben der halbtechnischen Kläranlage.....	78
6	Vergleich der Ergebnisse, Bewertung der Verfahren und Kostenermittlung.....	81
6.1	Vergleich der Ergebnisse	81
6.1.1	Vergleich der Ergebnisse auf unterschiedlichen Ebenen am Beispiel der KA Eschweiler	81
6.1.2	Vergleich der Ergebnisse auf 3. Ebene für alle KA und Bestimmungsgrenzen	84
6.2	Bewertung der Verfahren und Anwendungshinweise	86
6.3	Kostenermittlung.....	89
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	93
	Literaturverzeichnis	97
	Anhang 1 – Thermogravimetrische Analyse	100
	Anhang 2 – Gradienten-Verfahren	108
	Anhang 3 – Schwarzgradbestimmung.....	116
	Anhang 4 – Ergebnisvergleich	122

Verzeichnis der Bilder

Bild 2-1:	Trennung der Kohlenstoffarten gemäß DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC400, ROC, TIC900), Beispieldiagramm.....	7
Bild 3-1:	Ergebnisse der Probandenbefragung – Filtration von PAK in Aqua Dest, n = 29 je Box.....	11
Bild 3-2:	Ergebnisse der Probandenbefragung – Filtration von PAK in realem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 5,1 \text{ mg/l}$), n = 29 je Box.....	13
Bild 3-3:	Ergebnisse der Probandenbefragung – Filtration von PAK in aufkonzentriertem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 14,9 \text{ mg/l}$), n = 29 je Box	14
Bild 4-1:	Ablauf der Probenahme, -aufbereitung und -analytik.....	16
Bild 4-2:	Filterbelegung mittels Druckfiltration.....	23
Bild 4-3:	Zusammenhang zwischen bekanntem PAK-Gehalt und experimentell bestimmten F_{TGA} zur Ableitung der spezifischen Parameter aus der Geradengleichung für die Doppelbestimmungen einer Probenahme.....	27
Bild 4-4:	Kalibrierkurven für den niedrigeren (oben) und den höheren (unten) Messbereich.....	29
Bild 4-5:	Ermittlung der Geradengleichungen zur Berechnung des PAK-Gehalts aus dem ROC (ROC-basierte Auswertung).....	32
Bild 4-6:	Ermittlung der Geradengleichungen zur Berechnung des PAK-Gehalts aus dem ROC (Organik-basierte Auswertung)	34
Bild 4-7:	Referenzskalen „ A_{250} “ (links) und „ E_{250} “ (rechts)	37
Bild 4-8:	Ausgangssituation der Probandenbefragung zur Schwarzgradbestimmung (links: zu bestimmende Filter, mitte: Referenzskalen, rechts: Informationsblatt und Vordruck zur Eintragung der Ergebnisse).....	38
Bild 5-1:	Leseschlüssel für Boxplot-Diagramme	40
Bild 5-2:	Trübung in Abhängigkeit der PAK-Sollwerte für Block 2 und 3 (n = 24 je Punkt).....	41
Bild 5-3:	Zusammenhang zwischen AFS-Gehalt ($AFS_{KA} + AFS_{PAK}$) und Trübung....	42
Bild 5-4:	Beispielhafte Massenverlustraten von Proben mit PAK-Gehalten von $0 \text{ mg}_{PAK/l}$ und $0,6 \text{ mg}_{PAK/l}$, gespikte Proben der drei großtechnischen Kläranlagen.....	43

Bild 5-5:	Ausprägungen der Massenverluste in Proben der KA Aachen-Soers, gespikt mit PAK-Gehalten von 0 mg _{PAK} /l bis 1,0 mg _{PAK} /l.....	44
Bild 5-6:	Korrelation zwischen C _{PAK} und F _{TGA} , bestimmt in Proben der KA Eschweiler mit unterschiedlichen Trocknungsmethoden – dargestellt sind die unbearbeiteten Messwerte (links) und die mit Faktor K korrigierten Messwerte (rechts)	45
Bild 5-7:	Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Eschweiler – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)	48
Bild 5-8:	Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Neuss-Süd – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)	48
Bild 5-9:	Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Aachen-Soers – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)	49
Bild 5-10:	Anteile der Kohlenstofffraktionen in der PAK SAE Super, dargestellt als Mittelwerte von Doppelbestimmungen.....	50
Bild 5-11:	Anteile der Kohlenstofffraktionen in PAK auf Basis von Kokos-, Holz-, Stein-, und Braunkohle, dargestellt als Mittelwerte von Doppelbestimmungen	51
Bild 5-12:	Orientierende Untersuchungen zum PAK-Nachweis auf Glasfaserfiltern – ROC-Gehalte (links: ohne AFS _{KA} , rechts: mit AFS _{KA}).....	53
Bild 5-13:	Orientierende Untersuchungen zum PAK-Nachweis auf Glasfaserfiltern – berechnete PAK-Gehalte.....	54
Bild 5-14:	Wiederfindung der PAK in Aqua Dest.....	55
Bild 5-15:	Wiederfindung der PAK in gespikten Proben der KA Eschweiler – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)	56
Bild 5-16:	Wiederfindung der PAK in gespikten Proben der KA Neuss-Süd – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)	57
Bild 5-17:	Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Aachen-Soers – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)	58
Bild 5-18:	1. Runde, Filter mit Aqua Dest (n = 7 je Filter).....	59

Bild 5-19:	1. Runde, Filter der KA Eschweiler (n = 7 je Filter).....	60
Bild 5-20:	1. Runde, Filter der KA Neuss-Süd (n = 7 je Filter).....	61
Bild 5-21:	1. Runde, Filter der KA Aachen-Soers (n = 7 je Filter).....	62
Bild 5-22:	1. Runde, Gegenüberstellung aller Ergebnisse (n = 42 je Filterreihe).....	63
Bild 5-23:	2. Runde, Aqua Dest, 250 ml-Filter (n = 9 je Filter).....	64
Bild 5-24:	2. Runde, Block 1, KA Eschweiler, 100 ml-Filter, 3,5 mg _{AFS_KA} /l, (n = 18 je Box).....	65
Bild 5-25:	2. Runde, Block 2, KA Eschweiler, 250 ml-Filter, 5,7 mg _{AFS_KA} /l, (n = 18 je Box).....	65
Bild 5-26:	2. Runde, Block 3, KA Eschweiler, 250 ml-Filter, 6,0 mg _{AFS_KA} /l, (n = 18 je Box).....	66
Bild 5-27:	2. Runde, Block 1, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, 5,7 mg _{AFS_KA} , (n = 18 je Box).....	67
Bild 5-28:	2. Runde, Block 2, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, 9,6 mg _{AFS_KA} , (n = 18 je Box).....	67
Bild 5-29:	2. Runde, Block 3, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, 12,1 mg _{AFS_KA} , (n = 18 je Box).....	68
Bild 5-30:	2. Runde, Block 1, KA Aachen-Soers, 100 ml-Filter, 5,4 mg _{AFS_KA} /l (n = 18 je Box).....	69
Bild 5-31:	2. Runde, Block 2, KA Aachen-Soers, 250 ml-Filter, 4,7 mg _{AFS_KA} /l (n = 18 je Box).....	69
Bild 5-32:	2. Runde, Block 3, KA Aachen-Soers, 250 ml-Filter, 2,2 mg _{AFS_KA} /l (n = 18 je Box).....	70
Bild 5-33:	2. Runde, Vergleich der drei Kläranlagen (n = 108 je Filterreihe)	71
Bild 5-34:	1. Runde, Differenzierung der Probandenangaben (n = 30 bzw. 31 je Proband)	72
Bild 5-35:	2. Runde, Differenzierung der Probandenangaben (P1–14) (n = 30 bzw. 31 je Proband)	73
Bild 5-36:	2. Runde, Differenzierung der Probandenangaben (P15–P28) (n = 30 bzw. 31 je Proband)	73
Bild 5-37:	Differenzierung der Probandenangaben nach Geschlecht und Brillenträgern.....	74
Bild 5-38:	Differenzierung der Probandenangaben nach Alter.....	75

Bild 5-39:	Differenzierung der Probandenangaben nach Berufen.....	75
Bild 5-40:	Differenzierung der Probandenangaben nach Laborerfahrung	76
Bild 5-41:	Schwarzgradbestimmung – 2. Runde, KA Eschweiler, alle Filter (n = 54 je Box).....	77
Bild 5-42:	Schwarzgradbestimmung – 2. Runde, KA Neuss-Süd, alle Filter (n = 54 je Box).....	77
Bild 5-43:	Schwarzgradbestimmung – 2. Runde, KA Aachen-Soers, alle Filter (n = 54 je Box).....	78
Bild 5-44:	PAK-Konzentrationen in den Abläufen der PAK-Straße (HtK Neuss) unter Verwendung der unterschiedlichen Methoden.....	79
Bild 6-1:	rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (1. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler).....	82
Bild 6-2:	rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (3. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler).....	83
Bild 6-3:	rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (4. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler).....	84
Bild 6-4:	ermittelte PAK-Konzentrationen – Boxplots mit Min- und Maxima (3. Ebene, gespikte Proben aller drei KA).....	85
Bild 6-5:	rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (3. Ebene, gespikte Proben aller drei KA)	86

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3-1: Filterbezeichnung	11
Tabelle 3-2: mittlere Abweichungen der Probandenangaben von den Sollwerten – Filtration von PAK in Aqua Dest, n = 29 je Box.....	12
Tabelle 3-3: mittlere Abweichungen der Probandenangaben von den Sollwerten – Filtration von PAK in realem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 5,1 \text{ mg/l}$), n = 29 je Box.....	13
Tabelle 3-4: mittlere Abweichungen der Probandenangaben von den Sollwerten – Filtration von PAK in aufkonzentriertem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 14,9 \text{ mg/l}$), n = 29 je Box.....	15
Tabelle 4-1: Größenklasse (GK), Auslastung und Abwasserprägung der drei beprobten KA (ELWAS-WEB, 2017).....	17
Tabelle 4-2: AFS_{KA} -Gehalte der Rohwasserproben der großtechnischen KA und Probenbezeichnung	19
Tabelle 4-3: Eigenschaften des PAK-Produkts Norit® SAE Super (CABOT NORIT ACTIVATED CARBON, 2015).....	20
Tabelle 4-4: Probenvolumina (Aqua Dest bzw. Ablauf KA) und dosierte PAK- Suspension zum Erreichen von Konzentrationen zwischen 0 und $1,0 \text{ mg}_{PAK}/\text{l}$	21
Tabelle 4-5: Übersicht über die Anzahl der je Verfahren generierten Filter	24
Tabelle 4-6: Zweistufige Heizmethode zur thermogravimetrischen Probenanalyse	25
Tabelle 4-7: Temperaturprogramm zur Probenanalyse mittels Gradienten-Verfahren...	28
Tabelle 5-1: Spezifische Parameter F_{Matrix} und F_{Degr} , ermittelt in Proben unterschiedlicher KA	46
Tabelle 5-2: Anteile der Kohlenstofffraktionen auf Glasfaserfiltern – Mittelwerte aus sieben Analysen.....	52
Tabelle 6-1: Zeitaufwand für Filtergenerierung, Messen und Bewerten (Doppelbestimmung)	90
Tabelle 6-2: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei 260 DB/Jahr, TGA.....	91
Tabelle 6-3: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei Vollaustattung (520 DB/Jahr), TGA.....	91
Tabelle 6-4: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei 260 DB/Jahr, Gradienten- Verfahren	92

Tabelle 6-5: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei Vollausslastung (5.000 DB/Jahr), Gradienten-Verfahren.....	92
Tabelle 6-6: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB), Schwarzgradbestimmung.....	92

Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
AFS	Abfiltrierbare Stoffe in mg/l
AFS _{PAK}	AFS, die der PAK zuzuschreiben sind in mg/l
AKS _{KA}	Kläranlagenbürtige AFS in mg/l (AFS ohne PAK)
Aqua Dest	Über einen Mischbett-Ionenaustauscher deionisiertes Wasser
b	y-Achsenabschnitt einer Geraden
C	Kohlenstoff
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
C _{PAK}	PAK-Konzentration in mg/l
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff in mg/l
E	KA Eschweiler
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EW	Einwohnerwert
F _{Degr}	Parameter zum spezifischen Zersetzungsverhalten – Maß für die PAK-Zersetzung während der TGA
F _{Matrix}	Parameter zum spezifischen Zersetzungsverhalten – Verhältnis aus oxidativem und pyrolytischem Massenverlust der Hintergrundmatrix
FNU	Formazine Nephelometric Units
FHNW	Fachhochschule Nordwestschweiz
F _{TGA}	Indikator für PAK-Anteil
HtK Neuss	Halbtechnische Kläranlage Neuss
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
IEC	Institut für Ecopreneurship der FHNW
IR	Infrarot
KA	Kläranlage
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
m	Steigung einer Geraden

MW	Mittelwert
n	Anzahl
N	KA Neuss-Süd
N ₂	Stickstoff
NK	Nachklärung
ObA	Organik-basierte Auswertung
PAK	Pulveraktivkohle
P	Proband
PN	Probenahme
RbA	ROC-basierte Auswertung
ROC	restlicher oxidierbarer Kohlenstoff
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
S	KA Aachen-Soers
SW	Sollwert in mg _{PAK} /l
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC ₉₀₀	gesamter anorganischer Kohlenstoff, der bis 900 °C freigesetzt wird
TM	Trockenmasse
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TOC ₄₀₀	gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400 °C freigesetzt wird
TS	Trockensubstanz
w _{ROC}	Anteil des ROCs an C _{Org}
% C _{TM}	% C bezogen auf die Trockenmasse

1 Einleitung

Im Rahmen der gezielten Spurenstoffelimination in Deutschland wurden in den letzten Jahren verstärkt Verfahren umgesetzt, bei denen Pulveraktivkohle (PAK) zum Einsatz kommt. Die sichere Abtrennung der PAK ist ein wesentlicher Aspekt bei deren Anwendung, um adsorbierte Spurenstoffe dauerhaft aus dem Wasserkreislauf zu entfernen. Während sich für einen qualitativen Nachweis von PAK im Kläranlagenablauf das Verfahren der Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010) anbietet, existiert für den quantitativen Nachweis noch keine etablierte Methodik, sodass auch eine Abschätzung von Nachweisgrenzen der PAK im Kläranlagenablauf fehlt. Die Einführung eines Grenzwertes ist daher bislang nicht möglich.

Verfahren, die sich zum quantitativen Nachweis von PAK eignen könnten, sind die thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie das Gradienten-Verfahren. In bereits publizierten Untersuchungen konnte für die TGA bestätigt werden, dass die Quantifizierung von PAK möglich ist, allerdings erfolgte die vorab notwendige Aufkonzentrierung der Feststoffe bislang durch Hydrozyklone (VOGEL et al., 2015) oder Zentrifugen. Eine quantitative Methode zum PAK-Nachweis in Abwasserproben wurde von KRAHNSTÖVER et al. (2016) erarbeitet. Das Gradienten-Verfahren bzw. Temperaturrampen-Verfahren wurde bisher zum selektiven Gesamtgehaltes des organischen Kohlenstoffs (TOC) in Feststoffen im Rahmen des Bodenschutzes, der Deponieverordnung und der Ersatzbaustoffe, aber auch in geologischen Untersuchungen, eingesetzt (DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC400, ROC, TIC900)). Hier erfolgte der Nachweis des TOC neben anderen C-Fraktionen wie bspw. Kohle.

Im Projekt BePAK wurden

- die Schwarzgradbestimmung,
- die thermogravimetrische Analyse und
- das Gradienten-Verfahren

erstmalig unter gleichen Bedingungen an gleichen Proben zur Bestimmung der PAK-Konzentration in Abläufen kommunaler Kläranlagen untersucht, sodass eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse erfolgen konnte. Die Aufkonzentrierung der Feststoffe erfolgte dabei durch Filtration. Neben der Abschätzung möglicher Anwendungsgrenzen der Verfahren wurden die Praktikabilität/Handhabbarkeit auf Kläranlagen bewertet und die zu erwartenden Kosten ermittelt.

2 Stand des Wissens

2.1 Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf

Beim Einsatz von PAK auf Kläranlagen ist das Erreichen eines nahezu PAK-freien Ablaufs ein wesentlicher Aspekt hinsichtlich einer weitreichenden Spurenstoffelimination. Da der Stand der Technik bislang keine Verfahren zum quantitativen Nachweis von PAK hergibt, können auch keine konkreten Aussagen hinsichtlich ermittelter PAK-Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen getroffen werden.

In den Untersuchungen mit simultaner PAK-Dosierung in das Belebungsbecken von FRANK et al. (2015) wurde die PAK-Konzentration im Ablauf abgeschätzt, indem die Annahme getroffen wurde, dass der PAK-Anteil der AFS dem des Belebtschlamm-Kohlegemisches entspricht. Bei mittleren AFS-Konzentrationen von 1,9 mg/l bzw. 2,8 mg/l im Ablauf der Filter und einem PAK-Anteil von rund 7 % (Wert analog zum belebten Schlamm) entsprachen dies PAK-Konzentrationen von 0,1–0,2 mg_{PAK}/l. Diese Konzentration entspricht rund 1 % der dosierten PAK-Menge und wird gemäß FRANK et al. (2015) als „sehr wirksamer“ PAK-Rückhalt bezeichnet.

Mittels des Verfahrens der Schwarzgradbestimmung (2.2.1) schätzten METZGER et al. (2011) die PAK-Konzentrationen im Ablauf eines Filters nach Adsorptionsstufe auf < 0,1 mg_{PAK}/l ab.

2.2 Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf

Zur Abschätzung der Wirksamkeit der Feststoff- bzw. PAK-Abtrennung wird sich auf kommunalen Kläranlagen oder im Versuchsbetrieb diverser Summenparameter, wie bspw. der Trübung oder dem AFS, bedient.

In Untersuchungen von BORNEMANN et al. (2012) zum PAK-Rückhalt durch einen Filter wurde deutlich, dass bei Trübungswerten < 10 FNU und AFS-Konzentrationen von < 10 mg/l kein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Parametern darstellbar ist. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass sich die Kohlepartikel in Form und Anzahl so stark von den organischen Trübstoffen unterscheiden, dass sie das Licht stärker streuen und dadurch eine höhere Trübung verursachen. Bei höheren AFS-Konzentrationen lässt sich die Veränderung des Feststoffrückhaltes zwar qualitativ erfassen, der PAK-Gehalt kann aber nicht an einem absoluten Trübungswert festgemacht werden. Die Trübung kann daher nicht zur Berechnung der Feststofffrachten herangezogen werden; diese Aussage bestätigen auch die Untersuchungen von KRAHNSTÖVER et al. (2016). Sehr wohl könne die Trübungsmessung aber zur Überwachung der PAK-Dosierung und des PAK-Rückhaltes eingesetzt werden (BORNEMANN et al., 2012). Untersuchungen von HAIST-GULDE (2006) zeigen, dass die Abhängigkeit zwischen Trübungsänderung und PAK-

Konzentration zwischen unterschiedlichen PAK-Produkten variiert (METZGER, 2010) (BORNEMANN et al., 2012; METZGER et al., 2011).

Der Parameter der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) gemäß Nr. 301 der Abwasserverordnung erfasst neben den üblichen kläranlagenbürtigen abfiltrierbaren Stoffen (hier genannt: AFS_{KA}) auch evtl. vorhandene PAK (hier genannt: AFS_{PAK}). Es erfolgt keine Differenzierung zwischen den beiden Stoffgruppen, sodass der Parameter keine Quantifizierung des PAK-Anteils zulässt. Der AFS kann daher lediglich Hinweise auf den PAK-Abtrieb liefern: bei weitreichendem Rückhalt der AFS mit daraus resultierenden Ablaufkonzentrationen von max. $1 \text{ mg}_{AFS}/\text{l}$ ist auch von einem weitreichenden Rückhalt der PAK auszugehen (DIN 38409-2:1987-03: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2); DANJES, 2014).

Allerdings ist zur Bestimmung des AFS-Gehalts nach DIN 38409-2:1987-03: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2) eine Trockenmasse von mindestens 20 mg nötig, was bei den angestrebten geringen AFS im Ablauf zu entsprechend großen zu filtrierenden Abwasservolumina führt. AFS-Gehalte von kleiner als $2 \text{ mg}/\text{l}$ lassen sich aufgrund der Analysenmethode nur bedingt nachweisen (DIN 38409-2:1987-03: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2); DANJES, 2014).

Auch die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) sowie des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) gemäß DIN EN 1484:1997-08: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) sind für den PAK-Nachweis nicht zielführend, da keine Differenzierung zwischen dem aus der PAK stammenden Kohlenstoff und anderen vorhandenen Kohlenstoffquellen erfolgt (VU et al., 2012).

In Deutschland und in der Schweiz werden meist PAK mit einem Anteil von $50 \% < 25 \mu\text{m}$ und $20 \% < 10 \mu\text{m}$ eingesetzt. Damit liegt die Partikelgrößenverteilung der Kohle im nahezu gleichen Größenbereich wie die Verteilung der Feststoffe (z.B. Belebtschlammflocken) im Ablauf des Nachklärbeckens. Ein Nachweis der Kohle über eine Partikelgrößenverteilung ist daher auszuschließen (VOGEL et al., 2015).

Das Verfahren des Reindichte-Nachweises nach VOGEL et al. (2015) befindet sich noch in der Beprobung. Es beruht auf der Tatsache, dass die Reindichte einer Feststoffprobe mit steigender PAK-Konzentration zunimmt, sodass Rückschlüsse auf den PAK-Gehalt einer Probe gezogen werden können. Für die Berechnung des PAK-Massenanteils müssen die Reindichten der PAK sowie des Feststoffs aus dem Ablauf der Nachklärung ohne und mit PAK bekannt sein (VOGEL et al., 2015). In der Praxis scheint eine Bewertung des PAK-Anteils schwierig, da Schwankungen beim AFS, die nicht aus der PAK resultieren, nach

Beginn der PAK-Dosierung nicht mehr erfasst werden können. Zudem werden für das Verfahren vergleichsweise hohe Probenmengen von $\geq 0,5$ g benötigt (VOGEL et al., 2015).

Derzeit wird zur Abschätzung des PAK-Abtriebs, primär im Rahmen des Betriebes von Versuchsanlagen, häufig das Verfahren der Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010) eingesetzt. Für einen quantitativen Nachweis von PAK wurden bereits Untersuchungen mittels der thermogravimetrischen Analyse und dem Gradienten-Verfahren durchgeführt. Die drei Verfahren werden nun (Kap. 2.2.1 bis 2.2.3) näher erläutert.

2.2.1 Schwarzgradbestimmung

Die Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010) ermöglicht einen halbquantitativen Nachweis von PAK. Das Abwasser wird bei diesem Verfahren über einen Membranfilter filtriert, der visuell mit generierten Membranfiltern definierter PAK-Konzentration verglichen wird. Mit dem Verfahren lassen sich nach METZGER (2010) und METZGER et al. (2011) mit einem handhabbaren zu filtrierenden Volumen bereits geringe PAK-Konzentrationen ab $0,05 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ nachweisen. Das Verfahren ist kostengünstig und mit geringem Personal- und Zeitaufwand zu betreiben. Nachteilig ist der Einfluss von anderen Abwasserinhaltsstoffen (z.B. Huminstoffen), die färbende Eigenschaften mit sich bringen. (METZGER, 2010; METZGER et al., 2011; VOGEL et al., 2015; PLATZ, 2015)

Zur PAK Bestimmung angewendet wurde das Verfahren bereits erfolgreich von u.a. METZGER (2010; METZGER et al.; METZGER), METZGER et al. (2011), DANJES (2014) und PLATZ (2015). Bei PLATZ (2015) wurde statt der optischen Analyse durch das menschliche Auge ein spektrales Farbmessgerät der ColorLite GmbH herangezogen. Bei den Untersuchungen zeigte die PAK-Beladung einen linearen Zusammenhang zum Farbabstand. Allerdings wurden hierbei der Einfluss der Trübung und anderer, im Abwasser vorhandener, Stoffe nicht mehr untersucht (PLATZ, 2015). In Untersuchungen von DANJES (2015) zur Elimination von Spurenstoffen unter Einsatz von PAK aus dem Abwasser mittels Fuzzy-Filter, sollte der PAK-Gehalt im Ablauf der Kläranlage mit Hilfe des Schwarzgrades ebenfalls bestimmt werden. Aufgrund der gelblichen Färbung und des hohen AFS-Gehaltes war dies jedoch nicht möglich; die AFS auf dem Filter verdeckten die vermuteten Anteile der PAK, wodurch eine Differenzierung mit bloßem Auge nicht möglich war. Eine starke Färbung des Filters durch die im Ablauf der NK vorhandenen AFS kann möglicherweise durch die Wahl von geringeren, zu filtrierenden Volumina verbessert werden.

2.2.2 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse einer Feststoffprobe aufgezeichnet, während die Probe einem definierten Heizprogramm (bestehend aus Temperatur und Gasatmosphäre) unterzogen wird. Dadurch lassen sich temperaturbezogene und stoffspezifische Massenänderung durch Verbrennung, Zersetzung oder Oxidation nach-

weisen (FÜGLEIN et al., 2001; FÜGLEIN et al., 2009; VU et al., 2012). Das Verfahren wird im industriellen und wissenschaftlichen Bereich gleichermaßen verbreitet eingesetzt, beispielsweise zur Ermittlung von Feststoffeigenschaften und -reinheiten im Bereich der Pharmazie oder Petrochemie. Aufgrund ihrer unterschiedlichen physisch-chemischen Eigenschaften weisen auch Klärschlamm und Kohle unterschiedliche Zersetzungseigenschaften auf. Untersucht wurde dies mittels TGA bisher vor allem im Hinblick auf die großtechnische Mitverbrennung beider Materialien (OTERO et al., 2007; FOLGUERAS et al., 2003). Daraus ergibt sich als weiteres mögliches Anwendungsfeld auch die Bestimmung der Feststoffzusammensetzung von Klärschlamm-Kohle-Gemischen.

Die Bestimmung von Pulveraktivkohle in Feststoffproben mittels Thermogravimetrie wurde erstmals von VU (2009) untersucht und in weiteren Untersuchungen spezifiziert (VU et al., 2012). Das Verfahren wurde dabei auf eingedampfte Abwasserproben angewendet, die sowohl kläranlagenbürtige Feststoffe als auch definierte Mengen an Kohle enthielten. Die jeweiligen Massenverluste wurden durch tangential festgestellte Kurvenbegradigungen gemäß DIN 51006:2005-07: Thermische Analyse (TA) – Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen, und DIN EN ISO 11358-1:2014-10: Kunststoffe – Thermogravimetrie (TG) von Polymeren, ermittelt. Durch stöchiometrische Berechnungen unter Einbezug PAK-freier Referenzproben konnten die Pulveraktivkohleanteile der Proben bestimmt werden. Eine quantitative Methode zum PAK-Nachweis in Abwasserproben wurde in weitergehenden Versuchen von KRAHNSTÖVER et al. (2016) erarbeitet. Um den Einfluss einer Überlagerung von PAK-spezifischen und sonstigen Massenverlusten zu minimieren, wurde hier eine zweistufige Heizmethode unter Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre entwickelt, die neben der Zersetzungstemperatur der einzelnen Feststofffraktionen auch deren Pyrolyse- und Oxidationsgraden Rechnung trägt. Eine genauere quantitative Bestimmung der Massenverluste konnte durch Integration der Massenverlustrate innerhalb klar erkennbarer Peaks anstelle der tangentialen Kurvenbegradigung erreicht werden (VU et al., 2012). Die Auswertung von Messreihen definierter Zusammensetzung ermöglichte außerdem die Erstellung von Kalibriergeraden, auf deren Grundlage Abwasserproben auch ohne direkten Vergleich zu PAK-freien Referenzproben analysiert werden können (KRAHNSTÖVER et al., 2016).

Erste Anwendungsversuche der TGA-Methode zum PAK-Nachweis wurden auf drei schweizer Kläranlagen durchgeführt (KRAHNSTÖVER und WINTGENS, 2017). Es wurden dabei PAK-Konzentrationen zwischen 0 und 1 mg_{PAK}/l in den Abläufen verschiedener Verfahrensstufen ermittelt, wobei die Nachweisgrenze der TGA auf einen Wert um 0,1 mg_{PAK}/l geschätzt wurde. Dem Nachweisverfahren mittels TGA wird eine hohe Genauigkeit bei Probenmengen ab 5–10 mg zugesprochen, wobei die untere Nachweisgrenze bei ca. 3 % PAK-Anteil liegt (VOGEL et al., 2015; KRAHNSTÖVER et al., 2016). Das Verfahren setzt den Einsatz entsprechender Messtechnik sowie geschulten Personals voraus (VOGEL et al., 2015).

2.2.3 Gradienten-Verfahren

Das Gradienten-Verfahren nach DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) zur temperaturabhängigen Differenzierung des Kohlenstoffs mit CO₂-Detektion beruht auf den gleichen physikalischen Ansätzen wie die Thermogravimetrie, hat als Detektionsmethode jedoch nicht den Massenverlust, sondern die selektive Detektion von Kohlendioxid als Verbrennungs- und Zersetzungsprodukt der Kohlenstoffverbindungen und Carbonate. In einem Validierungsringversuch zur Norm konnte an verschiedenen Feststoffen, u.a. Böden, klärschlammbeaufschlagter Boden, Bergbauhaldenmaterial, Ersatzbaustoffe, Sedimente etc. die generelle Eignung zur Kohlenstofffraktionierung nachgewiesen werden. Hierbei können die verschiedenen Kohlenstofffraktionen – gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400 °C freigesetzt wird (TOC₄₀₀), der restliche oxidierbare Kohlenstoff (ROC) und der gesamte anorganische Kohlenstoff, der bis 900 °C freigesetzt wird (TIC₉₀₀) – selektiv nebeneinander bestimmt werden (Bild 2-1). In der verwendeten Methode wird die Aktivkohle bei 400 ± 20 °C bis 600 ± 20 °C in Sauerstoffatmosphäre neben dem organischen Kohlenstoff, z.B. belebtem Schlamm, in der TS als ROC nachgewiesen und charakterisiert (DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) Teil A). Die DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) enthält auch ein teiloxidatives und pyrolytisches Verfahren mit Gaswechsel, welches aber nicht in den Versuchen verwendet wurde (DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) Teil B). Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt je nach Einwaage und Gerätehersteller bei 0,1–0,01 %C_{TM} (w/w)

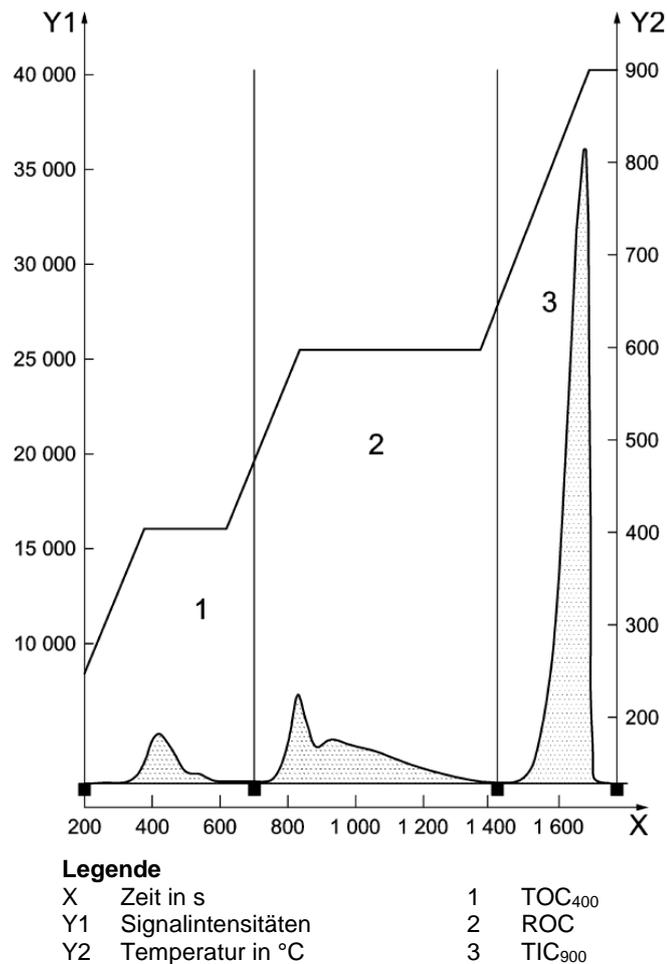


Bild 2-1: Trennung der Kohlenstoffarten gemäß DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀), Beispieldiagramm

2.3 Aufkonzentrierung der Feststoffe für den PAK-Nachweis

Zur Bestimmung des PAK-Gehaltes in einer Abwasserprobe mittels TGA und Gradienten-Verfahren ist zunächst eine Aufkonzentrierung der Feststoffe nötig. Zum Nachweis von PAK im Kläranlagenablauf in Verbindung mit bewertenden Aussagen hinsichtlich der vorab notwendigen Aufkonzentrierung der Feststoffe liegen allerdings nur wenige Erkenntnisse vor (METZGER, 2010; VU, 2009; VU et al., 2012).

In Untersuchungen von KRAHNSTÖVER et al. (2016) wurden Proben aus kommunalen Kläranlagen genommen, die anschließend mit 0–2 mg_{PAK}/l versetzt wurden. Im nächsten Schritt erfolgte die Aufkonzentrierung der Feststoffe mittels Zentrifuge bzw. Filtration. Für die Aufkonzentrierung mittels Zentrifuge wurde ein Volumen von 5–10 l bei 4.000 UpM zehn Minuten lang zentrifugiert. Im Anschluss hieran wurde die genommene Probe für acht Stunden bei 80 °C in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet. Nach darauffolgender Wägung konnte die Probe schließlich in die (hier untersuchte) TGA eingestellt werden. Für die Filtration wurden Glasfaserfilter (MN QF-10, Macherey-Nagel) mit einer Tempera-

turbeständigkeit bis 950 °C verwendet, sodass das Ergebnis der PAK-Bestimmung nicht von der Verbrennung des Filters selber beeinflusst wurde. Es wurde ein Volumen von 0,3–0,6 l mittels Vakuumfiltration über eine Filterfläche von 1 cm² filtriert. Im Anschluss wurden die Filter für 24 Stunden bei 105 °C getrocknet. Durch Wägung der Filter im trockenen Zustand, vor sowie nach der Filtration, konnte die Masse der AFS auf den Filtern berechnet werden. Im Anschluss wurden reine Feststoffproben bzw. Stücke der Filter in die TGA eingestellt, wobei die Probenmassen zwischen 5 und 10 mg betragen; der Feststoffgehalt der vorliegenden Wasserproben war stets kleiner als 0,1 g/l.

Durch die definierten PAK-Konzentrationen der Proben konnten KRAHNSTÖVER et al. (2016) feststellen, dass die Feststoffverluste durch das Zentrifugieren und Trocknen beträchtlich waren: erst mit einem zentrifugierten Volumen von 2,2 l Probe wurde die gleiche Masse an Feststoffen aufkonzentriert, wie mit einem filtrierten Volumen von 1,0 l Probe. Die Filtration eignet sich für die Aufkonzentrierung der Feststoffe daher besser als die Zentrifugation. Des Weiteren korrelierten die Massen der abgetrennten Feststoffe gut mit den bestimmten Werten der AFS, sodass die Ergebnisse gut reproduzierbar sind.

Trotz einer Temperaturbeständigkeit bis 950 °C waren bei der TGA ab Temperaturen von 700 °C schon leichte Massenverluste, die dem Filter zuzuschreiben sind, zu verzeichnen. Da bei diesen Temperaturen die auf Basis der Hintergrundmatrix und der PAK auftretenden Massenverluste stattgefunden haben, hat dies keinen Einfluss auf die Messergebnisse (KRAHNSTÖVER et al., 2016).

Die Ergebnisse einzelner Untersuchungen bestätigen, dass die TGA und das Gradienten-Verfahren mit einer Aufkonzentrierung der Feststoffe durch Hydrozyklone (VOGEL et al., 2015) prinzipiell für den Nachweis von PAK im Abwasser geeignet, jedoch finanziell aufwendig oder wenig praktikabel sind.

Die Aufkonzentrierung der Feststoffe mittels Filtration erfordert im Vergleich zu den Verfahren mit Zentrifugen oder Hydrozyklonen einen geringeren Arbeitsaufwand.

3 Vorversuche

3.1 Auswahl von Glasfaserfiltern für das Gradienten-Verfahren und die TGA

Das Gradienten-Verfahren und die TGA arbeiten bei weitaus höheren Temperaturen, als die im Bereich der Abwasseranalytik üblicher Weise eingesetzten Glasfaserfilter zulassen (Temperaturbeständigkeit bis ca. 200–500 °C). Es konnte ein Produkt (Glasfaserfilter MN QF-10, Macherey-Nagel) ermittelt werden, das bis 950°C hitzebeständig ist. Dieser Filter ermöglicht laut CARLROTH (2017) einen Rückhalt von Partikeln $\geq 0,3 \mu\text{m}$. Das gewählte Produkt wurde neben weiteren, allerdings nicht temperaturbeständigen, Glasfaserfiltern stufenweise im Muffelofen bis zu einem Temperaturbereich von zunächst 450 °C und dann bis 950 °C gegläht, um festzustellen ob ein Massenverlust auftritt. Der Massenverlust war bei allen Filtern gleich hoch und unabhängig von der Temperaturbeständigkeit. Bis auf den MN QF-10 sind bei 950 °C alle Filter verglast.

3.2 Schwarzgradbestimmung durch Glasfaserfilter in Abgrenzung zu Membranfiltern

Zur Ermittlung der Notwendigkeit des Einsatzes von Membranfiltern für das Verfahren der Schwarzgradbestimmung in Abgrenzung zu kostengünstigeren Glasfaserfiltern wurden Versuche zur Filtration (Glasfaserfilter) sowie eine erste Probandenbefragung durchgeführt. Dabei wurden Glasfaserfilter (GF-6, Schleicher & Schuell) mit einem Rückhaltebereich bis $0,6 \mu\text{m}$ und Celluloseacetat-Membranfilter (ALBET AC 045 47 BL) mit einem Rückhaltebereich bis $0,45 \mu\text{m}$ eingesetzt.

PAK-Abtrennung durch Glasfaserfilter

Um einschätzen zu können, ob eine Abtrennung von PAK durch Glasfaserfilter möglich ist, wurde eine PAK-haltige Abwasserprobe ($15,1 \text{ mg}_{\text{AFS,KA}}/\text{l} + 1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$) über einen Glasfaserfilter mit einem darunterliegenden Papierfilter (ALBET DP 5891 047) filtriert. Der Papierfilter wurde anschließend getrocknet und betrachtet. Zwar ist das mittlere Rückhaltevermögen von Papierfiltern mit ca. 7–12 μm geringer als bei Glasfaserfiltern, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass PAK aufgrund des Druckverlustes bei der Filtration nicht durch den Papierfilter gedrückt wurde. Es zeigte sich, dass sich auf dem Papierfilter keine PAK abgelagert hatte und eine Abtrennung der PAK durch den Glasfaserfilter möglich ist.

Schwarzgradbestimmung

Für die Probandenbefragung wurden die Glasfaser- und Membranfilter mit der PAK Norit® SAE Super in Konzentrationen von 0,00, 0,25, 1,50, 2,75, 4,00 und 4,50 $\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ in unterschiedlichen Wässern beaufschlagt: neben deionisiertem Wasser (im Folgenden „Aqua Dest“ genannt) wurden eine Probe des Ablaufs NK der HtK Neuss mit $5,1 \text{ mg}_{\text{AFS,KA}}/\text{l}$ und eine weitere Probe des Ablaufs der HtK Neuss, die durch Zugabe von TS künstlich auf

14,9 mg_{AFS_KA}/l angereichert wurde, verwendet. Die Zudosierung der PAK in die jeweils zu filtrierenden Probenansätze erfolgte als Suspension, die Filtration durch Druckfiltration (max. 4,0 bar). Da stets 100 ml filtriert wurden, wurden die Filter mit PAK-Mengen zwischen 0,00 und 0,45 mg_{PAK}/Filter belegt. Die Filter wurden im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und laminiert. Insgesamt wurden 36 Filter zum Abgleich durch Probanden mit Referenzfiltern erstellt.

Des Weiteren wurden für den Abgleich der Filter Referenzfilter mit definierter PAK-Konzentration erstellt, die als Skala angeordnet wurden. Die Filtergenerierung erfolgte analog zur Generierung der abzugleichenden Filter (siehe oben). Insgesamt wurden vier elfstufige, gleichmäßig abgestufte Referenzskalen mit PAK-Belegungen zwischen 0,0 mg_{PAK}/l und 0,5 mg_{PAK}/l erstellt:

- Skala Aqua Dest mit Membranfiltern
- Skala Aqua Dest mit Glasfaserfiltern
- Skala mit Ablauf NK bei 5,1 mg_{AFS_KA}/l mit Membranfiltern
- Skala mit Ablauf NK bei 5,1 mg_{AFS_KA}/l mit Glasfaserfiltern

Die fertigen Skalen wurden laminiert, um sie vor Verschmutzungen zu schützen und eine längerfristige Verwendung zu ermöglichen.

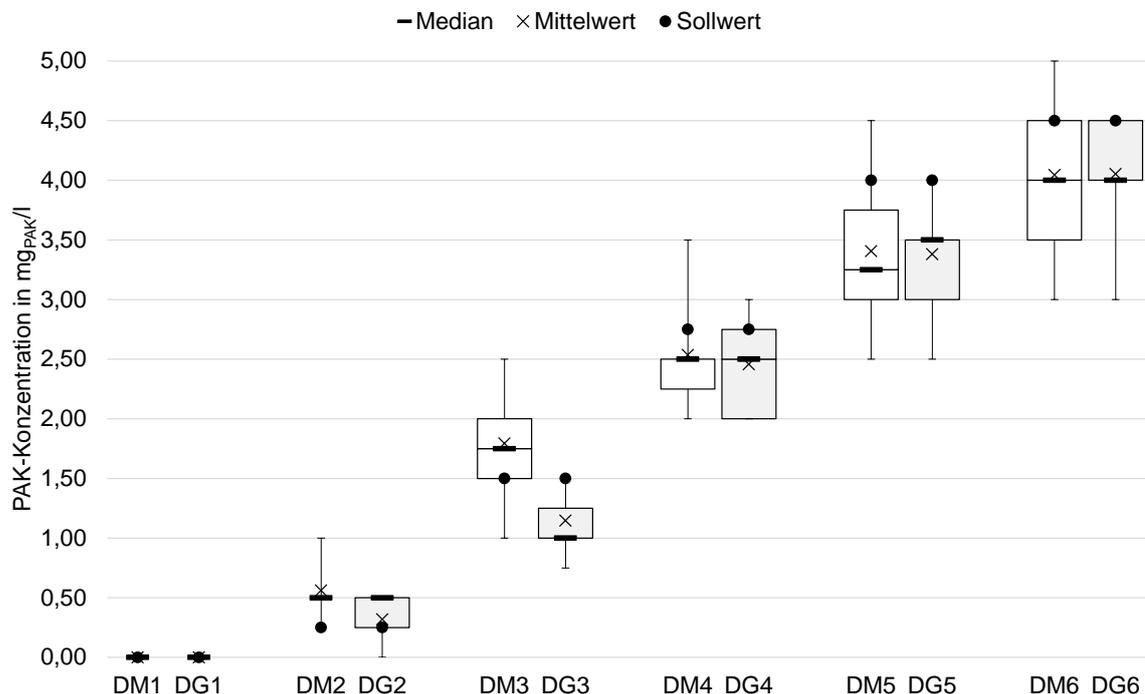
29 Probanden aus dem Bereich der Siedlungswasserwirtschaft (Mitarbeiter des ISA und Studierende der RWTH Aachen, Mitarbeiter der Kläranlage Aachen-Soers und der Kläranlage Neuss-Süd) wurden alle Filter mit den jeweils korrespondierenden Skalen zur Schwarzgradbestimmung vorgelegt; lediglich die Filter mit 14,9 mg_{AFS_KA}/l wurden durch eine nicht korrespondierende Skala (Skala bei 5,1 mg_{AFS_KA}/l) abgeglichen, um zu ermitteln, ob ein von der Referenzskala abweichender AFS die Bestimmung erschwert.

Die Ergebnisse der Probandenbefragung sind für die drei Versuchsreihen „PAK in Aqua Dest“, „PAK in KA-Ablauf (AFS_KA = 5,1 mg_{AFS_KA}/l)“ und „PAK in KA-Ablauf mit ca. dreifachem AFS-Gehalt (AFS_KA = 14,9 mg_{AFS_KA}/l)“ dargestellt. Dabei sind die verschiedenen Filter durch Kürzel deklariert: „D“ steht für die Verwendung von Aqua Dest bei der Filtration, „M“ für Membranfilter, „G“ für Glasfaserfilter und „X“ für die Reihe mit ca. dreifachem AFS-Gehalt (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Filterbezeichnung

PAK-Konzentration in $\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$	Membranfilter			Glasfaserfilter		
	Aqua Dest	5,1 $\text{mg}_{\text{AFS_KA}}/\text{l}$	14,9 $\text{mg}_{\text{AFS_KA}}/\text{l}$	Aqua Dest	5,1 $\text{mg}_{\text{AFS_KA}}/\text{l}$	14,9 $\text{mg}_{\text{AFS_KA}}/\text{l}$
0	DM1	M1	XM1	DG1	G1	XG1
0,25	DM2	M2	XM2	DG2	G2	XG2
1,5	DM3	M3	XM3	DG3	G3	XG3
2,75	DM4	M4	XM4	DG4	G4	XG4
4,0	DM5	M5	XM5	DG5	G5	XG5
4,5	DM6	M6	XM6	DG6	G6	XG6

In Bild 3-1 sind die Ergebnisse der Probandenbefragung für die mit PAK in Aqua Dest generierten Filter dargestellt. Die Boxen zeigen das 25- bzw. 75 %-Perzentil; die Antennen geben das jeweilige Maximum und Minimum an.

**Bild 3-1: Ergebnisse der Probandenbefragung – Filtration von PAK in Aqua Dest, n = 29 je Box**

In Tabelle 3-2 sind die Mittelwerte und prozentualen Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass hohe prozentuale Abweichungen in den niedrigen Konzentrationsbereichen naturgemäß bereits bei vergleichsweise geringen absoluten Abweichungen auftreten und daher nicht überzubewerten sind. Entspre-

chend fallen die prozentualen Abweichungen in den höheren Konzentrationsbereichen geringer aus.

Bei Vergleich der mittleren Abweichungen vom Sollwert wird deutlich, dass in den unteren Konzentrationsbereichen bis 1,5 mg_{PAK}/l keine allgemeingültige Aussage bezüglich der Abweichungen bei Glasfaser- oder Membranfiltern getroffen werden kann. Bei den Filtern mit höheren Konzentrationen (ab 2,75 mg_{PAK}/l) sind die Abweichungen vom Sollwert für beide Filterarten ähnlich hoch, wobei die Konzentrationen im Mittel unterschätzt wurden.

Tabelle 3-2: mittlere Abweichungen der Probandenangaben von den Sollwerten – Filtration von PAK in Aqua Dest, n = 29 je Box

Sollwert (SW) in mg _{PAK} /l	0,0		0,25		1,5		2,75		4,0		4,5	
	DM1	DG1	DM2	DG2	DM3	DG3	DM4	DG4	DM5	DG5	DM6	DG6
Filter												
Mittelwert (MW) in mg _{PAK} /l	0,00	0,00	0,56	0,32	1,79	1,15	2,53	2,46	3,41	3,38	4,04	4,05
Abweichung des MW vom SW in %	-	-	+124,1	+27,6	+19,5	-23,6	-7,8	-10,7	-14,9	-15,5	-10,2	-10,0

Bild 3-2 zeigt die Ergebnisse für die Filter, die mit PAK in realem KA-Ablauf generiert wurden; in Tabelle 3-3 sind die Mittelwerte und prozentualen Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten dargestellt.

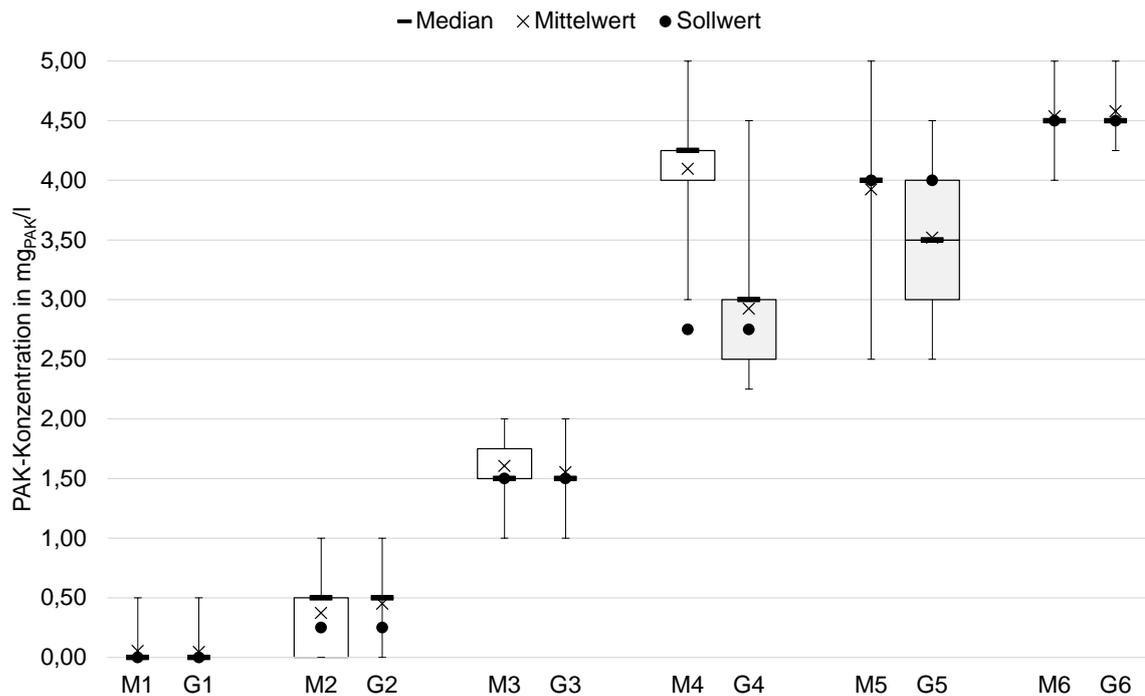


Bild 3-2: Ergebnisse der Probandenbefragung – Filtration von PAK in realem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 5,1 \text{ mg/l}$), $n = 29$ je Box

Bis zu Sollwerten in Höhe von einschließlich $2,75 \text{ mg}_{PAK/l}$ wurden die PAK-Konzentrationen auf beiden Filterarten im Mittel überschätzt; auch hier waren die Abweichungen für beide Filterarten ähnlich hoch. Große Abweichungen zeigten sich für den Filter M4, was allerdings, abzuleiten aus der engen Box und dem hohen Median (vgl. Bild 3-2), auf eine nicht gut gelungene Filtergenerierung zurückzuführen ist. Für die Filter „5“ mit Konzentrationen von $4,0 \text{ mg}_{PAK/l}$ waren die Abweichungen bei den Membranfiltern geringer; bei den Filtern „6“ waren die Abweichungen jedoch für beide Filterarten vergleichbar gering.

Tabelle 3-3: mittlere Abweichungen der Probandenangaben von den Sollwerten – Filtration von PAK in realem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 5,1 \text{ mg/l}$), $n = 29$ je Box

Sollwert (SW) in $\text{mg}_{PAK/l}$	0,0		0,25		1,5		2,75		4,0		4,5	
Filter	M1	G1	M2	G2	M3	G3	M4	G4	M5	G5	M6	G6
Mittelwert (MW) in $\text{mg}_{PAK/l}$	0,05	0,04	0,37	0,45	1,60	1,55	4,09	2,92	3,92	3,52	4,53	4,58
Abweichung des MW vom SW in %	-	-	+48,3	+79,3	+6,9	+3,5	+48,9	+6,3	-1,9	-12,1	+0,8	+1,7

In Bild 3-3 sind die Ergebnisse für KA-Ablauf mit künstlich erhöhtem AFS dargestellt; Tabelle 3-4 zeigt die entsprechenden Mittelwerte und prozentualen Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten.

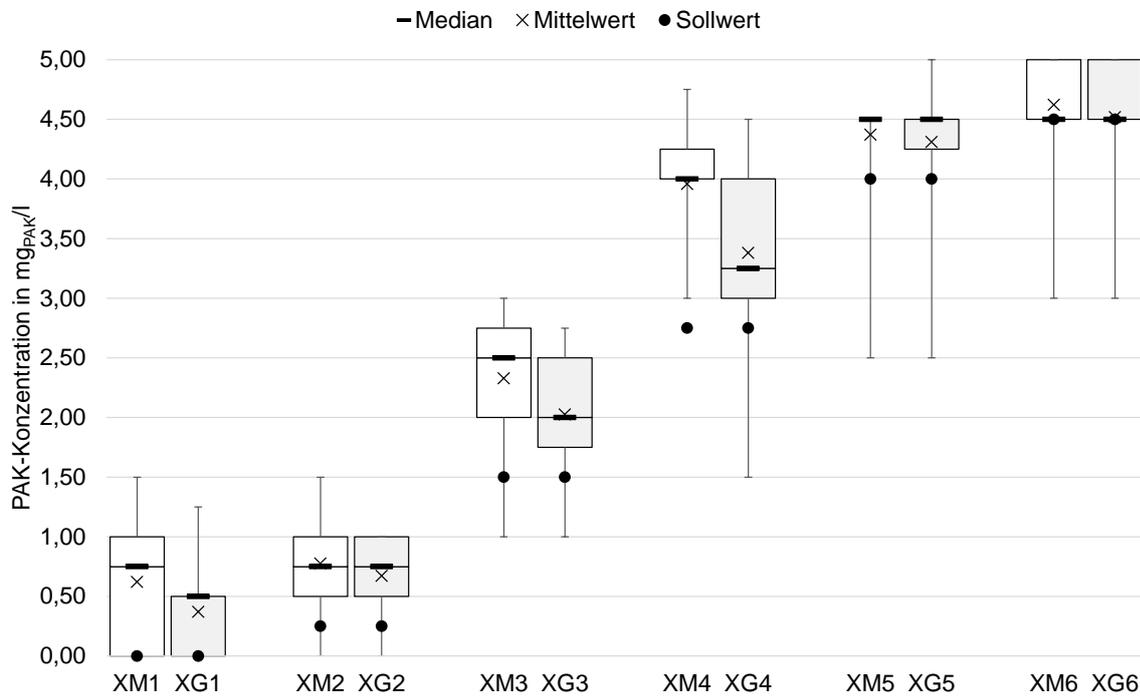


Bild 3-3: Ergebnisse der Probandenbefragung – Filtration von PAK in aufkonzentriertem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 14,9 \text{ mg/l}$), $n = 29$ je Box

Bei beiden Filterarten wurde die PAK-Konzentrationen grundsätzlich überschätzt, was auf den gegenüber der vorliegenden Referenzskala ($5,1 \text{ mg}_{PAK}/\text{l}$ -Skalen) höheren AFS_{KA} -Gehalt auf den zu bestimmenden Filtern bzw. generell den höheren AFS_{KA} -Gehalt auf den Filtern zurückzuführen ein könnte. Dabei waren die Abweichungen bei den Glasfaserfiltern im Mittel für jeden Konzentrationsbereich geringer als bei den Membranfiltern.

Tabelle 3-4: mittlere Abweichungen der Probandenangaben von den Sollwerten – Filtration von PAK in aufkonzentriertem KA-Ablauf ($AFS_{KA} = 14,9 \text{ mg/l}$), $n = 29$ je Box

Sollwert (SW) in $\text{mg}_{\text{PAK/l}}$	0,0		0,25		1,5		2,75		4,0		4,5	
Filter	XM1	XG1	XM2	XG2	XM3	XG3	XM4	XG4	XM5	XG5	XM6	XG6
Mittelwert (MW) in $\text{mg}_{\text{PAK/l}}$	0,62	0,37	0,78	0,67	2,33	2,03	3,96	3,38	4,37	4,31	4,62	4,52
Abweichung des MW vom SW in %	-	-	+210,3	+169,0	+55,2	+35,1	+43,9	+22,9	+9,3	+7,8	+2,7	+0,4

Basierend auf den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass Glasfaserfilter für die Schwarzgradbestimmung bevorzugt einzusetzen sind, da sie gegenüber Membranfiltern zu vergleichbaren, bei hohem AFS sogar besseren, Ergebnissen führen. Zudem sind sie kostengünstiger als Membranfilter, zeigen generell geringere erforderliche Filtrationszeiten und sind damit praktikabler.

4 Material und Methoden

4.1 Projektablauf

Zum Nachweis von PAK im KA-Ablauf wurden die Schwarzgradbestimmung, die thermogravimetrische Analyse (TGA) und das Gradienten-Verfahren herangezogen, wobei die Aufkonzentrierung der PAK und weiterer Feststoffe (AFS_{KA}) durch Filtration erfolgte. Es wurden Proben filtriert, bei denen definierte PAK-Konzentrationen durch Aufstocken mit PAK (im Folgenden als „Spiken“ bezeichnet) generiert wurden (Großtechnik) sowie Proben, die aus einer unter PAK-Dosierung betriebenen Anlage (Halbtechnik) stammten. Das Vorgehen der Untersuchungen ist in Bild 4-1 dargestellt und wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

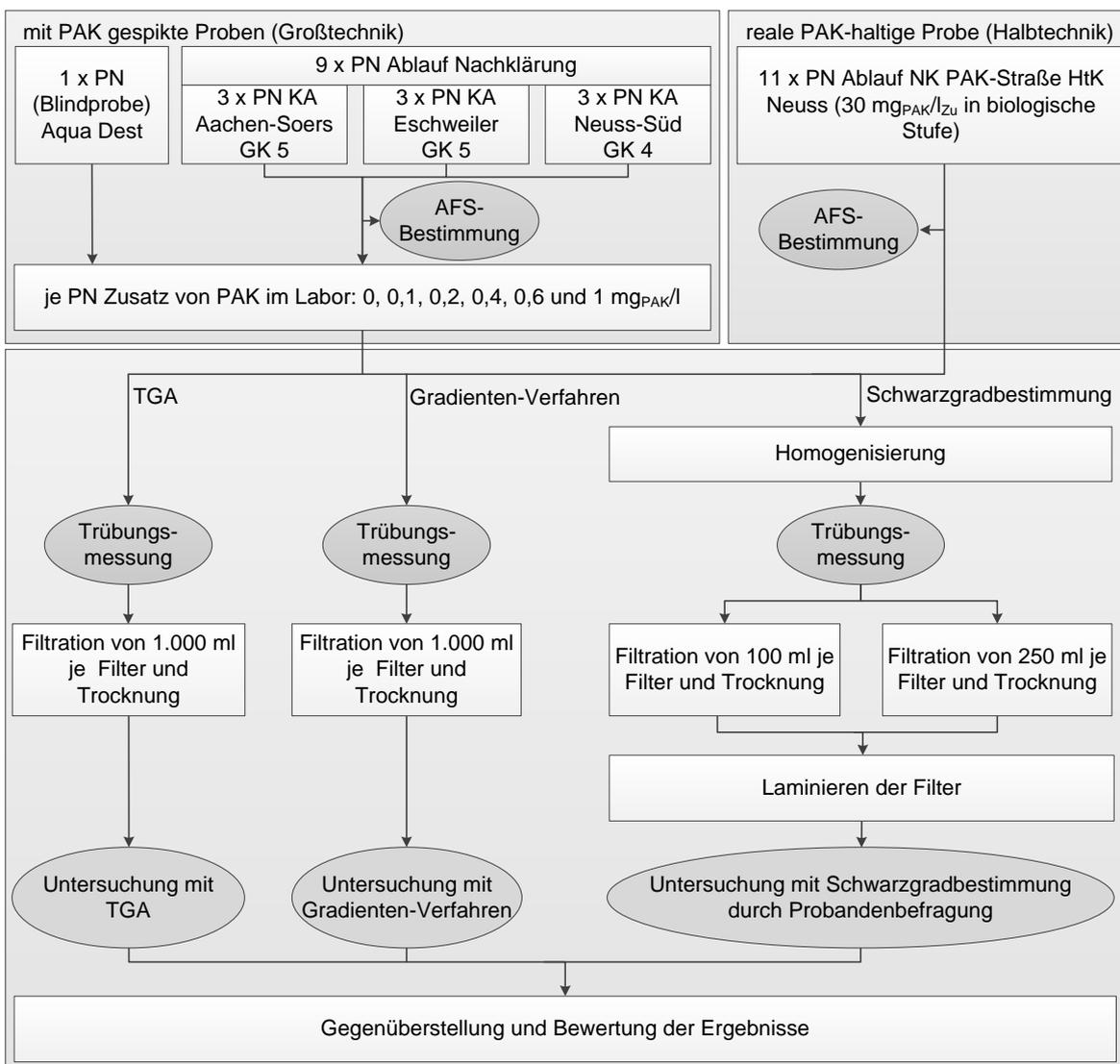


Bild 4-1: Ablauf der Probenahme, -aufbereitung und -analytik

4.2 Probenahme

Die Probenahmen der Abwässer wurden an drei großtechnischen Kläranlagen durchgeführt, bei denen kein Einsatz von PAK erfolgte und an einer halbtechnischen Versuchskläranlage, die unter Dosierung von PAK betrieben wurde.

4.2.1 Beprobung der drei großtechnischen Kläranlagen und Probenchargierung

Für die ersten Untersuchungen wurden die Abläufe der NK der drei großtechnischen Kläranlagen KA Eschweiler, KA Neuss-Süd und KA Aachen-Soers beprobt. Die drei Kläranlagen werden in Tabelle 4-1 näher spezifiziert.

Tabelle 4-1: Größenklasse (GK), Auslastung und Abwasserprägung der drei beprobten KA (ELWAS-WEB, 2017)

Kläranlage	GK	Aktuelle Auslastung in EW	Abwasserprägung in %	
			gewerblich/ industriell	kommunal
Eschweiler	5	88.500	25	75
Neuss-Süd	4	97.367	26	74
Aachen-Soers	5	437.072	54	46

Auf allen drei KA werden Eisen(III)-Chlorid und/oder Eisen(II)-Chlorid zur Fällung- und Flockung eingesetzt.

Die Probenahmen erfolgten in drei Kampagnen (kurz Blöcken) (eine Beprobung je KA je Block) über einen Zeitraum von insgesamt fünf Monaten. Die Probenahmen in Block 1 wurden im Zeitraum vom 05.12.16 bis zum 15.12.16, im Block 2 zwischen dem 23.03.17 und dem 03.04.17 und im Block 3 zwischen dem 27.04.17 und dem 05.05.17 durchgeführt. Die Proben wurden als qualifizierte Stichprobe von jeweils 40 Litern Probe über einen Zeitraum von mindestens zehn Minuten entnommen.

Die 40-Liter-Proben wurden im Labor der HtK Neuss homogenisiert und jeweils in zwei 20-Liter-Chargen aufgeteilt. Die 1. Charge wurde in ein 30-Liter-Fass gefüllt und unter Verwendung eines Propellerrührwerks (Firma IKA) kontinuierlich gerührt um das Absetzen der AFS zu verhindern und eine gleichmäßige Verteilung derer in der Probe sicherzustellen. Nach Weiterverarbeitung der ersten Charge wurde mit der 2. Charge ebenso verfahren. Die einzelnen Probenansätze wurden durch Schöpfen entnommen.

4.2.2 Beprobung der halbtechnischen Kläranlage

Über einen Zeitraum von elf Wochen wurde zwischen dem 10.05.2017 und dem 19.07.2017 wöchentlich eine Probe des Ablaufs NK der PAK-Straße der halbtechnischen Kläranlage HtK Neuss entnommen. Die PAK-Straße wurde in diesem Zeitraum unter Dosierung von $30 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}_{\text{Zu}}$ in die biologische Stufe betrieben. Des Weiteren wurden in diesem Zeitraum Fäll- und Flockungshilfsmittel zudosiert. Die Anlage verfügte zudem über eine Referenzstraße, die ohne Zudosierung von PAK, Fäll- und Flockungshilfsmitteln betrieben wurde. Die weiteren Anlagenkonfigurationen sind dem Abschlussbericht zum Projekt SimPAK (MALMS et al., 2018) zu entnehmen.

4.3 Bestimmung des AFS-Gehaltes und Probenbezeichnung

Im Anschluss an die Probenahmen erfolgte die AFS_{KA} -Bestimmung der Abwässer in Anlehnung an DIN EN 872:2005-04: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung suspendierter Stoffe - Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter.

Bei den Proben aus den großtechnischen KA erfolgte die AFS_{KA} -Bestimmung der 1. Charge unmittelbar; die AFS_{KA} -Bestimmung der 2. Charge wurde erst vor Weiterverarbeitung der Proben durchgeführt, da die Versuchsdurchführung mit beiden Chargen aus zeitlichen Gründen nicht immer an einem Tag realisierbar war. Tabelle 4-2 zeigt die Ergebnisse der AFS_{KA} -Bestimmung der einzelnen Chargen der Rohwasserproben.

Tabelle 4-2: AFS_{KA}-Gehalte der Rohwasserproben der großtechnischen KA und Probenbezeichnung

Kläranlage	Block	Charge	Probenbezeichnung	AFS _{KA} in mg/l	AFS _{KA} (gemittelt) in mg/l*
KA Eschweiler	1	1.	E1_1	3,0	3,5
		2.	E1_2	4,1	
	2	1.	E2_1	5,0	5,7
		2.	E2_2	6,3	
	3	1.	E3_1	5,8	6,0
		2.	E3_2	6,2	
KA Neuss-Süd	1	1.	N1_1	5,8	5,7
		2.	N1_2	5,6	
	2	1.	N2_1	10,6	9,6
		2.	N2_2	8,5	
	3	1.	N3_1	15,2	12,1
		2.	N3_2	8,9	
KA Aachen-Soers	1	1.	S1_1	5,8	5,4
		2.	S1_2	5,0	
	2	1	S2_1	5,4	4,7
		2.	S2_2	3,9	
	3	1.	S3_1	2,5	2,2
		2.	S3_2	1,9	

*Wert wird nicht zu Berechnungszwecken verwendet, sondern nur zur Darstellung der Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung

Die AFS-Ermittlung der im weiteren Verlauf mit PAK gespikten Proben erfolgte rechnerisch durch Aufsummierung der zudosierten PAK-Menge (AFS_{PAK}) zum ursprünglich in der Rohwasserprobe ermittelten AFS_{KA} (Gleichung 4-1).

$$\text{AFS} = \text{AFS}_{\text{KA}} + \text{AFS}_{\text{PAK}}$$

Gleichung 4-1

4.4 Verwendete PAK

In allen Untersuchungen gemäß Bild 4-1 wurde die PAK Norit® SAE Super verwendet. Wesentliche Eigenschaften der PAK sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Eigenschaften des PAK-Produkts Norit® SAE Super (CABOT NORIT ACTIVATED CARBON, 2015)

Parameter	Wert
Innere Oberfläche (B.E.T) in m ² /g	1.050
Korngröße > 150 µm in Gew.-%	3
Korngröße D ₅₀ in µm	20

Zudem wurden in weiteren Untersuchungen mit dem Gradienten-Verfahren (vgl. Kap. 4.8.2.1) vier PAK, dabei jeweils eine auf Basis von Kokos-, Holz-, Stein-, und Braunkohle, (Hersteller anonym) verwendet.

4.5 Probenvorbereitung und -chargierung

4.5.1 gespikte PAK-Proben (großtechnische KA)

Die genommenen Proben der drei großtechnischen KA wurden nachträglich mit definierten PAK-Konzentrationen versetzt; dazu wurde eine PAK-Suspension verwendet.

4.5.1.1 Herstellung der PAK-Suspension

Zur Herstellung der PAK-Suspension wurden einige Gramm PAK im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Anschluss wurden 50 mg PAK abgewogen und in 1.000 ml Aqua Dest suspendiert. Die Suspension wurde mit Hilfe eines Magnetrührers (Hersteller IKA, Typ IKAMAG RCT) und eines hantelförmigen (Minimierung möglicher PAK-Abrasion) Rührfischs auf einem Drittel der Maximalgeschwindigkeit zur vollständigen Durchmischung und zur Vermeidung des Absetzens der PAK kontinuierlich gerührt.

4.5.1.2 Spiken der Proben mit PAK

Für den ersten Versuchsansatz wurde die PAK-Suspension in Aqua Dest dosiert; dabei wurden Konzentrationen zwischen 0 und 1 mg_{PAK}/l eingestellt (vgl. Tabelle 4-4). Die Pipettierung erfolgte mittels Eppendorf-Pipetten (Eppendorf Reference). Im Einzelnen wurden (zur späteren Belegung von Filtern mit Feststoffen, im Folgenden „Filtergenerierung“ genannt) für die PAK-Bestimmung durch die TGA bzw. das Gradienten-Verfahren jeweils neun Ansätze mit einem Volumen von 1.000 ml Aqua Dest mit PAK versetzt und jeweils sechs Ansätze mit einem Volumen von 100 ml bzw. 250 ml zur Filtergenerierung für die Schwarzgradbestimmung.

Das Vorgehen zur Erstellung PAK-haltiger Proben mit dem Ablauf der KA erfolgte analog. Dabei wurden zunächst der 1. Charge (vgl. Kapitel 5.2.1) unter ständigem Rühren nacheinander Einzelproben entnommen, die mit PAK gespikt wurden. Mit der 2. Charge wurde

(nach weiterer Bearbeitung der 1. Charge) ebenso verfahren. Abweichend zu den Aqua Dest-Proben wurden die Proben des Ablaufs der KA nur mit sechs PAK-Konzentrationen (0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 und 1,0 mg_{PAK/l}) versetzt; zudem wurden die Ansätze mit 250 ml-Proben zur Generierung der Filter für die Schwarzgradbestimmung nur für die Proben von Block 2 und Block 3 erstellt.

Tabelle 4-4: Probenvolumina (Aqua Dest bzw. Ablauf KA) und dosierte PAK-Suspension zum Erreichen von Konzentrationen zwischen 0 und 1,0 mg_{PAK/l}

für 100 ml Probenvolumen*		PAK für 250 ml Probenvolumen*		1.000 ml Probenvolumen**	
mg _{PAK} /Filter	Menge PAK- Suspension in ml	mg _{PAK} /Filter	Menge PAK- Suspension in ml	mg _{PAK} /Filter	Menge PAK- Suspension in ml
0	0	0	0	0	0
-	-	-	-	0,05***	1
0,01	0,2	0,025	0,5	0,1	2
-	-	-	-	0,15***	3
0,02	0,4	0,05	1,0	0,2	4
0,04	0,8	0,1	2,0	0,4	8
0,06	1,2	0,15	3,0	0,6	12
-	-	-	-	0,8***	16
0,1	2,0	0,25	5,0	1,0	20

* zur Filtergenerierung für Schwarzgradbestimmung

** zur Filtergenerierung für die TGA und das Gradienten-Verfahren

*** zusätzlich nur bei Aqua Dest zur Filtergenerierung für die TGA und das Gradienten-Verfahren

Die PAK-haltigen Proben zur Filtergenerierung für die Schwarzgradbestimmung wurden mittels eines Dispergiergeräts (T 25 digital ULTRA-TURRAX®) homogenisiert.

4.5.2 Reale PAK-haltige Proben (halbtechnische KA)

Die PAK-haltigen Proben aus der halbtechnischen KA (vgl. Kapitel 5.2.2) wurden in 100 ml- und 250 ml-Chargen (zur Filtergenerierung für die Schwarzgradbestimmung) und in 1.000 ml-Chargen (zur Filtergenerierung für die TGA das und Gradienten-Verfahren) aufgeteilt.

4.6 Trübung

Innerhalb der Blöcke 2 und 3 (gespikte Proben mit dem Abwasser der großtechnischen KA) sowie der Untersuchungen mit dem Abwasser der halbtechnischen KA (reale PAK-haltige Proben) erfolgte die Bestimmung der Trübung der einzelnen Ansätze um Zusammenhänge zwischen der PAK-Konzentration bzw. den AFS und der Trübung zu ermitteln. Des Weiteren sollte der Parameter als Indikator für Unterschiede des PAK-Gehalts bei der Filtergenerierung herangezogen werden. Es wurde das Trübungsmessgerät Turb[®] 355 IR der Firma WTW verwendet. Den einzelnen Versuchsansätzen wurde unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Automatikpipette (Eppendorf Reference) das für die Trübungsmessung erforderliche Probenvolumen (15 ml) entnommen und in die Küvette gegeben. Die Messung der Trübung jeder entnommenen Probe erfolgte drei Mal, wobei die Proben vor jeder Messung aufgeschüttelt wurden. Im Anschluss wurden die Proben zurück in die jeweilige Charge gegeben.

4.7 Filtration, Trocknung und Wiegung der Filter

Für die TGA und das Gradienten-Verfahren wurden auf Basis der Vorversuche (vgl. Kap. 3.1) die Glasfaserfilter MN QF-10 (\varnothing 47 mm), die bis 950 °C hitzebeständig sind, eingesetzt; ein darunterliegender Papierfilter (Schwarzband) wurde als Stützfilter verwendet. Für die Schwarzgradbestimmung wurden, entsprechend der Ergebnisse der Vorversuche (vgl. Kap. 3.2) die Glasfaserfilter MN GF-6 (\varnothing 47 mm) mit einem Rückhaltebereich bis 0,6 μ m verwendet.

Die chargierten Proben wurden mittels Druckfiltration über die Glasfaserfilter filtriert (Bild 4-2); hierfür wurde ein Edeldruckfiltrationsgerät (Typ GMP, Firma Sartorius) mit 200 ml Aufgussraum verwendet. Da der Aufgussraum die 250 ml- und 1.000 ml-Chargen nicht auf einmal fassen konnte, erfolgte die Filtration für diese Chargen in mehreren Schritten. Zudem wurde der Aufgussraum nach vollständiger Filtration einer Charge zwei Mal erneut mit Filtrat gefüllt, das wiederum filtriert wurde. Durch dieses Vorgehen sollte sichergestellt werden, dass Feststoffe, die sich an der Innenwand des Zylinders angelagert hatten, ebenfalls auf den Filter gelangen.

Vorab der Filtergenerierung für die TGA und das Gradienten-Verfahren wurden die Filter im Trockenschrank (Typ UM 400, Firma Memmert) bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Exsikkator für mindestens zwölf Stunden (meist über Nacht) abgekühlt. Um die nach der späteren Filtration erreichte Belegung der Filter mit Feststoffen zu ermöglichen, wurden sie mit einer Analysenwaage (A200S, Sartorius, Ablesbarkeit 0,0001 g) gewogen. Aufgrund von Schwankungen beim Wiegen wurde jeder Filter fünfmal gewogen und der Mittelwert der Fünffachbestimmung gebildet.



Bild 4-2: Filterbelegung mittels Druckfiltration

Die Anzahl der mit den einzelnen (Ab-)wässern für jedes Verfahren generierten Filter ist in Tabelle 4-5 dargestellt. Im Hinblick auf eine Verbesserung der Datengrundlage (Doppelbestimmung) wurden einige Filter doppelt erstellt. Die Filter für die Schwarzgradbestimmung, die durch Filtration von 100 ml- bzw. 250 ml Probenvolumen generiert wurden, werden im Folgenden als „100 ml-Filter bzw. 250 ml-Filter bezeichnet.

Im Anschluss an die Filtration wurden die Filter wieder getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Die Filter für die TGA und das Gradienten-Verfahren wurden im Anschluss erneut, analog zum Wiegen vorab der Filtration, gewogen. Durch Differenzbildung der Mittelwerte der Filtergewichte vorab und nach der Filtration wurde die Konzentration bzw. Menge der abfiltrierten Feststoffe auf den Filtern (mg/l bzw. mg/Filter) ermittelt.

Alle Filter wurden bis zur weiteren Verwendung einzeln in verschlossenen Petrischalen gelagert.

Tabelle 4-5: Übersicht über die Anzahl der je Verfahren generierten Filter

	Probenahme		Filter für TGA		Filter für Gradienten-Verfahren		Filter für Schwarzgradbestimmung			
			1.000 ml-Filter				100 ml-Filter		250 ml-Filter	
			1.*	2.**	1.*	2.**	1.*	2.**	1.*	2.**
Aqua Dest	Aqua Dest		9	-	9	-	6	-	6	-
Mit PAK gespikte Proben – größtech. KA	Block 1	KA Aachen-Soers	6	6	6	6	6	6	-	-
		KA Eschweiler	6	6	6	6	6	6	-	-
		KA Neuss-Süd	6	6	6	6	6	6	-	-
	Block 2	KA Aachen-Soers	6	6	6	6	6	6	6	6
		KA Eschweiler	6	6	6	6	6	6	6	6
		KA Neuss-Süd	6	6	6	6	6	6	6	6
	Block 3	KA Aachen-Soers	6	6	6	6	6	6	6	6
		KA Eschweiler	6	6	6	6	6	6	6	6
		KA Neuss-Süd	6	6	6	6	6	6	6	6
reale PAK-haltige Proben – halbtech. KA	PAK-Straße HtK Neuss		11	11	11	11	11	-	11	-
generierte Filter je Verfahren			145		145		160 (+54)			

Grau und kursiv dargestellte Filter wurden erstellt, aber aufgrund der Ergebnisse (Kap. 5.1.4.1) nicht durch Probanden betrachtet

* Filter für einfache Bestimmung bzw. 1. Bestimmung

** Filter für Doppelbestimmung

4.8 PAK-Nachweis

Die PAK-Belegung der Filter wurde durch die TGA, das Gradienten-Verfahren und die Schwarzgradbestimmung untersucht.

4.8.1 Thermogravimetrische Analyse

Die Ermittlung der PAK-Konzentrationen auf den Filtern mittels TGA wurde durch das IEC der FHNW in Anlehnung an KRAHNSTÖVER et al. (2016) durchgeführt. Für die Bestimmung wurden die vorbereiteten Filter halbiert und jeweils eine Filterhälfte in einen keramischen Probeniegel überführt. Der Inhalt wurde anschließend thermogravimetrisch mittels zweistufiger Heizmethode (Tabelle 4-6) analysiert (TGA 4000, Perkin Elmer, Messgenauigkeit 0,2 %). Zur Analyse wurden zwei identische TGA-Geräte verwendet, wobei Gerät 1 manuell mit einzelnen Probeniegeln beschickt wurde und bei Gerät 2 ein Autosampler bis zu 40 Proben nacheinander der Messung zuführte. Die Proben für Gerät 1 wurden vor der Messung jeweils für min. zwölf Stunden bei 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und anschließend rasch gemessen. Das Vorlegen mehrerer Proben unter Raumatmosphäre bei Gerät 2 erforderte das Einführen eines zusätzlichen Methodenschritts (0) während der TGA zum Trocknen der einzelnen Proben vor der eigentlichen thermischen Zersetzung des Probenmaterials. Das zeitliche Verhalten der Probenmasse und -temperatur wurde mit einer TGA-Software (Pyris Software, Version 2009, Perkin Elmer) ausgewertet.

Tabelle 4-6: Zweistufige Heizmethode zur thermogravimetrischen Probenanalyse

Methodenschritt	Temperatur	Atmosphäre
(0)	Heizen von 30 °C auf 100 °C mit 40 °C/min	20 ml/min N ₂
	Halten bei 100 °C für 60 min	20 ml/min N ₂
1	Heizen von 30 °C bzw. 100 °C auf 350 °C mit 5 °C/min	20 ml/min N ₂
2	Temperatur bei 350 °C halten für 300 min	20 ml/min N ₂
3	Kühlen auf 30 °C	20 ml/min N ₂
4	Temperatur bei 30 °C halten für 300 min	20 ml/min O ₂
5	Heizen von 30 °C auf 900 °C mit 5 °C/min	20 ml/min O ₂
6	Kühlen auf 30 °C	20 ml/min O ₂

Zur quantitativen Bestimmung des PAK-Gehalts der Filter erfolgte die zeitliche Ableitung der Probenmasse (Massenverlustkurve) aus der TGA. Dabei wurden die absoluten Massenverluste unter N₂- und O₂-Atmosphäre durch Integration der Massenverlustkurve im Zeitraum eines klar identifizierbaren, charakteristischen Peaks berechnet. Die Massenverluste zweier zusammengehöriger Filterhälften wurden jeweils aufsummiert. Das Verhältnis der Massenverluste (Gleichung 4-2) wird in der Probenauswertung als Indikator für den PAK-Anteil in der Feststoffprobe herangezogen:

$$F_{TGA} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}}$$

Gleichung 4-2

mit:

 F_{TGA} : Indikator für PAK-Anteil m_{O_2} : Massenverlust unter O_2 -Atmosphäre m_{N_2} : Massenverlust unter N_2 -Atmosphäre

Aufgrund der unterschiedlichen Trockenmethoden war eine Angleichung der Messwerte von Gerät 1 und 2 nötig (siehe Kapitel 6.1). Diese erfolgte mittels des kläranlagenspezifischen Faktors K, der aus der Doppelbestimmung von Proben mit Gerät 1 und 2 gemittelt (Gleichung 4-3) und anschliessend auf alle Proben aus Gerät 1 angewendet wurde (Gleichung 4-4):

$$K = \frac{m_{N_2, \text{Gerät 1}} \cdot m_{O_2, \text{Gerät 2}}}{m_{O_2, \text{Gerät 1}} \cdot m_{N_2, \text{Gerät 2}}}$$

Gleichung 4-3

und

$$m_{N_2, \text{Gerät 1 korrigiert}} = K \cdot m_{N_2, \text{Gerät 1}}$$

Gleichung 4-4

Die weitere Berechnung basiert auf der Grundlage, dass der gesamte Massenverlust unter N_2 -Atmosphäre aus einem Anteil der Hintergrundmatrix resultiert, während der Massenverlust unter O_2 -Atmosphäre aus der Oxidation von Hintergrundmatrix und PAK auftritt. Ziel ist es, einen linearen Zusammenhang zwischen F_{TGA} und dem PAK-Gehalt in der Probe abzuleiten, in der Form (Gleichung 4-5):

$$c_{PAK} = F_{Degr} \cdot AFS \cdot [(1 + F_{Matrix}) \cdot F_{TGA} - F_{Matrix}]$$

Gleichung 4-5

mit:

 c_{PAK} : Konzentration an PAK in der Abwasserprobe

AFS: Abfiltrierbare Stoffe in der Wasserprobe

 F_{Degr} und F_{Matrix} : Parameter zum spezifischen Zersetzungsverhalten

F_{Matrix} und F_{Degr} sind Parameter, die das spezifische Zersetzungsverhalten der Hintergrundmatrix und der gesamten Feststoffprobe beschreiben. F_{Matrix} ist das Verhältnis aus dem oxidativen und pyrolytischen Massenverlust, der jeweils der Hintergrundmatrix zuzuschreiben ist, und F_{Degr} ist ein Maß für die PAK-Zersetzung während der TGA. Je nach Aschegehalt der Gesamtprobe muss der rechnerisch ermittelte PAK-Anteil in einer analysierten Probe demnach um den Faktor F_{Degr} korrigiert werden, um den tatsächlichen PAK-Gehalt zu bestimmen. Die Parameter wurden im Projekt durch Versuchsreihen bekannter Probenzusammensetzung (gespikte Abwasserproben) ermittelt. Dazu wurde entsprechend Gleichung 4-5 c_{PAK}/AFS über F_{TGA} aufgetragen und daraus

$$F_{\text{Degr}} * (1 + F_{\text{Matrix}}) \text{ als Steigung und}$$

$$- F_{\text{Matrix}} * F_{\text{Degr}} \text{ als y-Achsenabschnitt}$$

der sich ergebenden Gerade abgelesen (Beispiel in Bild 4-3). Die Gegenüberstellung von C_{PAK} und F_{TGA} und die Berechnung der Parameter F_{Degr} und F_{Matrix} wurde für die gespickten Proben zu Vergleichszwecken auf vier verschiedenen Ebenen durchgeführt:

- für jede einzelne Charge einer Probenahme (PN), d.h. für Datensätze von jeweils sechs Messwerten (Ebene 1)
- für jede einzelne Probenahme inkl. Doppelbestimmung, d.h. für Datensätze von jeweils zwölf Messwerten (Ebene 2)
- für jede Kläranlage inkl. dreier Probenahmen mit Doppelbestimmung, d.h. für Datensätze von jeweils 36 Messwerten (Ebene 3)
- für beide Chargen aller drei Probenahmen jeder Kläranlagen, d.h. für einen Datensatz von 108 Messwerten (Ebene 4)

Unter Verwendung der auf der jeweiligen Ebene ermittelten kläranlagenspezifischen Parameter, des zuvor in der Probe bestimmten AFS und der TGA-Auswertung in Form von F_{TGA} , kann somit aus Gleichung 4-5 die PAK-Konzentration in der filtrierten Abwasserprobe berechnet werden.

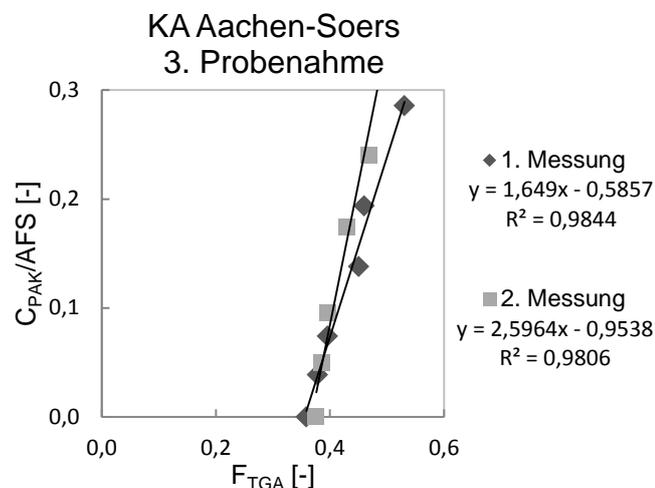


Bild 4-3: Zusammenhang zwischen bekanntem PAK-Gehalt und experimentell bestimmten F_{TGA} zur Ableitung der spezifischen Parameter aus der Geradengleichung für die Doppelbestimmungen einer Probenahme

Für die Berechnung des PAK-Gehalts im Ablauf der halbtechnischen Kläranlage (reale PAK-haltige Abwasserprobe der PAK-Straße, HtK Neuss), wurde die für die Kläranlage Neuss-Süd erarbeitete Kalibriergerade verwendet, d.h. die Messwerte wurden mit den Parametern $F_{\text{Matrix}}=0,56$ und $F_{\text{Degr}}=0,36$ in PAK-Konzentrationen umgerechnet.

4.8.2 Gradienten-Verfahren

Die Bestimmung der PAK-Konzentration durch das Gradienten-Verfahren erfolgte nach DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀), Methode A, am umweltanalytischen Laboratorium des ISA der RWTH Aachen.

Die vorbereiteten Filter wurden in keramische Probeniegel überführt und anschließend gemäß eines vorgegebenen Temperaturprogramms mit einer Heizrate von 70 °C/min im O₂-Strom verbrannt (Tabelle 4-7).

Tabelle 4-7: Temperaturprogramm zur Probenanalyse mittels Gradienten-Verfahren

Parameter	Starttemperatur in °C	Temperaturerhöhungsrate in °C/min	Endtemperatur in °C	Haltezeit in s
TOC ₄₀₀	150	70	400	480
ROC	400	70	600	480
TIC ₉₀₀	600	70	900	480

Die CO₂-Messung der einzelnen Kohlenstofffraktionen (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) erfolgte mittels IR-Detektion im Offgasstrom (PrimacsSNC-100, Skalar, Messgenauigkeit 0,01–0,1 %). Die Kalibrierung wurde für den niedrigeren Messbereich [0,3–10 mg abs. C] zur genaueren Einwaage mit einer 10 %igen Glycinlösung (selbst angesetzt, Glycin von Merck Art.: K41484701) und für den höheren Messbereich [10–100 mg abs. C] mit EDTA EDTA von Skalar Art: 13919) durchgeführt. Die Konzentrationsermittlung erfolgt durch die CO₂-Messung im Verhältnis zur Einwaage der TS, bzw. des beladenen GF-Filters. Die Kalibrierkurven für den niedrigeren Messbereich sind in Bild 4-4 (oben) und für den höheren Messbereich in Bild 4-4 (unten) dargestellt.

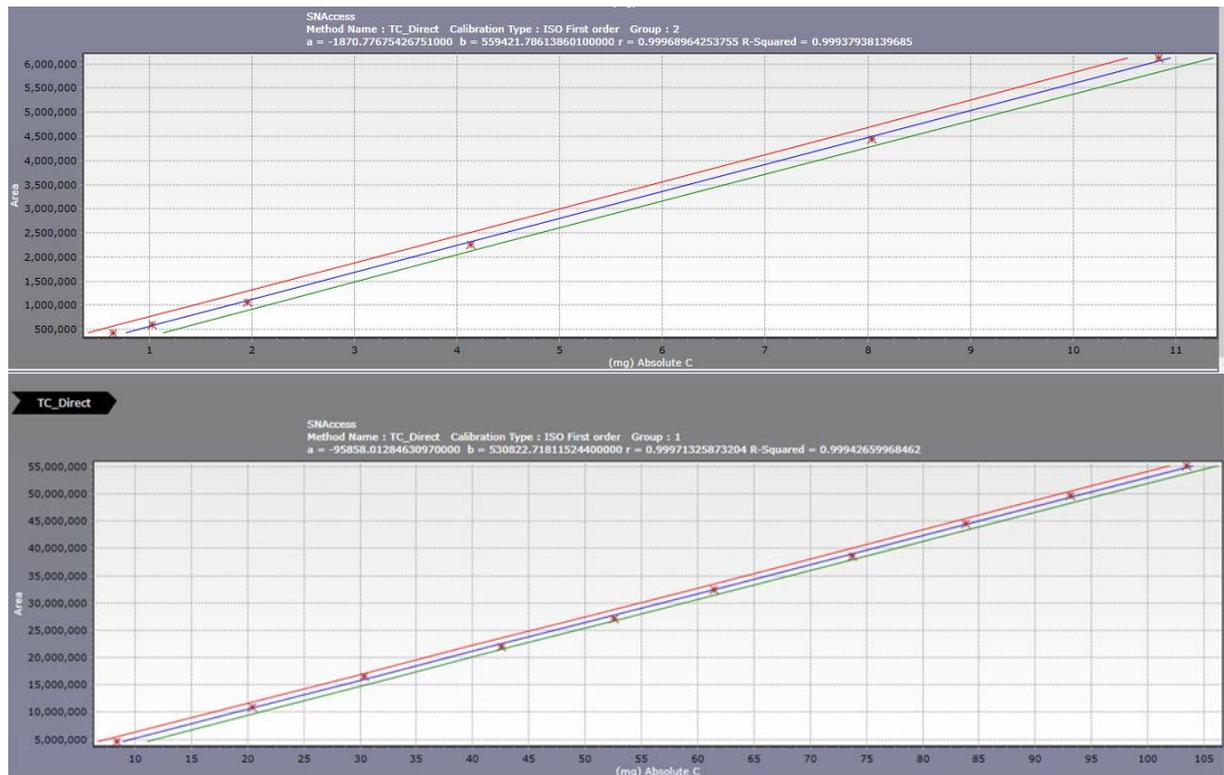


Bild 4-4: Kalibrierkurven für den niedrigeren (oben) und den höheren (unten) Messbereich

4.8.2.1 Voruntersuchungen

Ermittlung des Anteils der Kohlenstofffraktionen in PAK

Wird der PAK-Gehalt einer Probe auf Basis des ermittelten ROCs bestimmt, muss beachtet werden, dass PAK neben dem ROC auch weitere Kohlenstofffraktionen (TOC_{400} , TIC_{900}) sowie kohlenstofffreie anorganische Bestandteile enthalten kann.

Für die in den Untersuchungen gemäß Bild 4-1 eingesetzte PAK Norit® SAE Super (vgl. Kap. 4.4) wurde daher der durchschnittliche ROC-Gehalt bestimmt. Dazu wurden aus sieben PAK-Säcken Proben entnommen und bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die sieben getrockneten Proben wurden für eine Doppelbestimmung in zwei Chargen aufgeteilt und durch das Gradienten-Verfahren untersucht. Die Einwaagen betragen zwischen 24,6 und 65,0 mg/Probe. Durch Mittelwertbildung wurde der durchschnittliche ROC bestimmt und ein Korrekturfaktor abgeleitet.

Ebenso wurden die vier PAK auf Basis von Kokos-, Holz-, Stein-, und Braunkohle, vgl. Kap. 4.4) untersucht; für diese Proben erfolgte lediglich eine Doppelbestimmung.

Ermittlung von ROC-Blindwerten auf Glasfaserfiltern und der Auswirkungen einer Vorbehandlung der Glasfaserfilter durch Waschen

In Voruntersuchungen wurde zunächst ermittelt, ob die eingesetzten Glasfaserfilter (MN QF-10, Macherey-Nagel) einen Blindwert, bezogen auf den ROC als Analyten, aufweisen und ob dieser Wert durch ein Waschen der Filter beeinflusst wird.

In Vorbereitung auf die Untersuchungen wurde mittels Druckfiltration über sieben Filter jeweils ein Liter Aqua Dest filtriert. Die Filter wurden anschließend im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Danach wurden diese Filter, sowie sieben weitere unbehandelte Filter, durch das Gradienten-Verfahren untersucht.

Orientierende Untersuchungen zum PAK-Nachweis auf Glasfaserfiltern

Über neun Filter wurde jeweils 1 Liter Aqua Dest filtriert, wobei acht Ansätze einen PAK-Gehalt von 0,2 mg_{PAK}/l aufwiesen und ein Ansatz keine PAK enthielt. Des Weiteren wurde eine Probe der Referenzstraße des Ablaufs der halbtechnischen Versuchsanlage entnommen ($AFS_{KA} = 4,8 \text{ mg}_{AFS_KA}/l$), die in acht Chargen von jeweils 1 Liter aufgeteilt wurde. In sieben Ansätzen wurde PAK in Konzentrationen von 0,2 mg_{PAK}/l dosiert, während in eine Charge keine PAK dosiert wurde.

Die Generierung der Filter erfolgte analog zu Kap. 4.5.1.1 und 4.7. Im Anschluss wurden die Filter durch das Gradienten-Verfahren analysiert.

4.8.2.2 Quantitative Bestimmung des PAK-Gehalts auf Glasfaserfiltern – gespikte Proben des Ablauf dreier KA

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte auf zwei Arten: bei der **ROC-basierten Auswertung** wurde der PAK-Gehalt auf Basis der ROC-Gehalte ermittelt. Bei der **Organik-basierten Auswertung** gingen zusätzlich zum ROC der TOC₄₀₀ und der gemäß Kap. 4.3 ermittelte AFS-Gehalt in die Berechnung der PAK-Gehalte ein. Das jeweilige Vorgehen der beiden Methoden wird im Folgenden detailliert erläutert:

ROC-basierte Auswertung

Bei der ROC-basierten Auswertung wurde der gemessene ROC in % C_{TM} (% C bezogen auf die Trockenmasse) mit dem vorab der Analytik bestimmten Filtergewicht (entsprechend der Einwaage) multipliziert (Gleichung 4-6).

$$\text{ROC} = \frac{\text{ROC}_{\text{gem}} * g_{\text{Filter}}}{100}$$

Gleichung 4-6

mit:

ROC = ROC-Gehalt in $\text{mg}_{\text{ROC}}/\text{l}$ ROC_{gem} = gemessener ROC-Gehalt in % C_{TM}g_{Filter} = Filtergewicht in mg

In einem nächsten Schritt wurde der Sollwert $c_{\text{PAK_soll}}$ gegenüber dem ermittelten ROC aufgetragen und die Steigung „m“ sowie der y-Achsenabschnitt „b“ der sich ergebenden Gerade abgelesen.

Dieses Vorgehen wurde für vier verschiedene Ebenen durchgeführt:

- für jede einzelne Charge einer Probenahme (PN), d.h. für Datensätze von jeweils sechs Messwerten, beispielhaft dargestellt für die 2. PN KA Eschweiler in Bild 4-5 oben links (1. Charge) und oben rechts (2. Charge) (Ebene 1)
- für beide Chargen einer Probenahme, d.h. für Datensätze von jeweils zwölf Messwerten, beispielhaft dargestellt für KA Eschweiler in Bild 4-5 mitte links (Ebene 2)
- für beide Chargen aller drei Probenahmen je Kläranlage, d.h. für Datensätze von jeweils 36 Messwerten, beispielhaft dargestellt für KA Eschweiler in Bild 4-5 mitte rechts (Ebene 3)
- für beide Chargen aller drei Probenahmen jeder Kläranlagen, d.h. für einen Datensatz von 108 Messwerten, beispielhaft dargestellt für KA Eschweiler in Bild 4-5 unten (Ebene 4)

Einzelne Ergebnisse für den ROC_{gem}, die nicht in den Verlauf einer Reihe steigender PAK-Konzentrationen passten („Ausreißer“), wurden nicht mit betrachtet.

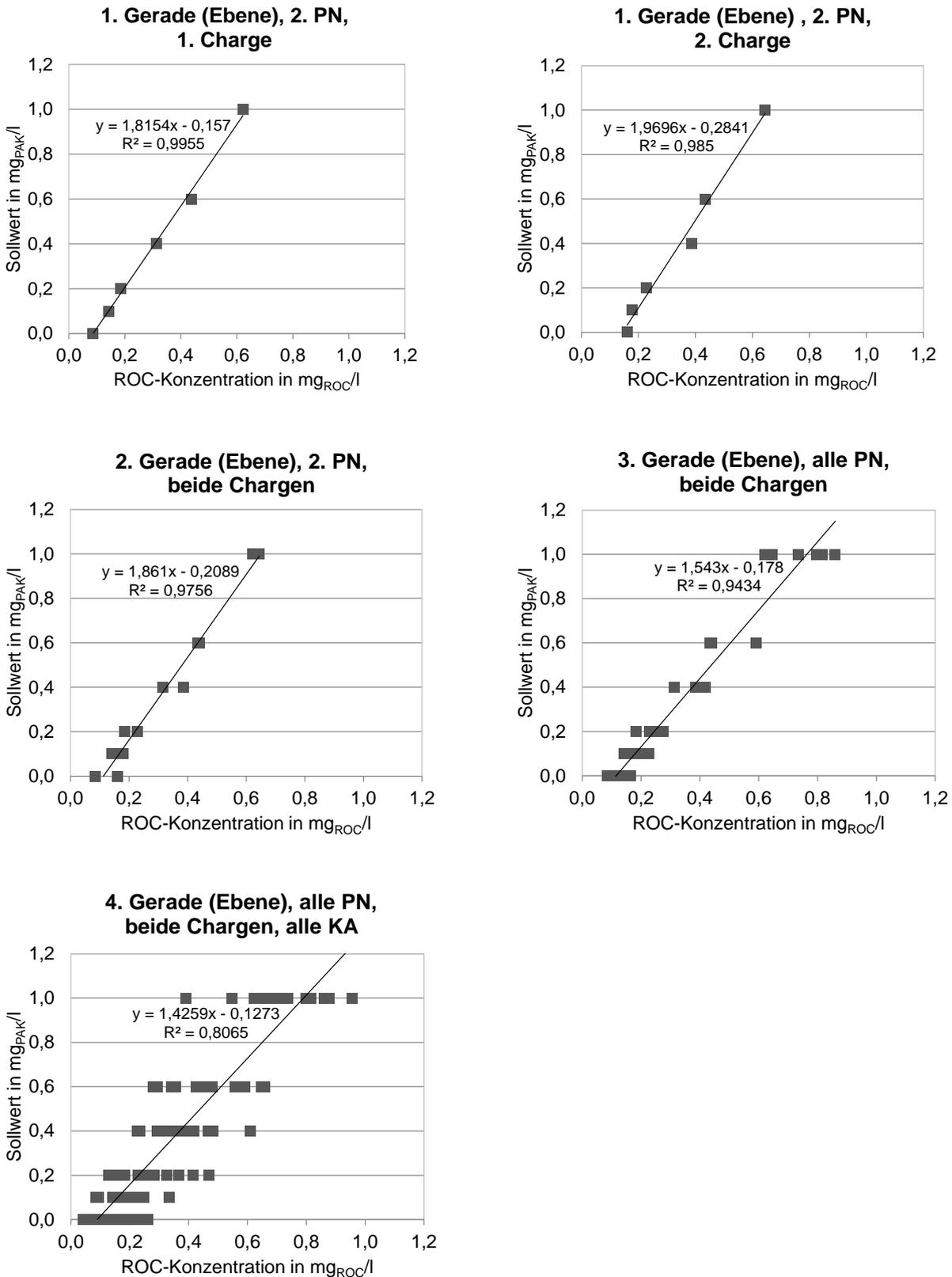


Bild 4-5: Ermittlung der Geradengleichungen zur Berechnung des PAK-Gehalts aus dem ROC (ROC-basierte Auswertung)

Im nächsten Schritt wurden die mittels Gleichung 4-6 berechneten Werte für den ROC in die Geradengleichungen (Gleichung 4-7) eingesetzt und die PAK-Gehalte der Proben berechnet.

$$c_{\text{PAK}} = m \cdot \text{ROC} + b$$

Gleichung 4-7

mit:

$$c_{\text{PAK}} = \text{PAK-Gehalt in mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$$

m = Steigung der Kalibriergeraden

$$\text{ROC} = \text{ROC-Gehalt in mg}_{\text{ROC}}/\text{l}$$

b = y-Achsenabschnitt der Kalibriergerade

Organik-basierte Auswertung

Diese Form der Auswertung ist mit der Auswerteroutine der TGA vergleichbar. Zunächst wurde der Massenanteil des ROC_{gem} am gesamten organischen Kohlenstoff ($C_{\text{Org}} = \text{TOC}_{400_{\text{gem}}} + \text{ROC}_{\text{gem}}$), definiert als w_{ROC} , durch Gleichung 4-8 ermittelt.

$$w_{\text{ROC}} = \frac{\text{ROC}_{\text{gem}}}{\text{TOC}_{400_{\text{gem}}} + \text{ROC}_{\text{gem}}}$$

Gleichung 4-8

mit:

$$w_{\text{ROC}} = \text{Massenanteil des } \text{ROC}_{\text{gem}} \text{ an } C_{\text{Org}}$$

$$\text{ROC}_{\text{gem}} = \text{gemessener ROC-Gehalt in } \% C_{\text{TM}}$$

$$\text{TOC}_{400_{\text{gem}}} = \text{gemessener TOC}_{400}\text{-Gehalt in } \% C_{\text{TM}}$$

In einem nächsten Schritt wurde das Verhältnis von Sollwert ($c_{\text{PAK}_{\text{soll}}}/\text{l}$) und korrespondierendem AFS-Gehalt ($\text{mg}_{\text{AFS}}/\text{l}$) gegenüber dem ermittelten Anteil des ROC_{gem} an der Organik (w_{ROC}) aufgetragen und die Steigung „m“ sowie der y-Achsenabschnitt „b“ der sich ergebenden Gerade berechnet.

Das Vorgehen erfolgte auch hier für die vier verschiedenen Ebenen (s. oben).

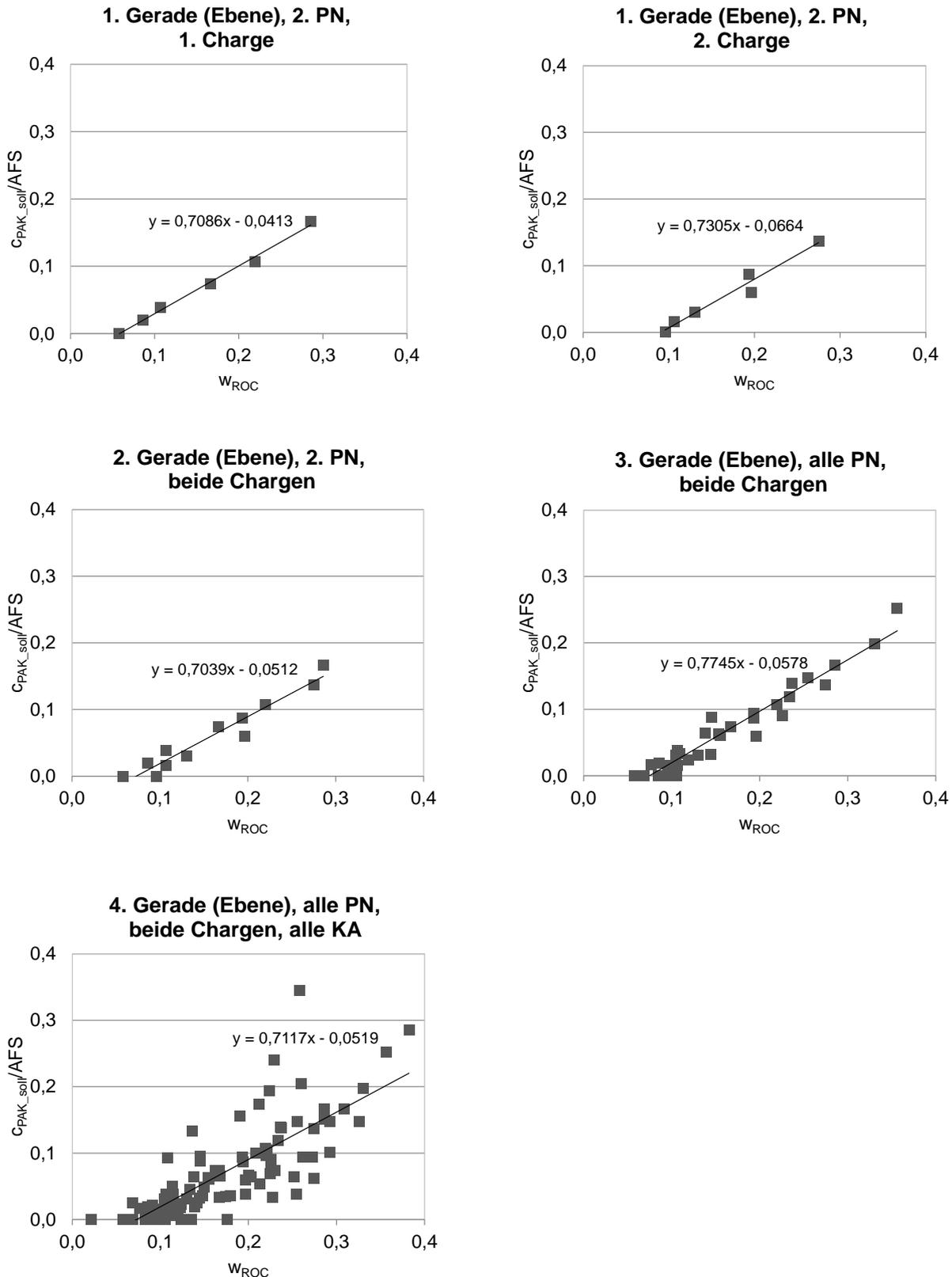


Bild 4-6: Ermittlung der Geradengleichungen zur Berechnung des PAK-Gehalts aus dem ROC (Organik-basierte Auswertung)

Im nächsten Schritt wurden die PAK-Gehalte der Proben durch Anwendung von Gleichung 4-9 errechnet.

$$C_{\text{PAK}} = (m \cdot w_{\text{ROC}} + b) \cdot \text{AFS}$$

Gleichung 4-9

mit:

 C_{PAK} = PAK-Gehalt in $\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ m = Steigung w_{ROC} = Anteil des ROCs an C_{Org} b = y-AchsenabschnittAFS = AFS-Gehalt in $\text{mg}_{\text{AFS}}/\text{l}$

4.8.2.1 Quantitative Bestimmung des PAK-Gehalts auf Glasfaserfiltern – realer PAK-haltiger KA-Ablauf

Da die halbtechnische Kläranlage (PAK-Straße, HtK Neuss) zu Beginn der hier dargestellten Untersuchungen bereits unter PAK-Dosierung betrieben wurde, war die Erstellung von Kalibriergeraden durch Spiken PAK-freier Probe nicht möglich. Für die Berechnung der PAK-Gehalte im Ablauf der Anlage wurden daher die für die Kläranlage Neuss-Süd erarbeiteten Kalibriergeraden (3. Ebene, ROC- und Organik-basierte Auswertung) verwendet.

4.8.3 Schwarzgradbestimmung durch Probandenbefragung

Die Schwarzgradbestimmung erfolgte im Rahmen einer Probandenbefragung, um zu ermitteln, welche Streuungen der Ergebnisse einer PAK-Bestimmung durch Menschen zu erwarten sind.

Vor der Probandenbefragung wurden die Filter einzeln laminiert. Die Laminierung führt zu einer Glättung der Filter, wodurch der Schwarzgrad besser sichtbar wird; zudem bewirkt sie, dass die Belegung der Filter unverändert bleibt. Den einzelnen Filtern wurden zur Identifizierung zwei zufällige Buchstaben für die PAK-Konzentration zugewiesen; ein dritter Buchstabe zeigte die Abstammung der filtrierten Abwasserprobe (Kläranlage) und somit die zu verwendende Referenzskala (z.B. Filter *ABE* → Filter "AB" Kläranlage Eschweiler). Die Menge des für die Filtration verwendeten Probenvolumens (100 ml oder 250 ml) ließ sich anhand eines Punkts auf den 100 ml-Filtern erkennen.

Referenzskalen

Zum Abgleich der zu untersuchenden Filter mit Referenzfiltern (Filter mit bekannter PAK-Belegung) wurden gleichmäßig abgestufte Referenzskalen (bestehend aus Reihen von Filtern mit aufsteigenden PAK-Konzentrationen) erstellt. Die Generierung der Filter für die Skalen erfolgte analog zum in Kap. 4.5.1.1 und Kap. 4.7 beschriebenen Vorgehen. Die für die Skalen vorbereiteten Filter wurden halbiert, auf ein vorgefertigtes Blatt mit angegebenen PAK-Konzentrationen geklebt und anschließend laminiert.

Die Skalen zum Abgleich der Filter, die mit gespiktem Aqua Dest bzw. gespikten Abwasser der großtechnischen KA ($0,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ bis $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$) generiert wurden, waren 15-

stufig (von 0,0 mg_{PAK}/l bis 1,4 mg_{PAK}/l). Um die Einschätzung der Probanden nach oben hin nicht zu begrenzen, lag die obere Grenze der Skalen um 0,4 mg_{PAK}/l über dem maximalen Wert der zu bestimmenden Filter. Die Filter für die Referenzskalen „E“, „N“ und „S“ (großtechnische KA) wurden mit den Abwässern der 1. Chargen der Proben von Block 2 generiert.

Die Erstellung der Skalen „R“ (halbtechnische KA) erfolgte am 7.7.2017 (9. PN-Woche) mit der Probe des Ablaufs der Referenzstraße. Da die tatsächliche PAK-Konzentration auf den abzugleichenden Filtern, im Gegensatz zu den gespikten Proben aus den großtechnischen KA, unbekannt waren, wurde die maximale Konzentration auf den bis dahin vorliegenden Filtern der PAK-Straße von vier Personen geschätzt (maximale Angabe = 1,3 mg_{PAK}/l). Dieser Wert wurde um 0,6 mg_{PAK}/l erhöht und als Maximum für die zu erstellenden Skalen festgelegt. Die Skalen wurden analog zu den anderen Skalen erstellt, wobei sie 20-stufig waren und ihr Maximum somit bei 1,9 mg_{PAK}/l lag.

Im Einzelnen wurden folgende Skalen erstellt:

A₁₀₀: Skala mit PAK in Aqua Dest, Filtration von 100 ml/Filter

A₂₅₀: Skala mit PAK in Aqua Dest, Filtration von 250 ml/Filter

E₁₀₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (KA Eschweiler), Filtration von 100 ml/Filter

E₂₅₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (KA Eschweiler), Filtration von 250 ml/Filter

N₁₀₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (KA Neuss-Süd), Filtration von 100 ml/Filter

N₂₅₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (KA Neuss-Süd), Filtration von 250 ml/Filter

S₁₀₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (KA Aachen-Soers), Filtration von 100 ml/Filter

S₂₅₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (KA Aachen-Soers), Filtration von 250 ml/Filter

R₁₀₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (Referenzstr. HtK Neuss), Filtration von 100 ml/Filter

R₂₅₀: Skala mit PAK in Ablauf NK (Referenzstr. HtK Neuss), Filtration von 250 ml/Filter

Bild 4-7 zeigt beispielhaft zwei Skalen (A₂₅₀ und E₂₅₀).



Bild 4-7: Referenzskalen „A₂₅₀“ (links) und „E₂₅₀“ (rechts)

Durchführung der Probandenbefragung

Da die Schwarzgradbestimmung auch in der Praxis auf KA durch Fachpersonal aus dem Bereich der Siedlungswasserwirtschaft durchgeführt würde, wurden für die Probandenbefragung Personen ausgewählt, die in vergleichbarem Feld tätig sind: Wissenschaftliche Mitarbeiter und Studenten (vorwiegend aus dem Fachbereich der Siedlungswasserwirtschaft), Laboranten sowie Mitarbeiter einer Kläranlage. Der Altersbereich der befragten Personen lag zwischen 20 und 64 Jahren.

Insgesamt wurde der Schwarzgrad von 160 Filtern mehrfach (sieben- bis neunmal) durch Probanden bestimmt. Dazu wurden 50 Probanden max. 31 Filter sowie korrespondierende Referenzskalen vorgelegt, anhand derer die Probanden die PAK-Konzentrationen auf den Filtern bestimmen sollten. Dies entsprach einer maximalen Dauer der Befragung von 30 Minuten je Proband.

Zur einheitlichen Ausleuchtung der Filter wurde während der Befragung eine Schreibtischlampe mit einer Vollspektrum-Tageslichtlampe (Exo Terra Natural Light (13 W)) eingesetzt. Den Probanden wurde ein Informationsblatt (Bild A 1) vorgelegt, um das Verfahren der Schwarzgradbestimmung und das Vorgehen innerhalb der Befragung kurz zu erläutern und um einheitliche Randbedingungen zu schaffen. Den Probanden wurde des Weiteren ein Vordruck zur Eintragung ihrer Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung vorgelegt. Die zu bestimmenden Filter wurden den Probanden stets zusammen mit den zugehörigen Skalen vorgelegt, um Verwechslungen (also den Abgleich von Filtern mit einer nicht korrespondierenden Skala) auszuschließen. Bild 4-8 zeigt die Ausgangssituation einer Befragung.



Bild 4-8: Ausgangssituation der Probandenbefragung zur Schwarzgradbestimmung (links: zu bestimmende Filter, mitte: Referenzskalen, rechts: Informationsblatt und Vordruck zur Eintragung der Ergebnisse)

Die Probandenbefragung wurde in drei Runden durchgeführt. In der 1. Runde wurde ermittelt, ob Filter mit einem filtrierten Volumen von 100 ml oder 250 ml zu besseren Übereinstimmungen mit den Sollwerten (PAK-Konzentrationen) führen. Die Filter, über die ein Volumen von 250 ml filtriert wurden, weisen zwar die 2,5-fache PAK-Konzentration auf wie die 100 ml-Filter, haben jedoch - im Falle, dass realer KA-Ablauf filtriert wurde - auch einen 2,5 mal höheren AFS_{KA} -Gehalt auf den Filtern. In der 2. Runde wurde die Schwarzgradbestimmung für alle Filter der besser geeigneten Reihen (100 ml oder 250 ml) durchgeführt. In der 3. Runde wurden die Filter betrachtet, die mit dem PAK-haltigen Abwasser aus der halbtechnischen Versuchsanlage generiert wurden.

1. Runde: Ermittlung des für die Schwarzgradbestimmung besser geeigneten Volumens für die Filtergenerierung (100 ml oder 250 ml) und Schwarzgradbestimmung (gespikte Proben - großtechnische KA)

In der 1. Runde wurden 48 Filter durch elf Probanden betrachtet. Im Einzelnen handelte es sich dabei um die Filter, die mit PAK in Aqua Dest erstellt wurden (sechs 100 ml-Filter und sechs 250 ml-Filter) sowie die jeweils sechs 100 ml- und sechs 250 ml-Filter der 1. Charge von Block 2, die mit dem gespikten Abwasser der drei großtechnischen KA erstellt wurden. Die Filter von Block 2 wurden für diese erste Betrachtung ausgewählt, da die Referenzskalen mit derselben Abwasserprobe erstellt wurden und die Filter, deren PAK-Konzentration zu bestimmen war, damit einen vergleichbaren AFS_{KA} -Gehalt bzw. eine vergleichbare Abwassermatrix aufwiesen wie die Filter der Referenzskalen.

Jeder Filter wurde sieben Mal von verschiedenen Probanden betrachtet. Die Ergebnisse der Angaben wurden als Boxplot-Diagramme dargestellt.

Vor dem Hintergrund der Fragestellung, welches filtrierte Volumen besser geeignet ist, um bestmögliche Ergebnisse bei der Schwarzgradbestimmung zu erlangen, wurden Bewertungskriterien festgelegt. Zum einen wurden die mittleren Abweichungen der Mediane jeder Filterreihe (100 ml-Filter oder 250 ml-Filter) vom Sollwert miteinander verglichen. Zum anderen wurde, wo vorhanden, die jeweilige Anzahl der absoluten Abweichungen der Probandenangaben vom Sollwert $\geq 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ herangezogen. Des Weiteren wurden die Streuungen der Ergebnisse berücksichtigt (Größe der Boxen). Da Überschätzungen des PAK-Gehalts im Zusammenhang der Verwendung der Schwarzgradbestimmung zur Abschätzung von Überschreitungen eines möglichen Grenzwertes weniger kritisch sind, als Unterschätzungen, wurden Überschätzungen besser bewertet. Auf Basis dieser Betrachtungen wurden die für das jeweilige Wasser besser geeigneten Filterreihen für die 2. Runde ausgewählt.

2. Runde: Schwarzgradbestimmung (gespikete Proben - großtechnische KA)

In der 2. Runde wurden die übrigen Filter der besser geeigneten Reihen (100 ml- oder 250 ml-Filter) durch die Probanden neun Mal bestimmt. Die bereits 7-fach bestimmten Filter aus der 1. Runde wurden zusätzlich durch zwei Probanden bestimmt.

Alle anderen Filter der Blöcke 2 und 3 wurden nicht weiter betrachtet. Da in Block 1 keine 250 ml-Filter erstellt worden waren, wurden für diesen Block alle 100 ml-Filter durch die Probanden betrachtet.

In der zweiten Runde wurden somit 114 Filter durch 28 Probanden betrachtet. Es handelte sich im Einzelnen um sechs 250 ml-Filter, die mit Aqua Dest erstellt wurden, 36 100 ml-Filter (KA Neuss-Süd) sowie jeweils 24 250 ml-Filter aus den Blöcken 2 und 3 und jeweils zwölf 100 ml-Filter aus Block 1 (KA Aachen-Soers und KA Eschweiler).

3. Runde: Schwarzgradbestimmung (reale PAK-haltige Proben - halbtechnische KA)

In der 3. Runde der Probandenbefragung wurden 22 Filter durch 11 Probanden betrachtet. Dabei handelte es sich um elf 100 ml- und elf 250 ml-Filter, die mit dem Ablauf der PAK-Straße generiert wurden. Jeder Filter wurde durch neun Probanden betrachtet.

5 Ergebnisse

Zur Ergebnisdarstellung werden im Folgenden häufig Boxplot-Diagramme herangezogen. Dabei spannt sich die Box vom 1. Quartil (Q1) bis zum 3. Quartil (Q3) auf und erfasst somit 50 % der Werte. Der Median ist als Querstrich dargestellt, der Mittelwert als Kreuz. Sollwerte (eingestellte PAK-Konzentrationen der gespikten Proben) werden, wo vorhanden, als Punkt dargestellt. Die Whiskers außerhalb der Boxen spannen sich nach oben bis zum Maximum und nach unten bis zum Minimum der Ergebnisse auf. Bild 5-1 zeigt den Leseschlüssel der Diagramme.

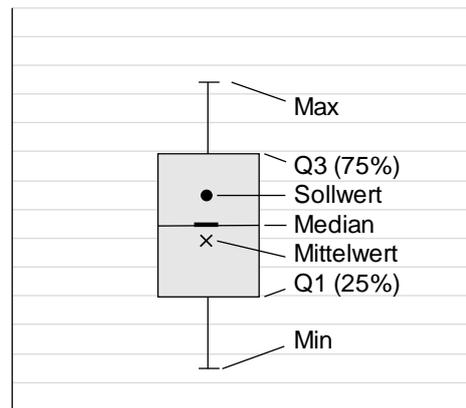


Bild 5-1: Leseschlüssel für Boxplot-Diagramme

Als Maß für die Reproduzierbarkeit der Analysemethoden werden für TGA und Gradienten-Verfahren die Wiederholstandardabweichungen aus Mehrfachbestimmungen herangezogen. Für die Schwarzgradbestimmung werden die Mediane der Ergebnisse verglichen.

5.1 Gespikte Proben der großtechnischen Anlagen

5.1.1 Trübung

In Bild 5-2 sind die Mittelwerte der Trübung der in Block 2 und Block 3 mit PAK gespikten Proben dargestellt. Da von jedem Probenansatz (Filtergenerierung für TGA, Gradienten-Verfahren, Schwarzgradbestimmung mit 100- und 250 ml-Filtern) für jede Konzentration je Block zwei Ansätze erstellt wurden und die Trübung jeweils drei Mal je Ansatz gemessen wurde, stellen die Angaben die Mittelwerte aus jeweils 24 Einzelmesswerten dar.

Für die Ansätze einiger Proben (N2, S2, S3) ist ein leichter Anstieg der Trübung mit zunehmender PAK-Dosierung zu verzeichnen. Bei den Ansätzen der Proben von S2 und S3 sind die Schwankungen der Trübung über den Verlauf zunehmender PAK-Konzentrationen jedoch höher als die Differenz zwischen der Trübung bei Sollkonzentrationen von $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und der bei $0,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (Rohwasserprobe). Der Parameter der Trübung kann daher nicht herangezogen werden, um Veränderungen des PAK-Gehalts von bis zu $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ im Ablauf zu erkennen.

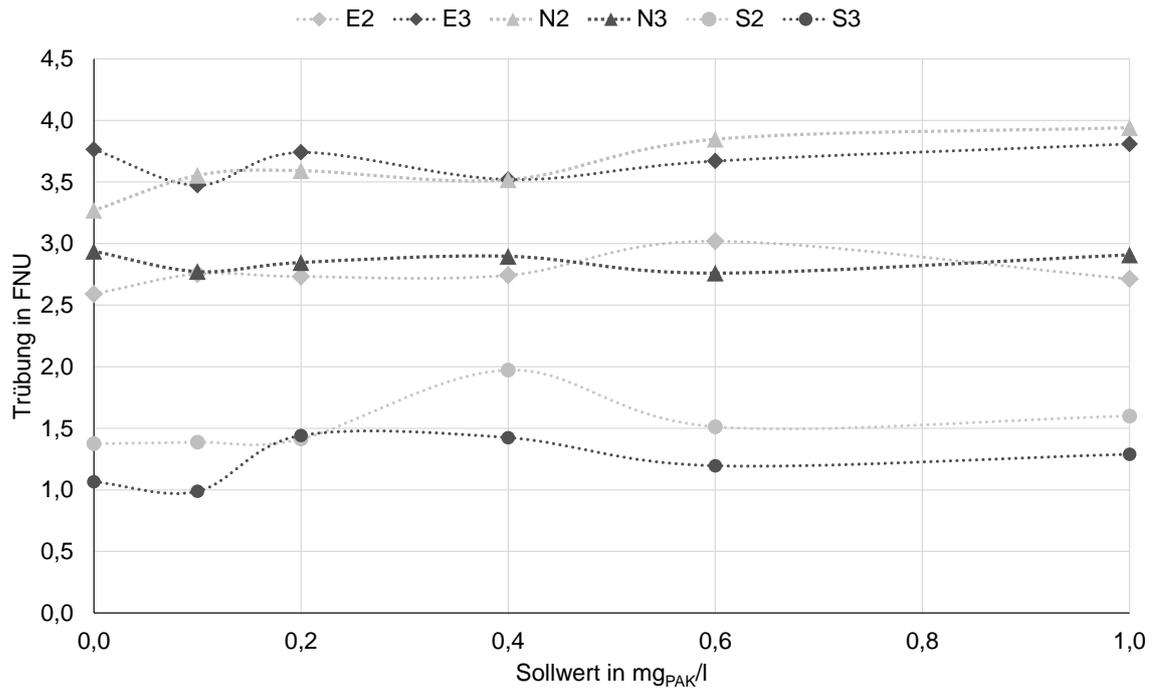


Bild 5-2: Trübung in Abhängigkeit der PAK-Sollwerte für Block 2 und 3 (n = 24 je Punkt)

In Bild 5-3 sind die ermittelten Trübungswerte den rechnerischen AFS-Konzentrationen ($AFS_{KA} + AFS_{PAK}$) gegenübergestellt. Jeder Datenpunkt entspricht dem Mittelwert aus 12 Trübungsmessungen (wie oben, jedoch getrennt nach Doppelbestimmung dargestellt). Durch die Regressionsgeraden ist erkennbar, dass für die einzelnen Ansätze von elf der 12 Proben tendenziell eine Zunahme der Trübung bei steigendem AFS-Gehalt, der hier nur durch die PAK-Dosierung (AFS_{PAK}) ansteigt, erfolgt; dabei sind die Werte für R^2 jedoch so gering, dass kein linearer Zusammenhang zwischen den AFS und der Trübung besteht. Bei Betrachtung der Ergebnisse zweier Datensets (2 Chargen) einer Doppelbestimmung, wie bspw. E2_1 und E2_2, wird deutlich, dass durch Unterschiede im AFS_{KA} -Gehalt lediglich die Parallelverschiebung auf der x-Achse und keine Verschiebung auf der y-Achse erfolgt; die Trübung ändert sich also nicht. Gemäß BORNEMANN et al. (2012) könnte dies in einem, gegenüber der PAK, geringeren Einfluss der Organik auf die Trübung begründet liegen. Die Trübungswerte der Rohwasserproben unterschiedlicher Probenahmetage unterscheiden sich hingegen durchaus voneinander, was unterstreicht, dass die Anwendung des Parameters der Trübung unter den hier vorliegenden Bedingungen ($< 4,5$ FNU und max. PAK-Gehalt von $1,0$ mg_{PAK}/l) zur Bestimmung des PAK-Gehalts im Ablauf nicht geeignet ist.

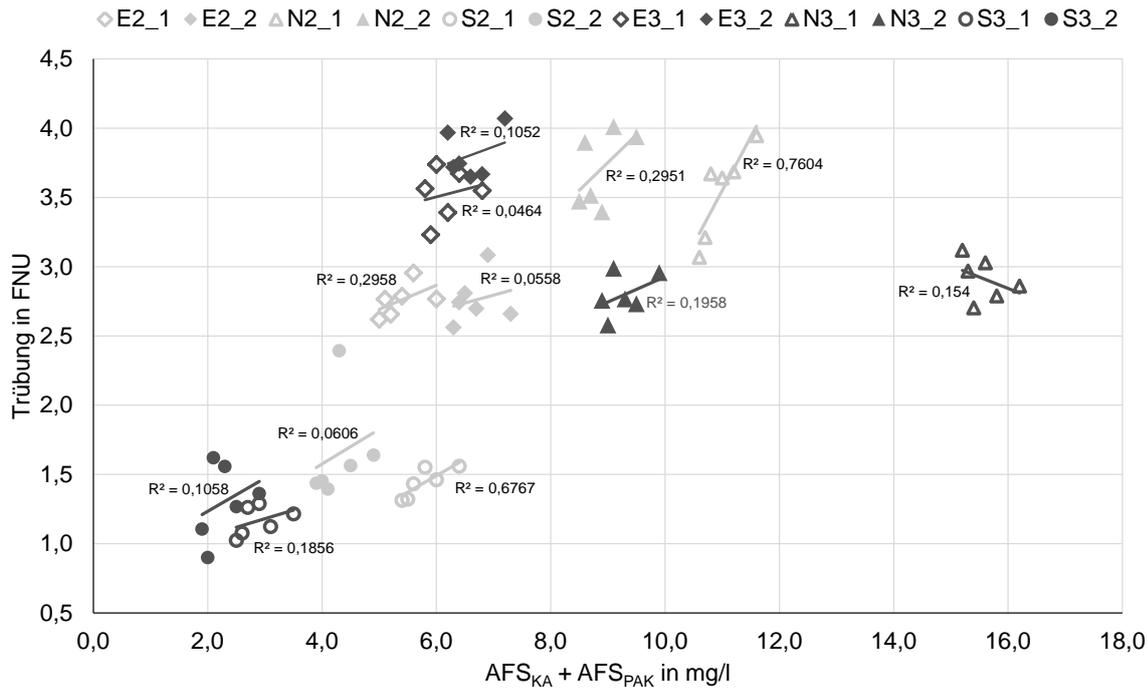


Bild 5-3: Zusammenhang zwischen AFS-Gehalt ($AFS_{KA} + AFS_{PAK}$) und Trübung

Die Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen von BORNEMANN et al. (2012), wo unterhalb von 10 FNU ebenfalls keine Abhängigkeiten der Parameter AFS und Trübung ermittelt werden konnten (vgl. Kap. 2.2).

5.1.2 Thermogravimetrische Analyse

5.1.2.1 Grundlegendes Zersetzungsverhalten der Feststoffproben während der TGA

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die thermogravimetrische Analyse eine sensitive Messung ermöglicht und sich Proben unterschiedlicher Zusammensetzung gut auswerten lassen (Bild 5-4). Während der ersten Minuten der Messung kam es häufig zu einem Massenverlust, der dem Verdampfen von Restfeuchte bei Temperaturen bis 150 °C zuzuschreiben ist. Proben, die nur kläranlagenbürtige AFS und keine Aktivkohle enthielten, zeigten ein charakteristisches Verhalten, bestehend aus einem deutlichen Massenverlust bei Temperaturen von 200–400 °C unter Stickstoffatmosphäre und einem weiteren Massenverlust im Temperaturbereich 300–600 °C unter Sauerstoffatmosphäre. In den untersuchten Abwasserproben verschiedener Kläranlagen waren diese beiden Massenverluste etwa gleich stark ausgeprägt.

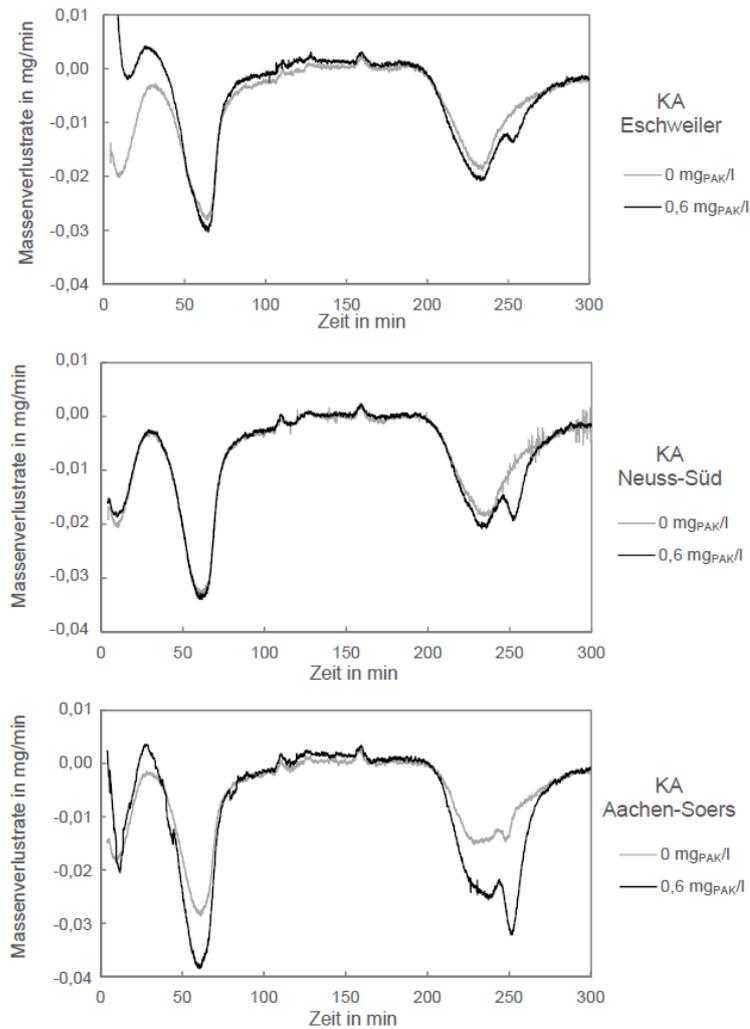


Bild 5-4: Beispielhafte Massenverlustraten von Proben mit PAK-Gehalten von 0 mg_{PAK/l} und 0,6 mg_{PAK/l}, gespikte Proben der drei großtechnischen Kläranlagen

Bei Zugabe definierter Mengen von PAK blieb der Massenverlust unter Stickstoffatmosphäre unverändert, während unter Sauerstoff ein zusätzlicher Massenverlust im Temperaturbereich 450–800 °C zu beobachten war. Der entsprechende Peak in der Massenverlustrate überlagert sich mit dem der Hintergrundmatrix und spiegelt sich dadurch in der TGA-Auswertung wieder. Deutlich wird das vor allem bei Gegenüberstellung angereicherter Proben mit definierten PAK-Gehalten (Bild 5-5). Gewisse Schwankungen im Massenverlust unter Stickstoff lassen sich durch eine jeweils leicht unterschiedliche Probenmasse zum Beginn der Messung erklären. Klar erkennbar sind hingegen die unterschiedlichen Ausprägungen des Massenverlusts unter Sauerstoff, mit einem zunehmenden PAK-Peak bei 500 °C (Zeit: 250 min) bei ansteigendem PAK-Gehalt von 0 bis 1,0 mg_{PAK/l}.

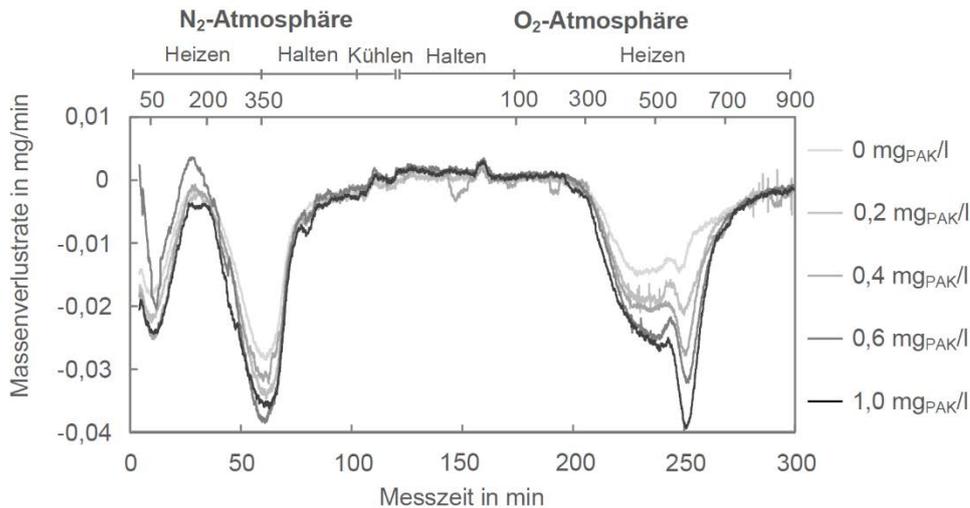


Bild 5-5: Ausprägungen der Massenverluste in Proben der KA Aachen-Soers, gespikt mit PAK-Gehalten von 0 mg_{PAK}/l bis 1,0 mg_{PAK}/l

5.1.2.2 Einfluss der Trockenmethode auf die Probenauswertung

Einige der Doppelbestimmungen wurden zu Vergleichszwecken einerseits mit TGA-Gerät 1 und andererseits mit Gerät 2 durchgeführt. Dabei zeigten sich leicht unterschiedliche Massenverluste unter Stickstoff bei manueller Trocknung und Beschickung (Gerät 1) im Vergleich zur Verwendung eines Autosamplers mit Trocknungsschritt innerhalb der Methode (Gerät 2). In allen Fällen fiel m_{N_2} bei Gerät 1 im Verhältnis zum restlichen Massenverlust geringer aus. Geschuldet ist dies vermutlich der Verdampfung von Restfeuchte im Filter, die trotz vorheriger Trocknung nicht zu vernachlässigen ist und deren resultierender Massenverlust bei Temperaturen unter 100 °C sich mit dem relevanten Peak m_{N_2} teilweise überlagert, was zur Fehleranfälligkeit bei der Peak-Integration führt. Aus der tendenziellen Unterschätzung von m_{N_2} ergeben sich in der Auswertung höhere Werte für den Parameter F_{TGA} und eine entsprechende Parallelverschiebung der Kalibriergeraden, wenn die Proben mit Gerät 1 statt mit Gerät 2 analysiert wurden (Bild 5-6, links). Zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen trotz unterschiedlicher Trockenmethoden wurden daher im Folgenden die Ergebnisse für m_{N_2} mit Gerät 1 um den Korrekturfaktor K berichtigt. Der Faktor wurde für bekannte Proben aus Doppelbestimmungen mit Gerät 1 und 2 berechnet, arithmetisch gemittelt und anschließend auf alle Proben einer Kläranlage angewendet, die mit Gerät 1 analysiert worden waren (siehe Kap. 4.8.1). Für die Proben unterschiedlicher Kläranlagen ergaben sich dadurch mittlere Korrekturfaktoren von 0,70 (KA Eschweiler), 0,84 (KA Neuss) und 0,71 (KA Soers). Diese nachträgliche Korrektur ermöglichte eine aussagekräftigere Probenauswertung und Berechnung der Zersetzungsparameter, wie an der Gegenüberstellung der Kalibriergeraden zu erkennen ist (Bild 5-6, rechts). Um in zukünftigen Messserien zuverlässige und vergleichbare Werte ohne Korrekturbedarf zu erhalten, sollten unbedingt alle Probenmessungen mit einheitlicher Trocknungs- und Beschickungsmethode durchgeführt werden. Aus Gründen der ein-

facheren Handhabung und einer erwarteten höheren Reproduzierbarkeit empfiehlt sich die Verwendung eines Autosamplers und eines integrierten Trocknungsschritts vor Beginn jeder Heizmethode.

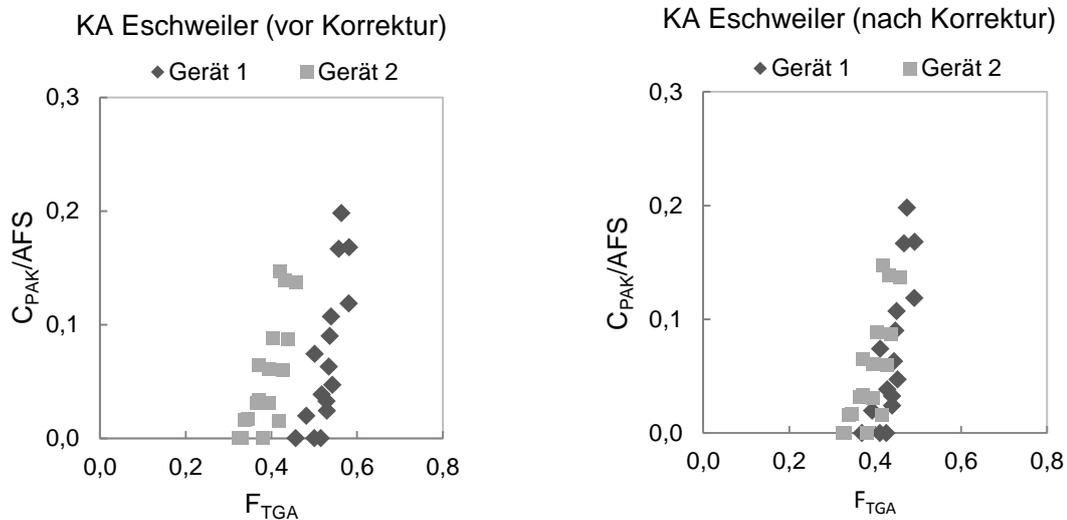


Bild 5-6: Korrelation zwischen C_{PAK} und F_{TGA} , bestimmt in Proben der KA Eschweiler mit unterschiedlichen Trocknungsmethoden – dargestellt sind die unbearbeiteten Messwerte (links) und die mit Faktor K korrigierten Messwerte (rechts)

5.1.2.3 Spezifisches Zersetzungsverhalten unterschiedlicher Abwasserproben

Aus den Proben bekannter Zusammensetzung wurden im Projekt zunächst die Kalibriergeraden auf unterschiedlichen Ebenen erstellt und daraus die spezifischen Parameter F_{Matrix} und F_{Degr} ermittelt, die zur Berechnung des PAK-Gehalts benötigt werden. Zur besseren Übersicht werden im Folgenden die Parameterwerte einerseits für unterschiedliche Probenahmen inkl. Doppelbestimmung und andererseits für die Gesamtheit aller Proben einer Kläranlage gegenübergestellt (Tabelle 5-1). Erkennbar wird dabei die Variation der Parameter in unterschiedlichen Abwasserproben: Am stabilsten waren die Parameter der Kläranlage Neuss-Süd, während vor allem bei der dritten Probenahme an der KA Aachen-Soers ein stark erhöhtes F_{Degr} ermittelt wurde und die Parameterwerte der Kläranlage Eschweiler insgesamt stärkeren Schwankungen unterlagen. Im Vergleich zu der Betrachtung einzelner Probenahmen kommt es, wenn die Parameter auf Ebene aller Proben einer Kläranlage aus einem Datensatz von 36 Messwerten ermittelt werden, teilweise zu einer deutlichen Verzerrung von F_{Degr} . Besonders auffällig war dies für die Kläranlage Neuss-Süd, bei der der Mittelwert von F_{Degr} aus den drei Probenahmen bei $0,58 \pm 0,03$ lag, sich aus der Gesamtheit aller Proben hingegen ein Wert von 0,36 berechnete. Einer – wenn auch nur leichten – Parallelverschiebung der Kalibriergeraden unterschiedlicher Probenahmen wird durch die Betrachtung auf Kläranlagenebene nicht

ausreichend Rechnung getragen, vielmehr wirkt sich die Streuung der Werte negativ auf die Aussagekraft der Parameterberechnung aus. Die Berechnung reagiert entsprechend sensitiv z.B. auf die Verschiebung der Messwerte durch unterschiedliche Trocknungsmethoden, die sich durch den Korrekturfaktor K zwar verringern, aber nicht vollständig kompensieren lässt. Parameterberechnungen auf Kläranlagenebene sollten demnach auf jeden Fall einer Plausibilitätsprüfung unterzogen werden, beispielsweise im Abgleich mit den Werten einzelner Probenahmen. Die Bestimmung kläranlagenübergreifender Parameter (4. Ebene) ergab die Werte von 0,535 für F_{Matrix} und $-0,579$ für F_{Degr} (Tabelle A 2, Tabelle A 4, Tabelle A 6 im Anhang).

Das Zersetzungsverhalten der Hintergrundmatrix war mit F_{Matrix} -Werten zwischen 0,52 und 0,59 für alle drei beprobten Kläranlagen vergleichbar, sodass in diesen Fällen eine gute Übertragbarkeit der Methode gewährleistet ist. Vor allem in der ersten Probenahme war F_{Matrix} auf allen Kläranlagen vergleichsweise hoch, was auf einen starken Massenverlust unter Stickstoffatmosphäre hindeutet. Grund dafür sind vermutlich Unterschiede in der Zusammensetzung des Biologieschlammes, der im Falle höherer F_{Matrix} -Werte einen geringeren Anteil flüchtiger Bestandteile, z.B. Carbonate, enthält.

Im Vergleich zu F_{Matrix} unterlag der Parameter F_{Degr} stärkeren Variationen, sowohl im Vergleich unterschiedlicher Kläranlagen, als auch zwischen einzelnen Probenahmen. Vor allem auf den Kläranlagen Eschweiler und Aachen-Soers wurden hohe und schwankende Werte um 1,0 ermittelt. Das Zersetzungsverhalten der Kläranlage Neuss-Süd unterschied sich davon, erkennbar am F_{Degr} -Wert von 0,58 im Mittel über drei Probenahmen bzw. 0,36 auf Kläranlagenebene. Da in alle drei Abwasserproben das gleiche PAK-Produkt dosiert wurde, deutet dieser niedrige Wert auf einen gewissen Ascheanteil in der Hintergrundmatrix hin. Das kann z.B. durch die Dosierung von Metallsalzen (vgl. Kap. 4.2.1) in der vorgelagerten Abwasserbehandlung verursacht sein.

Tabelle 5-1: Spezifische Parameter F_{Matrix} und F_{Degr} , ermittelt in Proben unterschiedlicher KA

Kläranlage (KA)	1. Probenahme		2. Probenahme		3. Probenahme		Kläranlage	
	F_{Matrix}	F_{Degr}	F_{Matrix}	F_{Degr}	F_{Matrix}	F_{Degr}	F_{Matrix}	F_{Degr}
Eschweiler	0,72	1,30	0,62	0,99	0,50	0,91	0,52	0,59
Neuss-Süd	0,77	0,60	0,60	0,60	0,56	0,54	0,56	0,36
Aachen-Soers	0,67	0,90	0,56	0,84	0,56	1,27	0,59	0,99

5.1.2.4 Berechnung und Wiederfindung des PAK-Gehalts

Die Aussagekraft und Zuverlässigkeit der Methode soll im Folgenden anhand einer Gegenüberstellung der bekannten („ C_{PAK} dosiert“) und der rechnerisch ermittelten („ C_{PAK} gemessen“) PAK-Konzentrationen bewertet werden. Je nachdem, auf welcher Ebene die

Zersetzungsparameter bestimmt und die Berechnungen durchgeführt wurden, ergibt sich ein unterschiedliches Bild der Wiederfindung und Abweichungen, wobei zur besseren Übersichtlichkeit hier nur beispielhaft die Werte aus der niedrigsten Ebene, d.h. der Einfachbestimmung, und der höchsten Ebene, d.h. der Gesamtheit aller Proben einer Kläranlage, dargestellt werden. Die Methode ergab nach Einfachbestimmung in der Regel eine präzise Wiederfindung der dosierten PAK mit nur geringen Standardabweichungen (Bild 5-7, Bild 5-8, Bild 5-9, jeweils links), während die Auswertung aller Proben einer Kläranlage naturgemäß zu größerer Streuung führte. Am Beispiel der Kläranlage Eschweiler ist erkennbar, dass niedrige PAK-Konzentrationen tendenziell überschätzt werden, während bei der höchsten PAK-Dosis von $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ der ermittelte Wert deutlich unter dem erwarteten liegt (Bild 5-7, rechts). Das gleiche Verhalten in stärkerer Ausprägung zeigt auch die Probenauswertung der Kläranlage Neuss-Süd (Bild 5-8, rechts). Hier war besonders deutlich zu beobachten, dass die Wiederfindung auf Ebene der Einfach- und Doppelbestimmung noch recht gut war, während sie auf Ebene der Kläranlage deutlich nachlässt. Bedingt ist dies durch die vergleichsweise schlechte Überlagerung der Kalibriergeraden, die sich bereits in Tabelle 5-1 durch deutliche Abweichungen zwischen den ermittelten Zersetzungsparametern auf Probenahme- und Kläranlagenebene gezeigt hatte. Hier erscheint es folglich besonders wichtig, die ermittelten Parameter auf Plausibilität zu überprüfen und ggf. anstelle einer Auswertung auf Kläranlagenebene die Parameter aus den einzelnen Probenahmen arithmetisch zu mitteln. Die beste mittlere PAK-Wiederfindung wurde in Proben der Kläranlage Aachen-Soers erreicht, ging allerdings mit vergleichsweise hohen Standardabweichungen einher, wenn die Daten auf Kläranlagenebene ausgewertet wurden (Bild 5-9, rechts). Grund dafür ist vor allem der deutlich erhöhte Wert für F_{Degr} in der 3. Probenahme.

Die Messung von Proben in Aqua Dest, die gemäß Angaben im Kap. 4.5.1.2 und Kap. 4.7 erstellt wurden, ergab aufgrund von unerwarteten Massenverlusten der Nullproben ohne PAK-Dosierung unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre bei der TGA kein verwertbares Ergebnis.

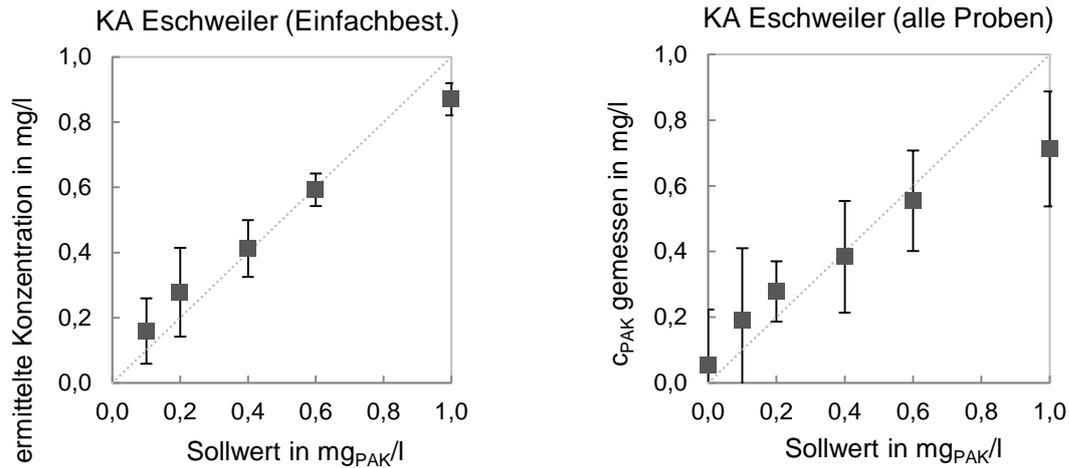


Bild 5-7: Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Eschweiler – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)

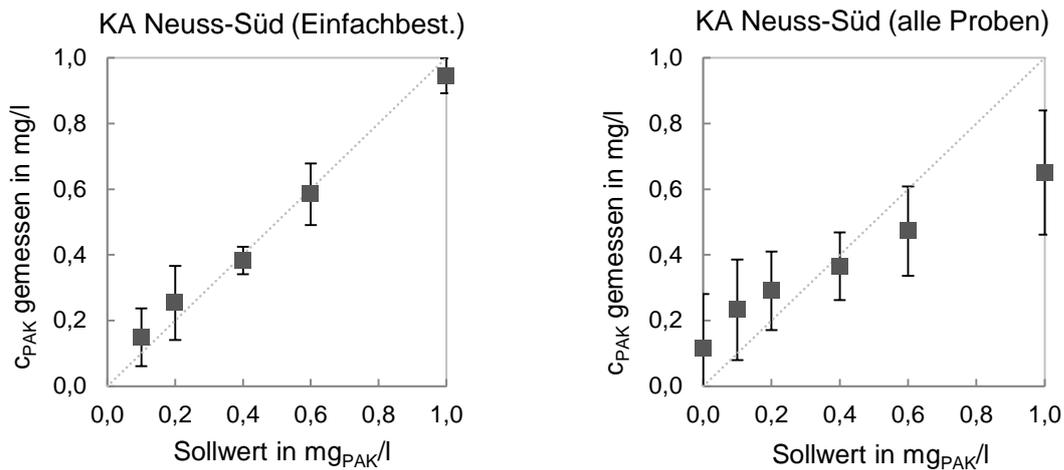


Bild 5-8: Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Neuss-Süd – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)

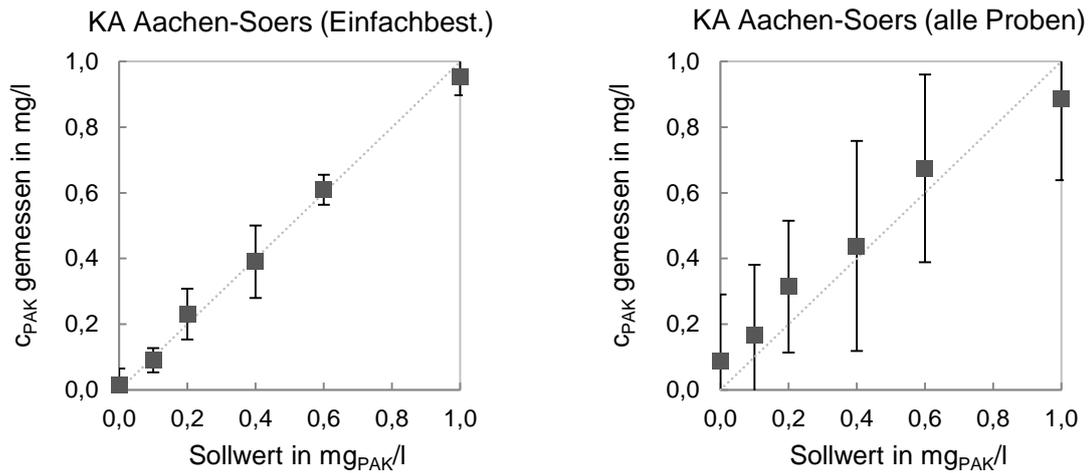


Bild 5-9: Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Aachen-Soers – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)

5.1.3 Gradienten-Verfahren

5.1.3.1 Voruntersuchungen

Ermittlung des Anteils der Kohlenstofffraktionen in PAK

In Bild 5-10 sind die Anteile der Kohlenstofffraktionen in den sieben Proben der PAK SAE Super als Mittelwerte von Doppelbestimmungen dargestellt. Der ROC betrug im Mittel 81,1 % C_{TM} . Die Anteile des TOC_{400} und des TIC_{900} betragen im Mittel 6,12 % C_{TM} bzw. 0,86 % C_{TM} . Der zurückgebliebene Massenanteil (anorganische kohlenstofffreie Bestandteile der Einwaage), abzuleiten aus der Differenz der aufsummierten Kohlenstofffraktionen zu 100 %, lag im Mittel bei 11,9 %.

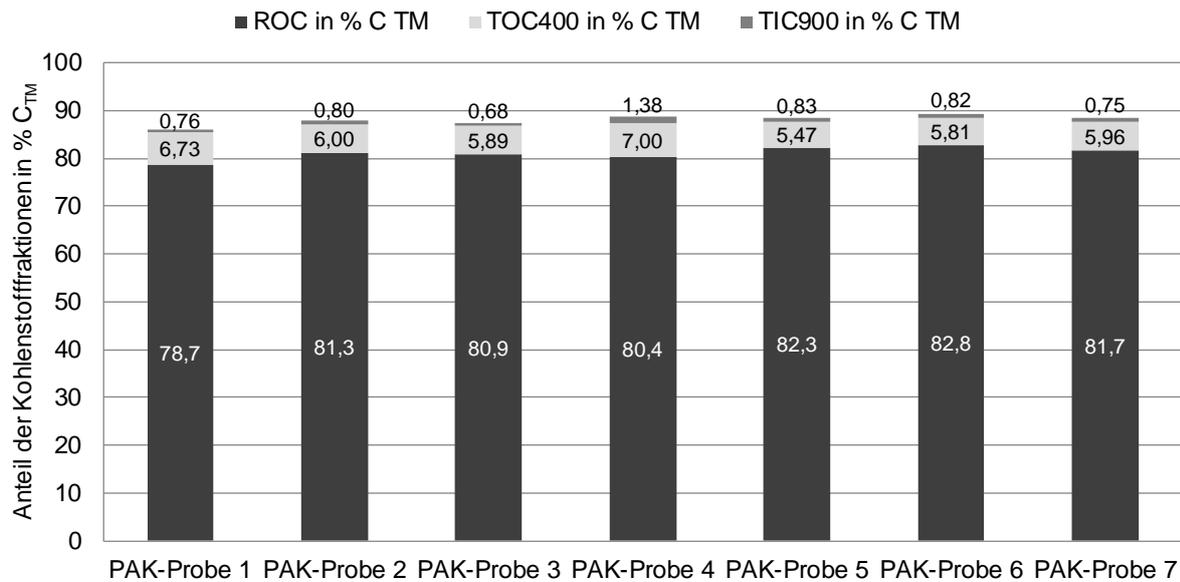


Bild 5-10: Anteile der Kohlenstofffraktionen in der PAK SAE Super, dargestellt als Mittelwerte von Doppelbestimmungen

Zur Berechnung des PAK-Gehalts einer Probe mit dieser PAK muss der ermittelte ROC folglich mit einem Korrekturfaktor von $1/0,811 = 1,233$ multipliziert werden, um auf den PAK-Gehalt schließen zu können. Dies gilt jedoch nur für reine PAK-Proben, die keine weiteren AFS_{KA} (und damit kläranlagenbürtigen ROC) enthalten.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Kohlenstofffraktionen in PAK auf Basis unterschiedlicher Ausgangsrohstoffe sind in Bild 5-11 dargestellt.

Der Anteil des ROCs der verschiedenen PAK-Produkte variiert stark von im Mittel 13,7 % C_{TM} im Kokosnussskohleprodukt bis zu 79,6 % C_{TM} im Steinkohleprodukt. Der restliche Massenverlust entspricht hauptsächlich dem TOC₄₀₀. Der zurückgebliebene Massenanteil lag zwischen 14,3 % C_{TM} (Kokosnussskohle) und 23,1 % C_{TM} (Holzkohle). In allen Proben betrug der TIC₉₀₀ $\leq 0,6$ % C_{TM}.

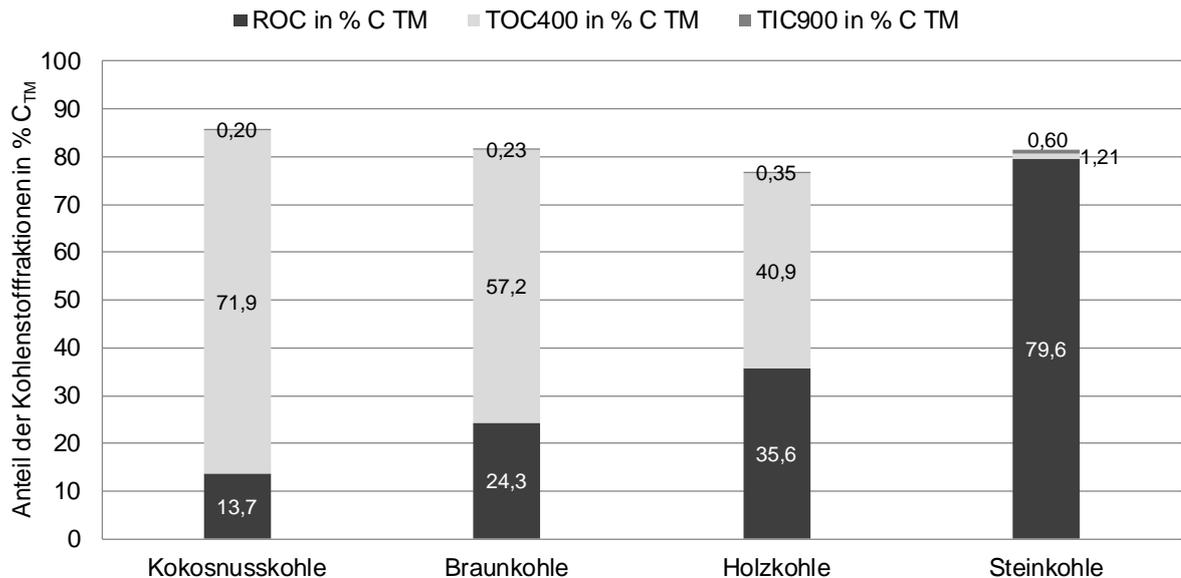


Bild 5-11: Anteile der Kohlenstofffraktionen in PAK auf Basis von Kokos-, Holz-, Stein-, und Braunkohle, dargestellt als Mittelwerte von Doppelbestimmungen

Die Ermittlung des PAK-Gehalts auf Basis des ROC scheint vor allem für das hier verwendete Steinkohleprodukt geeignet; bei Produkten mit einem geringeren ROC-Gehalt sind größere Unsicherheiten durch höhere Korrekturfaktoren zu erwarten, da der gemessene ROC mit geringerer Sicherheit der PAK zuzuschreiben ist.

Ermittlung von Blindwerten auf Glasfaserfiltern und der Auswirkungen einer Vorbehandlung der Glasfaserfilter durch Waschen

In Tabelle 5-2 sind die Ergebnisse der Analyse sieben gewaschener und sieben ungewaschener Glasfaserfilter (MN QF-10) als Mittelwerte dargestellt. Die Ergebnisse sind in % C_{TM} und in mg/Filter, berechnet auf Basis der Einwaage, angegeben. Die Einwaage entsprach den Filtergewichten und lag jeweils zwischen 168,7 und 175,3 mg.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Filter in allen Fraktionen einen nur geringfügigen Blindwert nahe der Bestimmungsgrenze von 0,01 % C_{TM} aufweisen. Es zeigt sich, dass für die zur PAK-Bestimmung wichtige Fraktion des ROCs unwesentlich ist, ob die Filter vor der Belegung gewaschen wurden oder nicht; hier betragen die Ergebnisse im Mittel 0,02 % C_{TM} für die gewaschenen und die ungewaschenen Filter. Für die Fraktion des TIC₉₀₀ sind die Ergebnisse ebenso nahezu identisch. Der TOC₄₀₀ lag in den gewaschenen Filtern mit 0,05 % C_{TM} etwas höher als in den ungewaschenen. Im Falle einer Auswertemethodik zur Bestimmung des PAK-Gehalts, die neben dem ROC auch den TOC₄₀₀ einbezieht, wäre dieser Unterschied aufgrund des deutlich höheren TOC₄₀₀ im kommunalen Abwasser zwar nicht signifikant, jedoch spricht er, wie auch die Ergebnisse für die Parameter ROC und TIC₉₀₀, gegen eine Vorbehandlung der Filter durch Waschen. Der Vorgang des Waschens scheint eher zum Eintrag von Verunreinigungen zu führen, als zu ei-

ner Reduktion von Blindwerten; bei den sich anschließenden Untersuchungen wurden ausschließlich ungewaschene Filter verwendet.

Tabelle 5-2: Anteile der Kohlenstofffraktionen auf Glasfaserfiltern – Mittelwerte aus sieben Analysen

Filter	TOC ₄₀₀		ROC		TIC ₉₀₀	
	% C _{TM}	mg/Filter	% C _{TM}	mg/Filter	% C _{TM}	mg/Filter
gewaschen	0,05	0,09	0,02	0,03	0,01	0,02
ungewaschen	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02	0,04

Orientierende Untersuchungen zum PAK-Nachweis auf Glasfaserfiltern

Bild 5-12 zeigt die Untersuchungsergebnisse der Filter für den ROC, die mit 0,2 mg PAK in 1 l Aqua Dest generiert wurden (linke Box) und derer, die mit 0,2 mg PAK in 1 l realem KA-Ablauf bei einem AFS_{KA}-Gehalt von 4,8 mg/l generiert wurden (rechte Box). Links neben den Boxen sind die Ergebnisse für die hinsichtlich des eingesetzten Wassers korrespondierenden, jedoch PAK-freien Filter, dargestellt.

Bei den mit Aqua Dest generierten Filtern lag der ROC der Nullprobe unter der BG von 0,01 % C; dies entspricht < 0,016 mg_{ROC}/l, berechnet auf Basis des Filtergewichts von 156,28 mg. Werte unterhalb der BG werden als 0,00 mg_{ROC}/l angegeben. Der ROC der korrespondierenden PAK-haltigen Filter lag im Median bei 0,16 mg_{ROC}/Filter.

Bei den Filtern, die mit AFS_{KA}-haltigem Abwasser generiert wurden, zeigte sich in der Nullprobe bereits ein ROC von 0,25 mg_{ROC}/l; der Median der korrespondierenden PAK-haltigen Filter lag bei 0,34 mg_{ROC}/l.

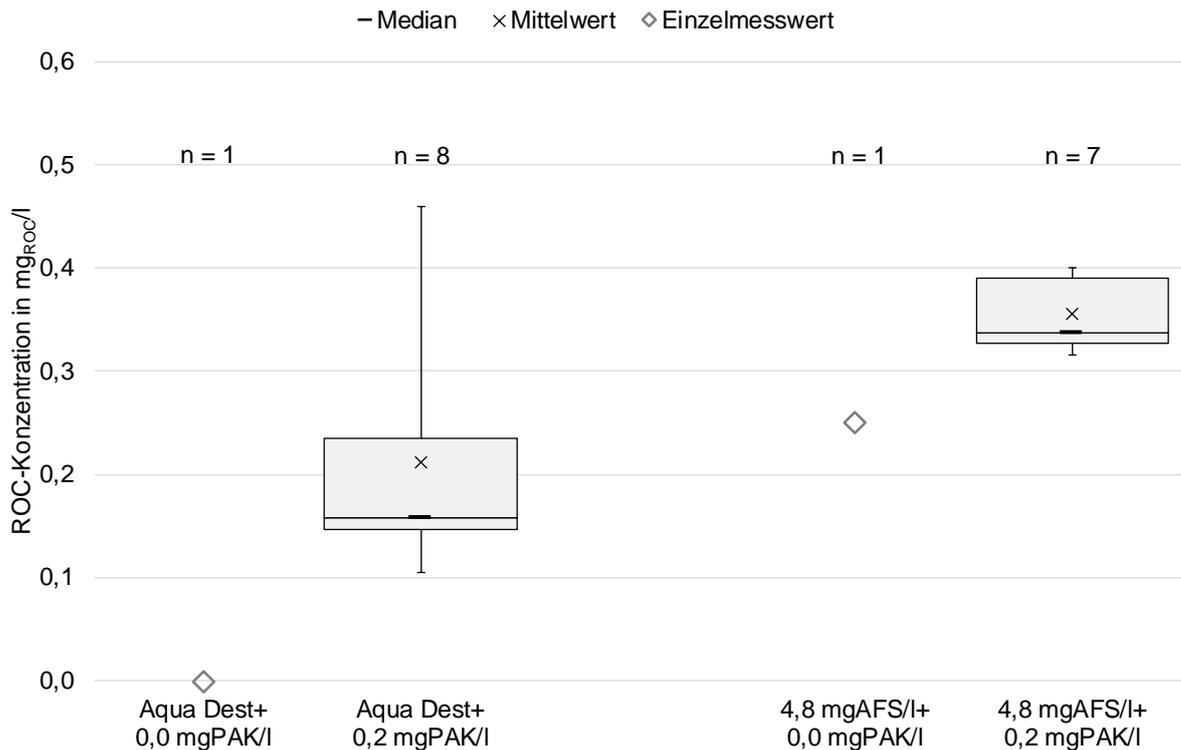


Bild 5-12: Orientierende Untersuchungen zum PAK-Nachweis auf Glasfaserfiltern – ROC-Gehalte (links: ohne AFS_{KA}, rechts: mit AFS_{KA})

In Bild 5-13 sind die auf Basis des ROCs und dem Korrekturfaktor von 1,233 (siehe oben) ermittelten PAK-Gehalte dargestellt. Für die Filter, die mit PAK in Aqua Dest generiert wurden, liegt der Median der Ergebnisse auf dem Sollwert von 0,2 mg_{PAK}/l.

Zur Berechnung des PAK-Gehalts der AFS_{KA}-haltigen Filter wurde angenommen, dass der ROC der Nullprobe, der ausschließlich den AFS_{KA} zuzuschreiben ist, in gleicher Höhe auch in den PAK-haltigen Filtern auftritt. Der ROC auf dem Filter der Nullprobe wurde innerhalb dieser Betrachtungen daher grundsätzlich von den ROC-Konzentrationen der einzelnen Filter abgezogen. Für die Nullprobe ergibt sich damit ein PAK-Gehalt von 0,0 mg_{PAK}/l; für die PAK-haltigen Filter liegt der Median somit lediglich bei 0,11 mg_{PAK}/l und damit deutlich unter dem Sollwert. Vermutlich liegt dies darin begründet, dass der ROC der Nullprobe in Höhe von 0,25 mg_{ROC}/l nicht repräsentativ und generell zu hoch war. Die PAK-Gehalte der Filter wurden daher zu stark nach unten korrigiert.

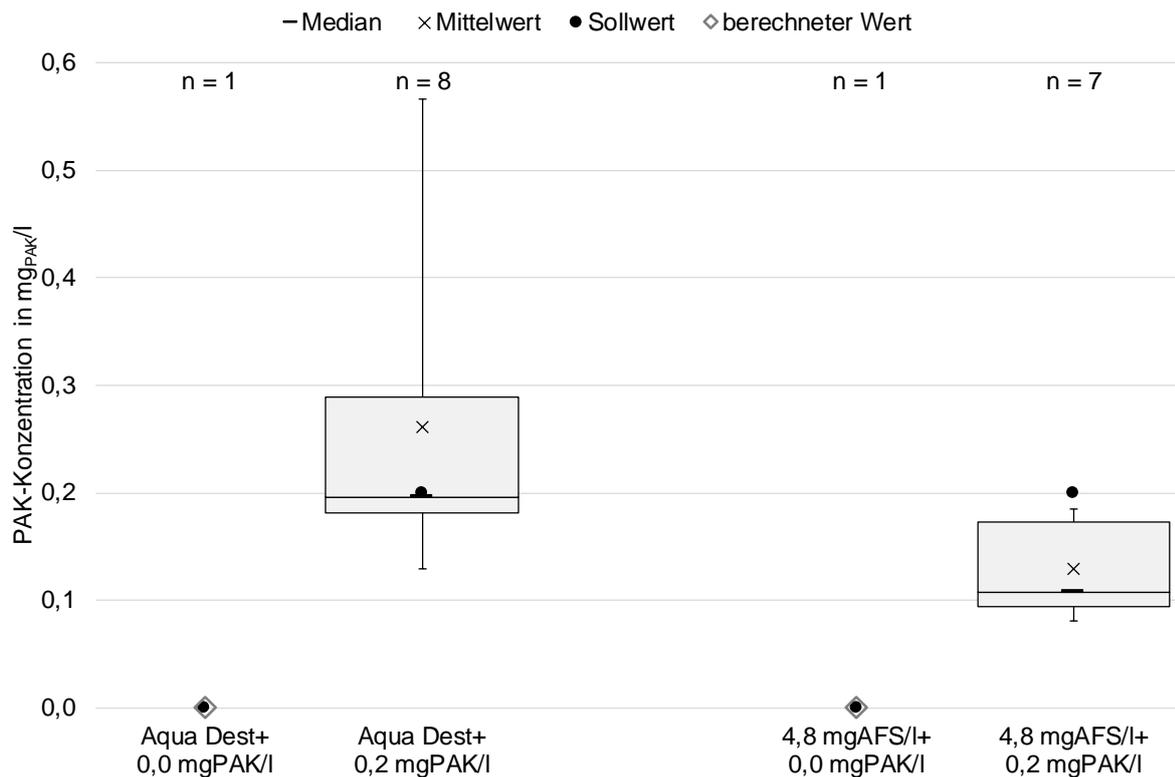


Bild 5-13: Orientierende Untersuchungen zum PAK-Nachweis auf Glasfaserfiltern – berechnete PAK-Gehalte

5.1.3.1 Berechnung und Wiederfindung des PAK-Gehalts – gespikete Proben

Aqua Dest – gespikete Proben

Die Ergebnisse für die Aqua Dest-Proben, die mit PAK in Konzentrationen von 0,0 bis 1,0 mg_{PAK}/l gespiket wurden, sind in Bild 5-14 dargestellt. Für die Berechnung der PAK-Gehalte wurde der ermittelte ROC mit dem Korrekturfaktor von 1,233 multipliziert (Berechnung mit Korrekturfaktor, siehe oben). Es wird deutlich, dass die Sollwerte ab Konzentrationen $\geq 0,1$ mg_{PAK}/l durchgängig unterschätzt wurden. Diese, im Vergleich zu den in Bild 5-11 dargestellten Ergebnisse mit Aqua Dest, schlechteren Resultate, liegen vermutlich in einer proportional-systematischen Abweichung begründet.

Bei einer Kalibrierung durch Auftragung der Sollwerte gegenüber der ermittelten ROC-Gehalte und erneuter Berechnung der PAK-Konzentrationen (Berechnung nach Kalibrierung) ergibt sich die korrigierte Gerade, der jedoch auf Basis der geringen Datengrundlage keine Allgemeingültigkeit unterstellt werden kann.

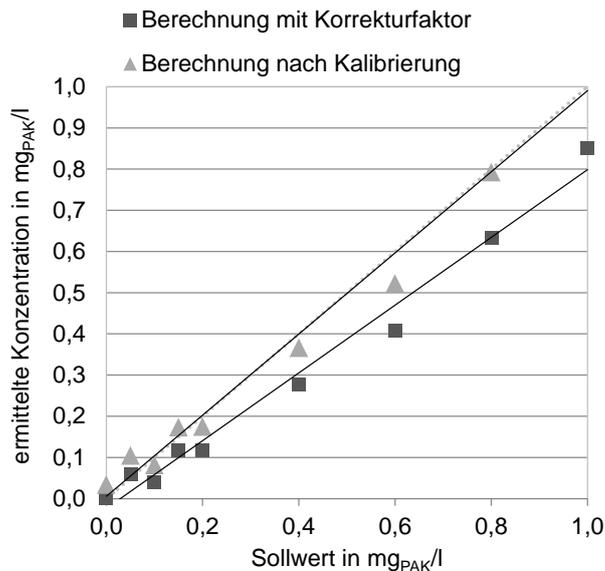


Bild 5-14: Wiederfindung der PAK in Aqua Dest

Großtechnische KA – gespikte Proben

Im Folgenden werden die gemäß Kap. 4.8.2.2 berechneten PAK-Gehalte den Sollwerten gegenübergestellt. Es werden die Ergebnisse für beide Auswertemethoden (ROC-basierte Auswertung, kurz: „RbA“ und Organik-basierte Auswertung, kurz: „ObA“) als Mittelwerte mit Standardabweichungen wiedergegeben; die Werte vor Mittelwertbildung können den Tabellen im Anhang 2 (Tabelle A 8 bis Tabelle A 13) entnommen werden. Die Darstellung erfolgt für die erste Ebene, d.h. durch die Berechnung auf Basis jeweils einer Versuchsreihe mit Einzelbestimmungen, sowie für die 3. Ebene, d.h. durch die Berechnung auf Grundlage aller ermittelten kläranlagenspezifischen Werte. Ergänzend können die Ergebnisse für alle Ebenen in tabellarischer Form dem Anhang 2 entnommen werden (Tabelle A 14).

Die Ergebnisse auf 1. Ebene zeigen naturgemäß die besten Übereinstimmungen der Sollwerte mit den ermittelten PAK-Konzentrationen. Auf dieser Ebene zeigt ein Vergleich der Ergebnisse für die RbA und die ObA für die KA Eschweiler (Bild 5-15, links) und die KA Neuss-Süd (Bild 5-16, links) nur minimale Unterschiede hinsichtlich der Übereinstimmung der ermittelten PAK-Konzentrationen mit den Sollwerten und den geringen Standardabweichungen. Lediglich bei der KA Aachen-Soers (Bild 5-17, links) wurden bereits auf dieser Ebene vergleichsweise größere Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten und höhere Standardabweichungen beobachtet.

Hinsichtlich einer möglichen Anwendung des PAK-Nachweisverfahrens in der Praxis sind erst die Ergebnisse ab der 3. Ebene relevant, also auf der Ebene, auf der bereits eine kläranlagenspezifische Kalibrierung erfolgte. Diese Ergebnisse werden daher detaillierter betrachtet.

Die Auswertungen auf 3. Ebene mit den Filtern der KA Eschweiler (Bild 5-15, rechts) ergaben für beide Auswertemethoden ähnlich gute Ergebnisse mit maximalen Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten in Höhe von in +10 % und Standardabweichungen in Höhe von max. $\pm 0,15 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (RbA) bzw. $\pm 0,12 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (ObA).

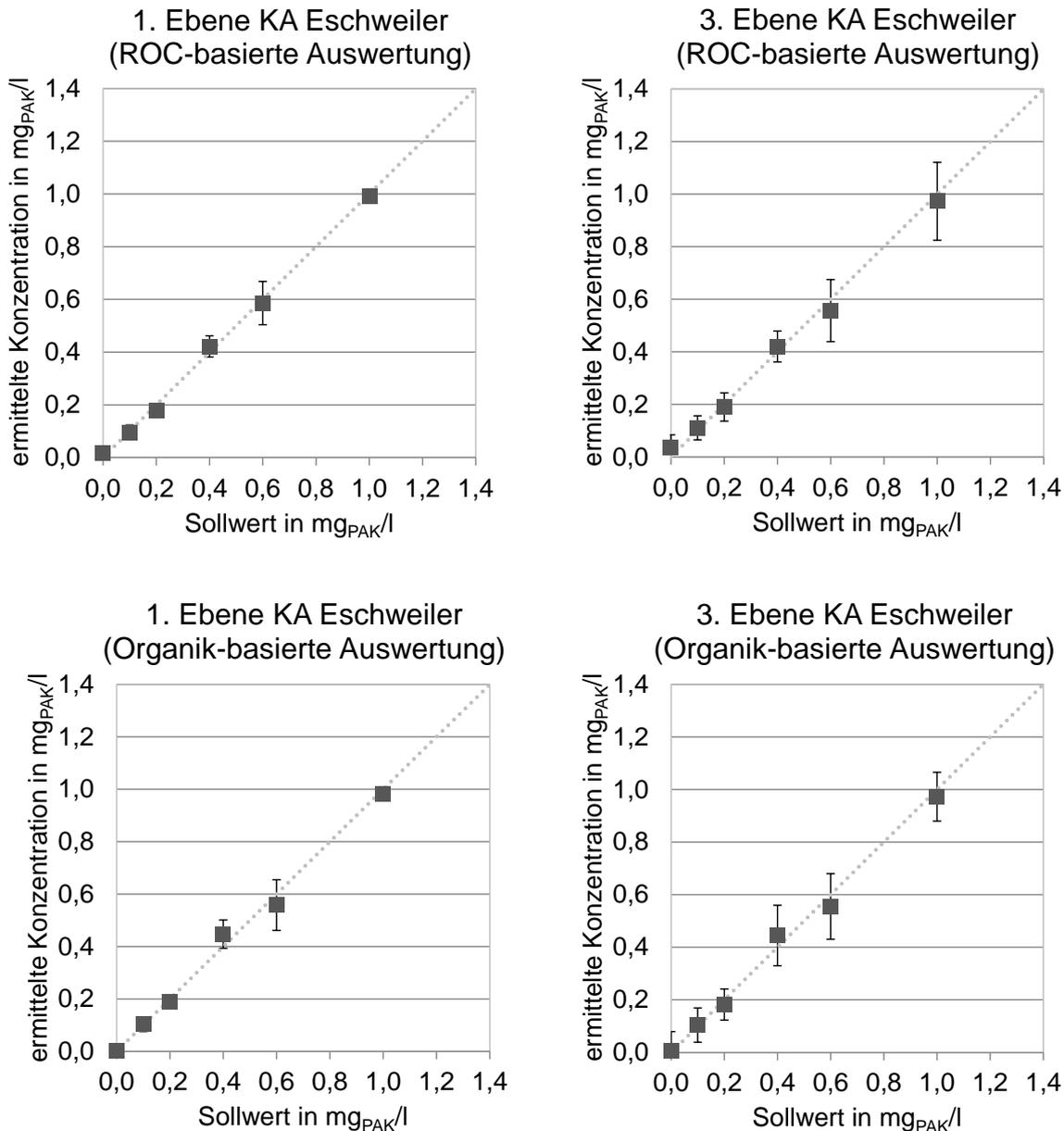


Bild 5-15: Wiederfindung der PAK in gespikten Proben der KA Eschweiler – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)

Die Auswertungen auf 3. Ebene mit den Filtern der KA Neuss-Süd (Bild 5-16, rechts) ergaben maximale Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten in Höhe von +20 % (RbA) bzw. -20 % (ObA) und Standardabweichungen in Höhe von max. $\pm 0,18 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (RbA) bzw. $\pm 0,37 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (ObA). Die Ergebnisse der RbA sind hinsichtlich der Abweichun-

gen von den Sollwerten und den Standardabweichungen insgesamt als besser zu bewerten als die der ObA.

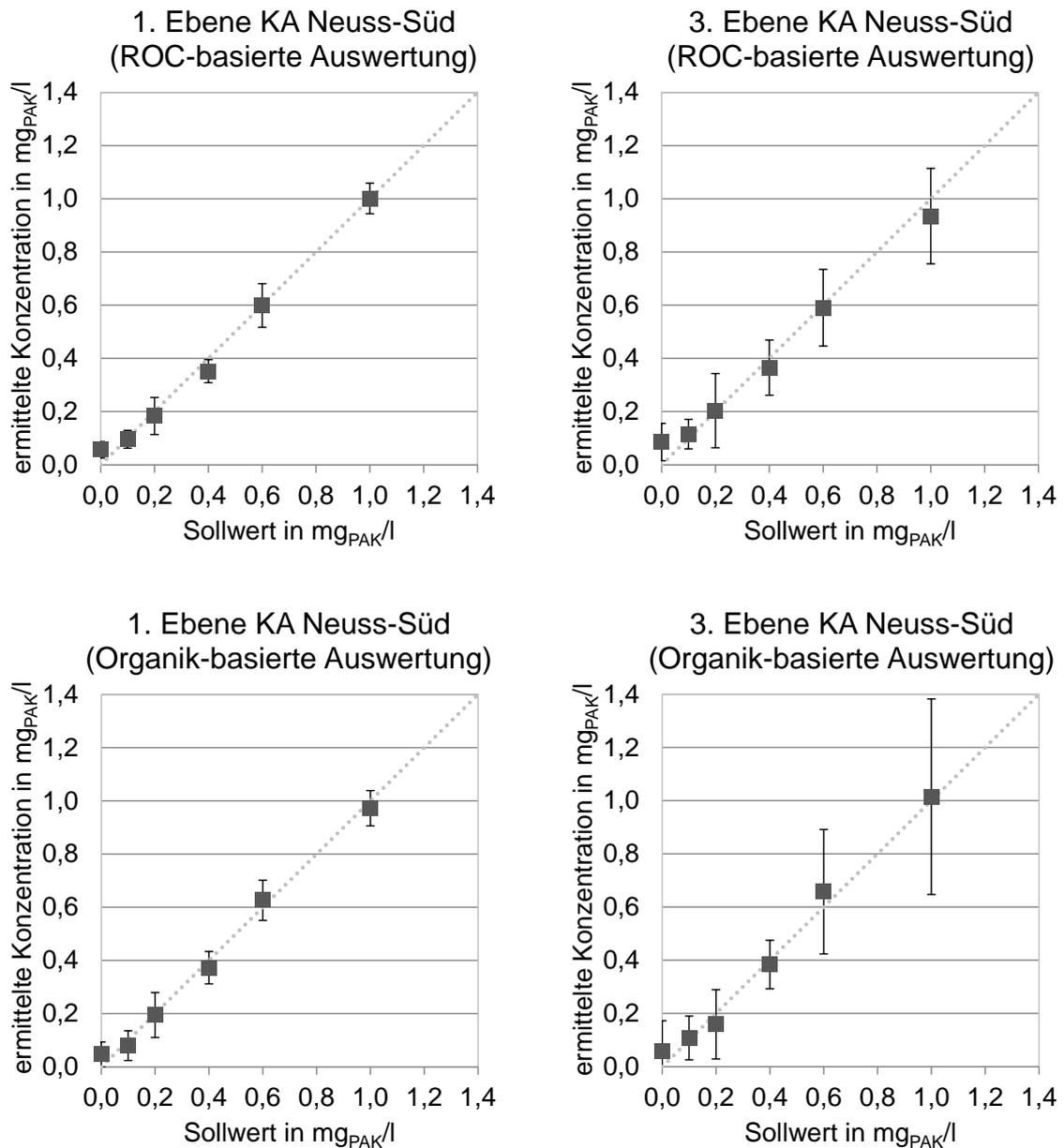


Bild 5-16: Wiederfindung der PAK in gespickten Proben der KA Neuss-Süd – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)

Die Auswertungen auf 3. Ebene der Filter der KA Aachen-Soers ergaben grundsätzlich schlechtere Ergebnisse als die der Filter der anderen KA. Für beide Methoden ergaben sich vergleichsweise hohe positive Abweichungen der PAK-Gehalte von den Sollwerten in Höhe von maximal +90 % für die RbA bzw. +125 % für die ObA in den unteren Konzentrationsbereichen bis einschl. 0,4 mg_{PAK}/l. In den höheren Konzentrationsbereichen lagen die ermittelten PAK-Gehalte bei beiden Methoden unter den Sollwerten mit maximalen Abweichungen von –25 % (RbA) bzw. –18 % (ObA). Die Standardabweichungen betrug max.

$\pm 0,23 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (RbA) bzw. $\pm 0,31 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (ObA). Insgesamt konnten mit der RbA auch für diese Filter vergleichsweise bessere Ergebnisse erzielt werden als mit der ObA.

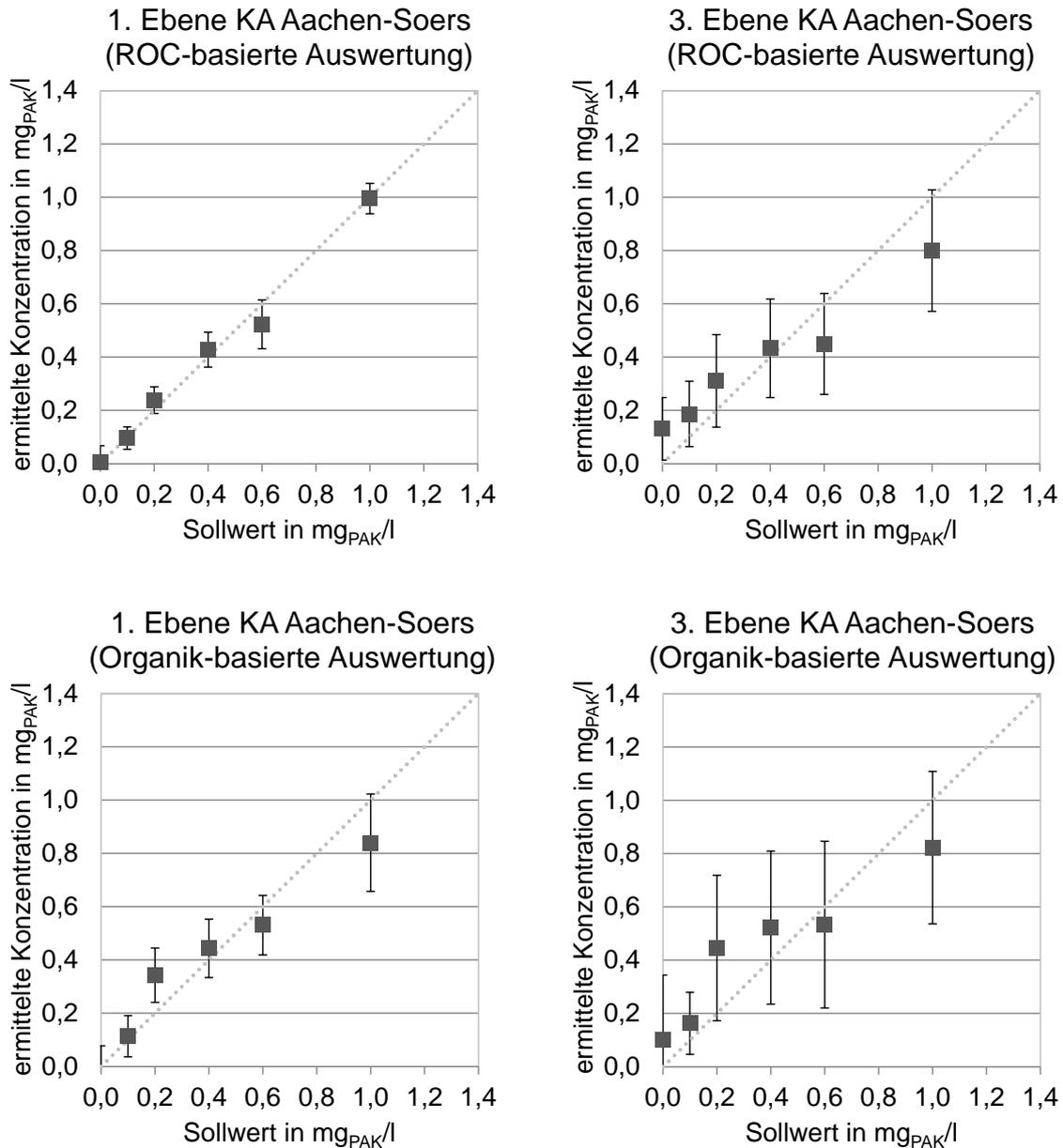


Bild 5-17: Wiederfindung dosierter PAK in Proben der KA Aachen-Soers – berechnet nach Einfachbestimmung (links) und aus der Gesamtheit aller Proben auf Kläranlagenebene (rechts)

5.1.4 Schwarzgradbestimmung durch Probandenbefragung

5.1.4.1 1. Runde: Ermittlung des für die Schwarzgradbestimmung besser geeigneten Volumens für die Filtergenerierung (100 ml oder 250 ml) und Schwarzgradbestimmung (gespikte Proben - großtechnische KA)

Die folgenden Darstellungen zeigen die Ergebnisse der Befragungen für die 100 ml-Filter im Vergleich zu den entsprechenden Ergebnissen mit den 250 ml-Filtern.

Bild 5-18 stellt die Ergebnisse für die mit Aqua Dest generierten Filter gegenüber. Die maximalen Abweichungen von den Sollwerten betragen $-0,3 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ bzw. $+0,2 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ für die 100 ml-Filter und $-0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ bzw. $+0,3 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ für die 250 ml-Filter. Die angegebenen PAK-Konzentrationen der 100 ml-Filter streuten stärker als die der 250 ml-Filter. Die absoluten Abweichungen der Mediane vom Sollwert betragen im Mittel $+0,03 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ für beide Filterreihen. Die 250 ml-Filter wurden eher über- als unterschätzt; die 100 ml-Filter wurden bis zu einer PAK-Konzentration von $\leq 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ eher überschätzt und ab höheren Konzentrationen häufiger unterschätzt.

Basierend auf den Bewertungskriterien (vgl. Kap. 4.8.3) schnitt die Reihe der 250 ml-Filter besser ab, weshalb diese für die weiteren Befragungen (2. Runde) verwendet wurde.

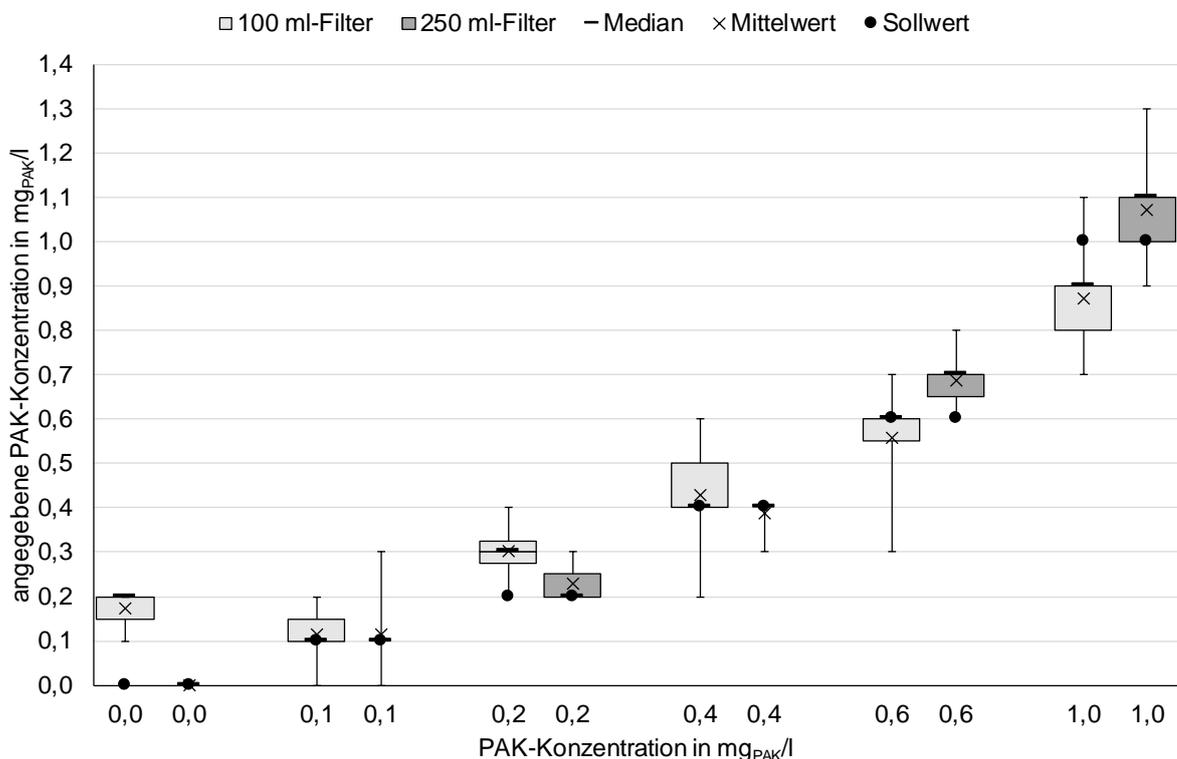


Bild 5-18: 1. Runde, Filter mit Aqua Dest (n = 7 je Filter)

In Bild 5-19 sind die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung der 100 ml- und 250 ml-Filter der KA Eschweiler der 1. Charge von Block 2 gegenübergestellt. Der AFS_{KA} -Gehalt der Rohwasserprobe lag bei $5,0 \text{ mg}/\text{l}$.

Die maximalen Abweichungen von den Sollwerten lagen bei $+0,5 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ bzw. $-0,3 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (100 ml-Filter) und bei $+0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ bzw. $-0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (250 ml-Filter). Abweichungen vom Sollwert $\geq 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ traten sieben (100 ml-Filter) bzw. zwei (250 ml-Filter) auf. Die Streuungen der 100 ml-Filter waren größer als die der 250 ml-Filter. Die mittlere Abweichung der Mediane von den Sollwerten lag bei $+0,17$ (100 ml-Filter) bzw. $+0,15$ (250 ml-Filter). Die PAK-Konzentrationen wurden für beide Filterreihen bis auf wenige Ausnahmen überschätzt. Entsprechend der Bewertungskriterien erzeugten die 250 ml-Filter insgesamt bessere Ergebnisse, weshalb sie für das weitere Vorgehen (2. Runde) verwendet wurden.

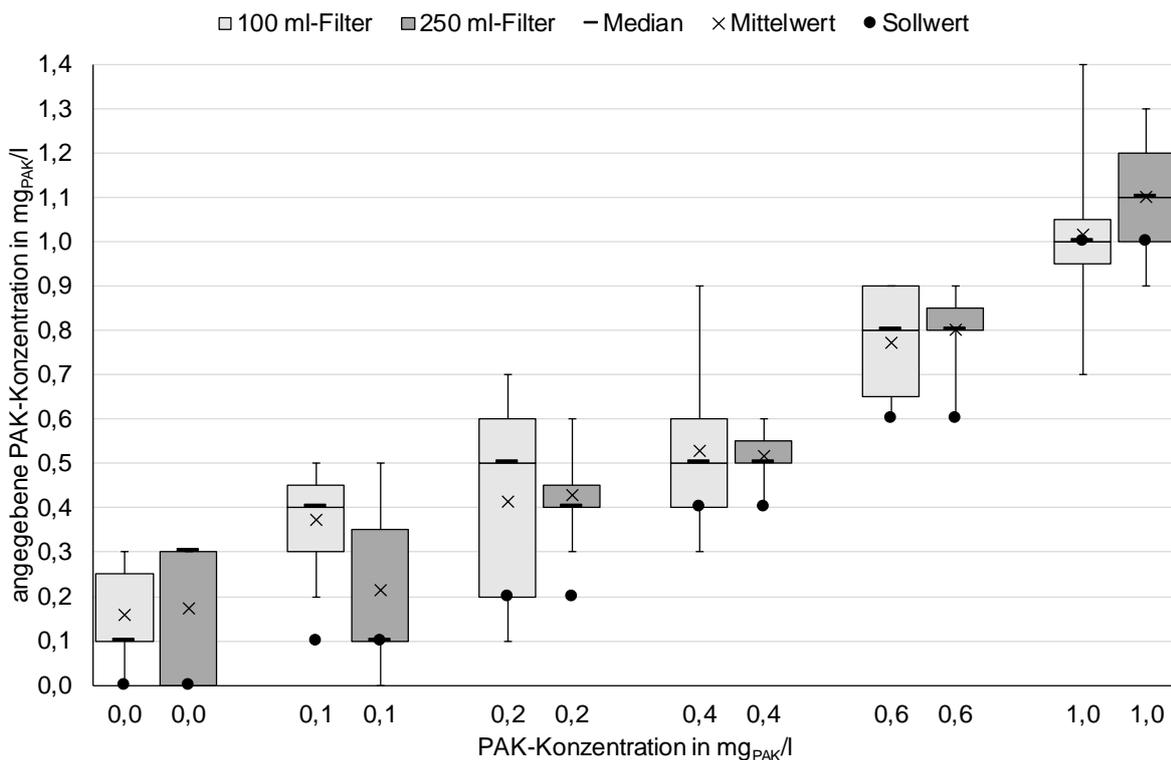


Bild 5-19: 1. Runde, Filter der KA Eschweiler (n = 7 je Filter)

Die Ergebnisse für die mit der 1. Charge von Block 2 der KA Neuss-Süd generierten Filter sind in Bild 5-20 dargestellt. Der AFS_{KA} -Gehalt der Rohwasserprobe betrug $10,6 \text{ mg/l}$.

Die absoluten Abweichungen liegen bei $\pm 0,3 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (100 ml-Filter) bzw. $+0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und $-0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (250 ml-Filter). Absolute Abweichungen der Angaben zum Sollwert $\geq 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ traten bei den 100 ml-Filter nicht und bei den 250 ml-Filtern drei Mal auf. Im Durchschnitt sind die Boxen der 250 ml-Filter größer als die der 100 ml-Filter. Dennoch sind die beiden größten Boxen, und somit die größten Streuungen der Werte, bei den 100 ml-Filtern zu finden. Die mittlere Abweichung der Mediane vom Sollwert liegt bei $-0,05$ (100 ml-Filter) bzw. $+0,13$ (250 ml-Filter). Bei den Filtern der KA Neuss-Süd wurden, aufgrund der geringeren Abweichungen der Mediane zum Sollwert, die 100 ml-Filter für die Betrachtungen in der 2. Runde gewählt.

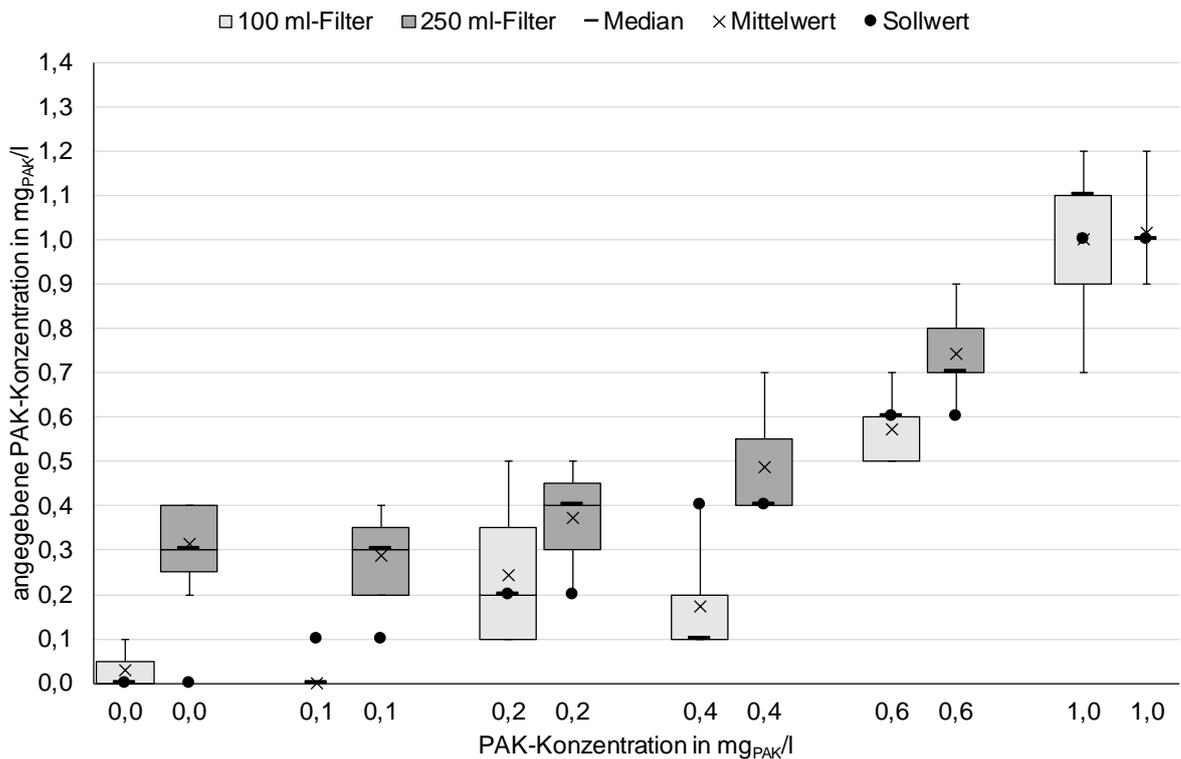


Bild 5-20: 1. Runde, Filter der KA Neuss-Süd (n = 7 je Filter)

Bild 5-21 zeigt die Ergebnisse für die mit der 1. Charge von Block 2 der KA Aachen-Soers generierten Filter. Der AFS_{KA}-Gehalt der Rohwasserprobe lag bei 5,4 mg/l.

Die maximalen Abweichungen lagen bei +0,1 mg_{PAK}/l und –0,6 mg_{PAK}/l (100 ml-Filter) bzw. +0,1 mg_{PAK}/l und –0,5 mg_{PAK}/l (250 ml-Filter). Neun (100 ml-Filter) bzw. acht (250 ml-Filter) Angaben wichen $\geq 0,4$ mg_{PAK}/l von den Sollwerten ab. Die Streuung der Ergebnisse war bei den 100 ml-Filtern geringer als bei den 250 ml-Filtern. Die Abweichungen der Mittelwerte der Mediane vom Sollwert lagen bei –0,22 mg_{PAK}/l (100 ml-Filter) bzw. –0,21 mg_{PAK}/l (250 ml-Filter). Bei beiden Filterreihen wurden die PAK-Konzentrationen auf den Filtern in der Regel stark unterschätzt. Diese Unterschätzung stieg mit zunehmender PAK-Konzentration bis auf eine absolute Abweichung des Medians vom Sollwert in Höhe von –0,5 mg_{PAK}/l (100 ml-Filter) bzw. –0,3 mg_{PAK}/l, an. Für beide Filterreihen wurden keine guten Ergebnisse erzielt; im Vergleich schnitt die Filterreihe der 250 ml-Filter jedoch besser ab, weshalb sie für die weiteren Betrachtungen in der 2. Runde herangezogen wurde.

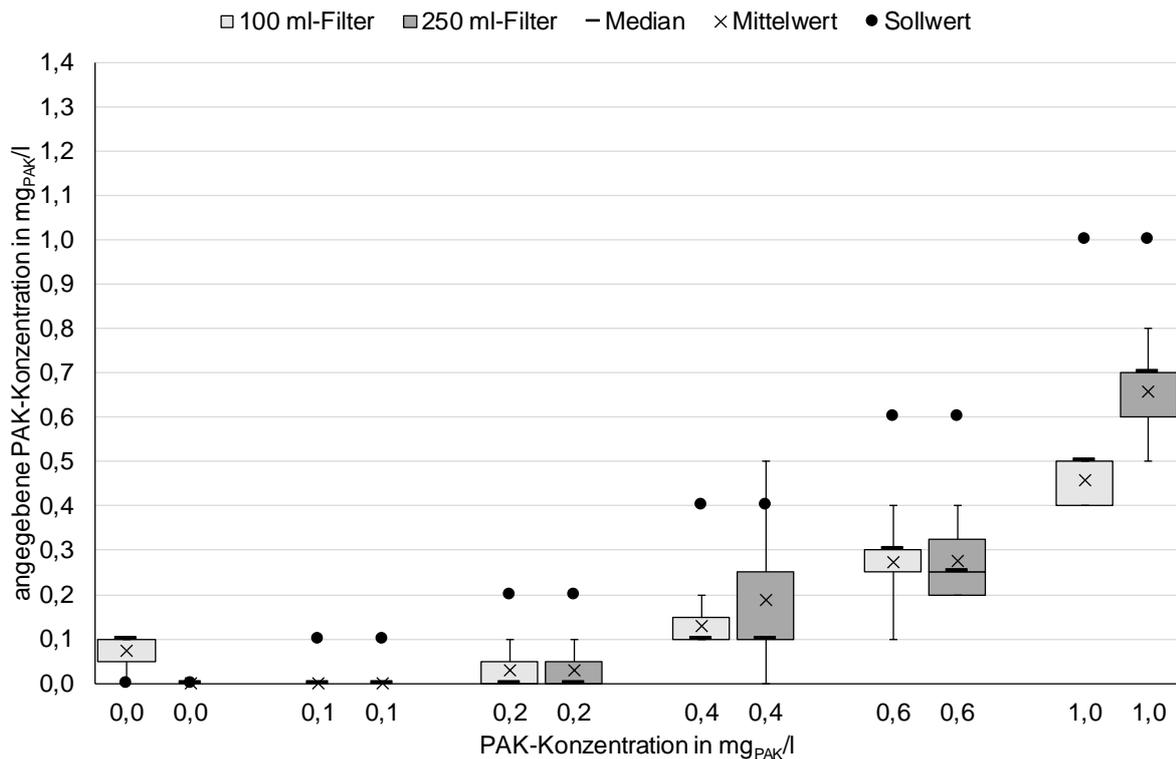


Bild 5-21: 1. Runde, Filter der KA Aachen-Soers (n = 7 je Filter)

Bild 5-22 stellt die absoluten Abweichungen der Probandenangaben vom Sollwert für alle sechs PAK-Konzentrationen zusammengefasst in jeweils einer Box, jedoch getrennt nach der Rohwasserprobe gegenüber. Es wird deutlich, dass die Unterschiede in den Ergebnissen nicht nur dadurch beeinflusst werden, ob 100 ml- oder 250 ml-Filter für die Schwarzgradbestimmung herangezogen werden, sondern vielmehr durch die Herkunft (Kläranlage) der Abwasserprobe. Bei Verwendung von Aqua Dest funktioniert die Schwarzgradbestimmung mit beiden Filterreihen gut, während die Ergebnisse für die Filter des Abwassers der KA Soers als schlecht zu bewerten sind, unabhängig vom filtrierte Volumen.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen 100 ml- und 250 ml-Filtern jedoch als vergleichsweise gering zu bewerten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei den 250 ml-Filtern die Anreicherung zwar höher und damit die Genauigkeit des optischen Verfahrens höher sein müsste; im gleichen Maße wie die PAK werden jedoch auch die AFS_{KA} vermehrt auf dem Filterpapier angereichert, was dann zu einer optischen Maskierung der PAK führt.

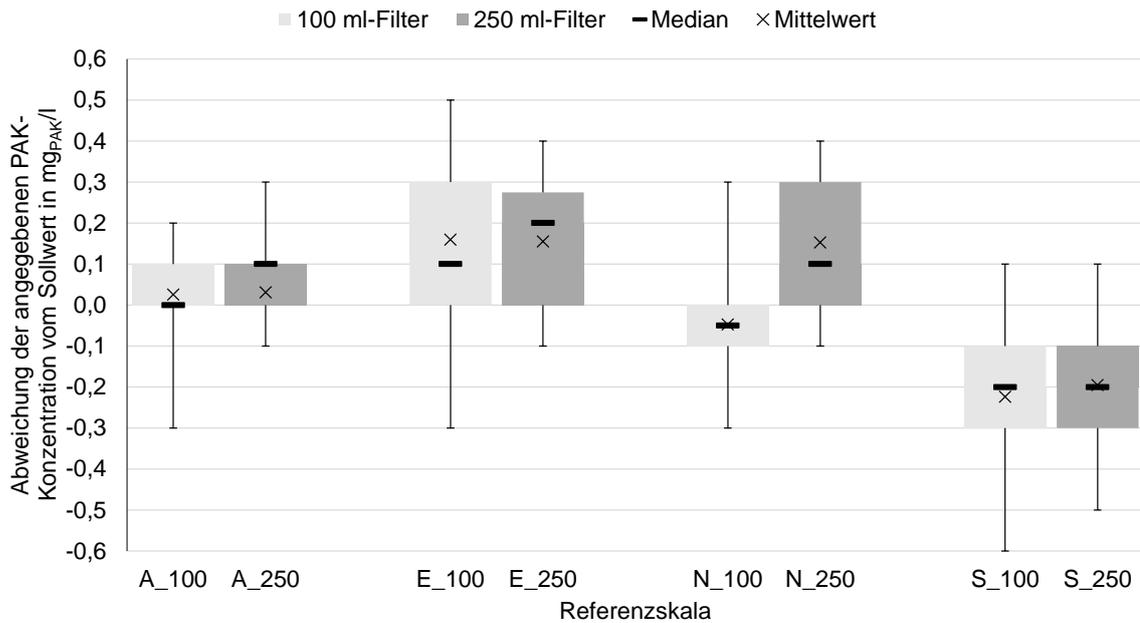


Bild 5-22: 1. Runde, Gegenüberstellung aller Ergebnisse (n = 42 je Filterreihe)

5.1.4.2 2. Runde: Bestimmung definierter PAK-Konzentrationen auf Filtern (großtechnische KA)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung von 114 künstlich im Labor mit PAK angereicherten Filtern dargestellt.

Die Ergebnisse für die mit PAK in Aqua Dest generierten 250 ml-Filter zeigt Bild 5-23. Die Mediane der Angaben lagen bis zu PAK-Konzentrationen von 0,4 mg_{PAK}/l auf den Sollwerten; bei höheren Konzentrationen lag er um +0,1 mg_{PAK}/l über den Sollwerten. Die Streuungen der Werte des 25–75 % Quartils waren bei allen PAK-Konzentrationen ≤ 0,1 mg_{PAK}/l. Die maximalen Abweichungen der Probandenangaben lagen bei +0,4 mg_{PAK}/l bzw. -0,1 mg_{PAK}/l.

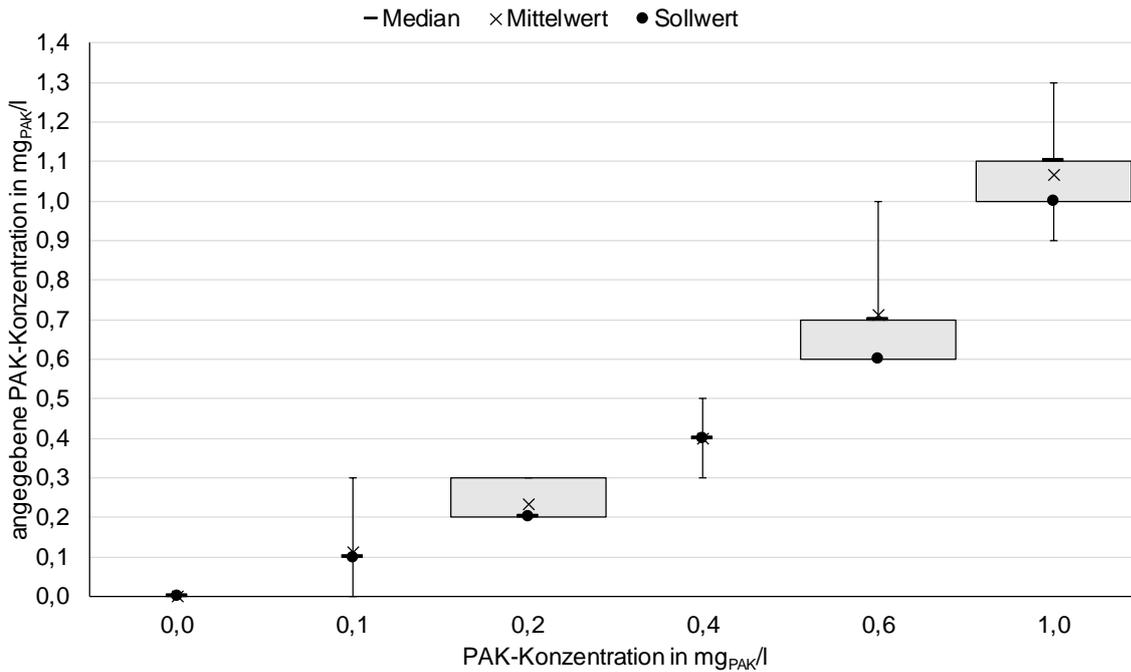


Bild 5-23: 2. Runde, Aqua Dest, 250 ml-Filter (n = 9 je Filter)

In Bild 5-24 bis Bild 5-26 sind die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung für die mit dem gespikten Abwasser der KA Eschweiler generierten Filter dargestellt. Die Ergebnisse je Box basieren aus der Schwarzgradbestimmung von zwei Filtern durch jeweils neun Probanden. Die Ergebnisse der einzelnen Filter sind im Anhang (Bild A 2 bis Bild A 4 dargestellt).

Die PAK-Konzentrationen wurden meist überschätzt. Bereits für die Filter der Nullprobe, die nur AFS_{KA} enthielten, lag der Median bei 0,2 mg_{PAK}/l (Blöcke 1 und 2) bzw. bei 0,45 mg_{PAK}/l (Block 3). Die Ergebnisse von Block 2 haben die geringste Streuung, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass die entsprechenden Filter mit der korrespondierenden Skala abgeglichen wurden. Die Mediane hingegen weichen stärker von den Sollwerten ab, als jene von Block 1. Daher ist anzuzweifeln, ob das Probenvolumen von 250 ml (wie in Runde 1 ermittelt) tatsächlich grundsätzlich besser zur Filtergenerierung geeignet ist. Evtl. liegen die geringeren Abweichungen der Mediane vom Sollwert in Block 1 in den niedrigeren AFS_{KA}-Konzentrationen in Höhe von 3,5 mg/l begründet. Die maximale Abweichung der Mediane zum Sollwert betrug +0,2 mg_{PAK}/l (Block 1 und 2) bzw. +0,45 mg_{PAK}/l (Block 3). Die größte maximale Abweichung von einem Sollwert lag bei +0,7 mg_{PAK}/l (Block 1 und 2) bzw. +1,2 mg_{PAK}/l (Block 3). Die starken Streuungen sowie die großen Spannweiten der Ergebnisse in Block 3 können nicht geklärt werden. Der AFS_{KA}-Gehalt lag in diesem Block mit im Mittel 6,0 mg/l nur unwesentlich höher als der in Block 2.

Die einzelnen Ergebnisse der jeweils für eine Doppelbestimmung generierten Filter (Bild A 2 bis Bild A 4) zeigen eine relativ gute Reproduzierbarkeit: in Block 1 wichen die Mediane

zweier Filter im Schnitt um $0,13 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ voneinander ab, in Block 2 um $0,07 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und in Block 3 um $0,16 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$.

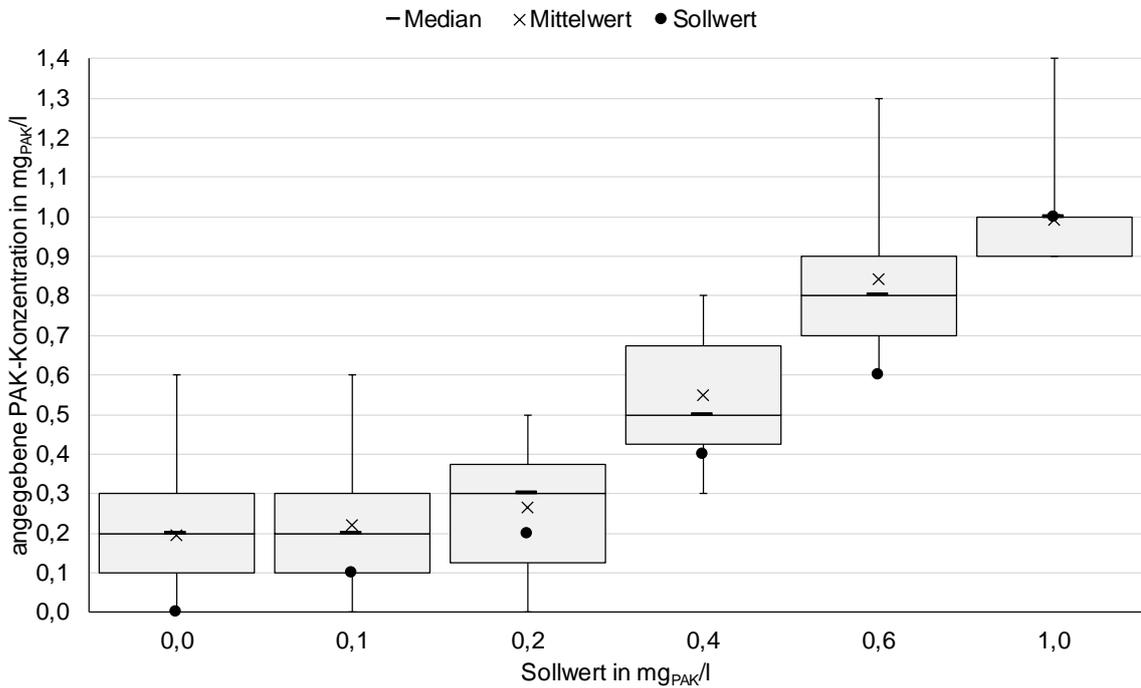


Bild 5-24: 2. Runde, Block 1, KA Eschweiler, 100 ml-Filter, $3,5 \text{ mg}_{\text{AFS_KA}}/\text{l}$, (n = 18 je Box)

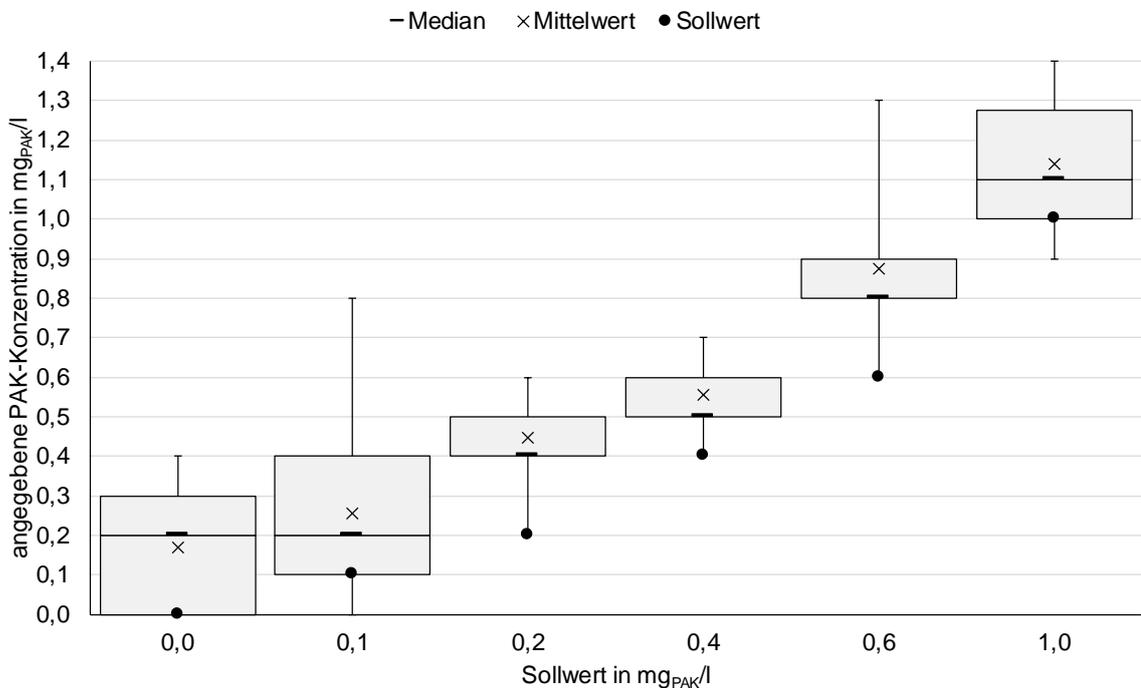


Bild 5-25: 2. Runde, Block 2, KA Eschweiler, 250 ml-Filter, $5,7 \text{ mg}_{\text{AFS_KA}}/\text{l}$, (n = 18 je Box)

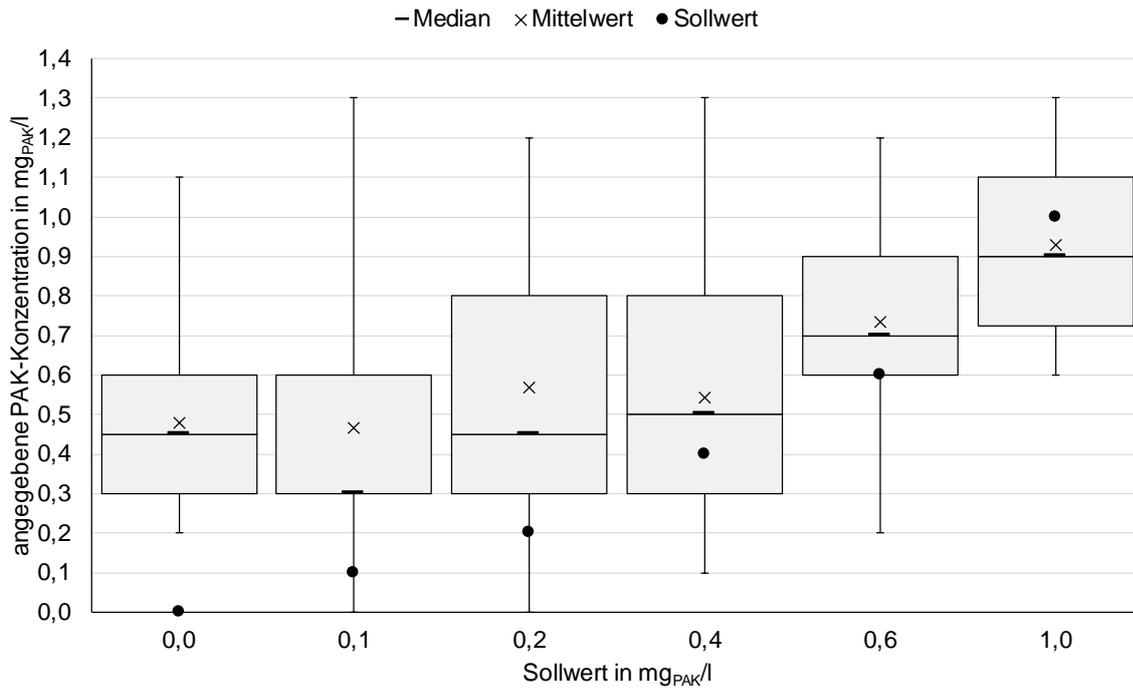


Bild 5-26: 2. Runde, Block 3, KA Eschweiler, 250 ml-Filter, 6,0 mg_{AFS_KA}/l, (n = 18 je Box)

Bild 5-27 bis Bild 5-29 zeigt die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung für die mit dem gespikten Abwasser der KA Neuss-Süd generierten Filter. Die Ergebnisse je Box basieren auf der Schwarzgradbestimmung von zwei Filtern durch jeweils neun Probanden.

Bis zu $\leq 0,2$ mg_{PAK}/l wurden die Konzentrationen in den meisten Fällen überschätzt; die max. Abweichung des Medians vom Sollwert trat auch bei diesen Filtern bei der Nullprobe auf und lag bei +0,4 mg_{PAK}/l (Block 1). Auf Filtern ab 0,4 mg_{PAK}/l wurden die PAK-Konzentrationen meist unterschätzt; die maximalen Abweichungen des Medians vom Sollwert lagen hier in jedem Block bei -0,2 mg_{PAK}/l. Die geringste Streuung der Ergebnisse trat in Block 3 auf; die höchste in Block 2. Der Abgleich der Filter mit einer korrespondierenden Skala (Block 2) hat die Ergebnisse somit nicht positiv beeinflusst.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der im Sinne einer Doppelbestimmung generierten einzelnen Filter gleicher Konzentrationen (Bild A 5 bis Bild A 7) zeigt hohe Übereinstimmungen in den Blöcken 1 und 3 mit Abweichungen der Mediane zweier Filter voneinander in Höhe von durchschnittlich 0,07 bzw. 0,03 mg_{PAK}/l; die maximalen Abweichungen des Medians zweier Filter liegen bei 0,1 mg_{PAK}/l. In Block 2 traten zwischen den beiden Filtern zur Doppelbestimmung höhere Abweichungen von bis zu 0,4 mg_{PAK}/l auf; die Mediane zweier Filter wichen im Schnitt um 0,22 mg_{PAK}/l voneinander ab.

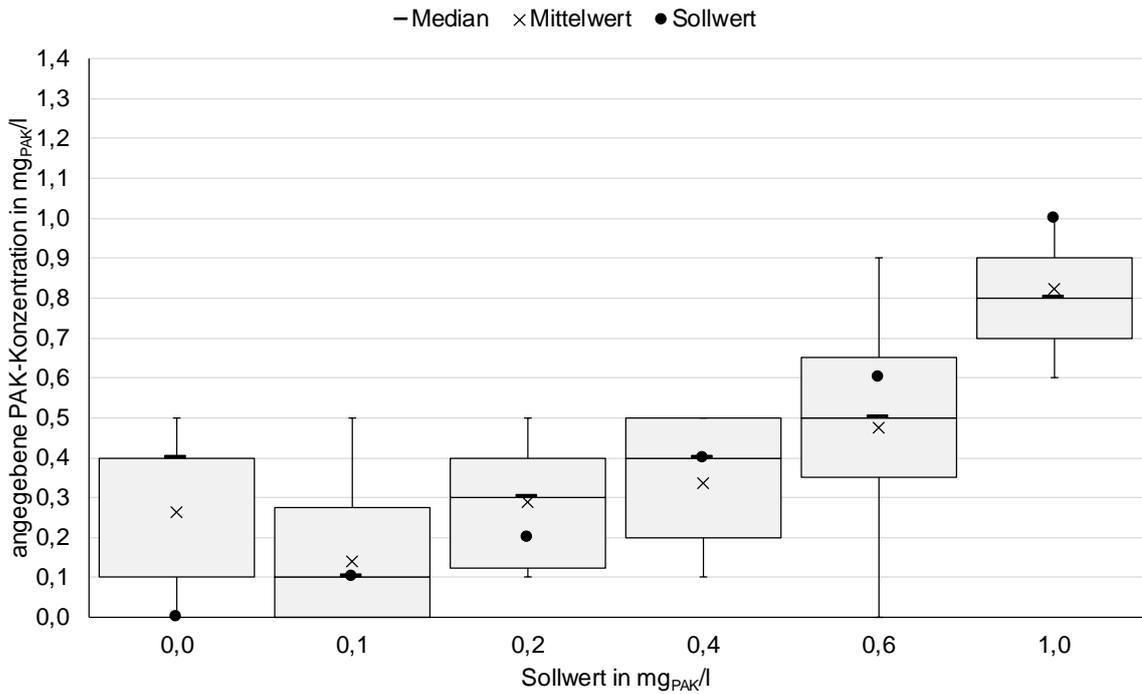


Bild 5-27: 2. Runde, Block 1, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, 5,7 mg_{AFS_KA}, (n = 18 je Box)

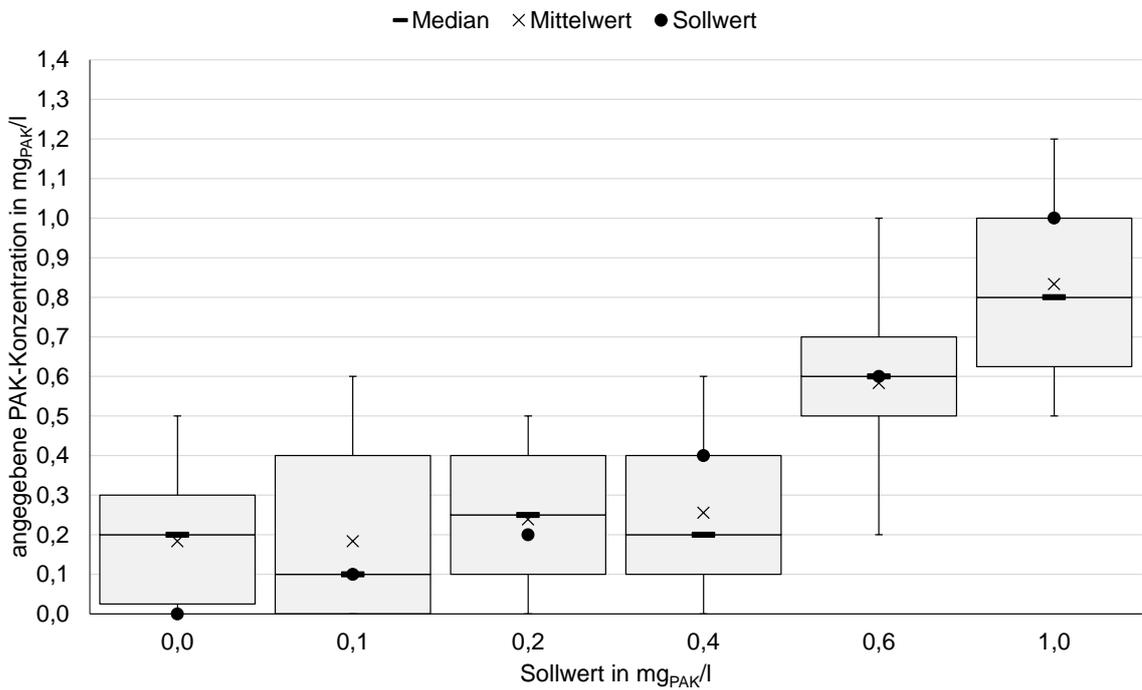


Bild 5-28: 2. Runde, Block 2, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, 9,6 mg_{AFS_KA}, (n = 18 je Box)

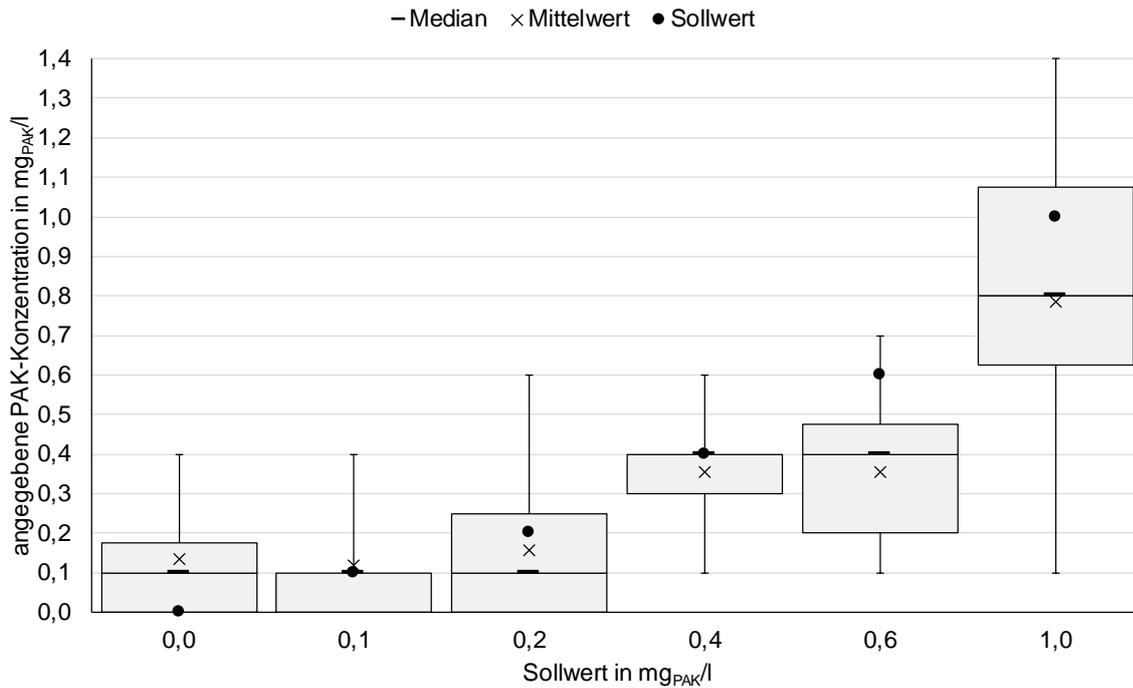


Bild 5-29: 2. Runde, Block 3, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, 12,1 mg_{AFS_KA}, (n = 18 je Box)

Bild 5-30 bis Bild 5-32 zeigt die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung für die mit dem gespikten Abwasser der KA Aachen-Soers generierten Filter. Die Ergebnisse je Box basieren aus der Schwarzgradbestimmung von zwei Filtern durch jeweils neun Probanden.

Die maximale Abweichung der Mediane zum Sollwert betrug $-0,6 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ in Block 1, $-0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ in Block 2 und $-0,8 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ in Block 3. Die größte maximale Abweichung von einem Sollwert lag bei $-1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ in Block 3, was der maximal möglichen Unterschätzung entspricht.

Der gegenüber der bei der Erstellung der Skala (Block 2) vorliegende geringere AFS-Gehalt auf den Filtern von Block 3 könnte ein Grund für die in diesem Block noch stärkere Unterschätzung der PAK-Gehalte sein; evtl. wurde die durch den höheren AFS-Gehalt hervorgerufene dunklere Färbung auf der Skala durch die Probanden als PAK fehlinterpretiert.

Die einzelnen Ergebnisse der jeweils für eine Doppelbestimmung generierten Filter (Bild A 8 bis Bild A 10) zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit: in Block 1 wichen die Mediane zweier Filter im Schnitt um $0,13 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ voneinander ab, in Block 2 um $0,07 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und in Block 3 um $0,03 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Die hohen Abweichungen von den Sollwerten liegen daher nicht in einzelnen Filtern begründet.

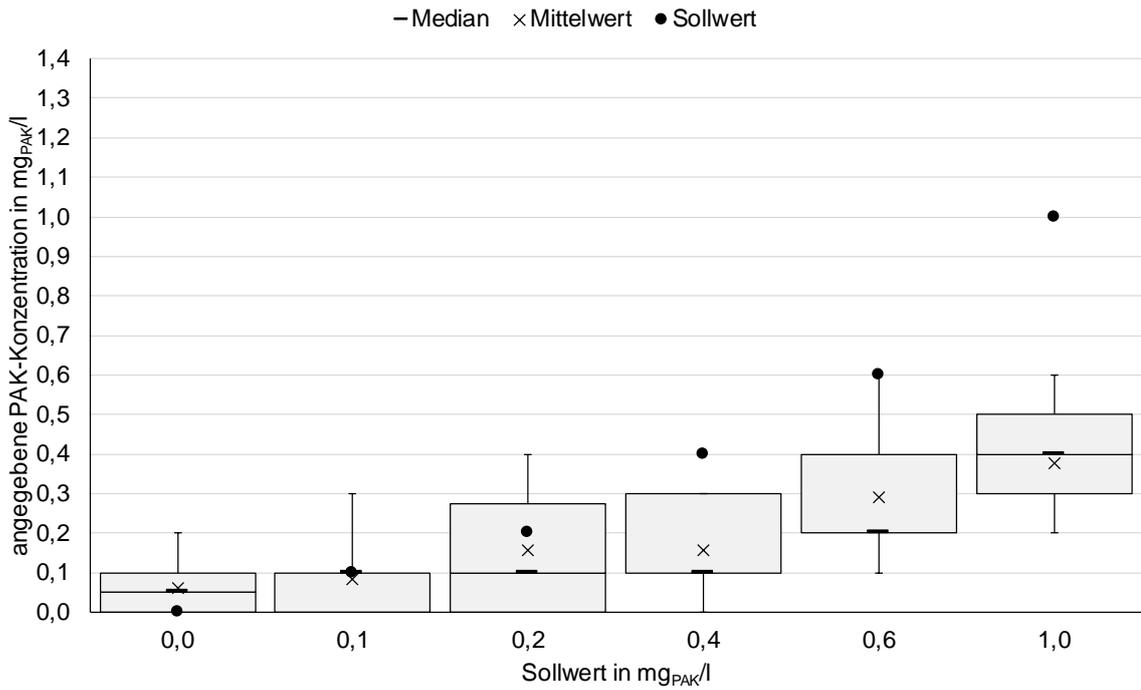


Bild 5-30: 2. Runde, Block 1, KA Aachen-Soers, 100 ml-Filter, 5,4 mg_{AFS_KA}/l
(n = 18 je Box)

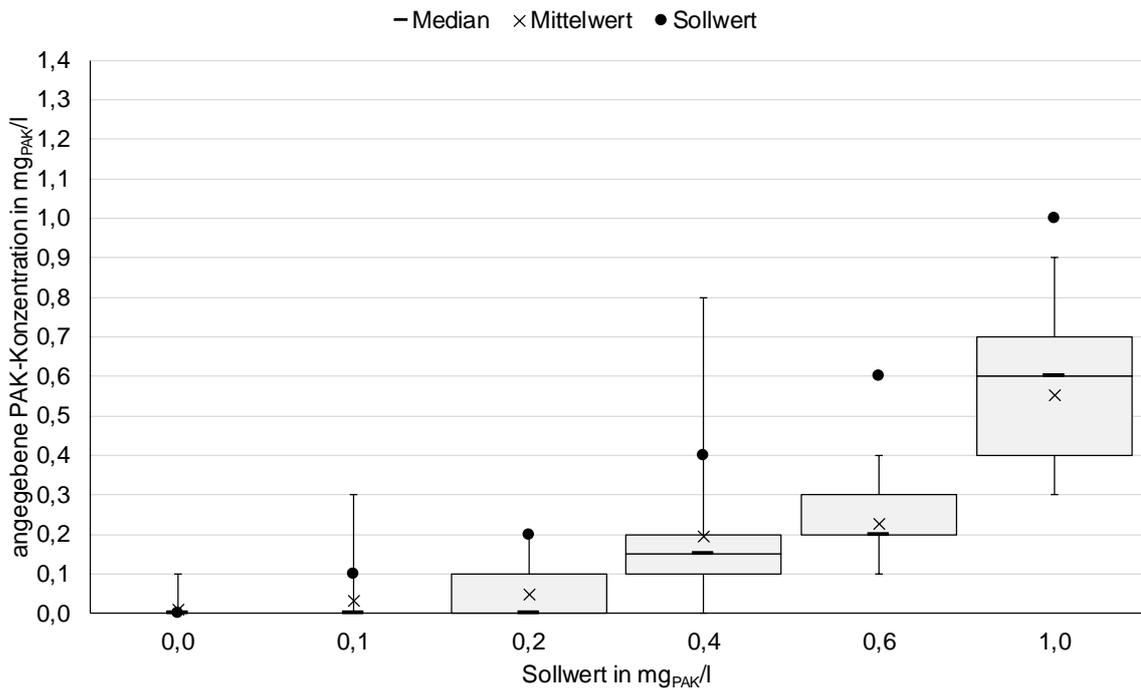


Bild 5-31: 2. Runde, Block 2, KA Aachen-Soers, 250 ml-Filter, 4,7 mg_{AFS_KA}/l
(n = 18 je Box)

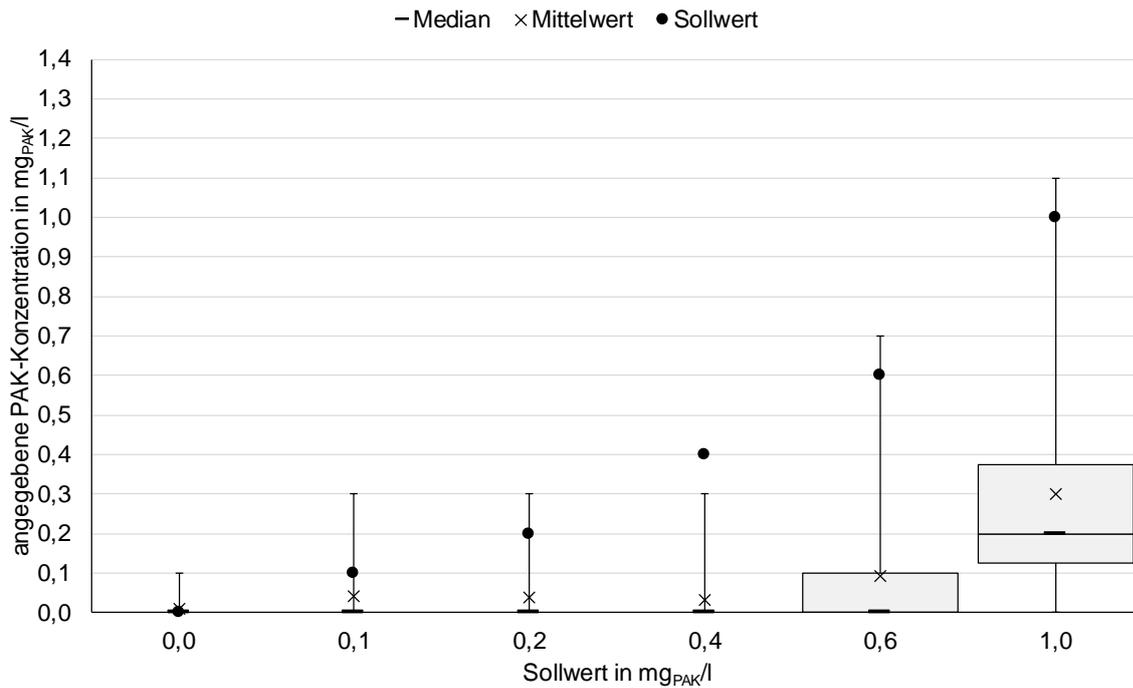


Bild 5-32: 2. Runde, Block 3, KA Aachen-Soers, 250 ml-Filter, 2,2 mg_{AFS_KA}/l (n = 18 je Box)

In Bild 5-33 sind die absoluten Abweichungen der Ergebnisse von den Sollwerten, zusammengefasst für alle Filter eines Blockes und getrennt nach Kläranlagen, dargestellt. Durch die Angabe „100“ oder „250“ in der x-Achsenbeschriftung ist gekennzeichnet, ob die entsprechenden Filter mit einem Volumen von 100 oder 250 ml generiert wurden.

Die Mediane der einzelnen Filterreihen lassen den Schluss zu, dass die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung (ob die PAK-Konzentrationen über- oder unterschätzt werden) stark vom filtrierten Abwasser bzw. der Kläranlage abhängen. Die PAK-Konzentrationen auf den Filtern, die mit dem Abwasser der KA Eschweiler generiert wurden, wurden eher überschätzt; für die Filter mit dem Abwasser der KA Neuss-Süd lag der Median in allen Blöcken auf Null. Die PAK-Konzentrationen der Filter mit dem Abwasser der KA Aachen-Soers wurden eher unterschätzt. Weiterhin kann festgehalten werden, dass mit den Filtern von Block 3 (PN Ende April/Anfang Mai) bei allen KA die schlechtesten Ergebnisse erzielt wurden. Ob dies in saisonal bedingten Änderungen der Wasserbeschaffenheit begründet liegt, müsste weiter untersucht werden.

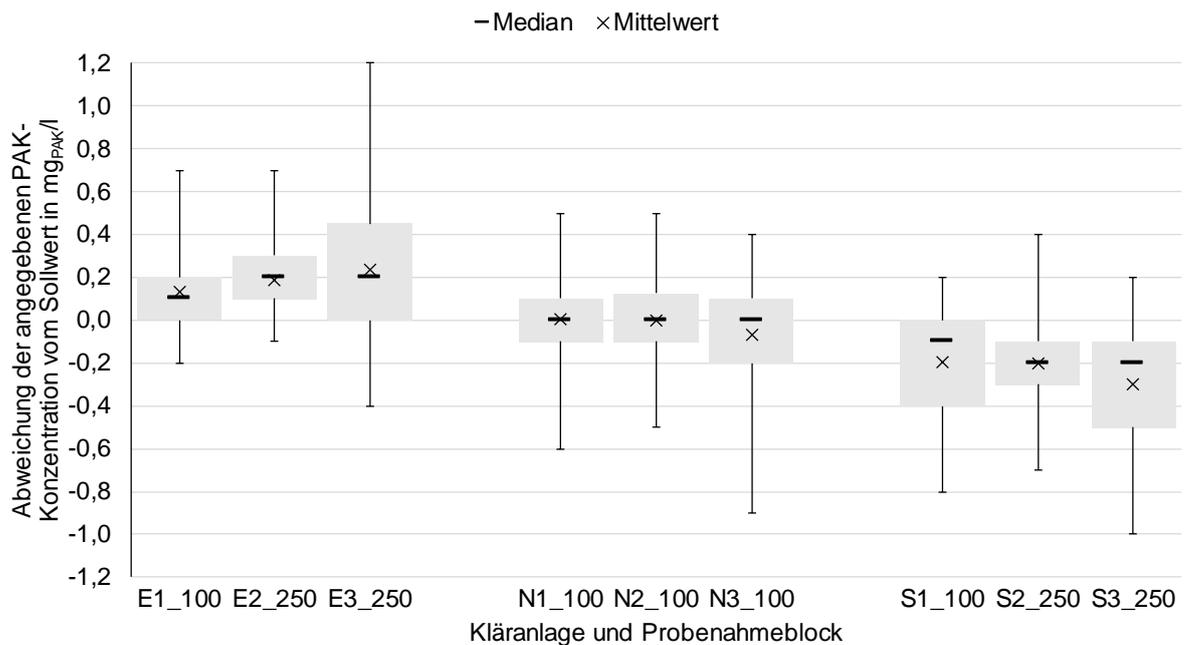


Bild 5-33: 2. Runde, Vergleich der drei Kläranlagen (n = 108 je Filterreihe)

Die Ergebnisse von Block 2 sind bei allen drei Kläranlagen nicht bzw. nicht maßgeblich besser als die Ergebnisse der anderen Blöcke, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass sich einmalig erstellte Referenzskalen auch für weitere Betrachtungen eignen, ohne dass dadurch weitere Fehler generiert werden. Ohnehin muss der Abgleich von Filtern im realen Kläranlagenbetrieb mit Skalen erfolgen, die nicht mit der jeweils korrespondierenden Probe übereinstimmen.

Ein nachteiliger Einfluss von anderen Abwasserinhaltsstoffen, die färbende Eigenschaften mit sich bringen, wie von METZGER (2010), METZGER et al. (2011), VOGEL et al. (2015) und PLATZ (2015) beschrieben, kann aufgrund der deutlich besseren Ergebnisse mit den Aqua Dest-Filtern im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Filtern mit gespiktem Abwasser bestätigt werden. Wird Abwasser filtriert, scheint die Höhe der AFS die Ergebnisse, zumindest in den Grenzen der Randbedingungen der hier durchgeführten Versuche (max. filtriertes Volumen von 250 ml und max. $AFS_{KA} = 12,1 \text{ mg/l}$), nicht wesentlich zu beeinflussen; mit den generierten Filtern des Ablaufs NK der KA Neuss-Süd konnten im Vergleich zu den generierten Filtern der anderen beiden KA bessere Ergebnisse erzielt werden, obwohl die Rohwasserproben im Schnitt einen etwa doppelt so hohen AFS_{KA} -Gehalt aufwiesen. Auch Unterschiede der AFS-Gehalte bei den einzelnen Probenahmen an einer KA (z.B. KA Neuss-Süd mit AFS_{KA} -Gehalten von 5,7–12,1 $\text{mg}_{AFS_{KA}}/\text{l}$) beeinflussten die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung nicht.

5.1.4.3 Einfluss der jeweiligen Probanden

Um abzuschätzen, ob große Ausreißer in den ermittelten Ergebnissen auf einzelne Probanden, welche die PAK-Konzentrationen auf den Filtern generell unter- oder überschätz-

ten, zurückzuführen sind, wurden die Abweichungen vom Sollwert der Probanden in der 1. und 2. Runde vergleichend gegenübergestellt.

Bild 5-34 zeigt die Ergebnisse für die 1. Runde. Die Mediane der Abweichungen von den Sollwerten schwanken zwischen $\pm 0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Die Spannweiten liegen zwischen $-0,6 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ und $+0,5 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$.

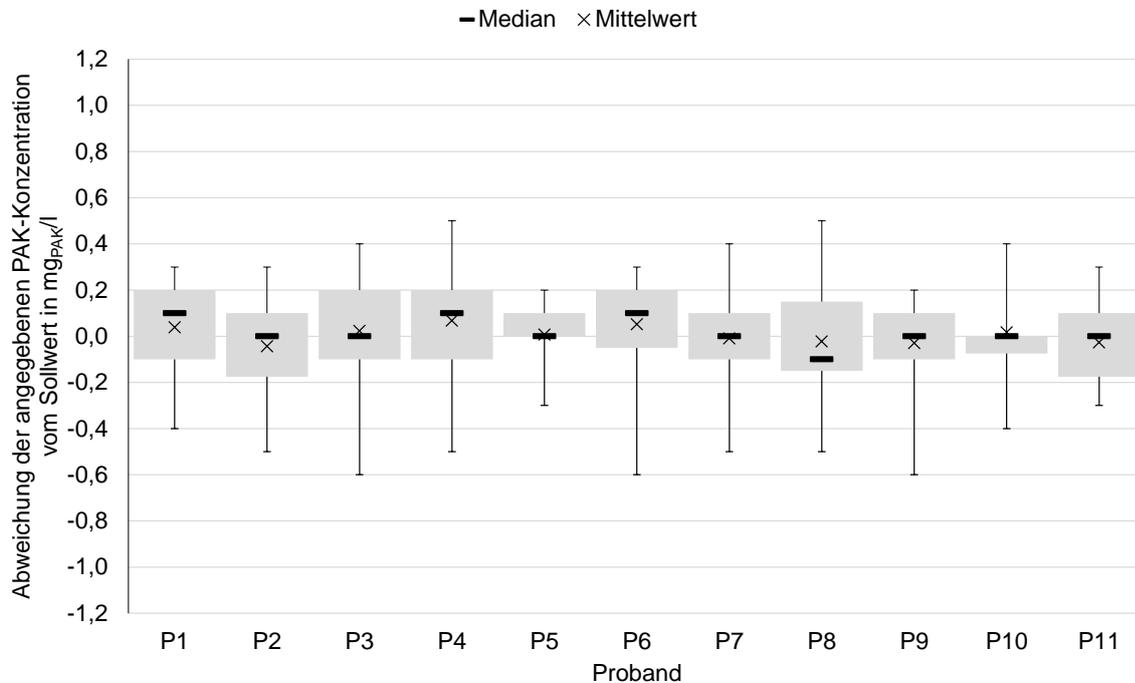


Bild 5-34: 1. Runde, Differenzierung der Probandenangaben (n = 30 bzw. 31 je Proband)

In Bild 5-35 und Bild 5-36 sind die Ergebnisse für die 2. Runde dargestellt. Die Mediane der Abweichungen von den Sollwerten schwanken, wie in der 1. Runde, zwischen $\pm 0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$, allerdings liegen die Spannweiten deutlich höher zwischen $\pm 1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Dies liegt darin begründet, dass in der 1. Runde ein Viertel der zu bestimmenden Filter mit PAK in Aqua Dest generiert wurde und zum anderen lediglich Filter mit den jeweils korrespondierenden Referenzskalen abgeglichen wurden.

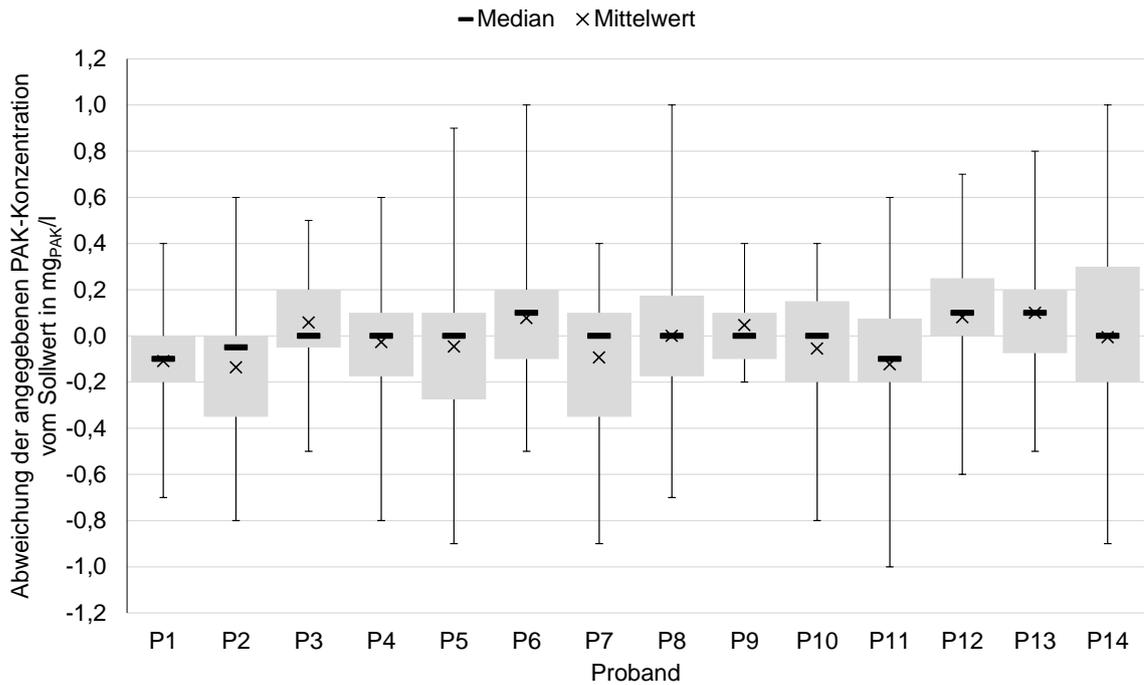


Bild 5-35: 2. Runde, Differenzierung der Probandenangaben (P1–14) (n = 30 bzw. 31 je Proband)

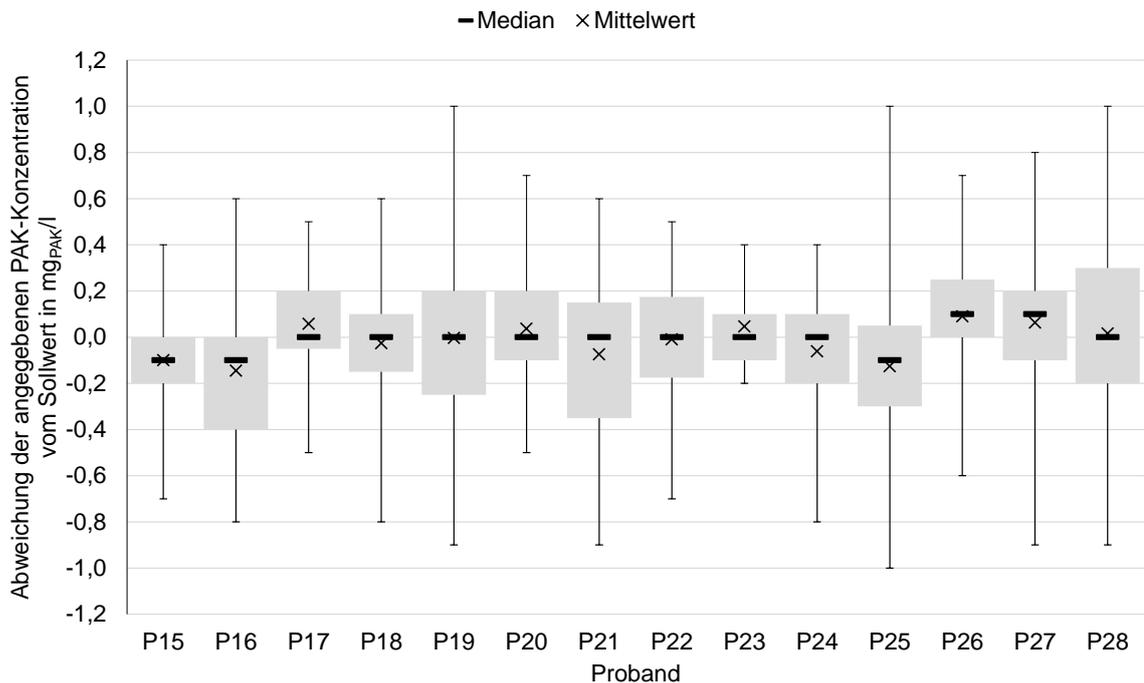


Bild 5-36: 2. Runde, Differenzierung der Probandenangaben (P15–P28) (n = 30 bzw. 31 je Proband)

Dass einige Probanden die PAK-Konzentrationen generell unter- bzw. überschätzten, kann auf Basis der Ergebnisse ausgeschlossen werden. Der Vergleich der Spannweiten zeigt jedoch, dass einige Probanden besser für die Schwarzgradbestimmung geeignet sind, als andere.

Die Abweichungen der Angaben zum Sollwert wurden des Weiteren getrennt nach Geschlecht (m / w), Brillenträger (ja / nein), Alter (20–29 / 30–39 / 40–49 / 50–59 / 60–69 Jahre), Beruf (Student / Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Laborant / Mitarbeiter einer KA / Sonstige) und Laborerfahrung (ja / nein) ausgewertet.

Bild 5-37 zeigt, dass der Median unabhängig vom Geschlecht bei 0,0 mg_{PAK}/l liegt. Allerdings waren die Spannweiten der Abweichungen bei den Frauen etwas geringer als bei den Männern. Die Streuung der Abweichungen vom Sollwert war bei Brillenträgern etwas stärker ausgeprägt, als bei Nicht-Brillenträgern; Brillenträger neigen eher zu einer stärkeren Überschätzung der PAK-Konzentrationen. Im Median liegen die Abweichungen für beide Gruppen bei 0,0 mg_{PAK}/l.

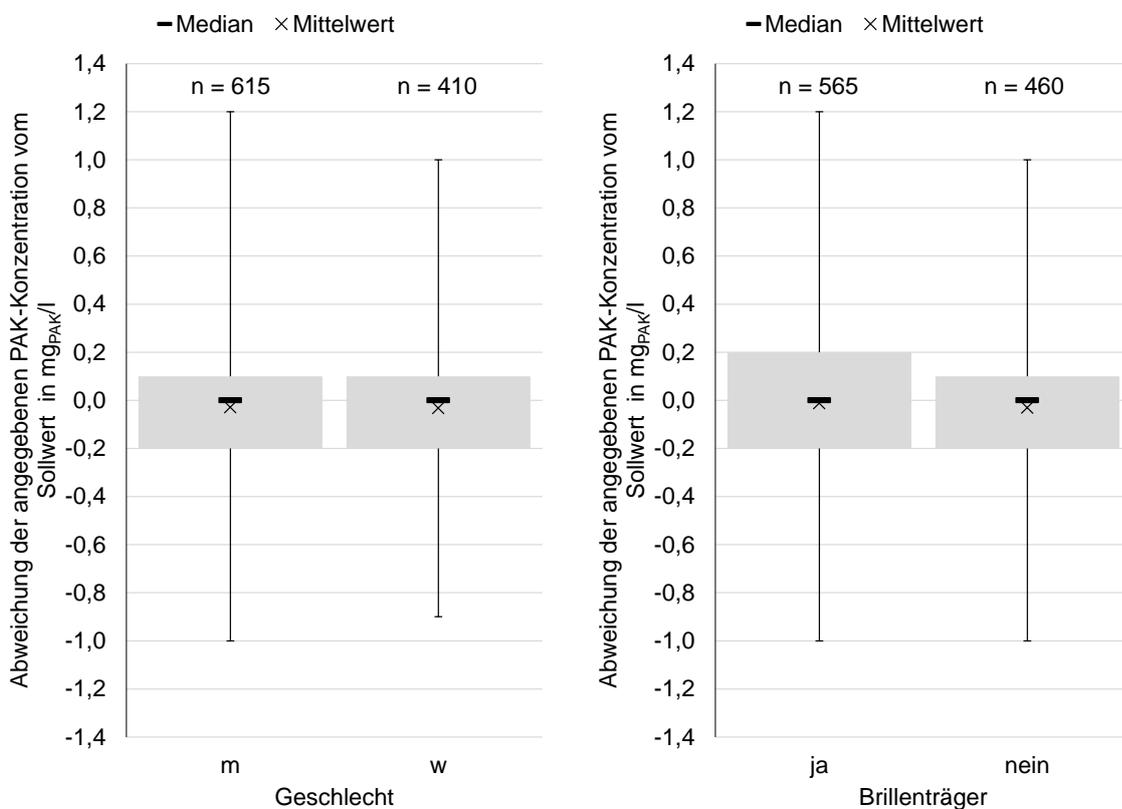


Bild 5-37: Differenzierung der Probandenangaben nach Geschlecht und Brillenträgern

Bild 5-38 zeigt die Abweichungen vom Sollwert in Abhängigkeit des Alters der Probanden. Die Gruppe der 20–29-jährigen erzielte hinsichtlich der Streuung der Ergebnisse die besten Resultate; zudem neigen die Personen der Gruppe eher zu einer Über- als zu einer Unterschätzung. Mit Ausnahme der Gruppe der 50–59-jährigen unterschätzten die anderen Gruppen die PAK-Konzentrationen häufiger. Die Spannweite der Ergebnisse für die Personen über 60 Jahre ist vergleichsweise gering, wobei dies in der geringen Anzahl der Probanden (zwei Personen) begründet sein kann.

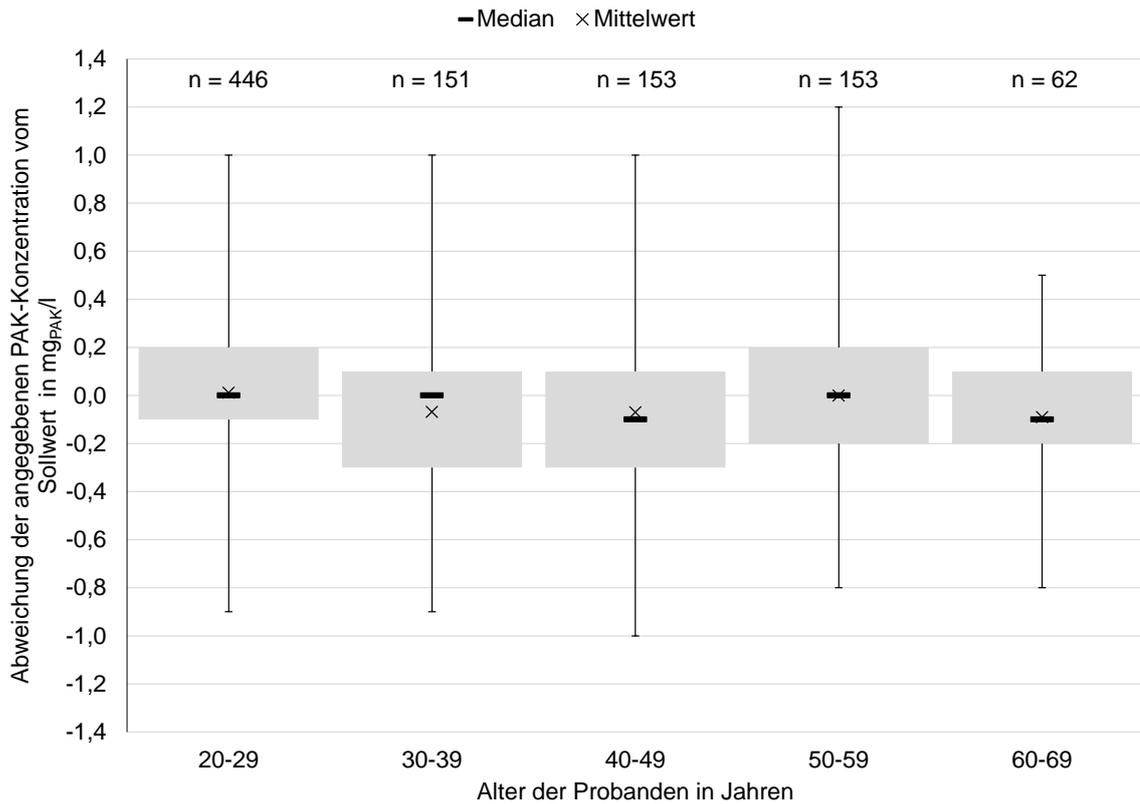


Bild 5-38: Differenzierung der Probandenangaben nach Alter

In Bild 5-39 sind die Abweichungen vom Sollwert für die verschiedenen Berufsgruppen dargestellt. Die Mediane der Abweichungen lagen für jede Gruppe bei 0,0 mg_{PAK}/l. Die Gruppe der Studenten und andere neigten weniger stark zu Unterschätzungen des PAK-Gehalts als andere Gruppen. Die Abweichungen bei den Mitarbeitern der KA hatten die geringsten Spannweiten.

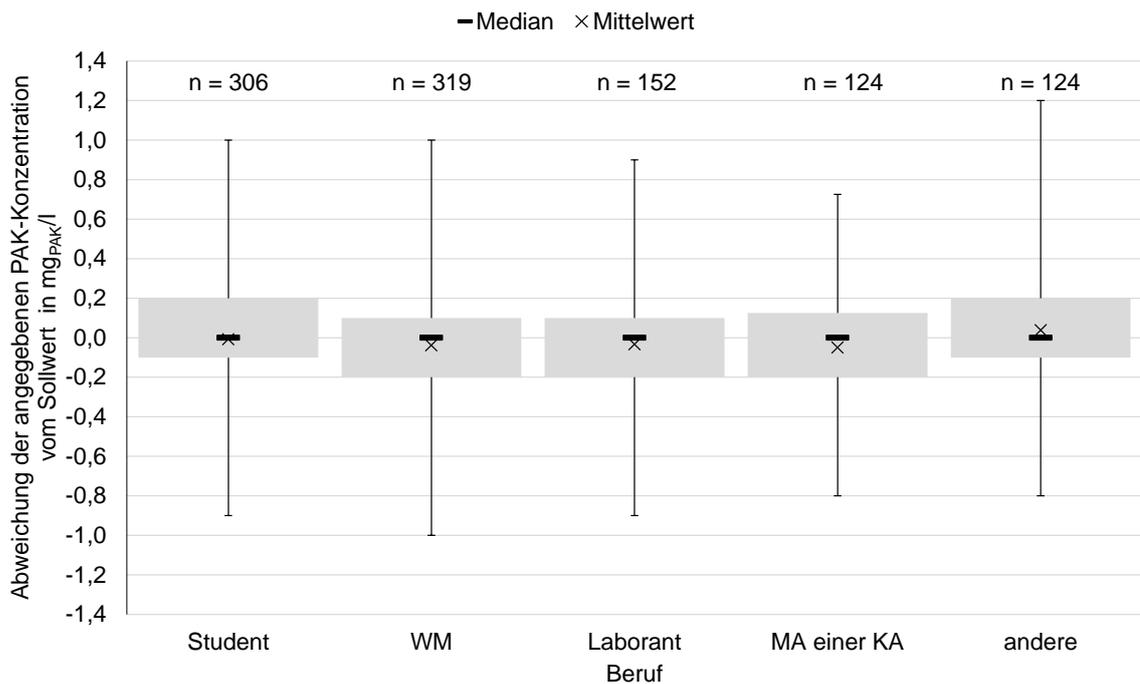


Bild 5-39: Differenzierung der Probandenangaben nach Berufen

Die Personen mit Laborerfahrung unterschätzen, die Personen ohne Laborerfahrung überschätzen die PAK-Konzentrationen eher (Bild 5-40); der Median der Abweichungen beider Gruppen lag bei 0,0 mg_{PAK}/l.

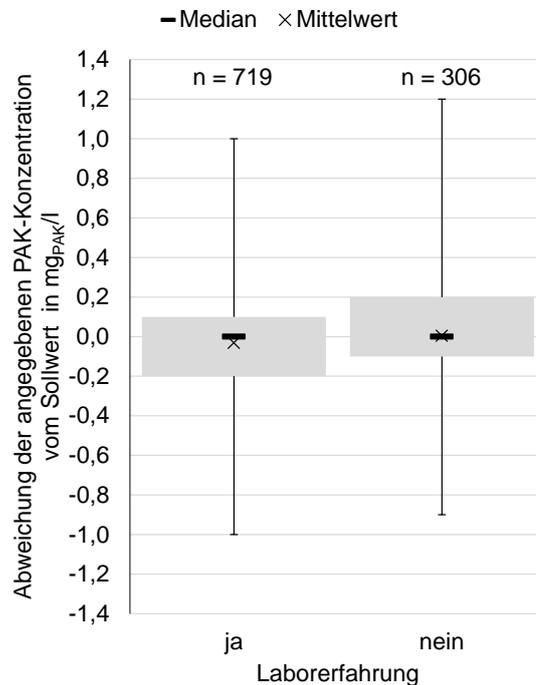


Bild 5-40: Differenzierung der Probandenangaben nach Laborerfahrung

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede in den Bewertungen der einzelnen Probanden als eher gering zu bewerten ist. Auch für die weitere Differenzierung in Untergruppen (Geschlecht, Brillenträger, Alter, Beruf) konnte kein wesentlicher Zusammenhang zur Güte der Bewertung festgestellt werden. Die zu bewertende Probe hat hingegen bedeutenderen Einfluss, wie der Vergleich zwischen den verschiedenen Probenahmerunden zeigt.

5.1.4.4 Ermittlung der kläranlagenspezifischen unteren Anwendungsgrenzen der Schwarzgradbestimmung

Zur Ermittlung einer unteren Anwendungsgrenze der Schwarzgradbestimmung wurden die Ergebnisse der Probandenbefragung für dieselben Sollwerte aller drei Blöcke kläranlagenspezifisch zusammengefasst (Bild 5-41 bis Bild 5-43).

Als untere Anwendungsgrenze wird die PAK-Konzentration des Sollwertes definiert, bei dem der Median der angegebenen PAK-Konzentrationen von dem Median der Angaben des darunterliegenden Sollwertes um einen Wert von mind. 0,1 mg_{PAK}/l abweicht.

Bei der KA Eschweiler (Bild 5-41) und Neuss-Süd (Bild 5-42) liegt die untere Anwendungsgrenze der Schwarzgradbestimmung bei einem Wert von 0,2 mg_{PAK}/l.

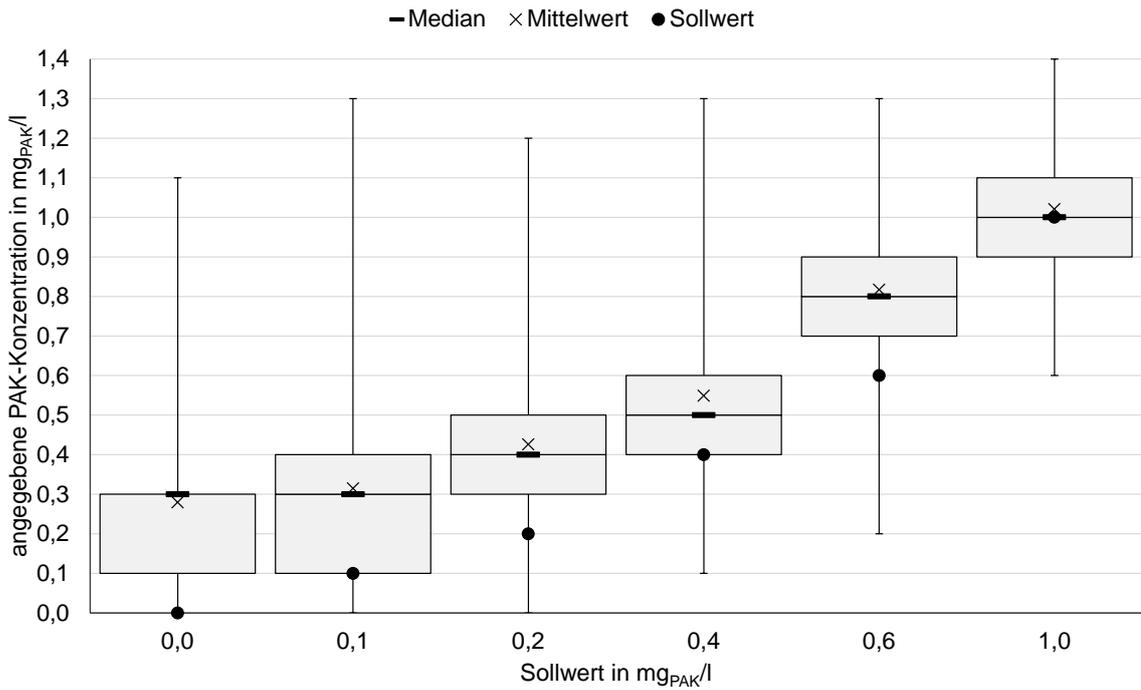


Bild 5-41: Schwarzgradbestimmung – 2. Runde, KA Eschweiler, alle Filter (n = 54 je Box)

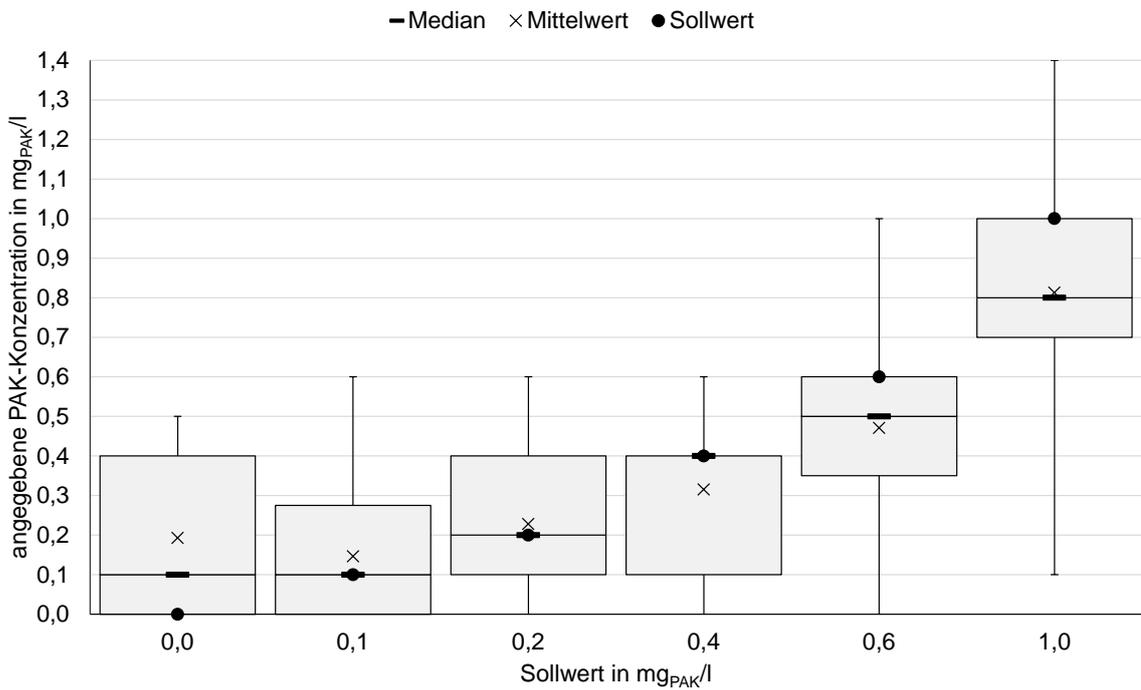


Bild 5-42: Schwarzgradbestimmung – 2. Runde, KA Neuss-Süd, alle Filter (n = 54 je Box)

Bei der KA Aachen-Soers (Bild 5-43) beträgt die untere Anwendungsgrenze 0,4 mg_{PAK}/l.

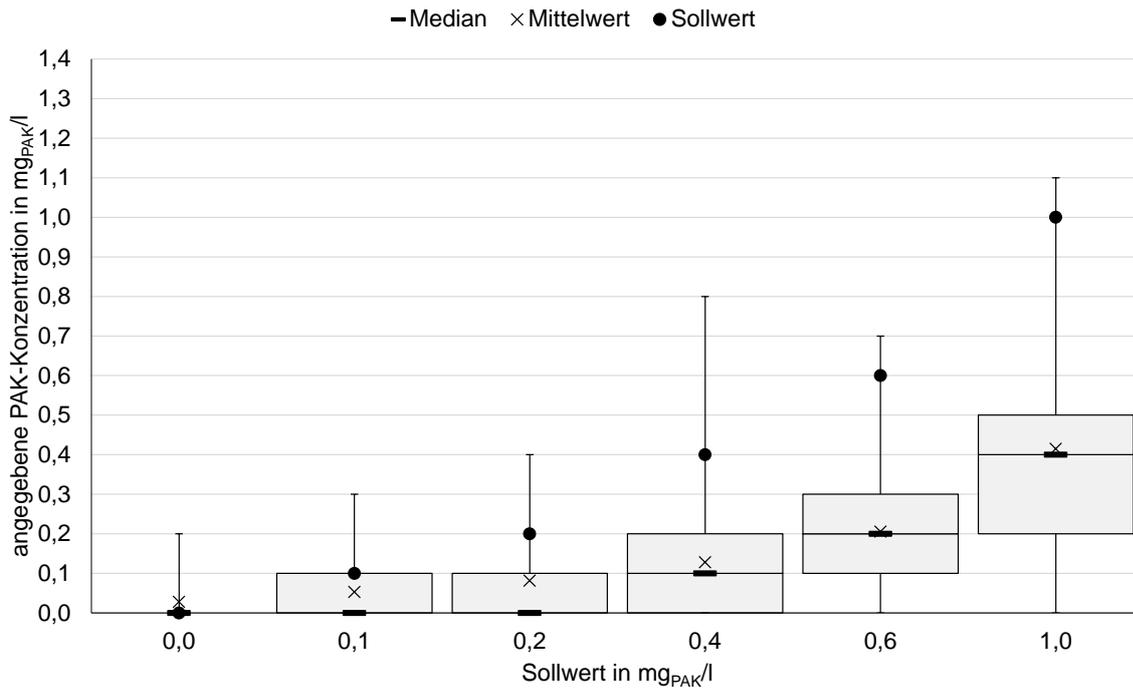


Bild 5-43: Schwarzgradbestimmung – 2. Runde, KA Aachen-Soers, alle Filter (n = 54 je Box)

Die allgemeingültige (also nicht kläranlagenspezifische) untere Anwendungsgrenze für die hier angewandte Verfahrensweise der Schwarzgradbestimmung liegt bei dem höchsten ermittelten Wert von 0,4 mg_{PAK}/l.

5.2 Reale PAK-haltige Proben der halbtechnischen Kläranlage

In Bild 5-44 sind die durch die unterschiedlichen Methoden ermittelten PAK-Gehalte des Ablaufs der halbtechnischen KA, die unter simultaner PAK-Dosierung betrieben wurde, abgebildet (primäre y-Achse). Die Ergebnisse basieren auf elf Probenahmen (Sim 1 bis Sim 11). Es werden die Mittelwerte sowie Min- und Maxima dargestellt. Die Auswertungen für die TGA basieren auf jeweils zwei Filtern je Probenahme (Doppelbestimmung); ebenso wurden für das Gradienten-Verfahren zwei Filter ausgewertet, jedoch auch hier wieder auf Basis der zwei Auswertemethoden „ObA“ und „RbA“ (vgl. Kap. 5.1.3.1). Die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung basieren auf der Betrachtung von jeweils einem Filter je Probenahme und filtriertem Volumen (100- oder 250 ml-Filter) durch jeweils neun Probanden. Auf der sekundären y-Achse sind die AFS-Gehalte der jeweils korrespondierenden Proben sowie die Trübungswerte dargestellt. Da kleinere Unterschiede in den PAK-Konzentrationen von bis zu 1 mg_{PAK}/l gemäß den Ergebnissen in Kap. 5.1.1 nicht durch die Trübung abgebildet werden, wurde hier auf eine Darstellung der filterspezifischen Trübungswerte verzichtet und der aus 18 Werten gemittelte Trübungswert je Probe angegeben.

Es ist erkennbar, dass die Reproduzierbarkeit für die Filter der TGA und des Gradienten-Verfahrens innerhalb der Doppelbestimmungen mit Ausnahme der Filter von Sim 3 (Gradienten-Verfahren) sehr gut war. Während der TGA der Filter von Sim 3 und Sim 5 sind die entsprechenden Filter verglüht, was vermutlich auf eine Verwechslung der Filter bei der Filtergenerierung zurückzuführen ist und weshalb keine Angaben erfolgen können. Bei den Ergebnissen der Schwarzgradbestimmung wird deutlich, dass das filtrierte Volumen weniger relevant ist, als die subjektive Einschätzung der Probanden, erkennbar in den großen Spannweiten der angegebenen PAK-Konzentrationen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Filter der gespikten Proben (Kap. 5.1.4).

Bei Vergleich der ermittelten PAK-Konzentrationen mit den AFS-Gehalten der korrespondierenden Proben (sekundäre y-Achse) ist für alle Verfahren erkennbar, dass ein höherer ermittelter PAK-Gehalt i.d.R. mit höheren AFS-Gehalten sowie Trübungswerten einhergeht. Der Zusammenhang bzgl. der AFS liegt darin begründet, dass die PAK einen Teil der AFS ausmacht; bei der Schwarzgradbestimmung wird dieser Anteil (AFS_{PAK}) mit im Mittel 20 % an den AFS höher eingeschätzt als bei den anderen Verfahren, bei denen der Anteil der AFS_{PAK} am AFS-Gehalt im Mittel zwischen 7 und 11 % lag.

Die einzelnen Mittelwerte der ermittelten PAK-Konzentrationen lagen beim Gradienten-Verfahren zwischen 0,14 und 0,48 mg_{PAK}/l (RbA) bzw. 0,08 und 0,30 mg_{PAK}/l (ObA), bei der TGA zwischen 0,08 und 0,71 mg_{PAK}/l und bei der Schwarzgradbestimmung zwischen 0,16 und 1,53 mg_{PAK}/l (100 ml-Filter) bzw. 0,12 und 1,42 mg_{PAK}/l (250 ml-Filter).

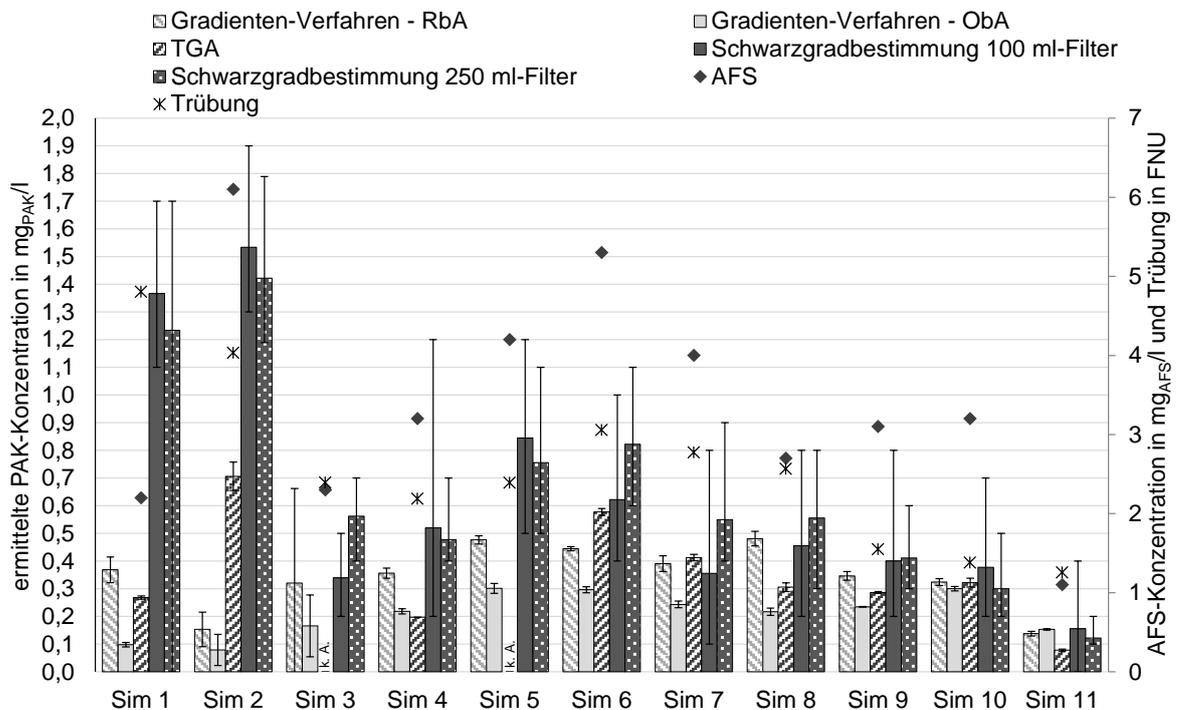


Bild 5-44: PAK-Konzentrationen in den Abläufen der PAK-Straße (HtK Neuss) unter Verwendung der unterschiedlichen Methoden

Die durch die unterschiedlichen Verfahren (Gradienten-Verfahren und TGA) bzw. Auswertemethoden (RbA und ObA), aber mit den generierten Filtern einer Probenahme, ermittelten Ergebnisse zeigen mit Ausnahme von Sim 10 teilweise größere Abweichungen voneinander; die Festlegung auf PAK-Gehalte im Ablauf ist für diese Proben daher nicht sinnvoll. Evtl. liegen die Unterschiede darin begründet, dass für die Berechnung der PAK-Gehalte der Filter die Kalibriergeraden der KA Neuss-Süd herangezogen wurden, diese aber nicht gut oder für alle Verfahren gleichermaßen gut geeignet sind.

6 Vergleich der Ergebnisse, Bewertung der Verfahren und Kostenermittlung

6.1 Vergleich der Ergebnisse

Der Vergleich der Ergebnisse erfolgt auf Basis der mit PAK gespikten Proben. Am Beispiel der KA Eschweiler sind die Ergebnisse auf unterschiedlichen Ebenen gegenübergestellt; der Vergleich der Ergebnisse für die mit den gespikten Abwässern aller KA generierten Filtern erfolgt auf 3. Ebene. Die Darstellung der Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung erfolgt ausschließlich auf 3. Ebene; da die Schwarzgradbestimmung durch den Abgleich von Filtern mit Referenzskalen erfolgte, die kläranlagenspezifisch waren, sind die Ergebnisse mit denen der TGA und des Gradienten-Verfahrens auf dieser Ebene vergleichbar.

6.1.1 Vergleich der Ergebnisse auf unterschiedlichen Ebenen am Beispiel der KA Eschweiler

In Bild 6-1 sind die rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen von den Sollwerten für die TGA und das Gradienten-Verfahren und auf Basis der Berechnungen auf 1. Ebene dargestellt. Es wird deutlich, dass die Ergebnisse ab Sollwerten von $0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ durch alle Verfahren gut getroffen wurden. Im Bereich bis $0,2 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ waren die Abweichungen bei der TGA höher als beim Gradienten-Verfahren; dies kann teilweise in der für das Gradienten-Verfahren bzw. die TGA unterschiedlichen Ausreißerelimination sowie der geringen Datendichte begründet liegen.

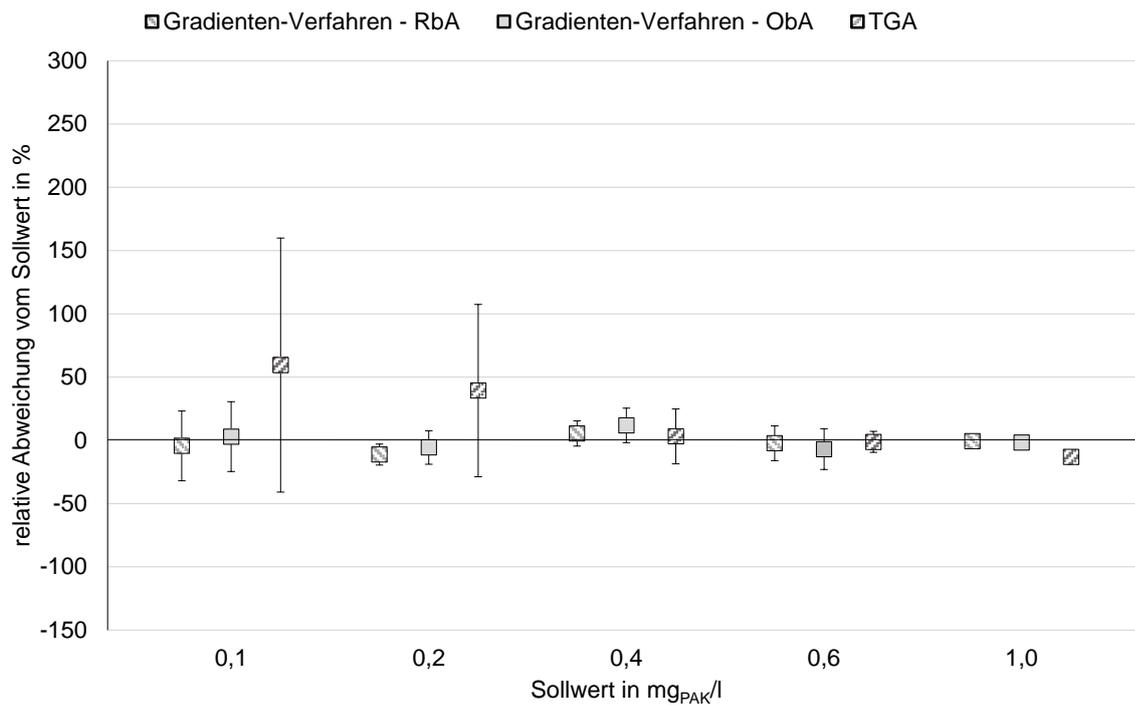


Bild 6-1: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (1. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler)

Bild 6-2 zeigt die Ergebnisse für dieselben Filter wie in Bild 6-1 nach Auswertung auf 3. Ebene. Die Standardabweichungen sind naturgemäß etwas höher als bei Auswertung auf 1. Ebene, wobei die Standardabweichungen der Schwarzgradbestimmungen vor allem in den geringen Konzentrationsbereichen sehr hoch sind.

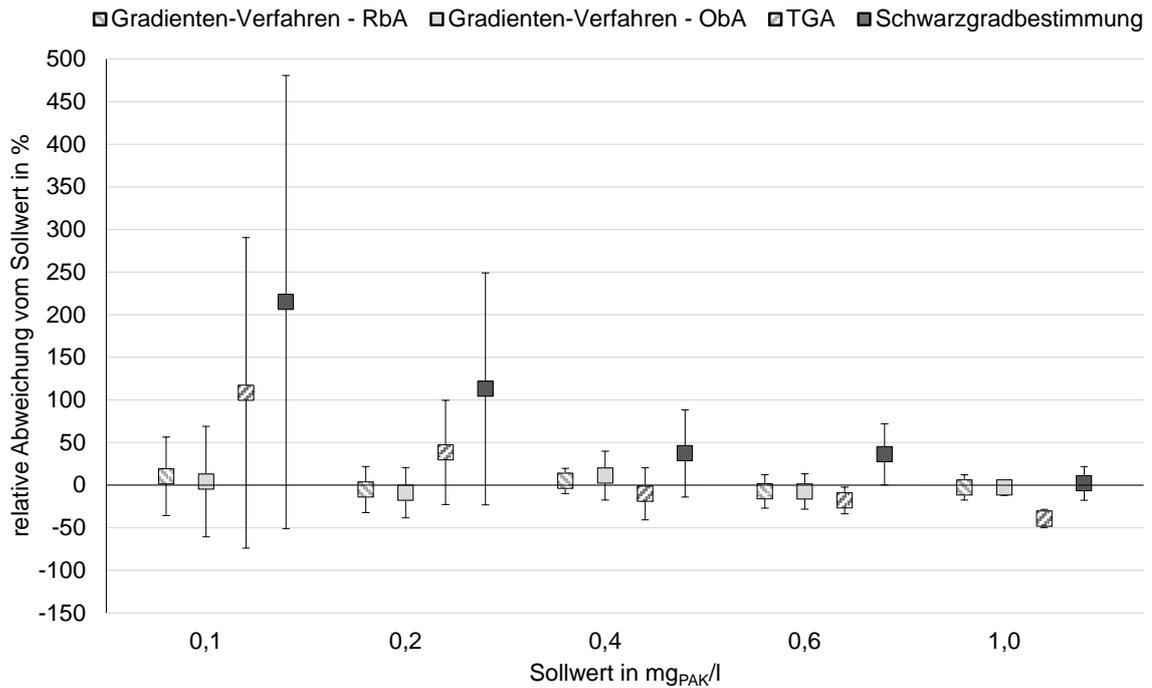


Bild 6-2: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (3. Ebene, gespikete Proben der KA Eschweiler)

In Bild 6-3 sind die relativen Abweichungen von den Sollwerten auf Grundlage der Auswertung auf 4. Ebene dargestellt; die Berechnung erfolgte damit auf Basis der ermittelten kläranlagenübergreifenden Formeln. Die Mittelwerte der Abweichungen und die Standardabweichungen sind für alle Verfahren bzw. Auswertemethoden naturgemäß größer als bei Auswertung auf 3. Ebene. Ab einem Sollwert von 0,6 mg_{PAK}/l erfolgt mittels aller Verfahren eine leichte Unterschätzung der PAK-Gehalte.

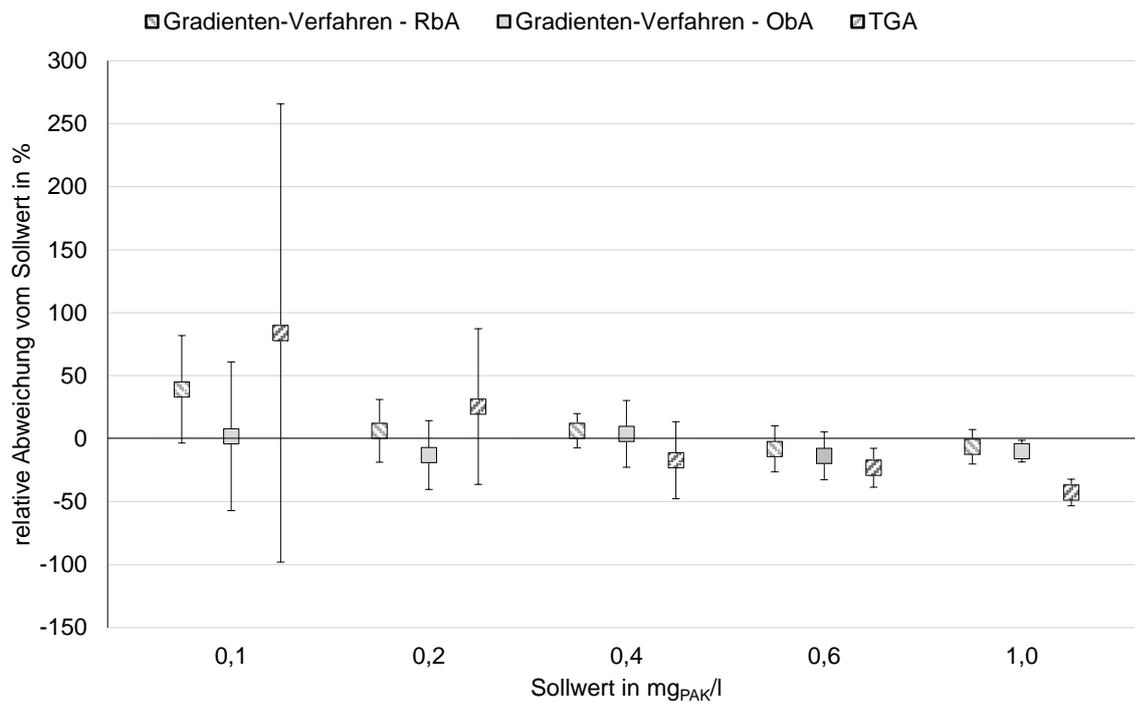


Bild 6-3: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (4. Ebene, gespikete Proben der KA Eschweiler)

6.1.2 Vergleich der Ergebnisse auf 3. Ebene für alle KA und Bestimmungsgrenzen

In Bild 6-4 sind die ermittelten PAK-Konzentrationen für alle mit PAK gespikten Proben aller drei KA bei Auswertung auf 3. Ebene in Form von Boxplots (vgl. Leseschlüssel Bild 5-1) dargestellt.

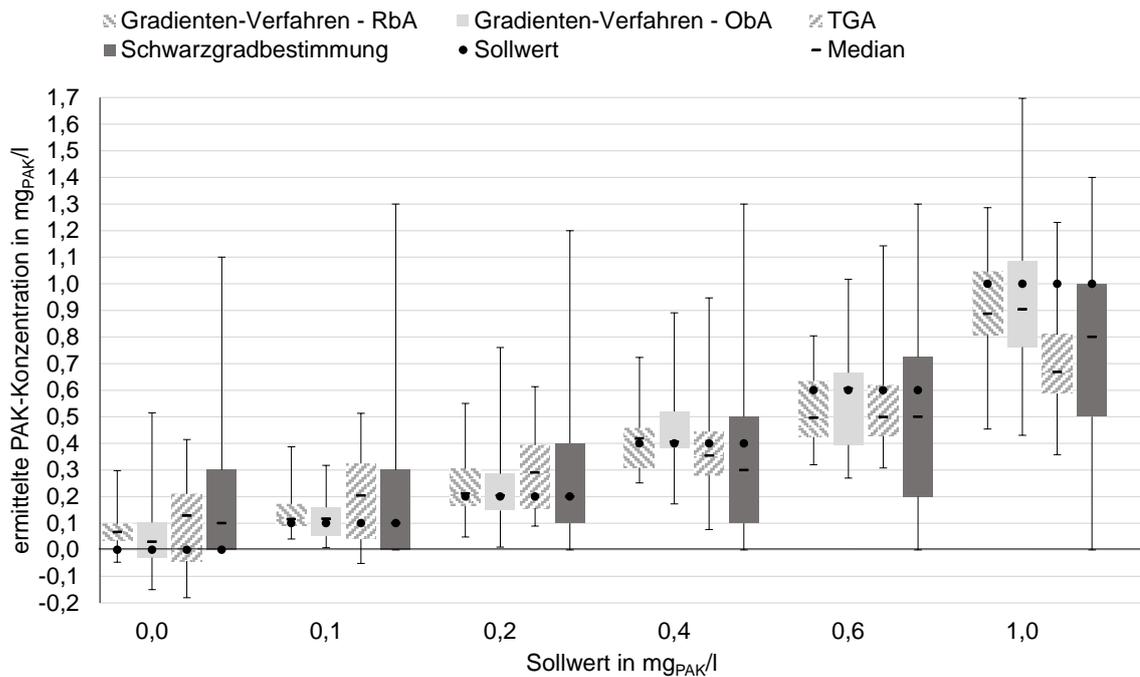


Bild 6-4: ermittelte PAK-Konzentrationen – Boxplots mit Min- und Maxima (3. Ebene, gespikete Proben aller drei KA)

Die in Bild 6-5 dargestellten Ergebnisse basieren auf derselben Datengrundlage, wie die Ergebnisse in Bild 6-4, zeigen jedoch die Mittelwerte der relativen Abweichungen von den Sollwerten sowie die Standardabweichungen. Im Bereich $< 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ werden die PAK-Konzentrationen durch alle Verfahren im Mittel tendenziell überschätzt; im Bereich $> 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ werden die PAK-Konzentrationen eher unterschätzt.

Nach HUBER (1998) kann die Bestimmungsgrenze pragmatisch durch die Wiederholpräzision der einzelnen Methoden bei Blindwert-/Matrixproben abgeschätzt werden. In Bild 6-5 ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung und TGA bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ eine höhere Streuung aufweisen als bei höheren Konzentrationen; somit liegt die Bestimmungsgrenze der beiden Verfahren etwa bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Das Gradienten-Verfahren weist mit ca. 30 % relativer Abweichung eine für Feststoffe übliche Wiederholpräzision, weshalb die Bestimmungsgrenze bei $< 0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ liegen wird. Die geringeren Streuungen beim Gradienten-Verfahren sind durch die höhere Einwaage und die damit verbundene größere Homogenität der Probe zu begründen.

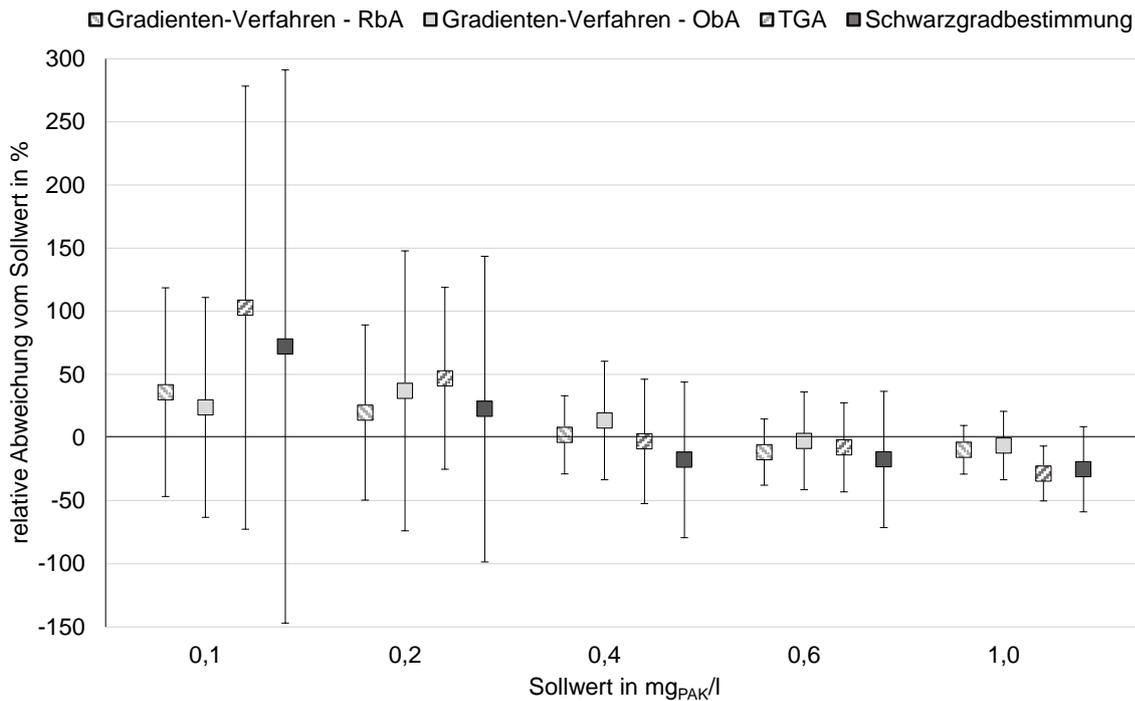


Bild 6-5: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (3. Ebene, gespikte Proben aller drei KA)

6.2 Bewertung der Verfahren und Anwendungshinweise

Vorbereitung der Filter für den PAK-Nachweis

Die Generierung von Filtern mit definierten PAK-Konzentrationen (gespikte Proben) birgt auch bei größter Sorgfalt diverse Fehlerquellen, die bei der Bewertung der Nachweisverfahren beachtet werden müssen. Beispiele für mögliche Fehlerquellen sind:

- Inhomogene Verteilung der PAK in der Stammsuspension
- Leichte Abweichungen von der einzustellenden PAK-Konzentration (Sollwert) durch Pipettierfehler bei der Dosierung der Stammsuspension in die einzelnen Abwasserproben
- Abweichungen der AFS_{KA} -Gehalte der einzelnen filtrierten Abwasservolumina, da auch durch gründliches Rühren keine vollständige Homogenität gewährleistet werden kann (für Auswertung relevant)

In der Praxis sind die genannten Aspekte im Rahmen der Kalibrierung (TGA und Gradienten-Verfahren) oder der Herstellung von Referenzskalen (Schwarzgradbestimmung) relevant. Soll realer PAK-haltiger KA-Ablauf auf den PAK-Gehalt untersucht werden, ist eine repräsentative Probenahme durchzuführen; wird nur ein Teil der entnommenen Probe filtriert, ist sicherzustellen, dass die zu filtrierende Abwassermenge aus einem homogenen Gemisch gewonnen wird.

Die Aufkonzentrierung der AFS (AFS_{KA} und AFS_{PAK}) durch Druckfiltration hat sich als geeignete und praktikable Methode erwiesen. Unter den gegebenen Randbedingungen war die Filtration eines Volumens von bis zu 250 ml bei Verwendung des Filters MN GF-6 (Schwarzgradbestimmung) bzw. eines Volumens von 1.000 ml bei Einsatz des Filters MN QF-10 (TGA und Gradienten-Verfahren) ohne vorzeitiges Verblocken der Filter möglich. Die Verwendung einer Edelstahldruckfiltration mit einem 200 ml-Aufgussraum führt dazu, dass der Filtriervorgang bei größeren Probenmengen in mehreren Schritten durchgeführt werden muss. Dies könnte durch einen größeren Aufgussraum vermieden werden, wobei eine größere innere Mantelfläche ggf. zu einem höheren Anteil der AFS führt, die an ihr haften und daher zunächst nicht auf den Filter gebracht werden. Unabhängig von der Größe des Aufgussraums wird daher empfohlen, diesen nach Abschluss der eigentlichen Filtration vollständig mit Filtrat zu spülen, wobei der Filter noch in der Filtration verbleibt, um die restlichen AFS aufzunehmen. Bei Filtergenerierung für die Schwarzgradbestimmung wird vorab der Filtration eine Homogenisierung der Probe durch schnelles Mixen empfohlen, um PAK, die eingebunden in die AFS_{KA} vorliegt, wieder herauszulösen.

Thermogravimetrische Analyse

Insgesamt zeigte sich die thermogravimetrische Analyse mit zweistufiger Heizmethode geeignet, um in der Zusammensetzung von Feststoffproben zwischen Pulveraktivkohle und kläranlagenbürtigen AFS zu unterscheiden. Das Vorgehen der manuellen Peak-Integration und der Ableitung spezifischer Zersetzungsparameter aus Messreihen bekannter Zusammensetzung hat sich in den durchgeführten Versuchen bewährt. Die Reproduzierbarkeit innerhalb der durchgeführten Doppelbestimmungen war sehr gut, falls für beide Proben die gleiche Trockenmethode gewählt wurde. Für die teilweise beobachteten Abweichungen in der PAK-Wiederfindung kommen, neben den oben genannten möglichen Fehlerquellen bei der Filtergenerierung, prinzipiell folgende Fehlerquellen in Frage, die in zukünftigen Messserien weiter Beachtung finden und bestenfalls ausgeschlossen werden sollten:

- Unterschiedliche Massenverluste unter N_2 durch Verwendung zweier alternativer Trockenmethoden, die sich auch durch nachträgliche rechnerische Korrektur nicht vollständig angleichen lassen
- Leichte Schwankungen der ermittelten Massenverluste durch Unsicherheiten bei der manuellen Peak-Integration
- Zeitlich veränderliches Zersetzungsverhalten der kläranlagenbürtigen AFS, was zu einer Streuung der mittleren spezifischen Zersetzungsparameter und dadurch zu Ungenauigkeiten bei der Konzentrationsberechnung führt

Die teilweise starken Schwankungen des Zersetzungsverhaltens werden als mögliche Limitierung der Methode eingeschätzt. Während der Parameter F_{Matrix} sowohl zeitlich als

auch im Vergleich der drei Kläranlagen recht stabil war, scheint F_{Degr} durch saisonale Schwankungen und Unterschiede im Anlagenbetrieb beeinflusst zu werden.

Gradienten-Verfahren

Das Gradienten-Verfahren nach DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) Teil A mittels trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom zeigte sich als geeignetes Verfahren um zwischen PAK und kläranlagenbürtigen AFS zu unterscheiden. Das Verfahren zeichnet sich durch eine geringere Streuung im Vergleich zur TGA aus. Lediglich nahe der unteren Anwendungsgrenze treten höhere Streuungen bei den Mehrfachbestimmungen auf. Auch bei der unselektiveren Auswertung mit den aggregierten Daten aus der 4. Ebene gibt es gute Übereinstimmungen mit den Sollwerten, was die breite Anwendbarkeit des Verfahrens nahelegt. Die Einhaltung der aktuell in der Norm vorgegeben maximalen Haltezeiten von acht Minuten innerhalb der einzelnen Temperaturbereiche ermöglicht i.d.R. eine Basislinientrennung der Kohlenstofffraktionen; durch eine manuelle Nachintegration bzw. bei Peakminima-Integration war die Bestimmung der Kohlenstofffraktionen noch selektiver. Die beiden Auswertemethoden (RbA und ObA) zeigten sich für die verwendete Kohle mit hohem ROC-Anteil als ähnlich gut geeignet, wobei die Standardabweichungen bei der RbA geringer waren. Die Reproduzierbarkeit innerhalb der durchgeführten Doppelbestimmungen war sehr gut. Abweichungen bei der PAK-Wiederfindung sind durch diverse Fehlerquellen bei der Filtergenerierung zu erklären (siehe oben); des Weiteren kommen folgende Fehlerquellen in Betracht, die durch weitere Verfahrensoptimierungen in Zukunft weiter reduziert bis ausgeschlossen werden sollten:

- Leichte Schwankungen der ermittelten Massenverluste durch manuellen Peak-Nachintegration bei nicht basisliniengetrennten Kohlenstofffraktionen
- veränderliches Zersetzungsverhalten der kläranlagenbürtigen AFS (ggf. in Abhängigkeit der Jahreszeit), was zu Ungenauigkeiten bei der Konzentrationsberechnung führt
- Peaktrennungsprobleme bei hohen TOC₄₀₀-Anteilen im kläranlagenbürtigen AFS

Innerhalb weiterer Untersuchungen sollte ermittelt werden, ob durch eine Verlängerung der Haltezeiten eine noch klarere Trennung der Kohlenstofffraktionen erreicht werden kann. Des Weiteren sollte getestet werden, ob in Einzelfällen die Wiederfindung von PAK-Spuren neben großen Organikanteilen (TOC₄₀₀) durch Anwendung des alternativen Temperaturprogramms B gemäß DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀), was sich beispielsweise durch den zusätzlichen Einsatz von N₂ als Trägergas vom

angewandten Temperaturprogramm unterscheidet, noch besser gelingt, da die ROC-Fraktion erst nach dem TIC₉₀₀ erscheint und somit die Peaks für den TOC₄₀₀ und den ROC nicht mehr ineinander übergehen.

Schwarzgradbestimmung

Die Schwarzgradbestimmung durch den Menschen kann keine verlässliche Methode zur Überprüfung eines potentiellen Grenzwertes (in den Grenzen der hier durchgeführten Betrachtungen mit PAK-Konzentrationen zwischen 0,0 und 1,0 mg_{PAK/l}) darstellen. Dabei scheint die Wahl des filtrierten Volumens nicht ausschlaggebend zu sein, da ähnliche Ergebnisse mit unterschiedlichen Volumina erzielt wurden. Da die Reproduzierbarkeit der Doppelbestimmungen (bewertet auf Basis der Mediane der Ergebnisse) sehr gut war, kann abgeleitet werden, dass große Abweichungen von den Sollwerten nicht in einzelnen Filtern begründet liegen. Merklichen Einfluss auf die Ergebnisse haben vielmehr

- die Abwassermatrizes der einzelnen KA sowie
- die Tatsache, dass eine subjektive Abschätzung erfolgt.

Die Differenzierung zwischen AFS_{KA} bzw. einer Abwasserfärbung und PAK mittels Schwarzgradbestimmung ist generell als schwierig zu bezeichnen, was sich in hohen Abweichungen von den Sollwerten und großen Schwankungsbreiten zeigte. Dabei ist nahezu irrelevant, welcher bspw. Berufsgruppe oder welchem Geschlecht die den Schwarzgrad bestimmende Person angehört; dennoch sind einige Personen deutlich besser geeignet als andere.

Unter der Voraussetzung einer gründlichen Einweisung und einer Sensibilisierung des Betriebspersonals für das Verfahren ist denkbar, dass die Schwarzgradbestimmung als Indikator für den PAK-Abtrieb herangezogen werden kann, woraufhin weitere Maßnahmen, wie die kurzfristige Anpassung der Betriebsführung oder perspektivisch auch die Notwendigkeit einer quantitativen Analyse durch bspw. TGA oder Gradienten-Verfahren, entschieden werden.

6.3 Kostenermittlung

Es wird davon ausgegangen, dass die Durchführung der TGA oder des Gradienten-Verfahrens auf größeren KA (Zentralkläranlagen) erfolgen würde, die über eine Druckfiltration (alternativ Vakuumfiltration), hinreichend genaue Analysewaagen (Ablesbarkeit 0,0001 g), die notwendigen Gasanschlüsse, und die ansonsten labortypische Ausstattung verfügen. Diese Positionen gehen daher nicht in die Kostenberechnung ein. Ebenso werden der personelle Zeitaufwand für die Probenahme und die Kosten für die Erstellung kläranlagenspezifischer Kalibriergeraden nicht berücksichtigt.

Da in den hier durchgeführten Untersuchungen für die TGA und das Gradienten-Verfahren (ObA) die Berechnungen unter Zuhilfenahme des separat bestimmten AFS-Gehalts erfolgten, geht die AFS-Bestimmung in die Kostenermittlung ein.

Die Kostenberechnung basiert im ersten Ansatz auf der Annahme, dass der PAK-Gehalt im Ablauf einer KA an fünf Tagen pro Woche (260 Tage pro Jahr) durch Doppelbestimmungen ermittelt wird. In einem weiteren Ansatz werden die Kosten für eine Vollausslastung der Analysengeräte (520 Doppelbestimmungen für die TGA und 5.000 Doppelbestimmungen für das Gradienten-Verfahren) dargestellt. Für die TGA wird von einer wöchentlichen Gerätekalibrierung ausgegangen; für das Gradienten-Verfahren wird von 260 Gerätekalibrierungen pro Jahr ausgegangen. Für die Analysegeräte (TGA und Gradienten-Verfahren) wird eine Nutzungsdauer von zehn Jahren angesetzt.

In Tabelle 6-1 ist der Zeitaufwand für Filtergenerierung, Messen und Bewerten bei einer Doppelbestimmung für die drei Verfahren dargestellt.

Tabelle 6-1: Zeitaufwand für Filtergenerierung, Messen und Bewerten (Doppelbestimmung)

	TGA	Gradienten-Verfahren	Schwarzgradbestimmung
Hin- und Rückwiegen der Filter	2 x 5 min	2 x 5 min	-
Filtration	2 x 5 min	2 x 5 min	2 x 3 min*
AFS-Bestimmung	1 x 5 min	1 x 5 min	-
Einwiegen der Proben und Starten der Sequenzen	2 x 5 min	2 x 5 min	-
Messen und Abkühlen / Bewerten, davon Arbeitszeit	2 x 330 min 2 x 5 min Auswertung	2 x 45 min 2 x 5 min	2 x 1 min
Arbeitszeit gesamt	45 min	45 min	8 min

*ohne Homogenisieren der Probe

In Tabelle 6-2 und Tabelle 6-3 sind die Kosten für eine Doppelbestimmung des PAK-Gehalts durch die TGA bei 260 bzw. 520 Doppelbestimmungen pro Jahr dargestellt.

Tabelle 6-2: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei 260 DB/Jahr, TGA

	Aufwand/ Anzahl	Kostenansatz	Kosten in €/DB
Investitionen		30.000 €/10a	11,54
Wartungskosten		2.000 €/a	7,69
Arbeitszeit für eine Doppelbestimmung			
Gerätekalisierung (anteilig)	0,4 h	36,0 €/h	2,88
Filtration und Bewertung	0,75 h	36,0 €/h	27,00
Verbrauchsmaterial für eine Doppelbestimmung			
GF-Filter (MN GF-10, ø 47 mm) für PAK-Bestimmung	2 Stück	1,5 €/Stück	3,00
Papierfilter (Schwarzband, ø 47 mm) als Stützfilter	2 Stück	0,1 €/Stück	0,20
GF-Filter (MN GF-6, ø 47 mm) für AFS-Bestimmung	1 Stück	0,4 €/Stück	0,40
Sauerstoff u. Stickstoff für Analyse (60 €/10.000 l)	36 l	0,006 €/l	0,22
Sauerstoff u. Stickstoff für Kalibrierung u. Blindwert (anteilig)	200 l	0,006 €/l	0,24
Summe			53,17

Tabelle 6-3: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei Vollausslastung (520 DB/Jahr), TGA

	Aufwand/ Anzahl	Kostenansatz	Kosten in €/DB
Investitionen		30.000 €/10a	5,77
Wartungskosten		2.000 €/a	3,85
Arbeitszeit für eine Doppelbestimmung			
Gerätekalisierung (anteilig)	0,4 h	36,0 €/h	1,44
Filtration und Bewertung	0,75 h	36,0 €/h	27,00
Verbrauchsmaterial für eine Doppelbestimmung			
GF-Filter (MN GF-10, ø 47 mm) für PAK-Bestimmung	2 Stück	1,5 €/Stück	3,00
Papierfilter (Schwarzband, ø 47 mm) als Stützfilter	2 Stück	0,1 €/Stück	0,20
GF-Filter (MN GF-6, ø 47 mm) für AFS-Bestimmung	1 Stück	0,4 €/Stück	0,40
Sauerstoff u. Stickstoff für Analyse (60 €/10.000 l)	36 l	0,006 €/l	0,22
Sauerstoff u. Stickstoff für Kalibrierung u. Blindwert (anteilig)	200 l	0,006 €/l	0,12
Summe			41,99

In Tabelle 6-4 und Tabelle 6-5 sind die Kosten für eine Doppelbestimmung des PAK-Gehalts durch das Gradienten-Verfahren bei 260 bzw. 5.000 Doppelbestimmungen pro Jahr dargestellt.

Tabelle 6-4: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei 260 DB/Jahr, Gradienten-Verfahren

	Aufwand/ Anzahl	Kostenansatz	Kosten in €/DB
Investitionen		42.000 €/10a	16,15
Wartungskosten		4.000 €/a	15,38
Arbeitszeit für eine Doppelbestimmung			
Gerätekalibrierung (anteilig)	0,40 h	36,0 €/h	14,40
Filtration und Bewertung	0,75 h	36,0 €/h	27,00
Verbrauchsmaterial für eine Doppelbestimmung			
GF-Filter (MN GF-10, ø 47 mm) für PAK-Bestimmung	2 Stück	1,5 €/Stück	3,00
Papierfilter (Schwarzband, ø 47 mm) als Stützfilter	2 Stück	0,1 €/Stück	0,20
GF-Filter (MN GF-6, ø 47 mm) für AFS-Bestimmung	1 Stück	0,4 €/Stück	0,40
Sauerstoff für Analyse (60 €/10.000 l)	18 l	0,006 €/l	0,11
Sauerstoff für Kalibrierung und Blindwert (anteilig)	101 l	0,006 €/l	0,61
Summe			77,25

Tabelle 6-5: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB) bei Volllauslastung (5.000 DB/Jahr), Gradienten-Verfahren

	Aufwand/ Anzahl	Kostenansatz	Kosten in €/DB
Investitionen		42.000 €/10a	0,84
Wartungskosten		4.000 €/a	0,80
Arbeitszeit für eine Doppelbestimmung			
Gerätekalibrierung (anteilig)	0,40 h	36,0 €/h	0,75
Filtration und Bewertung	0,75 h	36,0 €/h	27,00
Verbrauchsmaterial für eine Doppelbestimmung			
GF-Filter (MN GF-10, ø 47 mm) für PAK-Bestimmung	2 Stück	1,5 €/Stück	3,00
Papierfilter (Schwarzband, ø 47 mm) als Stützfilter	2 Stück	0,1 €/Stück	0,20
GF-Filter (MN GF-6, ø 47 mm) für AFS-Bestimmung	1 Stück	0,4 €/Stück	0,40
Sauerstoff für Analyse (60 €/10.000 l)	18 l	0,006 €/l	0,11
Sauerstoff für Kalibrierung und Blindwert (anteilig)	101 l	0,006 €/l	0,03
Summe			33,13

In Tabelle 6-6 sind die Kosten für die Abschätzung des PAK-Gehalts durch die Schwarzgradbestimmung (Doppelbestimmung anhand zweier Filter) dargestellt.

Tabelle 6-6: Kosten für eine Doppelbestimmung (DB), Schwarzgradbestimmung

	Aufwand/ Anzahl	Kostenansatz	Kosten in €/DB
Arbeitszeit für eine Doppelbestimmung			
Filtration und Bewertung	0,13 h	36,0 €/h	4,80
Verbrauchsmaterial für eine Doppelbestimmung			
GF-Filter (MN GF-6, ø 47 mm) für PAK-Bestimmung	2 Stück	0,40 €/Stück	0,80
Summe			5,60

7 Zusammenfassung und Ausblick

Beim Einsatz von PAK auf Kläranlagen ist das Erreichen eines nahezu PAK-freien Ablaufs wesentlich hinsichtlich einer weitreichenden Spurenstoffelimination. Allerdings fehlen bislang Verfahren zum quantitativen Nachweis der PAK im KA-Ablauf; so sind bspw. Summenparameter, wie Trübung oder AFS, nicht für eine Differenzierung zwischen PAK und weiteren Abwasserinhaltsstoffen geeignet. Aufgrund der fehlenden Nachweismethoden existiert bislang noch kein Grenzwert für PAK im Kläranlagenablauf.

Derzeit wird zur Abschätzung des PAK-Abtriebs, primär im Rahmen des Betriebs von Versuchsanlagen, häufig das halbquantitative Verfahren der Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010) eingesetzt. Das Abwasser wird bei diesem Verfahren über einen Membranfilter filtriert, der visuell mit generierten Membranfiltern definierter PAK-Konzentration verglichen wird. Für einen quantitativen Nachweis von PAK wurden bereits Untersuchungen mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und dem Gradienten-Verfahren durchgeführt; bei den Verfahren durchlaufen die zu bestimmenden Proben definierte Heizprogramme, bestehend aus Temperatur und Gasatmosphäre. Die PAK-Bestimmung erfolgt über die temperaturbezogene und stoffspezifische Massenänderung (TGA) bzw. die selektive Detektion von Kohlendioxid als Verbrennungs- und Zersetzungsprodukt der Kohlenstoffverbindungen und Carbonate (Gradienten-Verfahren). Die notwendige Aufkonzentrierung der Feststoffe erfolgt dabei i.d.R. durch Zentrifugen und Hydrozyklone.

In den hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Schwarzgradbestimmung, die thermogravimetrische Analyse (TGA) und das Gradienten-Verfahren erstmals unter gleichen Bedingungen an gleichen Proben zur Bestimmung der PAK-Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen untersucht, sodass eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse erfolgen konnte. Die Aufkonzentrierung der PAK (PAK Norit[®] SAE Super) und weiterer Feststoffe erfolgte durch Druckfiltration von max. 1 l Proben (Ablauf Nachklärung). Die verwendeten Proben stammten aus dem Ablauf Nachklärung dreier großtechnischer Kläranlagen, die zur Einstellung definierter PAK-Konzentrationen (0,0–1,0 mg_{PAK}/l) durch Aufstocken mit PAK versetzt wurden und einer unter PAK-Dosierung betriebenen halbtechnischen Versuchsanlage.

Mit der verwendeten Druckfiltration war die vollständige Filtration von bis zu einem Liter Kläranlagenablauf ohne vorzeitiges Verblocken und ohne Reißen der Filter zügig möglich. Ein Problem bestand allerdings in der Bestimmung der Feststoffbelegung der Filter durch Differenzbildung der Filtergewichte vor und nach der Filtration, da die theoretische Belegung mit Feststoffen trotz Vorbehandlung der Filter durch ggf. Spülen und Trocknen nicht vollständig wiedergefunden werden konnte. Die Berechnungen erfolgten in den hier durchgeführten Untersuchungen daher unter Einbeziehung des zusätzlich bestimmten AFS-Gehalts sowie durch Aufsummierung der dosierten PAK-Menge. In weiteren Untersuchungen sollte im Hinblick auf die Fehlerminimierung das Vorgehen dahingehend opti-

miert werden, dass die separate AFS-Bestimmung entfallen kann. Dabei muss geprüft werden, ob die verwendeten temperaturstabilen Glasfaserfilter die Qualitätskriterien der DIN EN 872 erfüllen und neben der PAK-Bestimmung auch für die AFS-Bestimmung verwendet werden können.

Innerhalb der vergleichenden Untersuchungen zur Schwarzgradbestimmung wurden, in Abweichung zum Verfahren nach METZGER (2010) mit Membranfiltern, die kostengünstigeren Glasfaserfilter eingesetzt, da in Voruntersuchungen zum Vergleich beider Filterarten im Hinblick auf die Abweichungen von den Sollwerten (definierte PAK-Konzentrationen) ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Die Bestimmung der PAK-Gehalte erfolgte durch eine Probandenbefragung mit insgesamt 50 Personen aus dem Bereich der Siedlungswasserwirtschaft. Es konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede in den Bewertungen (Schwarzgradbestimmungen) der einzelnen Probanden und auch einzelner Untergruppen (Geschlecht, Brillenträger, Alter, Beruf) als eher gering zu bewerten sind. Auch die Wahl des filtrierten Volumens (100 oder 250 ml) beeinflusst die Güte der Ergebnisse nur unwesentlich; die zu bewertende Probe selbst (Abwassermatrix der einzelnen KA) hat hingegen bedeutenden Einfluss auf die Abweichungen der Angaben einer Schwarzgradbestimmung vom tatsächlichen PAK-Gehalt. Die im Rahmen der Untersuchungen bestimmte allgemeine untere Anwendungsgrenze des Verfahrens der Schwarzgradbestimmung liegt bei $0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Aufgrund der großen Spannweiten der Angaben und teilweise nahezu durchgängiger Unterschätzungen des PAK-Gehalts kann das Verfahren der Schwarzgradbestimmung jedoch nur als praktikable Screening-Methode für eine erste Abschätzung des PAK-Abtriebs herangezogen werden. Auf Basis dessen können ggf. weitere Maßnahmen, wie die kurzfristige Anpassung der Betriebsführung oder perspektivisch auch die Notwendigkeit einer quantitativen Analyse, entschieden werden.

Die Ermittlung der PAK-Gehalte durch die TGA und das Gradienten-Verfahren erfolgte auf Basis von Kalibriergeraden, die für die einzelnen von zwei Chargen einer Probenahme (1. Ebene), beide Chargen einer Probenahme (2. Ebene), beide Chargen von insgesamt drei Probenahmen an einer Kläranlage (3. Ebene) und beide Chargen von drei Probenahmen an allen drei Kläranlagen (4. Ebene) erstellt wurden. Hinsichtlich einer möglichen Anwendung der PAK-Nachweisverfahren in der Praxis ohne eine Kalibrierung bei jeder Probenahme sind die Ergebnisse ab der 3. Ebene relevant, also auf der Ebene, auf der eine kläranlagenspezifische Kalibrierung erfolgte.

Die TGA ergab nach Einfachbestimmung (1. Ebene) in der Regel eine präzise Wiederfindung der dosierten PAK mit nur geringen Standardabweichungen, während die Auswertung aller Proben einer Kläranlage (3. Ebene) naturgemäß zu größerer Streuung führte; niedrige PAK-Konzentrationen wurden dabei tendenziell überbewertet, während bei der höchsten PAK-Dosis von $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ die ermittelten Werte deutlich unter $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ lagen (im Mittel bei $0,71 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (KA Eschweiler), $0,65 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ (KA Neuss-Süd), $0,89 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$

(KA Aachen-Soers). Für die Proben der KA Neuss-Süd war dabei besonders deutlich zu beobachten, dass die PAK-Wiederfindung auf 1. und 2. Ebene noch recht gut war, während sie auf Kläranlagenebene (3. Ebene) deutlich nachlässt (höhere Abweichungen von den Sollwerten und größere Standardabweichungen); dies ist bedingt durch eine vergleichsweise schlechte Überlagerung der Kalibriergeraden. Hier erscheint es folglich besonders wichtig, die ermittelten Parameter der Kalibriergeraden auf Plausibilität zu überprüfen und bei der Durchführung zukünftiger Messserien zu untersuchen, ob eine Bestimmung der Parameter jeweils auf Ebene einzelner Probenahmen und eine anschließende arithmetische Mittelung der Berechnung auf Kläranlagenebene, wie hier durchgeführt, vorzuziehen ist. Auch für die Berechnung auf 4. Ebene wäre zu überprüfen, ob dieses Vorgehen zu besseren Ergebnissen führt.

Für das Gradienten-Verfahren wurden zwei Auswertemethoden entwickelt: bei der ROC-basierten Auswertung wurde der PAK-Gehalt auf Basis der ROC-Gehalte ermittelt. Bei der Organik-basierten Auswertung gingen zusätzlich zum ROC der TOC_{400} und der AFS-Gehalt in die Berechnung der PAK-Gehalte ein. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da die Anteile der Kohlenstofffraktionen am Gesamt-Kohlenstoff in PAK-Produkten sehr unterschiedlich sein können. Eine ROC-basierte Auswertung könnte daher gut für ein ROC-reiches PAK-Produkt geeignet sein, jedoch weniger gut für ein ROC-armes. Die Ergebnisse auf 1. Ebene zeigen für die meisten Proben sehr hohe Übereinstimmungen der Sollwerte mit den ermittelten PAK-Konzentrationen und Standardabweichungen; ein Vergleich der Ergebnisse für beide Auswertemethoden zeigte nur minimale Unterschiede. Lediglich für die Proben einer der drei Kläranlagen wurden bereits auf dieser Ebene vergleichsweise größere Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten und höhere Standardabweichungen mit der Organik-basierten Auswertung beobachtet. Für die Proben, bei denen auf 1. Ebene eine gute PAK-Wiederfindung gelungen war, konnte mit beiden Auswertemethoden auch bei Auswertung auf 3. Ebene eine gute PAK-Wiederfindung erreicht werden, naturgemäß mit höheren Standardabweichungen als bei Auswertung auf 1. Ebene. Für die in diesen Untersuchungen eingesetzte PAK führten beide Auswertemethoden zu ähnlichen Ergebnissen, wobei die ROC-basierte Auswertung hier etwas besser war. Aufgrund der Heterogenitäten hinsichtlich der ROC- und TOC_{400} -Anteile bei unterschiedlichen PAK-Produkten sollte in weiteren Untersuchungen gezielt untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem eingesetzten PAK-Produkt und der zu wählenden Auswertemethode besteht.

Im Hinblick auf kläranlagenspezifische sowie kläranlagenübergreifende Kalibrierungen der Methoden (TGA und Gradienten-Verfahren) sollten weitere Messserien durchgeführt werden, wobei ein Fokus auf den Schwankungsbreiten der Kalibrierparameter liegen sollte und in diesem Zusammenhang bspw. abgeklärt werden sollte, ob und wie sich die Schlammzusammensetzung mit saisonalen Einflüssen verändert.

Die Ergebnisse der TGA weisen bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ eine höhere Streuung auf als bei höheren Konzentrationen; somit liegt die Bestimmungsgrenze des Verfahrens etwa bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Die TGA ist eine etablierte robuste Methode zur Gehaltsbestimmung in Feststoffen durch Massenverluste. Aufgrund der geringeren Einwaagemöglichkeiten mussten die hier verwendeten Filter geteilt werden, was höhere Streuungen bzw. Inhomogenitäten in den Messungen begründen könnte. Das Gradienten-Verfahren weist bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ mit ca. 30 % relativer Abweichung eine für Feststoffe übliche Wiederholpräzision, weshalb die Bestimmungsgrenze bei $< 0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ liegen wird. Die geringeren Streuungen beim Gradienten-Verfahren im Vergleich zur TGA sind durch die höhere Einwaage und die damit verbundene größere Homogenität der Probe und die höhere Messgenauigkeit (0,01–0,10 % gegenüber 0,2 % bei der TGA) zu begründen.

Die Filter der Ablaufproben der halbtechnischen Versuchsanlage zeigten sowohl für die TGA als auch das Gradienten-Verfahren i.d.R. eine sehr gute Reproduzierbarkeit innerhalb der Doppelbestimmungen. Der Vergleich der Ergebnisse zwischen den PAK-Nachweisverfahren sowie den unterschiedlichen Auswertemethoden zeigt jedoch häufig größere Abweichungen voneinander. Evtl. liegen die Unterschiede darin begründet, dass für die Berechnung der PAK-Gehalte der Filter die Kalibriergeraden der KA Neuss-Süd herangezogen wurden, diese aber nicht gut oder für alle Verfahren gleichermaßen gut geeignet sind. Für Kläranlagen, auf denen bereits PAK eingesetzt wird, sollte in der Zukunft getestet werden, ob und wie durch Aufstockung von Ablaufproben mit anschließender Filtration und Analytik eine kläranlagenspezifische Kalibrierung erfolgen kann, sodass die Methoden zum PAK-Nachweis auch auf diesen Anlagen und ggf. ohne eine erfolgreiche Kalibrierung auf 4. Ebene Anwendung finden können.

Die Kosten für die Bestimmung des PAK-Gehalts betragen, abhängig von der Auslastung der Analysengeräte, zwischen 42 und 53 € je Doppelbestimmung für die TGA und zwischen 33 und 77 € je Doppelbestimmung für das Gradienten-Verfahren. Für die Schwarzgradbestimmung, die ggf. jedoch nur zu einer ersten Abschätzung des PAK-Gehalts herangezogen werden kann, müssen je Doppelbestimmung etwa 6 € angesetzt werden.

Literaturverzeichnis

BORNEMANN, C., PINNEKAMP, J., YÜCE, S., HERR, J., JAGEMANN, P., LYKO, S., BENSTÖM, F., MONTAG, D., PLATZ, C., WELT, M., BIEBERSDORF, N., KRAUB, J. M., KOLISCH, G., OSTHOFF, T., TAUDIEN, Y., ROLFS, T., STEPKES, H. (2012): Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (Mikroflock). Abschlussbericht, RWTH Aachen, ISA.

CABOT NORIT ACTIVATED CARBON (2015): Datenblatt Norit® SAE SUPER vom 16.09.2015 Herstellerinformationen.

CARLROTH (2017): Quarzfaser-Rundfilter MN QF-10 von Macherey-Nagel. Online verfügbar unter https://www.carlroth.com/de/de/Laborbedarf/Filtration,-Wasseraufbereitung,-Dialyse/Glas--Quarzfaserfilter/Quarzfaser-Rundfilter-MN-QF-10/p/00000007000312ac00020023_de, Zugriff am: 06.11.2017.

DANJES, M. (2014): Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Barntrop durch Pulver-Aktivkohle und anschließender Abtrennung der Feststoffe unter Einsatz des Fuzzy-Filters - Machbarkeitsstudie, Hg. v. Stadt Barntrop. Online verfügbar unter <http://docplayer.org/51456774-Stadt-barntrup-der-buergermeister-kreis-lippe-reg-bez-detmold.html>, Zugriff am: 07.11.2017.

DANJES, M. (2015): Elimination von Mikroschadstoffen durch Pulver-Aktivkohle und anschließender Abtrennung der Feststoffe unter Einsatz des Fuzzy-Filtery auf der Kläranlage Barntrop Testphase 2014 "Betriebliche Aspekte". Kurzbericht, Hg. v. Stadt Barntrop. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Kurzbericht_Machbarkeitsstudie_Testphase_2014.pdf, Zugriff am: 07.11.2017.

DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC400, ROC, TIC900).

DIN 38409-2:1987-03: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2).

DIN 51006:2005-07: Thermische Analyse (TA) – Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen.

DIN EN 1484:1997-08: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).

DIN EN 872:2005-04: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung suspendierter Stoffe - Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter.

DIN EN ISO 11358-1:2014-10: Kunststoffe – Thermogravimetrie (TG) von Polymeren.

- ELWAS-WEB (2017): elektronisches wasserwirtschaftliches Verbundsystem für die Wasserwirtschaftsverwaltung in NRW, Hg. v. Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Online verfügbar unter www.elwasweb.nrw.de.
- FOLGUERAS, B., DÍAZ, R., XIBERTA, J., PRIETO, I. (2003): Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge. *Fuel*. 82, S. 2051–2055.
- FRANK, K., STOLL J.-M., THOMANN, M., SOBASZKIEWICZ, M., BOLLER, M., FREISLER, PETER (2015): PAK im Belebtschlammbecken - Elimination von Mikroverunreinigungen in der ARA mit Pulveraktivkohle im Belebtschlammbecken, Hochschule für Technik Rapperswil, Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik. Online verfügbar unter https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/03_Aktivkohle/150218_Abschlussbericht_Mikro_Pak.pdf, Zugriff am: 07.11.2017.
- FÜGLEIN, E., BÖHM, A., DREWS, D., SIEBENHAAR, S. (2001): Thermische Analyse zur Charakterisierung des Feststoffanteils im Überschussschlamm aus der biologischen Abwasserbehandlung, Jahrestagung GDCh, UÖ-ANA005, Würzburg.
- FÜGLEIN, E., VOGEL, A., KERN, F. (2009): Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Energiepflanzen, Jahrestagung GEFTA, Gießen.
- HAIST-GULDE, B. (2006): Untersuchungen zum Verhalten von Pulveraktivkohlen hinsichtlich Benetzbarkeit und Rückhalt durch Flockenfiltration bei der Aufbereitung von Talsperrenwasser, Abschlussbericht Dezember 2006, Verbundforschungsvorhaben ATT-ZVWKK (unveröffentlicht).
- HUBER, L. (1998): Validation of Analytical Methods: Review and Strategy. *LC-GC International*. February 1998, S. 96–105.
- KRAHNSTÖVER, T., PLATTNER, J., WINTGENS, T. (2016): Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). *Water research* (101), S. 510–518.
- KRAHNSTÖVER, T., WINTGENS, T. (2017): Aktivkohle-Nachweis im Abwasser - Quantitativer und selektiver Nachweis niedriger PAK-Konzentrationen mittels Thermogravimetrie. *Aqua & Gas* (1), S. 32–37.
- MALMS, S., MONTAG, D., EHM, J.-H., GEBHARDT, W., IHSANE-MONTAZEM, V., SIKORA, U., HUKÉ, A., SCHUMACHER, S., PINNEKAMP, J. (2018): Simultane Aktivkohlezugabe in die biologische Reinigungsstufe – SIMPAK. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

METZGER, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser - Verfahrenstechnische, betriebliche und ökonomische Aspekte bei der Entfernung von Spurenstoffen. Oldenburg Industrieverlag, München. ISBN 9783835632318.

METZGER, S., RÖßLER, A., KAPP, H. (2011): Optimierung der Pulveraktivkohleabtrennung durch Filtration als Grundlage zur Anlagendimensionierung: Erweiterung kommunaler Kläranlagen durch eine adsorptive Stufe zur Elimination organischer Spurenstoffe Abschlussbericht, Teilprojekt 2B [Verbundprojekt: Entwicklung einer adsorptiven Stufe zur Elimination organischer Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen].

OTERO, M., GÓMEZ, X., GARCÍA, A. I., MORÁN, A. (2007): Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment. *Chemosphere*. 69 (11), S. 1740–1750.

PLATZ, S. (2015): Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2015. DIV Dt. Industrieverl., München (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 228). ISBN 9783835672970.

VOGEL, A., PLATZ, S., GADOW, R., STEINMETZ, H. (2015): Nachweis von Aktivkohle im Ablauf von Abwasserbehandlungsanlagen - Aktuelle Verfahren und künftige Möglichkeiten. In: RWTH Aachen (Hrsg.): 11. Aachener Tagung Wassertechnologie: Verfahren der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, S. 47–55.

VU, T. T. (2009): Behandlung von biologisch vorgereinigtem Deponiesickerwasser mit Pulveraktivkohle und deren Nachweis im kommunalen Abwasser. Diplomarbeit, Universität Stuttgart. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft.

VU, T. T., VOGEL, A., FÜGLEIN, E., PLATZ, S., MENZEL, U. (2012): Nachweis von Pulveraktivkohle in Abwässern mithilfe der Thermogravimetrie. *KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall* (Nr. 3), S. 208–218. DOI: 10.3242/kae2012.03.003.

Anhang 1 – Thermogravimetrische Analyse

Tabelle A 1: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Eschweiler, 1. und 2. Gerade (TGA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	AN ₂ in mg*	AO ₂ in mg	Korrekturfaktor	Korrig. AN ₂	C _{PAK_soll} /AFS	AFS in mg/l	F _{TGA}	1. Gerade: Einfachbestimmung					2. Gerade: Doppelbestimmung				
									a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}
E1_1	0,0	0,680	0,723	-	0,975	0,00	2,97	0,426	2,073	-0,874	0,729	1,199	0,03	2,237	-0,936	0,720	1,301	0,05
	0,1	1,223	1,375	-	1,755	0,03	3,07	0,439					0,11					0,14
	0,2	1,029	1,179	-	1,476	0,06	3,17	0,444					0,15					0,18
	0,4	0,737	1,021	-	1,057	0,12	3,37	0,491					0,49					0,55
	0,6	1,000	1,391	-	1,434	0,17	3,57	0,492					0,52					0,59
	1,0	n.a.	n.a.	-	-	0,25	3,97	n.b.					n.b.					n.b.
E1_2	0,0	0,749	0,750	-	1,074	0,00	4,05	0,411	2,979	-1,253	0,726	1,726	-0,12	2,237	-0,936	0,720	1,301	-0,07
	0,1	0,808	0,908	-	1,158	0,02	4,15	0,439					0,23					0,19
	0,2	1,062	1,258	-	1,523	0,05	4,25	0,452					0,40					0,32
	0,4	1,209	1,400	-	1,734	0,09	4,45	0,447					0,35					0,28
	0,6	n.a.	n.a.	-	-	0,13	4,65	n.b.					n.b.					n.b.
	1,0	1,523	1,967	-	2,184	0,20	5,05	0,474					0,80					0,63
E2_1	0,0	0,867	0,728	0,732	1,243	0,00	5,00	0,369	1,573	-0,593	0,605	0,980	-0,06	1,606	-0,612	0,616	0,994	-0,10
	0,1	1,328	1,234	0,768	1,904	0,02	5,10	0,393					0,13					0,10
	0,2	1,713	1,839	0,606	2,457	0,04	5,20	0,428					0,42					0,39
	0,4	1,480	1,486	0,741	2,122	0,07	5,40	0,412					0,30					0,27
	0,6	1,737	2,036	0,666	2,490	0,11	5,60	0,450					0,64					0,62
	1,0	1,452	1,825	0,670	2,082	0,17	6,00	0,467					0,85					0,83
E2_2	0,0	2,904	1,786	-	-	0,00	6,30	0,381	1,654	-0,638	0,628	1,016	-0,05	1,606	-0,612	0,616	0,994	0,00
	0,1	2,990	2,135	-	-	0,02	6,40	0,417					0,33					0,36
	0,2	2,806	1,825	-	-	0,03	6,50	0,394					0,09					0,13
	0,4	3,031	2,256	-	-	0,06	6,70	0,427					0,45					0,49
	0,6	3,219	2,512	-	-	0,09	6,90	0,438					0,60					0,63
	1,0	3,035	2,558	-	-	0,14	7,30	0,457					0,86					0,89
E3_1	0,0	3,003	1,482	-	-	0,00	5,80	0,330	1,665	-0,560	0,506	1,105	-0,06	1,357	-0,451	0,498	0,906	-0,02
	0,1	2,980	1,571	-	-	0,02	5,90	0,345					0,09					0,10
	0,2	2,825	1,666	-	-	0,03	6,00	0,371					0,35					0,31
	0,4	3,261	1,934	-	-	0,06	6,20	0,372					0,37					0,33
	0,6	n.a.	n.a.	-	-	0,09	6,40	n.b.					n.b.					n.b.
	1,0	3,502	2,527	-	-	0,15	6,80	0,419					0,94					0,80
E3_2	0,0	2,806	1,347	-	-	0,00	6,20	0,324	1,216	-0,402	0,494	0,814	-0,05	1,357	-0,451	0,498	0,906	-0,07
	0,1	2,603	1,335	-	-	0,02	6,30	0,339					0,06					0,06
	0,2	2,979	1,711	-	-	0,03	6,40	0,365					0,27					0,28
	0,4	2,915	1,904	-	-	0,06	6,60	0,395					0,52					0,56
	0,6	3,036	2,057	-	-	0,09	6,80	0,404					0,61					0,66
	1,0	3,070	2,337	-	-	0,14	7,20	0,432					0,89					0,97

*kursiv dargestellte Werte wurden mit Gerät 2 gemessen

Tabelle A 2: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Eschweiler, 3. und 4. Gerade (TGA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	A _{N₂} in mg*	A _{O₂} in mg	Korrekturfaktor	Korrig. A _{N₂}	C _{PAK_soll} /AFS	AFS in mg/l	F _{TGA}	3. Gerade: KA-spezifisch				4. Gerade: alle KA					
									a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}
E1_1	0,0	0,680	0,723	-	0,975	0,00	2,97	0,426	0,901	-0,310	0,524	0,591	0,22	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,20
	0,1	1,223	1,375	-	1,755	0,03	3,07	0,439					0,26					0,25
	0,2	1,029	1,179	-	1,476	0,06	3,17	0,444					0,29					0,27
	0,4	0,737	1,021	-	1,057	0,12	3,37	0,491					0,45					0,43
	0,6	1,000	1,391	-	1,434	0,17	3,57	0,492					0,48					0,46
	1,0	n.a.	n.a.	-	-	0,25	3,97	n.b.					n.b.					n.b.
E1_2	0,0	0,749	0,750	-	1,074	0,00	4,05	0,411	0,901	-0,310	0,524	0,591	0,25	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,22
	0,1	0,808	0,908	-	1,158	0,02	4,15	0,439					0,36					0,34
	0,2	1,062	1,258	-	1,523	0,05	4,25	0,452					0,42					0,39
	0,4	1,209	1,400	-	1,734	0,09	4,45	0,447					0,41					0,39
	0,6	n.a.	n.a.	-	-	0,13	4,65	n.b.					n.b.					n.b.
	1,0	1,523	1,967	-	2,184	0,20	5,05	0,474					0,59					0,56
E2_1	0,0	0,867	0,728	0,732	1,243	0,00	5,00	0,369	0,901	-0,310	0,524	0,591	0,11	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,09
	0,1	1,328	1,234	0,768	1,904	0,02	5,10	0,393					0,23					0,20
	0,2	1,713	1,839	0,606	2,457	0,04	5,20	0,428					0,39					0,37
	0,4	1,480	1,486	0,741	2,122	0,07	5,40	0,412					0,33					0,30
	0,6	1,737	2,036	0,666	2,490	0,11	5,60	0,450					0,53					0,50
	1,0	1,452	1,825	0,670	2,082	0,17	6,00	0,467					0,67					0,63
E2_2	0,0	2,904	1,786	-	-	0,00	6,30	0,381	0,901	-0,310	0,524	0,591	0,21	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,18
	0,1	2,990	2,135	-	-	0,02	6,40	0,417					0,42					0,39
	0,2	2,806	1,825	-	-	0,03	6,50	0,394					0,29					0,26
	0,4	3,031	2,256	-	-	0,06	6,70	0,427					0,50					0,47
	0,6	3,219	2,512	-	-	0,09	6,90	0,438					0,59					0,55
	1,0	3,035	2,558	-	-	0,14	7,30	0,457					0,75					0,71
E3_1	0,0	3,003	1,482	-	-	0,00	5,80	0,330	0,901	-0,310	0,524	0,591	-0,07	0,889	-0,310	0,535	0,579	-0,09
	0,1	2,980	1,571	-	-	0,02	5,90	0,345					0,01					-0,02
	0,2	2,825	1,666	-	-	0,03	6,00	0,371					0,15					0,12
	0,4	3,261	1,934	-	-	0,06	6,20	0,372					0,16					0,13
	0,6	n.a.	n.a.	-	-	0,09	6,40	n.b.					n.b.					n.b.
	1,0	3,502	2,527	-	-	0,15	6,80	0,419					0,46					0,43
E3_2	0,0	2,806	1,347	-	-	0,00	6,20	0,324	0,901	-0,310	0,524	0,591	-0,11	0,889	-0,310	0,535	0,579	-0,13
	0,1	2,603	1,335	-	-	0,02	6,30	0,339					-0,03					-0,05
	0,2	2,979	1,711	-	-	0,03	6,40	0,365					0,12					0,09
	0,4	2,915	1,904	-	-	0,06	6,60	0,395					0,31					0,27
	0,6	3,036	2,057	-	-	0,09	6,80	0,404					0,37					0,33
	1,0	3,070	2,337	-	-	0,14	7,20	0,432					0,57					0,54

*kursiv dargestellte Werte wurden mit Gerät 2 gemessen

Tabelle A 3: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Neuss-Süd, 1. und 2. Gerade (TGA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	AN ₂ in mg*	AO ₂ in mg	Korrekturfaktor	Korrig. AN ₂	C _{PAK_soll} /AFS	AFS in mg/l	F _{TGA}	1. Gerade: Einfachbestimmung					2. Gerade: Doppelbestimmung				
									a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}
N1_1	0,0	1,347	1,333	-	1,591	0,00	5,80	0,456	1,139	-0,519	0,838	0,620	0,00	1,070	-0,467	0,774	0,603	0,12
	0,1	1,588	1,885	-	1,875	0,02	5,90	0,501					0,31					0,41
	0,2	1,259	1,330	-	1,487	0,03	6,00	0,472					0,11					0,23
	0,4	1,553	1,866	-	1,834	0,06	6,20	0,504					0,34					0,45
	0,6	0,724	0,964	-	0,855	0,09	6,40	0,530					0,54					0,64
	1,0	0,735	1,216	-	0,868	0,15	6,80	0,584					0,99					1,07
N1_2	0,0	n.a.	n.a.	-	-	0,00	5,60	n.b.	1,392	-0,602	0,762	0,790	n.b.	1,070	-0,467	0,774	0,603	n.b.
	0,1	2,437	2,236	-	2,878	0,02	5,70	0,437					0,04					0,01
	0,2	1,719	1,888	-	2,030	0,03	5,80	0,482					0,40					0,28
	0,4	1,834	1,964	-	2,166	0,07	6,00	0,476					0,36					0,25
	0,6	1,577	1,832	-	1,862	0,10	6,20	0,496					0,55					0,40
	1,0	1,853	2,527	-	2,189	0,15	6,60	0,536					0,95					0,70
N2_1	0,0	2,157	1,615	0,832	2,547	0,00	10,60	0,388	1,030	-0,405	0,649	0,625	-0,06	0,962	-0,361	0,601	0,601	0,13
	0,1	2,187	1,760	0,809	2,583	0,01	10,70	0,405					0,25					0,42
	0,2	2,054	1,727	0,776	2,425	0,02	10,80	0,416					0,37					0,54
	0,4	2,424	2,127	0,781	2,862	0,04	11,00	0,426					0,70					0,85
	0,6	0,729	0,717	0,727	0,861	0,05	11,20	0,454					0,90					1,04
	1,0	1,305	1,361	0,705	1,541	0,09	11,60	0,469					0,90					1,04
N2_2	0,0	3,262	2,031	-	-	0,00	8,50	0,384	2,517	-0,973	0,630	1,544	-0,06	0,962	-0,361	0,601	0,601	0,07
	0,1	3,061	1,992	-	-	0,01	8,60	0,394					0,16					0,16
	0,2	3,233	2,109	-	-	0,02	8,70	0,395					0,18					0,16
	0,4	3,028	2,075	-	-	0,04	8,90	0,407					0,45					0,27
	0,6	3,448	2,464	-	-	0,07	9,10	0,417					0,69					0,36
	1,0	2,636	1,937	-	-	0,11	9,50	0,424					0,88					0,44
N3_1	0,0	2,315	1,425	0,952	2,733	0,00	15,20	0,343	0,570	-0,197	0,529	0,373	-0,03	0,836	-0,300	0,560	0,536	-0,21
	0,1	3,264	2,171	0,949	3,854	0,01	15,30	0,360					0,12					0,01
	0,2	2,676	1,856	1,008	3,160	0,01	15,40	0,370					0,21					0,14
	0,4	2,264	1,734	0,902	2,674	0,03	15,60	0,393					0,42					0,45
	0,6	2,786	2,282	0,876	3,290	0,04	15,80	0,410					0,57					0,67
	1,0	n.a.	n.a.	-	-	0,06	16,20	n.b.					n.b.					n.b.
N3_2	0,0	2,825	1,655	-	-	0,00	8,90	0,369	1,072	-0,400	0,595	0,672	-0,03	0,836	-0,300	0,560	0,536	0,08
	0,1	3,056	1,929	-	-	0,01	9,00	0,387					0,14					0,21
	0,2	3,111	2,174	-	-	0,02	9,10	0,411					0,37					0,40
	0,4	3,331	2,300	-	-	0,04	9,30	0,408					0,35					0,38
	0,6	3,453	2,479	-	-	0,06	9,50	0,418					0,46					0,47
	1,0	2,952	2,592	-	-	0,10	9,90	0,468					1,00					0,90

*kursiv dargestellte Werte wurden mit Gerät 2 gemessen

Tabelle A 4: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Neuss-Süd, 3. und 4. Gerade (TGA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	AN ₂ in mg*	AO ₂ in mg	Korrekturfaktor	Korrig. AN ₂	C _{PAK_soll} /AFS	AFS in mg/l	F _{TGA}	3. Gerade: KA-spezifisch				4. Gerade: alle KA					
									a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}
N1_1	0,0	1,347	1,333	-	1,591	0,00	5,80	0,456	0,566	-0,202	0,555	0,364	0,32	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,55
	0,1	1,588	1,885	-	1,875	0,02	5,90	0,501					0,48					0,80
	0,2	1,259	1,330	-	1,487	0,03	6,00	0,472					0,39					0,66
	0,4	1,553	1,866	-	1,834	0,06	6,20	0,504					0,52					0,86
	0,6	0,724	0,964	-	0,855	0,09	6,40	0,530					0,63					1,03
	1,0	0,735	1,216	-	0,868	0,15	6,80	0,584					0,87					1,42
N1_2	0,0	n.a.	n.a.	-	-	0,00	5,60	n.b.	0,566	-0,202	0,555	0,364	n.b.	0,889	-0,310	0,535	0,579	n.b.
	0,1	2,437	2,236	-	2,878	0,02	5,70	0,437					0,26					0,45
	0,2	1,719	1,888	-	2,030	0,03	5,80	0,482					0,41					0,69
	0,4	1,834	1,964	-	2,166	0,07	6,00	0,476					0,40					0,68
	0,6	1,577	1,832	-	1,862	0,10	6,20	0,496					0,49					0,81
	1,0	1,853	2,527	-	2,189	0,15	6,60	0,536					0,67					1,10
N2_1	0,0	2,157	1,615	0,832	2,547	0,00	10,60	0,388	0,566	-0,202	0,555	0,364	0,19	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,37
	0,1	2,187	1,760	0,809	2,583	0,01	10,70	0,405					0,29					0,54
	0,2	2,054	1,727	0,776	2,425	0,02	10,80	0,416					0,36					0,65
	0,4	2,424	2,127	0,781	2,862	0,04	11,00	0,426					0,43					0,76
	0,6	0,729	0,717	0,727	0,861	0,05	11,20	0,454					0,62					1,05
	1,0	1,305	1,361	0,705	1,541	0,09	11,60	0,469					0,74					1,24
N2_2	0,0	3,262	2,031	-	-	0,00	8,50	0,384	0,566	-0,202	0,555	0,364	0,13	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,27
	0,1	3,061	1,992	-	-	0,01	8,60	0,394					0,18					0,35
	0,2	3,233	2,109	-	-	0,02	8,70	0,395					0,19					0,36
	0,4	3,028	2,075	-	-	0,04	8,90	0,407					0,25					0,46
	0,6	3,448	2,464	-	-	0,07	9,10	0,417					0,31					0,55
	1,0	2,636	1,937	-	-	0,11	9,50	0,424					0,36					0,63
N3_1	0,0	2,315	1,425	0,952	2,733	0,00	15,20	0,343	0,566	-0,202	0,555	0,364	-0,12	0,889	-0,310	0,535	0,579	-0,08
	0,1	3,264	2,171	0,949	3,854	0,01	15,30	0,360					0,03					0,16
	0,2	2,676	1,856	1,008	3,160	0,01	15,40	0,370					0,11					0,29
	0,4	2,264	1,734	0,902	2,674	0,03	15,60	0,393					0,32					0,62
	0,6	2,786	2,282	0,876	3,290	0,04	15,80	0,410					0,47					0,86
	1,0	n.a.	n.a.	-	-	0,06	16,20	n.b.					n.b.					n.b.
N3_2	0,0	2,825	1,655	-	-	0,00	8,90	0,369	0,566	-0,202	0,555	0,364	0,06	0,889	-0,310	0,535	0,579	0,17
	0,1	3,056	1,929	-	-	0,01	9,00	0,387					0,15					0,31
	0,2	3,111	2,174	-	-	0,02	9,10	0,411					0,28					0,51
	0,4	3,331	2,300	-	-	0,04	9,30	0,408					0,27					0,50
	0,6	3,453	2,479	-	-	0,06	9,50	0,418					0,33					0,59
	1,0	2,952	2,592	-	-	0,10	9,90	0,468					0,62					1,05

*kursiv dargestellte Werte wurden mit Gerät 2 gemessen

Tabelle A 5: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Aachen-Soers, 1. und 2. Ebene (TGA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	A _{N2} in mg*	A _{O2} in mg	Korrekturfaktor	Korrig. A _{N2}	C _{PAK_soll} /AFS	AFS in mg/l	F _{TGA}	1. Gerade: Einfachbestimmung					2. Gerade: Doppelbestimmung				
									a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}
S1_1	0,0	1,254	1,260	0,635	1,776	0,00	5,78	0,415	1,289	-0,532	0,702	0,758	0,02	1,499	-0,602	0,671	0,897	0,11
	0,1	1,598	1,672	0,667	2,264	0,02	5,88	0,425					0,09					0,20
	0,2	1,386	1,510	0,677	1,964	0,03	5,98	0,435					0,17					0,29
	0,4	1,619	2,009	0,658	2,294	0,06	6,18	0,467					0,43					0,60
	0,6	2,022	2,681	0,630	2,864	0,09	6,38	0,483					0,58					0,78
	1,0	n.a.	n.a.	-	-	0,15	6,78	n.b.					n.b.					n.b.
S1_2	0,0	<i>2,503</i>	1,598	-	-	0,00	5,00	0,390	1,896	-0,755	0,662	1,141	-0,08	1,499	-0,602	0,671	0,897	-0,09
	0,1	<i>2,013</i>	1,405	-	-	0,02	5,10	0,411					0,12					0,07
	0,2	<i>1,930</i>	1,423	-	-	0,04	5,20	0,424					0,26					0,18
	0,4	<i>1,902</i>	1,552	-	-	0,07	5,40	0,449					0,52					0,39
	0,6	<i>2,155</i>	1,799	-	-	0,11	5,60	0,455					0,60					0,45
	1,0	<i>2,776</i>	2,512	-	-	0,17	6,00	0,475					0,87					0,66
S2_1	0,0	0,721	0,545	0,857	1,021	0,00	5,40	0,348	0,959	-0,327	0,519	0,631	0,03	1,305	-0,466	0,556	0,839	-0,07
	0,1	0,965	0,780	0,787	1,367	0,02	5,50	0,363					0,11					0,04
	0,2	0,992	0,973	0,713	1,406	0,04	5,60	0,409					0,36					0,38
	0,4	0,669	0,575	0,841	0,948	0,07	5,80	0,378					0,20					0,15
	0,6	1,538	1,822	0,667	2,179	0,10	6,00	0,455					0,65					0,77
	1,0	1,619	2,220	0,633	2,293	0,16	6,40	0,492					0,92					1,12
S2_2	0,0	2,359	1,528	-	-	0,00	3,90	0,393	2,558	-0,990	0,631	1,568	0,06	1,305	-0,466	0,556	0,839	0,18
	0,1	2,213	1,408	-	-	0,03	4,00	0,389					0,02					0,16
	0,2	2,108	1,473	-	-	0,05	4,10	0,411					0,26					0,29
	0,4	2,304	1,666	-	-	0,09	4,30	0,420					0,36					0,35
	0,6	2,368	1,872	-	-	0,13	4,50	0,442					0,63					0,49
	1,0	2,483	2,156	-	-	0,20	4,90	0,465					0,97					0,69
S3_1	0,0	2,117	1,183	-	-	0,00	2,50	0,358	1,649	-0,586	0,551	1,063	0,01	1,987	-0,713	0,559	1,274	0,00
	0,1	2,391	1,455	-	-	0,04	2,60	0,378					0,10					0,10
	0,2	2,233	1,463	-	-	0,07	2,70	0,396					0,18					0,20
	0,4	1,041	0,853	-	-	0,14	2,90	0,450					0,46					0,53
	0,6	1,986	1,692	-	-	0,19	3,10	0,460					0,54					0,62
	1,0	1,447	1,636	-	-	0,29	3,50	0,531					1,01					1,20
S3_2	0,0	1,891	1,140	-	-	0,00	1,90	0,376	2,596	-0,954	0,581	1,643	0,04	1,987	-0,713	0,559	1,274	0,07
	0,1	1,748	1,094	-	-	0,05	2,00	0,385					0,09					0,10
	0,2	1,819	1,194	-	-	0,10	2,10	0,396					0,16					0,16
	0,4	2,471	1,861	-	-	0,17	2,30	0,430					0,37					0,32
	0,6	1,786	1,571	-	-	0,24	2,50	0,468					0,65					0,54
	1,0	1,930	1,911	-	-	0,34	2,90	0,498					0,98					0,80

*kursiv dargestellte Werte wurden mit Gerät 2 gemessen

Tabelle A 6: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Aachen-Soers, 3. und 4. Ebene (TGA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	A _{N2} in mg*	A _{O2} in mg	Korrekturfaktor	Korrig. A _{N2}	C _{PAK_soll} /AFS	AFS in mg/l	F _{TGA}	3. Gerade: KA-spezifisch				4. Gerade: alle KA																													
									a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	a	b	F _{Matrix}	F _{Degr}	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}																								
S1_1	0,0	1,254	1,260	0,635	1,776	0,00	5,78	0,415	1,568	-0,579	0,585	0,989	0,41	0,889	-0,310	0,535	-0,579	0,34																								
	0,1	1,598	1,672	0,667	2,264	0,02	5,88	0,425					0,51					0,40																								
	0,2	1,386	1,510	0,677	1,964	0,03	5,98	0,435					0,61					0,46																								
	0,4	1,619	2,009	0,658	2,294	0,06	6,18	0,467					0,95					0,65																								
	0,6	2,022	2,681	0,630	2,864	0,09	6,38	0,483					1,14					0,77																								
	1,0	n.a.	n.a.	-	-	0,15	6,78	n.b.					n.b.					n.b.																								
S1_2	0,0	2,503	1,598	-	-	0,00	5,00	0,390					1,568					-0,579	0,585	0,989	0,16	0,889	-0,310	0,535	-0,579	0,18																
	0,1	2,013	1,405	-	-	0,02	5,10	0,411													0,33					0,28																
	0,2	1,930	1,423	-	-	0,04	5,20	0,424													0,45					0,35																
	0,4	1,902	1,552	-	-	0,07	5,40	0,449													0,68					0,48																
	0,6	2,155	1,799	-	-	0,11	5,60	0,455													0,75					0,53																
	1,0	2,776	2,512	-	-	0,17	6,00	0,475													1,00					0,67																
S2_1	0,0	0,721	0,545	0,857	1,021	0,00	5,40	0,348													1,568					-0,579	0,585	0,989	-0,18	0,889	-0,310	0,535	-0,579	0,00								
	0,1	0,965	0,780	0,787	1,367	0,02	5,50	0,363																					-0,05					0,07								
	0,2	0,992	0,973	0,713	1,406	0,04	5,60	0,409																					0,35					0,30								
	0,4	0,669	0,575	0,841	0,948	0,07	5,80	0,378																					0,08					0,15								
	0,6	1,538	1,822	0,667	2,179	0,10	6,00	0,455																					0,81					0,57								
	1,0	1,619	2,220	0,633	2,293	0,16	6,40	0,492																					1,23					0,82								
S2_2	0,0	2,359	1,528	-	-	0,00	3,90	0,393																					1,568					-0,579	0,585	0,989	0,15	0,889	-0,310	0,535	-0,579	0,15
	0,1	2,213	1,408	-	-	0,03	4,00	0,389																													0,12					0,14
	0,2	2,108	1,473	-	-	0,05	4,10	0,411																													0,27					0,23
	0,4	2,304	1,666	-	-	0,09	4,30	0,420																													0,34					0,27
	0,6	2,368	1,872	-	-	0,13	4,50	0,442																													0,51					0,37
	1,0	2,483	2,156	-	-	0,20	4,90	0,465																													0,73					0,51
S3_1	0,0	2,117	1,183	-	-	0,00	2,50	0,358	1,568	-0,579	0,585	0,989		-0,04	0,889	-0,310	0,535																				-0,579					0,02
	0,1	2,391	1,455	-	-	0,04	2,60	0,378						0,04																												0,07
	0,2	2,233	1,463	-	-	0,07	2,70	0,396						0,11																												0,11
	0,4	1,041	0,853	-	-	0,14	2,90	0,450						0,37																												0,26
	0,6	1,986	1,692	-	-	0,19	3,10	0,460						0,44																												0,31
	1,0	1,447	1,636	-	-	0,29	3,50	0,531						0,89																												0,57
S3_2	0,0	1,891	1,140	-	-	0,00	1,90	0,376					1,568	-0,579				0,585	0,989	0,02		0,889	-0,310	0,535	-0,579																	0,05
	0,1	1,748	1,094	-	-	0,05	2,00	0,385												0,05																						0,06
	0,2	1,819	1,194	-	-	0,10	2,10	0,396												0,09																						0,09
	0,4	2,471	1,861	-	-	0,17	2,30	0,430												0,22																						0,17
	0,6	1,786	1,571	-	-	0,24	2,50	0,468												0,39																						0,27
	1,0	1,930	1,911	-	-	0,34	2,90	0,498												0,58																						0,38

*kursiv dargestellte Werte wurden mit Gerät 2 gemessen

Tabelle A 7: Mittelwerte der ermittelten PAK-Konzentrationen und Standardabweichungen – gespikte Proben (TGA)

	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	1. Ebene		2. Ebene		3. Ebene		4. Ebene	
		Mittel- werte in mg _{PAK/l}	Stabw in mg _{PAK/l}	Mittel- werte in mg _{PAK/l}	Stabw in mg _{PAK/l}	Mittel- werte in mg _{PAK/l}	Stabw in mg _{PAK/l}	Mittel- werte in mg _{PAK/l}	Stabw in mg _{PAK/l}
KA Eschweiler	0,0	-0,05	0,05	-0,03	0,05	0,10	0,16	0,08	0,16
	0,1	0,16	0,10	0,16	0,11	0,21	0,18	0,18	0,18
	0,2	0,28	0,14	0,27	0,10	0,28	0,12	0,25	0,12
	0,4	0,41	0,09	0,41	0,14	0,36	0,12	0,33	0,12
	0,6	0,59	0,05	0,62	0,03	0,49	0,09	0,46	0,09
	1,0	0,87	0,05	0,82	0,13	0,61	0,11	0,57	0,11
KA Neuss- Süd	0,0	-0,04	0,03	0,04	0,14	0,12	0,16	0,26	0,24
	0,1	0,15	0,09	0,18	0,16	0,23	0,15	0,43	0,22
	0,2	0,25	0,11	0,27	0,12	0,29	0,12	0,53	0,17
	0,4	0,38	0,04	0,39	0,11	0,37	0,10	0,65	0,15
	0,6	0,58	0,09	0,56	0,19	0,47	0,14	0,82	0,21
	1,0	0,95	0,05	0,83	0,26	0,65	0,19	1,09	0,29
KA Aachen- Soers	0,0	0,01	0,05	0,03	0,11	0,09	0,20	0,12	0,13
	0,1	0,09	0,04	0,11	0,06	0,17	0,21	0,17	0,14
	0,2	0,23	0,08	0,25	0,09	0,31	0,20	0,26	0,14
	0,4	0,39	0,11	0,39	0,16	0,44	0,32	0,33	0,20
	0,6	0,61	0,05	0,61	0,14	0,67	0,29	0,47	0,19
	1,0	0,95	0,06	0,89	0,25	0,89	0,25	0,59	0,16

Anhang 2 – Gradienten-Verfahren

Tabelle A 8: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Eschweiler (Gradienten-Verfahren, RbA)

KA/Block_ Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	ROC in %C _{TM}	Filtergewicht in mg	ROC in mg/l	1. Gerade: Einfachbestimmung			2. Gerade: Doppelbestimmung			3. Gerade: KA-spezifisch			4. Gerade: alle KA		
					m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}
E1_1	0,0	0,10	164,2	0,16	1,402	-0,197	0,03	1,482	-0,197	0,05	1,543	-0,178	0,08	1,426	-0,127	0,11
	0,1	0,13	163,9	0,21			0,10			0,12			0,15			
	0,2	0,16	163,1	0,26			0,17			0,19			0,22			
	0,4	0,25	167,1	0,42			0,39			0,42			0,47			
	0,6	0,18	163,3	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	0,52	165,4	0,86			1,01			1,08			1,15			
E1_2	0,0	0,07	164,6	0,12	1,606	-0,203	-0,02	1,861	-0,209	-0,03	1,543	-0,178	0,00	1,426	-0,127	0,04
	0,1	0,11	166,3	0,18			0,09			0,07			0,10			
	0,2	0,56	162,3	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,4	0,23	176,3	0,41			0,45			0,40			0,45			
	0,6	0,15	179,3	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	0,44	167,2	0,74			0,98			0,89			0,96			
E2_1	0,0	0,04	212,8	0,09	1,815	-0,157	0,00	1,861	-0,209	-0,05	1,543	-0,178	-0,05	1,426	-0,127	-0,01
	0,1	0,08	177,4	0,14			0,10			0,06			0,04			
	0,2	0,10	183,8	0,18			0,18			0,13			0,11			
	0,4	0,15	209,2	0,31			0,41			0,37			0,31			
	0,6	0,27	162,6	0,44			0,64			0,61			0,50			
	1,0	0,34	183,0	0,62			0,97			0,95			0,78			
E2_2	0,0	0,09	178,6	0,16	1,970	-0,284	0,03	1,861	-0,209	0,09	1,543	-0,178	0,07	1,426	-0,127	0,10
	0,1	0,10	178,1	0,18			0,07			0,12			0,10			
	0,2	0,13	175,4	0,23			0,17			0,22			0,17			
	0,4	0,22	175,7	0,39			0,48			0,51			0,42			
	0,6	0,24	181,4	0,44			0,57			0,60			0,49			
	1,0	0,36	179,0	0,64			0,99			0,99			0,82			
E3_1	0,0	0,09	161,3	0,15	1,420	-0,182	0,02	1,485	-0,194	0,02	1,543	-0,178	0,05	1,426	-0,127	0,08
	0,1	0,11	162,1	0,18			0,07			0,07			0,10			
	0,2	0,17	161,0	0,27			0,21			0,21			0,24			
	0,4	0,24	161,8	0,39			0,37			0,38			0,42			
	0,6	0,27	218,8	0,59			0,66			0,68			0,73			
	1,0	0,50	162,9	0,81			0,97			1,02			1,08			
E3_2	0,0	0,10	158,5	0,16	1,572	-0,214	0,04	1,485	-0,194	0,04	1,543	-0,178	0,07	1,426	-0,127	0,10
	0,1	0,14	162,1	0,23			0,14			0,14			0,17			
	0,2	0,15	163,1	0,24			0,17			0,17			0,20			
	0,4	0,25	165,0	0,41			0,43			0,42			0,46			
	0,6	0,27	162,4	0,44			0,48			0,46			0,50			
	1,0	0,49	162,7	0,80			1,04			0,99			1,05			

Tabelle A 9: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Neuss-Süd (Gradienten-Verfahren, RbA)

KA/Block_Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	ROC in %C _{TM}	Filtergewicht in mg	ROC in mg/l	1. Gerade: Einfachbestimmung			2. Gerade: Doppelbestimmung			3. Gerade: KA-spezifisch			4. Gerade: alle KA		
					m	b	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK-Gehalt in mg _{PAK/l}
N1_1	0,0	0,15	166,3	0,25	1,348	-0,276	0,06	1,467	-0,265	0,10	1,560	-0,206	0,18	1,426	-0,127	0,23
	0,1	0,15	165,9	0,25			0,06			0,10			0,18			
	0,2	0,22	166,5	0,37			0,22			0,27			0,37			
	0,4	0,28	166,8	0,47			0,35			0,42			0,52			
	0,6	0,39	166,1	0,65			0,60			0,69			0,80			
	1,0	0,58	164,9	0,96			1,01			1,14			1,29			
N1_2	0,0	0,13	164,6	0,21	1,923	-0,375	0,04	1,804	-0,232	0,05	1,560	-0,206	0,13	1,426	-0,127	0,18
	0,1	0,14	164,1	0,23			0,07			0,07			0,15			
	0,2	0,20	162,3	0,32			0,25			0,21			0,30			
	0,4	0,24	162,9	0,39			0,38			0,31			0,40			
	0,6	0,28	170,9	0,48			0,54			0,44			0,54			
	1,0	0,44	165,7	0,73			1,03			0,80			0,93			
N2_1	0,0	0,07	165,7	0,12	1,620	-0,164	0,02	1,804	-0,232	-0,02	1,560	-0,206	-0,03	1,426	-0,127	0,04
	0,1	0,08	218,4	0,17			0,12			0,08			0,07			
	0,2	0,11	162,4	0,18			0,13			0,09			0,07			
	0,4	0,21	166,6	0,35			0,40			0,40			0,34			
	0,6	0,34	164,4	0,56			0,74			0,78			0,67			
	1,0	0,39	166,7	0,65			0,89			0,94			0,81			
N2_2	0,0	0,12	162,7	0,20	2,195	-0,386	0,04	1,804	-0,232	0,12	1,560	-0,206	0,10	1,426	-0,127	0,15
	0,1	0,21	164,0	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,2	0,17	165,7	0,28			0,23			0,28			0,23			
	0,4	0,20	165,2	0,33			0,34			0,36			0,31			
	0,6	0,26	163,6	0,43			0,55			0,54			0,46			
	1,0	0,40	162,3	0,65			1,04			0,94			0,81			
N3_1	0,0	0,08	218,2	0,17	1,859	-0,257	0,07	1,751	-0,211	0,09	1,560	-0,206	0,07	1,426	-0,127	0,12
	0,1	0,13	163,7	0,21			0,14			0,16			0,13			
	0,2	0,20	165,5	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,4	0,18	162,9	0,29			0,29			0,30			0,25			
	0,6	0,27	163,7	0,44			0,56			0,56			0,48			
	1,0	0,42	166,2	0,70			1,04			1,01			0,88			
N3_2	0,0	0,08	216,7	0,17	1,670	-0,178	0,11	1,751	-0,211	0,09	1,560	-0,206	0,06	1,426	-0,127	0,12
	0,1	0,10	165,0	0,17			0,10			0,08			0,05			
	0,2	0,10	163,1	0,16			0,09			0,07			0,05			
	0,4	0,45	162,4	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,6	0,24	164,5	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	0,43	163,8	0,70			1,00			1,02			0,89			

Tabelle A 10: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Aachen-Soers (Gradienten-Verfahren, RbA)

KA/Block _Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	ROC in %C _{TM}	Filtergewicht in mg	ROC in mg/l	1. Gerade: Einfachbestimmung			2. Gerade: Doppelbestimmung			3. Gerade: KA-spezifisch			4. Gerade: alle KA		
					m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}
S1_1	0,0	0,16	163,4	0,26	1,603	-0,465	-0,05	1,655	-0,481	-0,05	1,220	-0,021	0,30	1,426	-0,127	0,25
	0,1	0,43	170,0	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,2	0,25	166,5	0,42			0,20			0,21			0,49			
	0,4	0,37	165,0	0,61			0,51			0,53			0,72			
	0,6	0,39	168,7	0,66			0,59			0,61			0,78			
1,0	0,53	165,8	0,88	0,94	0,97	1,05	1,13									
S1_2	0,0	0,29	166,3	n.b.	1,742	-0,511	n.b.	1,773	-0,179	n.b.	1,220	-0,021	n.b.	1,426	-0,127	n.b.
	0,1	0,20	167,5	0,34			0,07			0,07			0,39			
	0,2	0,28	167,5	0,47			0,31			0,29			0,55			
	0,4	0,29	166,1	0,48			0,33			0,32			0,57			
	0,6	0,59	183,2	n.b.			n.b.			n.b.			n.b.			
1,0	0,51	169,3	0,86	0,99	0,95	1,03	1,10									
S2_1	0,0	0,10	187,7	0,19	1,953	-0,288	0,08	1,773	-0,179	0,15	1,220	-0,021	0,21	1,426	-0,127	0,14
	0,1	0,10	180,3	0,18			0,06			0,14			0,20			
	0,2	0,16	174,6	0,28			0,26			0,32			0,32			
	0,4	0,22	174,6	0,38			0,46			0,50			0,45			
	0,6	0,20	178,3	0,36			0,41			0,45			0,41			
1,0	0,38	177,7	0,68	1,03	1,02	0,80	0,84									
S2_2	0,0	0,05	175,3	0,09	1,707	-0,113	0,04	1,773	-0,179	-0,02	1,220	-0,021	0,09	1,426	-0,127	0,00
	0,1	0,09	178,0	0,16			0,16			0,10			0,17			
	0,2	0,10	173,0	0,17			0,18			0,13			0,19			
	0,4	0,17	176,7	0,30			0,40			0,35			0,34			
	0,6	0,19	180,2	0,34			0,47			0,43			0,40			
1,0	0,38	179,5	0,68	1,05	1,03	0,81	0,85									
S3_1	0,0	0,02	211,3	0,04	1,997	-0,052	0,03	2,269	-0,096	0,00	1,220	-0,021	0,03	1,426	-0,127	-0,07
	0,1	0,04	211,8	0,08			0,12			0,10			0,08			
	0,2	0,06	212,8	0,13			0,20			0,19			0,13			
	0,4	0,14	161,2	0,23			0,40			0,42			0,25			
	0,6	0,13	215,4	0,28			0,51			0,54			0,32			
1,0	0,26	210,8	0,55	1,04	1,15	0,65	0,65									
S3_2	0,0	0,03	156,9	0,05	2,851	-0,199	-0,07	2,269	-0,096	0,01	1,220	-0,021	0,04	1,426	-0,127	-0,06
	0,1	0,06	155,7	0,09			0,07			0,12			0,09			
	0,2	0,08	210,7	0,17			0,28			0,29			0,18			
	0,4	0,14	167,1	0,23			0,47			0,43			0,26			
	0,6	0,14	209,8	0,29			0,64			0,57			0,34			
1,0	0,25	155,9	0,39	0,91	0,79	0,45	0,43									

Tabelle A 11: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Eschweiler (Gradienten-Verfahren, Oba)

KA/Block _Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK} /l	TOC ₄₀₀ in %C _{TM}	ROC in %C _{TM}	w _{ROC}	AFS in mg/l	C _{PAK_soll} /AFS	1. Gerade: Einfachbestimmung			2. Gerade: Doppelbestimmung			3. Gerade: KA-spezifisch			4. Gerade: alle KA		
							m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l
E1_1	0,0	0,85	0,10	0,105	2,97	0,00	0,988	-0,103	0,00	0,894	-0,088	0,02	0,774	-0,058	0,07	0,712	-0,052	0,07
	0,1	0,77	0,13	0,144	3,07	0,03			0,12			0,13			0,17			
	0,2	0,88	0,16	0,154	3,17	0,06			0,16			0,16			0,19			
	0,4	0,82	0,25	0,234	3,37	0,12			0,43			0,41			0,42			
	0,6	0,81	0,18	n.b.	3,57	0,17			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	0,94	0,52	0,356	3,97	0,25			0,99			0,92			0,87			
E1_2	0,0	0,76	0,07	0,084	4,05	0,00	0,789	-0,072	-0,02	0,704	-0,051	-0,05	0,774	-0,058	0,03	0,712	-0,052	0,03
	0,1	0,81	0,11	0,120	4,15	0,02			0,09			0,08			0,14			
	0,2	0,94	0,56	n.b.	4,25	0,05			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,4	0,79	0,23	0,225	4,45	0,09			0,47			0,51			0,48			
	0,6	0,80	0,15	n.b.	4,65	0,13			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	0,89	0,44	0,331	5,05	0,20			0,95			1,05			0,93			
E2_1	0,0	0,65	0,04	0,058	5,00	0,00	0,709	-0,041	0,00	0,704	-0,051	-0,05	0,774	-0,058	-0,06	0,712	-0,052	-0,05
	0,1	0,85	0,08	0,086	5,10	0,02			0,10			0,05			0,05			
	0,2	0,84	0,10	0,106	5,20	0,04			0,18			0,12			0,13			
	0,4	0,75	0,15	0,167	5,40	0,07			0,41			0,36			0,36			
	0,6	0,96	0,27	0,220	5,60	0,11			0,64			0,58			0,63			
	1,0	0,85	0,34	0,286	6,00	0,17			0,97			0,90			0,98			
E2_2	0,0	0,85	0,09	0,096	6,30	0,00	0,731	-0,066	0,02	0,704	-0,051	0,10	0,774	-0,058	0,10	0,712	-0,052	0,10
	0,1	0,84	0,10	0,106	6,40	0,02			0,07			0,15			0,15			
	0,2	0,87	0,13	0,130	6,50	0,03			0,19			0,26			0,26			
	0,4	0,90	0,22	0,196	6,70	0,06			0,52			0,58			0,63			
	0,6	1,00	0,24	0,194	6,90	0,09			0,52			0,59			0,64			
	1,0	0,95	0,36	0,275	7,30	0,14			0,98			1,04			1,05			
E3_1	0,0	1,44	0,09	0,059	5,80	0,00	0,732	-0,042	0,01	0,774	-0,048	-0,01	0,774	-0,048	-0,07	0,712	-0,052	-0,06
	0,1	1,33	0,11	0,076	5,90	0,02			0,08			0,07			0,01			
	0,2	1,39	0,17	0,109	6,00	0,03			0,23			0,22			0,16			
	0,4	1,50	0,24	0,138	6,20	0,06			0,37			0,36			0,30			
	0,6	1,13	0,27	0,193	6,40	0,09			0,63			0,65			0,59			
	1,0	1,46	0,50	0,255	6,80	0,15			0,98			1,02			0,95			
E3_2	0,0	1,36	0,10	0,068	6,20	0,00	0,840	-0,057	0,00	0,774	-0,048	0,03	0,774	-0,048	-0,03	0,712	-0,052	-0,02
	0,1	1,32	0,14	0,096	6,30	0,02			0,15			0,16			0,10			
	0,2	1,28	0,15	0,105	6,40	0,03			0,20			0,21			0,15			
	0,4	1,36	0,25	0,155	6,60	0,06			0,48			0,48			0,41			
	0,6	1,59	0,27	0,145	6,80	0,09			0,44			0,44			0,37			
	1,0	1,58	0,49	0,237	7,20	0,14			1,02			0,97			0,90			

Tabelle A 12: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Neuss-Süd (Gradienten-Verfahren, Oba)

KA/Block _Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK/l}	TOC ₄₀₀ in %C _{TM}	ROC in %C _{TM}	w _{ROC}	AFS in mg/l	C _{PAK_soll} /AFS	1. Gerade: Einfachbestimmung			2. Gerade: Doppelbestimmung			3. Gerade: KA-spezifisch			4. Gerade: alle KA		
							m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK/l}
N1_1	0,0	0,96	0,15	0,135	5,80	0,00	0,679	-0,078	0,08	0,749	-0,086	0,09	0,549	-0,046	0,16	0,712	-0,052	0,26
	0,1	1,10	0,15	0,120	5,90	0,02			0,02			0,12			0,20			
	0,2	1,10	0,22	0,167	6,00	0,03			0,21			0,23			0,40			
	0,4	1,10	0,28	0,203	6,20	0,06			0,37			0,41			0,57			
	0,6	1,10	0,39	0,262	6,40	0,09			0,64			0,71			0,86			
	1,0	1,20	0,58	0,326	6,80	0,15			0,97			1,08			1,22			
N1_2	0,0	0,92	0,13	0,124	5,60	0,00	0,890	-0,106	0,02	0,541	-0,036	0,04	0,549	-0,046	0,12	0,712	-0,052	0,20
	0,1	1,00	0,14	0,123	5,70	0,02			0,02			0,12			0,20			
	0,2	0,95	0,20	0,174	5,80	0,03			0,28			0,26			0,42			
	0,4	0,96	0,24	0,200	6,00	0,07			0,43			0,38			0,54			
	0,6	0,99	0,28	0,220	6,20	0,10			0,56			0,49			0,65			
	1,0	1,10	0,44	0,286	6,60	0,15			0,98			0,85			1,00			
N2_1	0,0	1,14	0,07	0,058	10,60	0,00	0,432	-0,025	0,00	0,541	-0,036	-0,05	0,549	-0,046	-0,15	0,712	-0,052	-0,11
	0,1	0,85	0,08	0,086	10,70	0,01			0,13			0,12			0,10			
	0,2	1,18	0,11	0,085	10,80	0,02			0,13			0,11			0,09			
	0,4	1,21	0,21	0,148	11,00	0,04			0,43			0,49			0,59			
	0,6	1,26	0,34	0,213	11,20	0,05			0,75			0,89			1,11			
	1,0	1,34	0,39	0,225	11,60	0,09			0,84			1,00			1,26			
N2_2	0,0	1,31	0,12	0,084	8,50	0,00	0,778	-0,066	0,00	0,541	-0,036	0,08	0,549	-0,046	0,00	0,712	-0,052	0,07
	0,1	1,29	0,21	n.b.	8,60	0,01			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,2	1,21	0,17	0,123	8,70	0,02			0,26			0,27			0,31			
	0,4	1,30	0,20	0,133	8,90	0,04			0,34			0,32			0,38			
	0,6	1,29	0,26	0,168	9,10	0,07			0,59			0,50			0,61			
	1,0	1,41	0,40	0,221	9,50	0,11			1,01			0,80			1,00			
N3_1	0,0	0,73	0,08	0,099	15,20	0,00	0,339	-0,029	0,06	0,391	-0,031	0,11	0,549	-0,046	0,13	0,712	-0,052	0,28
	0,1	1,04	0,13	0,111	15,30	0,01			0,13			0,19			0,42			
	0,2	1,00	0,20	n.b.	15,40	0,01			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,4	1,09	0,18	0,142	15,60	0,03			0,29			0,38			0,76			
	0,6	1,10	0,27	0,197	15,80	0,04			0,59			0,72			1,40			
	1,0	1,11	0,42	0,275	16,20	0,06			1,03			1,23			2,32			
N3_2	0,0	0,73	0,08	0,099	8,90	0,00	0,451	-0,032	0,12	0,391	-0,031	0,07	0,549	-0,046	0,07	0,712	-0,052	0,16
	0,1	0,96	0,10	0,094	9,00	0,01			0,10			0,05			0,14			
	0,2	1,00	0,10	0,091	9,10	0,02			0,09			0,04			0,12			
	0,4	1,35	0,45	n.b.	9,30	0,04			n.b.			n.b.			n.b.			
	0,6	1,19	0,24	n.b.	9,50	0,06			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	1,04	0,43	0,293	9,90	0,10			0,99			0,82			1,55			

Tabelle A 13: Berechnung des PAK-Gehalts für die gespikten Proben der KA Aachen-Soers (Gradienten-Verfahren, ObA)

KA/Block _Charge	C _{PAK_soll} in mg _{PAK} /l	TOC ₄₀₀ in %C _{TM}	ROC in %C _{TM}	w _{ROC}	AFS in mg/l	C _{PAK_soll} /AFS	1. Gerade: Einfachbestimmung			2. Gerade: Doppelbestimmung			3. Gerade: KA-spezifisch			4. Gerade: alle KA		
							m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l	m	b	PAK- Gehalt in mg _{PAK} /l
S1_1	0,0	0,75	0,16	0,176	5,78	0,00	1,198	-0,224	-0,08	0,893	-0,143	0,08	0,726	-0,039	0,52	0,712	-0,052	0,42
	0,1	1,61	0,43	n.b.	5,88	0,02			n.b.			n.b.						
	0,2	0,85	0,25	0,227	5,98	0,03			0,29			0,36			0,76			
	0,4	1,10	0,37	0,252	6,18	0,06			0,48			0,51			0,89			
	0,6	1,04	0,39	0,273	6,38	0,09			0,65			0,64			1,02			
	1,0	1,28	0,53	0,293	6,78	0,15			0,86			0,81			1,18			
S1_2	0,0	0,81	0,29	n.b.	5,00	0,00	0,754	-0,101	n.b.	0,672	-0,024	n.b.	0,726	-0,039	n.b.	0,712	-0,052	n.b.
	0,1	1,24	0,20	0,139	5,10	0,02			0,02			-0,10			0,32			
	0,2	0,82	0,28	0,255	5,20	0,04			0,47			0,44			0,76			
	0,4	0,97	0,29	0,230	5,40	0,07			0,39			0,34			0,69			
	0,6	1,20	0,59	n.b.	5,60	0,11			n.b.			n.b.			n.b.			
	1,0	1,14	0,51	0,309	6,00	0,17			0,79			0,80			1,11			
S2_1	0,0	4,52	0,10	0,022	5,40	0,00	0,525	-0,019	-0,04	0,672	-0,024	-0,05	0,726	-0,039	-0,12	0,712	-0,052	-0,20
	0,1	0,76	0,10	0,116	5,50	0,02			0,23			0,30			0,25			
	0,2	0,73	0,16	0,180	5,60	0,04			0,42			0,54			0,52			
	0,4	0,76	0,22	0,224	5,80	0,07			0,57			0,73			0,72			
	0,6	0,76	0,20	0,208	6,00	0,10			0,54			0,70			0,68			
	1,0	1,62	0,38	0,190	6,40	0,16			0,52			0,66			0,64			
S2_2	0,0	0,55	0,05	0,083	3,90	0,00	0,953	-0,044	0,14	0,672	-0,024	0,12	0,726	-0,039	0,09	0,712	-0,052	0,03
	0,1	1,23	0,09	0,068	4,00	0,03			0,08			0,09			0,04			
	0,2	0,57	0,10	0,149	4,10	0,05			0,40			0,31			0,29			
	0,4	1,40	0,17	0,108	4,30	0,09			0,26			0,21			0,17			
	0,6	1,21	0,19	0,136	4,50	0,13			0,38			0,30			0,27			
	1,0	1,08	0,38	0,260	4,90	0,20			1,00			0,74			0,74			
S3_1	0,0	0,31	0,02	0,061	2,50	0,00	0,918	-0,059	-0,01	1,089	-0,063	0,01	0,726	-0,039	0,01	0,712	-0,052	-0,02
	0,1	0,31	0,04	0,114	2,60	0,04			0,12			0,16			0,12			
	0,2	0,31	0,06	0,162	2,70	0,07			0,24			0,31			0,21			
	0,4	0,45	0,14	0,237	2,90	0,14			0,46			0,57			0,39			
	0,6	0,45	0,13	0,224	3,10	0,19			0,45			0,56			0,38			
	1,0	0,42	0,26	0,382	3,50	0,29			1,02			1,23			0,84			
S3_2	0,0	0,46	0,03	0,061	1,90	0,00	1,632	-0,127	-0,05	1,089	-0,063	0,01	0,726	-0,039	0,01	0,712	-0,052	-0,02
	0,1	0,47	0,06	0,113	2,00	0,05			0,12			0,12			0,09			
	0,2	0,47	0,08	0,145	2,10	0,10			0,23			0,20			0,14			
	0,4	0,52	0,14	0,212	2,30	0,17			0,51			0,39			0,27			
	0,6	0,47	0,14	0,230	2,50	0,24			0,62			0,47			0,32			
	1,0	0,72	0,25	0,258	2,90	0,34			0,85			0,63			0,43			

Tabelle A 14: Mittelwerte der ermittelten PAK-Konzentrationen und Standardabweichungen – gespikete Proben

		C _{PAK_soll} in mg _{PAK} /l	1. Ebene		2. Ebene		3. Ebene		4. Ebene																																																																																																																																																																																																																																																																																					
			Mittel- werte in mg _{PAK} /l	Stabw in mg _{PAK} /l	Mittel- werte in mg _{PAK} /l	Stabw in mg _{PAK} /l	Mittel- werte in mg _{PAK} /l	Stabw in mg _{PAK} /l	Mittel- werte in mg _{PAK} /l	Stabw in mg _{PAK} /l																																																																																																																																																																																																																																																																																				
KA Eschweiler	RbA	0,0	0,02	<i>0,02</i>	0,02	<i>0,05</i>	0,04	<i>0,05</i>	0,07	<i>0,05</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		0,1	0,10	<i>0,03</i>	0,10	<i>0,04</i>	0,11	<i>0,05</i>	0,14	<i>0,04</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		0,2	0,18	<i>0,02</i>	0,18	<i>0,03</i>	0,19	<i>0,05</i>	0,21	<i>0,05</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		0,4	0,42	<i>0,04</i>	0,42	<i>0,05</i>	0,42	<i>0,06</i>	0,43	<i>0,05</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		0,6	0,59	<i>0,08</i>	0,59	<i>0,09</i>	0,56	<i>0,12</i>	0,55	<i>0,11</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																				
	1,0	0,99	<i>0,03</i>	0,99	<i>0,06</i>	0,97	<i>0,15</i>	0,94	<i>0,14</i>	ObA	0,0	0,00	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,06</i>	0,01	<i>0,07</i>	0,01	<i>0,07</i>	0,1	0,10	<i>0,03</i>	0,11	<i>0,05</i>	0,10	<i>0,06</i>	0,10	<i>0,06</i>	0,2	0,19	<i>0,03</i>	0,19	<i>0,05</i>	0,18	<i>0,06</i>	0,17	<i>0,05</i>	0,4	0,45	<i>0,05</i>	0,45	<i>0,09</i>	0,44	<i>0,11</i>	0,42	<i>0,11</i>	0,6	0,56	<i>0,10</i>	0,56	<i>0,09</i>	0,56	<i>0,12</i>	0,52	<i>0,11</i>	1,0	0,98	<i>0,02</i>	0,98	<i>0,06</i>	0,97	<i>0,09</i>	0,90	<i>0,09</i>	KA Neuss-Süd	RbA	0,0	0,06	<i>0,03</i>	0,07	<i>0,05</i>	0,09	<i>0,07</i>	0,14	<i>0,06</i>	0,1	0,10	<i>0,03</i>	0,10	<i>0,04</i>	0,12	<i>0,06</i>	0,17	<i>0,05</i>	0,2	0,18	<i>0,07</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,20	<i>0,14</i>	0,25	<i>0,13</i>	0,4	0,35	<i>0,04</i>	0,36	<i>0,05</i>	0,37	<i>0,10</i>	0,39	<i>0,09</i>	0,6	0,60	<i>0,08</i>	0,60	<i>0,13</i>	0,59	<i>0,14</i>	0,60	<i>0,13</i>	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,11</i>	0,93	<i>0,18</i>	0,92	<i>0,16</i>	ObA	0,0	0,05	<i>0,05</i>	0,06	<i>0,06</i>	0,06	<i>0,12</i>	0,14	<i>0,15</i>	0,1	0,08	<i>0,06</i>	0,08	<i>0,07</i>	0,11	<i>0,08</i>	0,21	<i>0,12</i>	0,2	0,20	<i>0,08</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,16	<i>0,13</i>	0,27	<i>0,15</i>	0,4	0,37	<i>0,06</i>	0,40	<i>0,06</i>	0,38	<i>0,09</i>	0,57	<i>0,14</i>	0,6	0,63	<i>0,08</i>	0,66	<i>0,17</i>	0,66	<i>0,23</i>	0,93	<i>0,33</i>	1,0	0,97	<i>0,07</i>	0,96	<i>0,17</i>	1,01	<i>0,37</i>	1,39	<i>0,50</i>	KA Aachen-Soers	RbA	0,0	0,01	<i>0,06</i>	0,02	<i>0,08</i>	0,13	<i>0,12</i>	0,05	<i>0,14</i>	0,1	0,10	<i>0,04</i>	0,11	<i>0,02</i>	0,19	<i>0,12</i>	0,12	<i>0,14</i>	0,2	0,24	<i>0,05</i>	0,24	<i>0,07</i>	0,31	<i>0,17</i>	0,26	<i>0,20</i>	0,4	0,43	<i>0,07</i>	0,43	<i>0,08</i>	0,43	<i>0,18</i>	0,40	<i>0,22</i>	0,6	0,52	<i>0,09</i>	0,52	<i>0,08</i>	0,45	<i>0,19</i>	0,42	<i>0,22</i>	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,12</i>	0,80	<i>0,23</i>	0,83	<i>0,27</i>	ObA	0,0	-0,01	0,09	0,03	0,07	0,10	0,24	0,04	0,23	0,1	0,11	0,08	0,11	0,14	0,16	0,12	0,11	0,10	0,2	0,34	0,10	0,36	0,12	0,45	0,27	0,38	0,25	0,4	0,44	0,11	0,46	0,19	0,52	0,29	0,45	0,26	0,6	0,53	0,11	0,53	0,16	0,53	0,31	0,46	0,29	1,0	0,84	0,18	0,81	0,22	0,82	0,29	0,73	0,27
	ObA	0,0	0,00	<i>0,01</i>	0,01	<i>0,06</i>	0,01	<i>0,07</i>	0,01		<i>0,07</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		0,1	0,10	<i>0,03</i>	0,11	<i>0,05</i>	0,10	<i>0,06</i>	0,10		<i>0,06</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		0,2	0,19	<i>0,03</i>	0,19	<i>0,05</i>	0,18	<i>0,06</i>	0,17		<i>0,05</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		0,4	0,45	<i>0,05</i>	0,45	<i>0,09</i>	0,44	<i>0,11</i>	0,42		<i>0,11</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																			
0,6		0,56	<i>0,10</i>	0,56	<i>0,09</i>	0,56	<i>0,12</i>	0,52	<i>0,11</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1,0	0,98	<i>0,02</i>	0,98	<i>0,06</i>	0,97	<i>0,09</i>	0,90	<i>0,09</i>	KA Neuss-Süd	RbA	0,0	0,06	<i>0,03</i>	0,07	<i>0,05</i>	0,09	<i>0,07</i>	0,14	<i>0,06</i>	0,1	0,10	<i>0,03</i>	0,10	<i>0,04</i>	0,12	<i>0,06</i>	0,17	<i>0,05</i>	0,2	0,18	<i>0,07</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,20	<i>0,14</i>	0,25	<i>0,13</i>	0,4	0,35	<i>0,04</i>	0,36	<i>0,05</i>	0,37	<i>0,10</i>	0,39	<i>0,09</i>	0,6	0,60	<i>0,08</i>	0,60	<i>0,13</i>	0,59	<i>0,14</i>	0,60	<i>0,13</i>	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,11</i>	0,93	<i>0,18</i>	0,92	<i>0,16</i>		ObA	0,0	0,05	<i>0,05</i>	0,06	<i>0,06</i>	0,06	<i>0,12</i>	0,14	<i>0,15</i>	0,1	0,08	<i>0,06</i>	0,08	<i>0,07</i>	0,11	<i>0,08</i>	0,21	<i>0,12</i>	0,2	0,20	<i>0,08</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,16	<i>0,13</i>	0,27	<i>0,15</i>	0,4	0,37	<i>0,06</i>	0,40	<i>0,06</i>	0,38	<i>0,09</i>	0,57	<i>0,14</i>	0,6	0,63	<i>0,08</i>	0,66	<i>0,17</i>	0,66	<i>0,23</i>	0,93	<i>0,33</i>	1,0	0,97	<i>0,07</i>	0,96	<i>0,17</i>	1,01	<i>0,37</i>	1,39	<i>0,50</i>	KA Aachen-Soers	RbA	0,0	0,01	<i>0,06</i>	0,02	<i>0,08</i>	0,13	<i>0,12</i>	0,05	<i>0,14</i>	0,1	0,10	<i>0,04</i>	0,11	<i>0,02</i>	0,19	<i>0,12</i>	0,12	<i>0,14</i>	0,2	0,24	<i>0,05</i>	0,24	<i>0,07</i>	0,31	<i>0,17</i>	0,26	<i>0,20</i>	0,4	0,43	<i>0,07</i>	0,43	<i>0,08</i>	0,43	<i>0,18</i>	0,40	<i>0,22</i>	0,6	0,52	<i>0,09</i>	0,52	<i>0,08</i>	0,45	<i>0,19</i>	0,42	<i>0,22</i>	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,12</i>	0,80	<i>0,23</i>	0,83		<i>0,27</i>	ObA	0,0	-0,01	0,09	0,03	0,07	0,10	0,24	0,04	0,23	0,1	0,11	0,08	0,11	0,14	0,16	0,12	0,11	0,10	0,2	0,34	0,10	0,36	0,12	0,45	0,27	0,38	0,25	0,4	0,44	0,11	0,46	0,19	0,52	0,29	0,45	0,26	0,6	0,53	0,11	0,53	0,16	0,53	0,31	0,46	0,29	1,0	0,84	0,18	0,81	0,22	0,82	0,29	0,73	0,27																																																						
KA Neuss-Süd	RbA	0,0	0,06	<i>0,03</i>	0,07	<i>0,05</i>	0,09	<i>0,07</i>			0,14	<i>0,06</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,1	0,10	<i>0,03</i>	0,10	<i>0,04</i>	0,12	<i>0,06</i>			0,17	<i>0,05</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,2	0,18	<i>0,07</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,20	<i>0,14</i>			0,25	<i>0,13</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,4	0,35	<i>0,04</i>	0,36	<i>0,05</i>	0,37	<i>0,10</i>			0,39	<i>0,09</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,6	0,60	<i>0,08</i>	0,60	<i>0,13</i>	0,59	<i>0,14</i>		0,60	<i>0,13</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,11</i>	0,93	<i>0,18</i>	0,92		<i>0,16</i>	ObA	0,0	0,05	<i>0,05</i>	0,06	<i>0,06</i>	0,06	<i>0,12</i>	0,14	<i>0,15</i>	0,1	0,08	<i>0,06</i>	0,08	<i>0,07</i>	0,11	<i>0,08</i>	0,21	<i>0,12</i>	0,2	0,20	<i>0,08</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,16	<i>0,13</i>	0,27	<i>0,15</i>	0,4	0,37	<i>0,06</i>	0,40	<i>0,06</i>	0,38	<i>0,09</i>	0,57	<i>0,14</i>	0,6	0,63	<i>0,08</i>	0,66	<i>0,17</i>	0,66	<i>0,23</i>	0,93	<i>0,33</i>	1,0	0,97	<i>0,07</i>	0,96	<i>0,17</i>	1,01	<i>0,37</i>	1,39	<i>0,50</i>	KA Aachen-Soers	RbA	0,0	0,01	<i>0,06</i>	0,02	<i>0,08</i>	0,13	<i>0,12</i>	0,05	<i>0,14</i>	0,1	0,10	<i>0,04</i>	0,11	<i>0,02</i>	0,19	<i>0,12</i>	0,12	<i>0,14</i>	0,2	0,24	<i>0,05</i>	0,24	<i>0,07</i>	0,31	<i>0,17</i>	0,26	<i>0,20</i>	0,4	0,43	<i>0,07</i>	0,43	<i>0,08</i>	0,43	<i>0,18</i>	0,40	<i>0,22</i>	0,6	0,52	<i>0,09</i>	0,52	<i>0,08</i>	0,45	<i>0,19</i>	0,42	<i>0,22</i>	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,12</i>	0,80	<i>0,23</i>	0,83		<i>0,27</i>	ObA	0,0	-0,01	0,09	0,03	0,07	0,10	0,24	0,04	0,23	0,1	0,11	0,08	0,11	0,14	0,16	0,12	0,11	0,10	0,2	0,34	0,10	0,36	0,12	0,45	0,27	0,38	0,25	0,4	0,44	0,11	0,46	0,19	0,52	0,29	0,45	0,26	0,6	0,53	0,11	0,53	0,16	0,53	0,31	0,46	0,29	1,0	0,84	0,18	0,81	0,22	0,82	0,29	0,73	0,27																																																																																																													
	ObA	0,0	0,05	<i>0,05</i>	0,06	<i>0,06</i>	0,06	<i>0,12</i>		0,14		<i>0,15</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,1	0,08	<i>0,06</i>	0,08	<i>0,07</i>	0,11	<i>0,08</i>		0,21		<i>0,12</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,2	0,20	<i>0,08</i>	0,18	<i>0,10</i>	0,16	<i>0,13</i>		0,27		<i>0,15</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,4	0,37	<i>0,06</i>	0,40	<i>0,06</i>	0,38	<i>0,09</i>	0,57	<i>0,14</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																				
0,6		0,63	<i>0,08</i>	0,66	<i>0,17</i>	0,66	<i>0,23</i>	0,93	<i>0,33</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1,0	0,97	<i>0,07</i>	0,96	<i>0,17</i>	1,01	<i>0,37</i>	1,39	<i>0,50</i>	KA Aachen-Soers	RbA	0,0	0,01	<i>0,06</i>	0,02	<i>0,08</i>	0,13	<i>0,12</i>	0,05	<i>0,14</i>	0,1	0,10	<i>0,04</i>	0,11	<i>0,02</i>	0,19	<i>0,12</i>	0,12	<i>0,14</i>	0,2	0,24	<i>0,05</i>	0,24	<i>0,07</i>	0,31	<i>0,17</i>	0,26	<i>0,20</i>	0,4	0,43	<i>0,07</i>	0,43	<i>0,08</i>	0,43	<i>0,18</i>	0,40	<i>0,22</i>	0,6	0,52	<i>0,09</i>	0,52	<i>0,08</i>	0,45	<i>0,19</i>	0,42	<i>0,22</i>	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,12</i>	0,80	<i>0,23</i>	0,83	<i>0,27</i>	ObA		0,0	-0,01	0,09	0,03	0,07	0,10	0,24	0,04	0,23	0,1	0,11	0,08	0,11	0,14	0,16	0,12	0,11	0,10	0,2	0,34	0,10	0,36	0,12	0,45	0,27	0,38	0,25	0,4	0,44	0,11	0,46	0,19	0,52	0,29	0,45	0,26	0,6	0,53	0,11	0,53	0,16	0,53	0,31	0,46	0,29	1,0	0,84	0,18	0,81	0,22	0,82	0,29	0,73	0,27																																																																																																																																																																						
KA Aachen-Soers	RbA	0,0	0,01	<i>0,06</i>	0,02	<i>0,08</i>	0,13	<i>0,12</i>			0,05	<i>0,14</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,1	0,10	<i>0,04</i>	0,11	<i>0,02</i>	0,19	<i>0,12</i>			0,12	<i>0,14</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,2	0,24	<i>0,05</i>	0,24	<i>0,07</i>	0,31	<i>0,17</i>			0,26	<i>0,20</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,4	0,43	<i>0,07</i>	0,43	<i>0,08</i>	0,43	<i>0,18</i>			0,40	<i>0,22</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,6	0,52	<i>0,09</i>	0,52	<i>0,08</i>	0,45	<i>0,19</i>		0,42	<i>0,22</i>																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	1,0	1,00	<i>0,06</i>	0,98	<i>0,12</i>	0,80	<i>0,23</i>	0,83		<i>0,27</i>	ObA	0,0	-0,01	0,09	0,03	0,07	0,10	0,24	0,04	0,23	0,1	0,11	0,08	0,11	0,14	0,16	0,12	0,11	0,10	0,2	0,34	0,10	0,36	0,12	0,45	0,27	0,38	0,25	0,4	0,44	0,11	0,46	0,19	0,52	0,29	0,45	0,26	0,6	0,53	0,11	0,53	0,16	0,53	0,31	0,46	0,29	1,0	0,84	0,18	0,81	0,22	0,82	0,29	0,73	0,27																																																																																																																																																																																																																													
	ObA	0,0	-0,01	0,09	0,03	0,07	0,10	0,24		0,04		0,23																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,1	0,11	0,08	0,11	0,14	0,16	0,12		0,11		0,10																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,2	0,34	0,10	0,36	0,12	0,45	0,27		0,38		0,25																																																																																																																																																																																																																																																																																		
		0,4	0,44	0,11	0,46	0,19	0,52	0,29	0,45	0,26																																																																																																																																																																																																																																																																																				
0,6		0,53	0,11	0,53	0,16	0,53	0,31	0,46	0,29																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1,0	0,84	0,18	0,81	0,22	0,82	0,29	0,73	0,27																																																																																																																																																																																																																																																																																						

Anhang 3 – Schwarzgradbestimmung

Schwarzgradbestimmung

Sie nehmen an dem Vergleichstest „Schwarzgradbestimmung“ im Rahmen des Projektes BePAK (Bewertung von Verfahren zum Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf) teil.

Zur weitergehenden Abwasserreinigung wird auf einigen Kläranlagen Pulveraktivkohle eingesetzt; die im Abwasser enthaltenen Schadstoffe werden von der PAK angesaugt und so aus dem Abwasser entfernt. Die PAK soll aufgrund ihrer Schadstoffbeladung in der Kläranlage weitestgehend zurückgehalten werden.

Das Verfahren der Schwarzgradbestimmung wird angewandt, um die PAK-Konzentration im Kläranlagenablauf abschätzen zu können. Dabei wird eine bestimmte Abwassermenge filtriert; aus der PAK-Belegung des Filters (mg) lässt sich dann die PAK-Konzentration im Abwasser (mg/l) bestimmen.

Die Schwarzgradbestimmung ist ein subjektives Verfahren. Durch den hier durchgeführten Vergleichstest soll festgestellt werden, welche Unterschiede bei der Bestimmung der PAK-Filterbelegung durch unterschiedliche Personen auftreten.

Für den Vergleichstest werden hier Glasfaserfilter verwendet. Diese wurden durch Filtration einer PAK-haltigen Suspension mit definierten, für Sie unbekanntem, Mengen an PAK angereichert. Teilweise wurde die PAK-Suspension mit realem Kläranlagenablauf hergestellt, wodurch sich weitere, sogenannte „abfiltrierbare Stoffe (AFS)“ auf den Filtern befinden.

Ihnen werden nun insgesamt 30 oder 31 Filter vorgelegt, deren PAK-Belegung Sie durch Abgleich mit ebenfalls vorgelegten Vergleichsskalen (maximal 8) abschätzen sollen.

Im Einzelnen handelt es sich um:

- Filter ohne weitere AFS (nur PAK) (Skala „A₁₀₀“ und Skala „A₂₅₀“)
- Filter mit AFS (Skala „S₁₀₀“ und „S₂₅₀“)
- Filter mit AFS (Skala „E₁₀₀“ und „E₂₅₀“)
- Filter mit AFS (Skala „N₁₀₀“ und „N₂₅₀“)

Es ist zu beachten, dass die Bewertung des PAK-Gehalts unabhängig von der Färbung durch weitere AFS erfolgen soll; es soll also nur die PAK identifiziert werden.

Die Auswahl der Ihnen vorgelegten Filter erfolgte zufällig. Bitte bestimmen Sie jeden einzelnen Filter mit gleicher Sorgfalt.

Vielen Dank für Ihre Teilnahme.

Bild A 1: Informationsblatt für die Probanden (Beispiel für gespikete Proben)

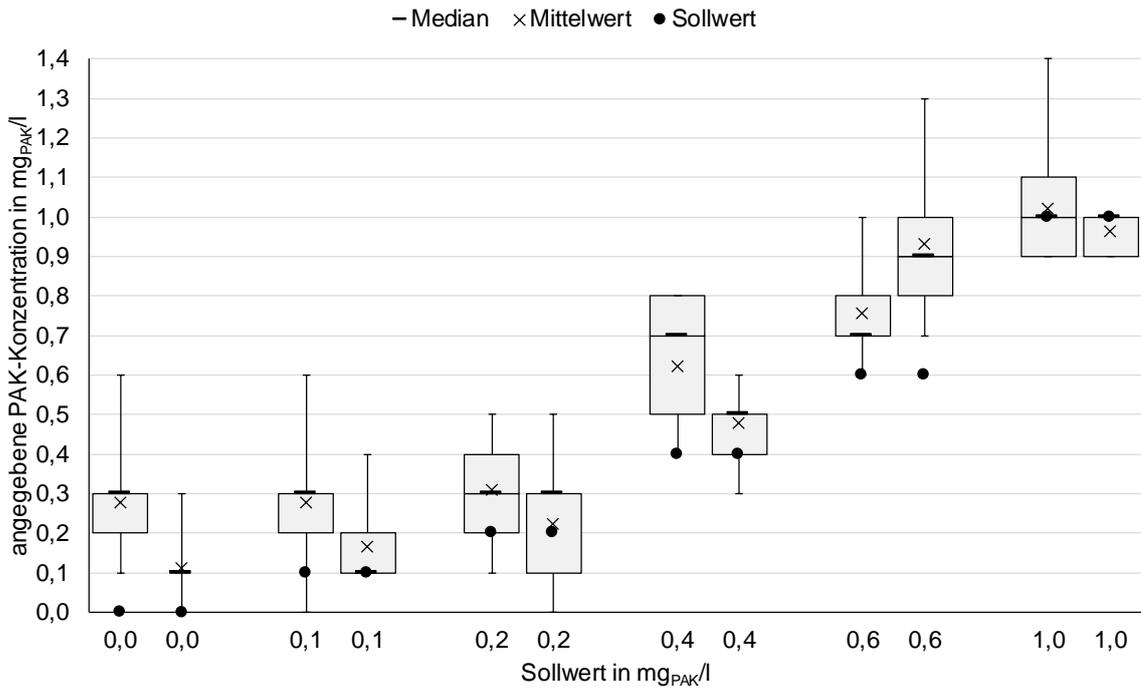


Bild A 2: 2. Runde, 1. Block, KA Eschweiler, 100 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

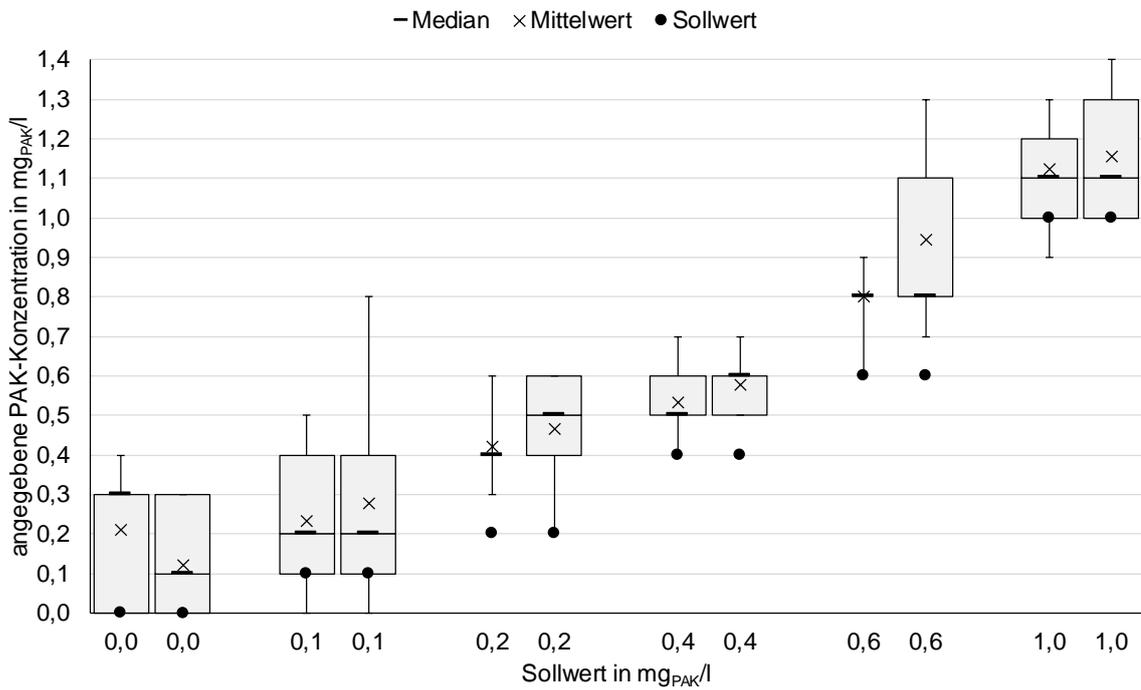


Bild A 3: 2. Runde, 2. Block, KA Eschweiler, 250 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

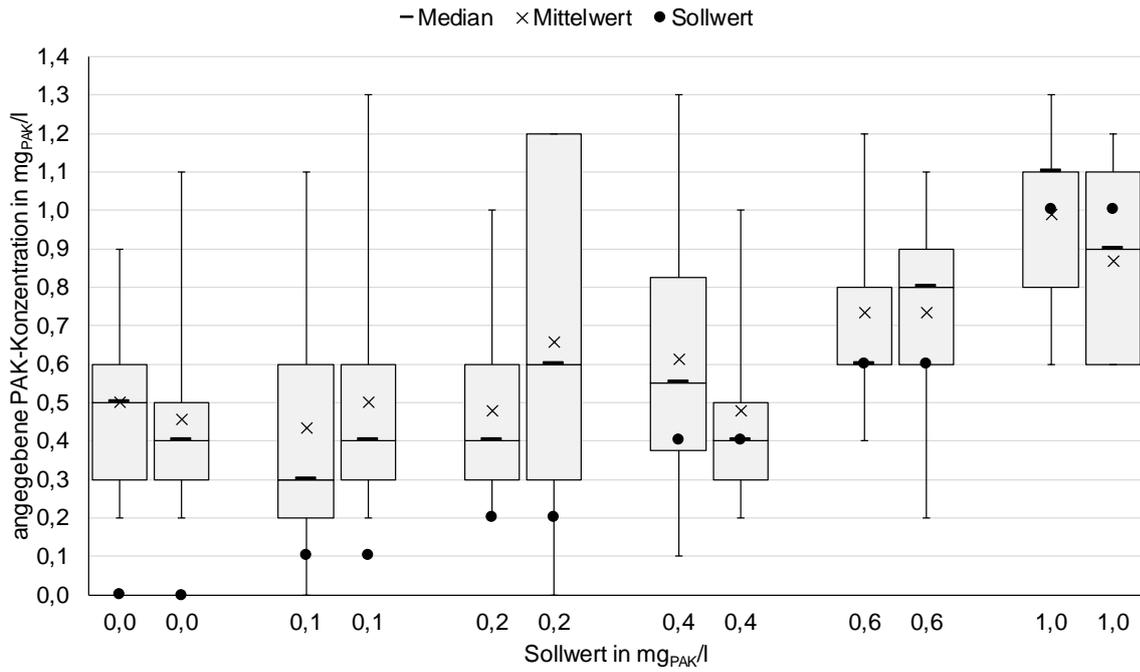


Bild A 4: 2. Runde, 3. Block, KA Eschweiler, 250 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

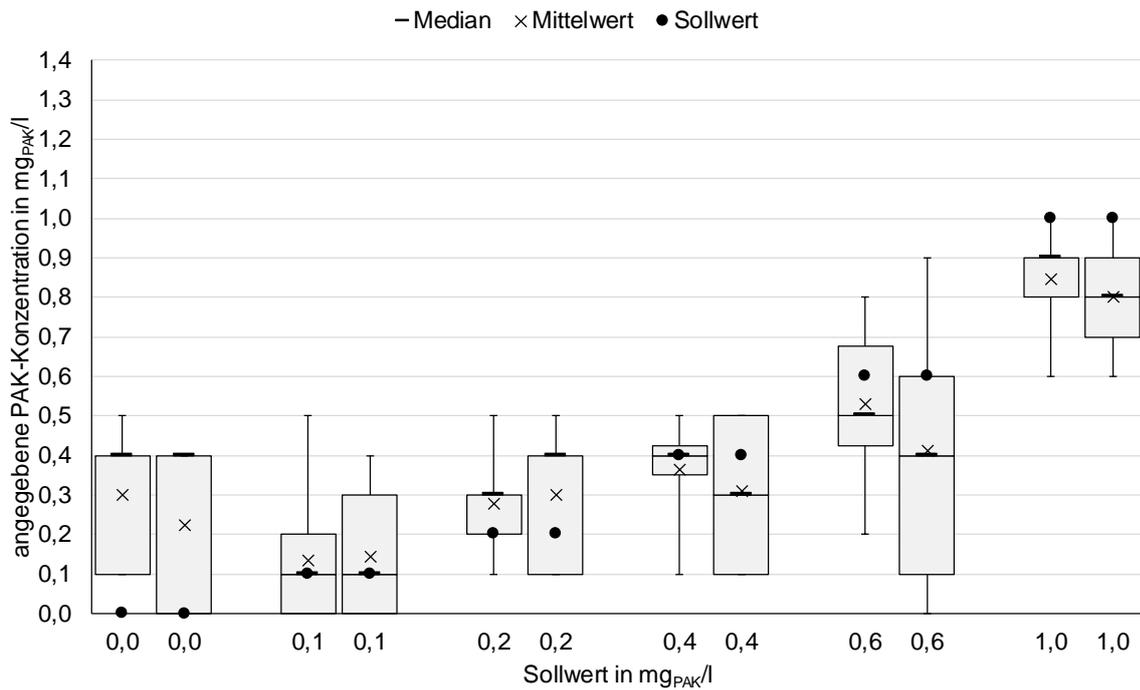


Bild A 5: 2. Runde, 1. Block, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

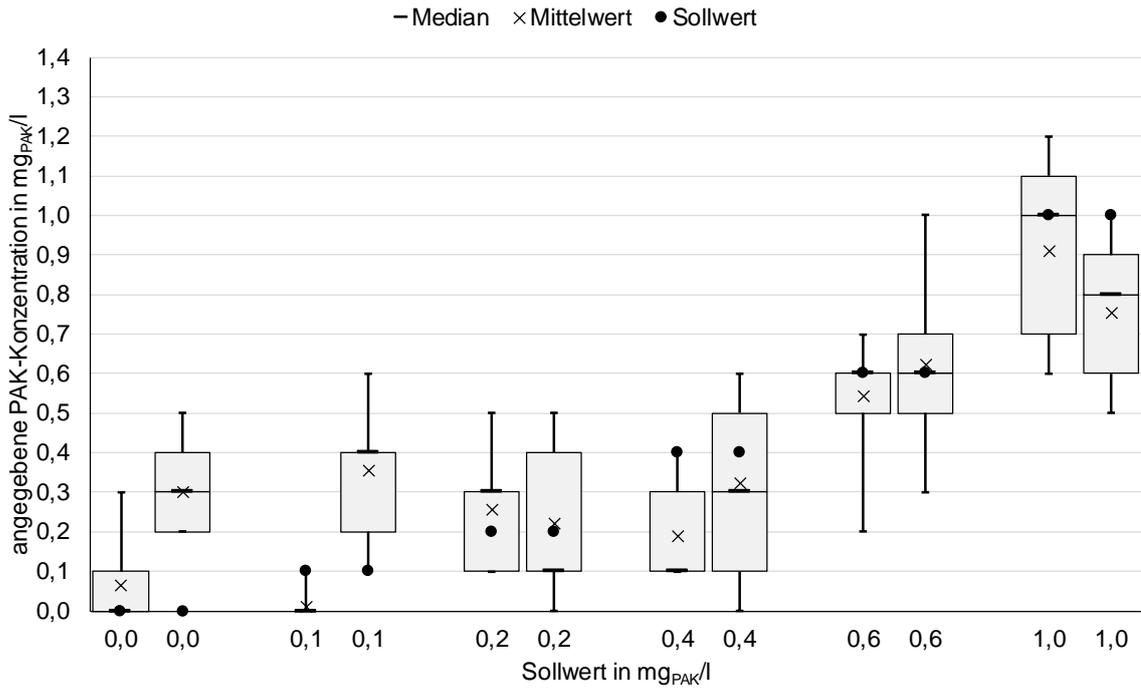


Bild A 6: 2. Runde, 2. Block, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

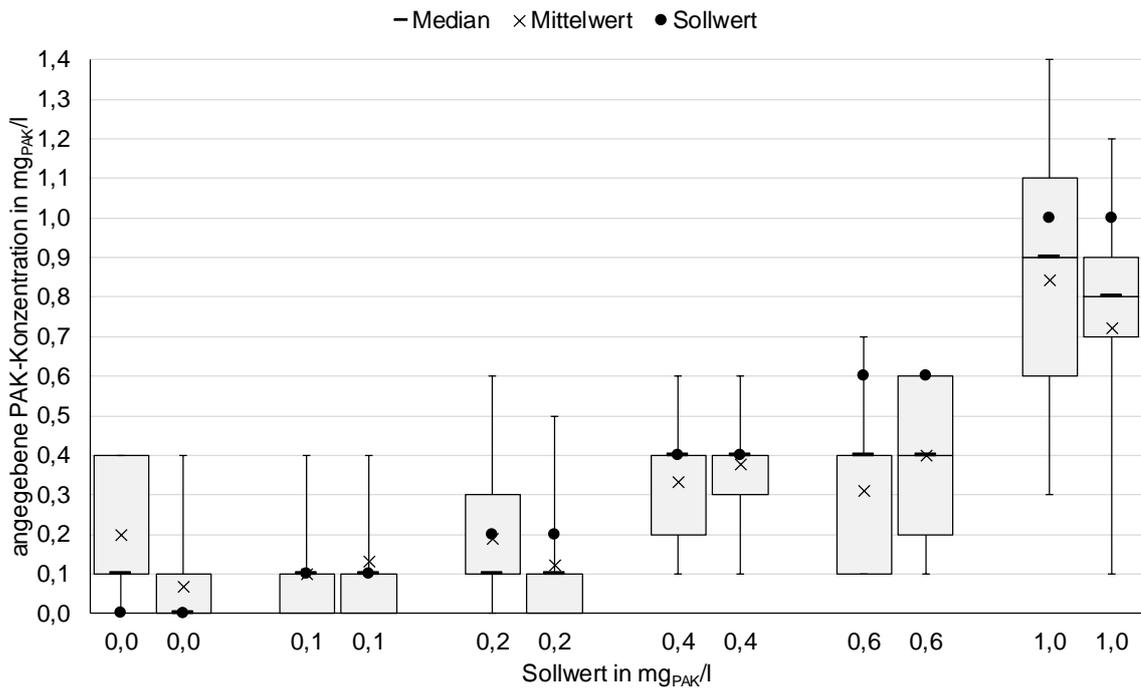


Bild A 7: 2. Runde, 3. Block, KA Neuss-Süd, 100 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

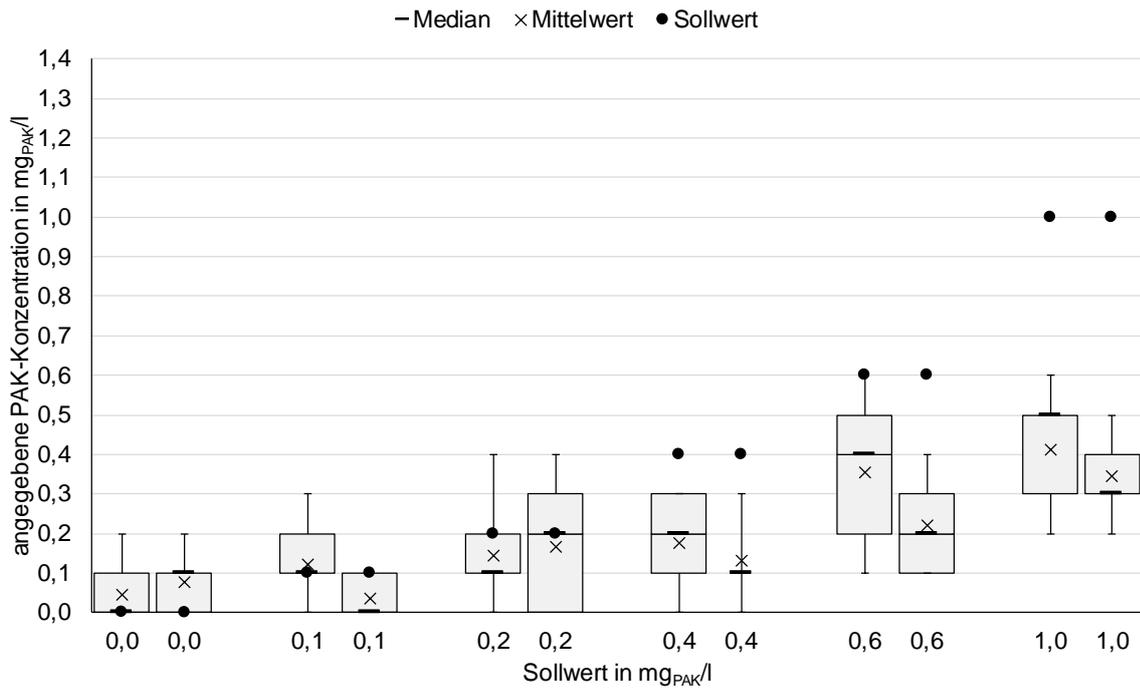


Bild A 8: 2. Runde, 1. Block, KA Aachen-Soers, 100 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

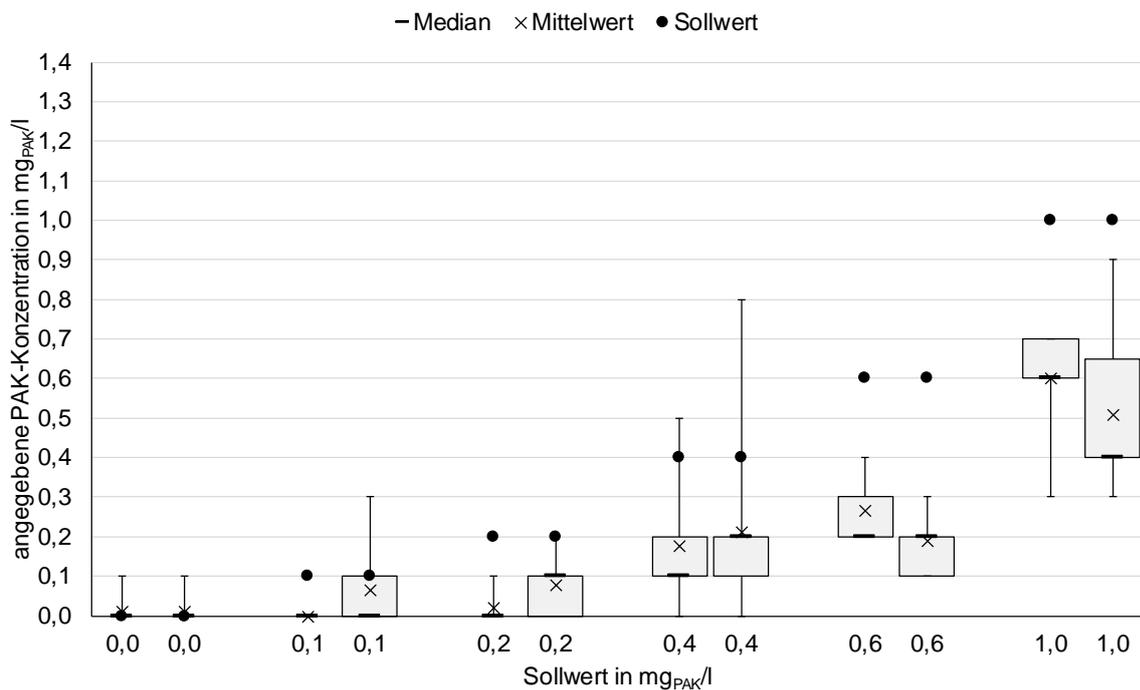


Bild A 9: 2. Runde, 2. Block, KA Aachen-Soers, 250 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

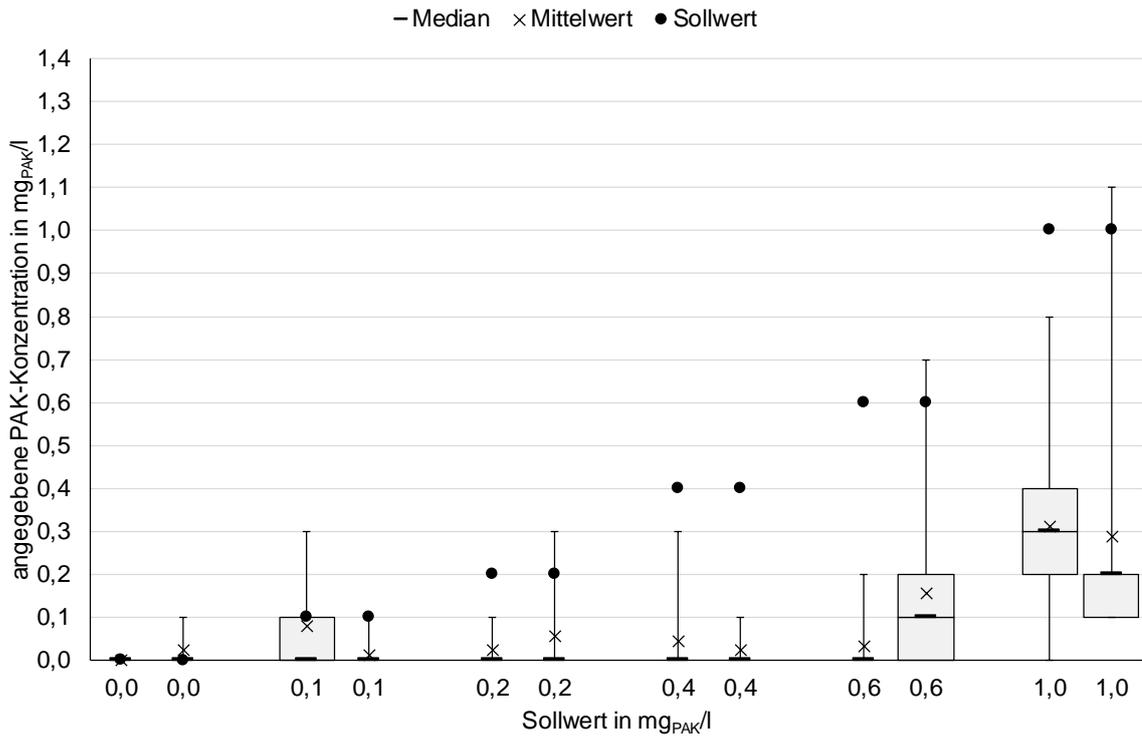


Bild A 10: 2. Runde, 3. Block, KA Aachen-Soers, 250 ml-Filter, Doppelbestimmung (n = 9 je Filter)

Anhang 4 – Ergebnisvergleich

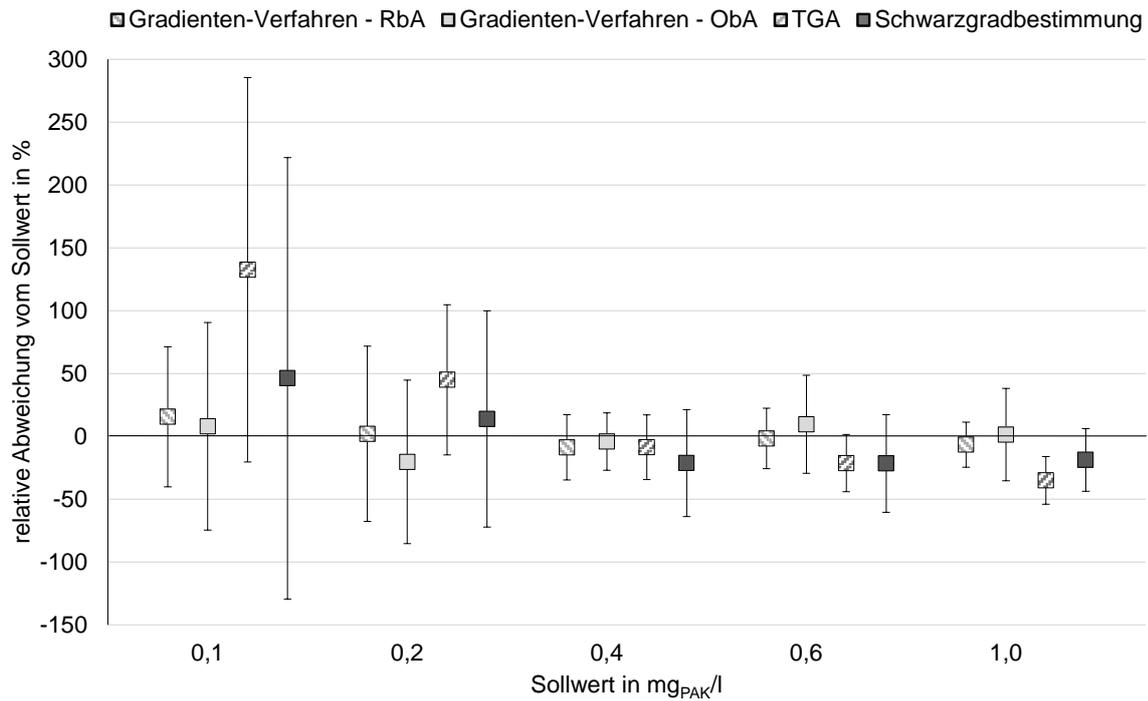


Bild A 11: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (KA Neuss-Süd)

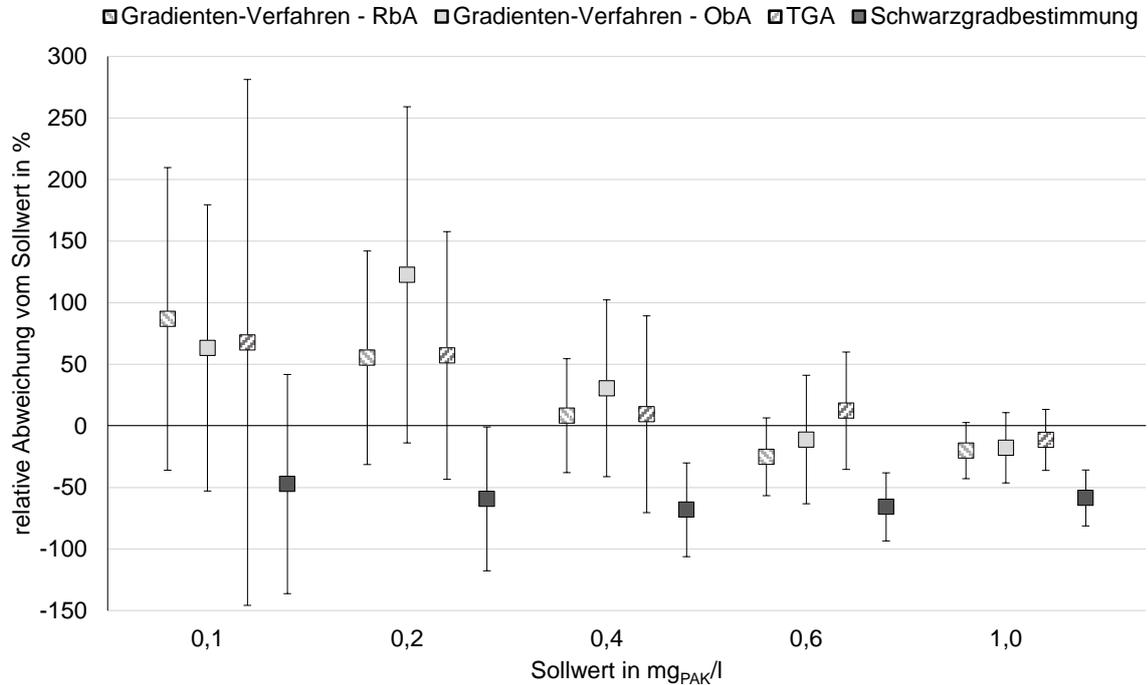


Bild A 12: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Standardabweichungen (KA Aachen-Soers)