

1209

BERICHTE  
aus dem  
INSTITUT FÜR MEERESKUNDE  
an der  
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT · KIEL

Nr. 317

2000



1. 4. Aug. 2000

Einfluß des Salzgehaltes  
auf die Nitrifikationsleistung von Biofiltern  
einer experimentellen Kreislaufanlage  
bei annähernd gleicher Biomasse der  
Fische (*Oreochromis niloticus*)

von

Marc Nolting

DOI 10.3289/ifm\_ber\_317

---

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden von:

Institut für Meereskunde an der Universität Kiel  
Abt. Fischereibiologie  
Düsternbrooker Weg 20  
D-24105 Kiel

ISSN 0341-8561

Diese Arbeit wurde von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel als Dissertation angenommen.

## **INHALTSVERZEICHNIS**

<b>VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>4</b>
<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>6</b>
1.1 Bedeutung der Stoffwechsellasscheidungen von Fischen in einem intensiven Produktionssystem .....	6
1.2 Prinzipien der biologischen Wasseraufbereitung .....	9
1.3 Konstruktionsmerkmale von Biofiltern und die Funktionsweise von Biofilmen .....	11
1.4 Kinetik der Substrat (Ammonium)-umsetzung .....	14
1.5 Zielsetzung der Arbeit .....	18
<b>2. MATERIAL UND METHODEN</b> .....	<b>21</b>
2.1 Die Versuchsfische .....	21
2.1.1 Herkunft .....	21
2.1.2 Bestimmung morphometrischer Parameter .....	22
2.1.2.1 Gewicht .....	23
2.1.2.2 Totallänge .....	24
2.2 Die Versuchsanlage .....	24
2.2.1 Planung und Bau .....	24
2.2.2 Der Wasserkreislauf .....	24
2.2.3 Aufbau und Funktionsweise der einzelnen Kreislaufkomponenten .....	28
2.2.3.1 Aufbau und Funktionsweise der Tropfkörper-Biofilter .....	28
2.2.3.2 Aufbau und Funktionsweise der Denitrifikationseinheit .....	33
2.2.3.3 Aufbau und Wirkungsweise der Abschäumvorrichtung .....	34
2.2.3.4 Wirkung, Erzeugung und Kontrolle von Ozon bei der Wasseraufbereitung .....	36
2.3 Bestimmung der physikalischen und chemischen Wasserqualitätskriterien .....	38
2.3.1 Messung von Sauerstoffgehalt und Temperatur .....	39
2.3.1.1 SauerstoffmeÙelektroden .....	39
2.3.1.2 MeÙdaten-Erfassungssystem InterLog OXI .....	39
2.3.2 Salzgehalt .....	40
2.3.3 pH-Wert .....	40
2.3.4 Gesamtammonium .....	41
2.3.4.1 Auswahl der Gesamtammonium-Bestimmungsmethode .....	41
2.3.4.2 Prinzip der Indophenolmethode nach Koroleff (1970) .....	41
2.3.4.3 Probennahme und Durchführung der Bestimmung .....	43
2.3.4.4 Eichung der Bestimmungsmethode .....	44
2.3.5 Berechnung des Ammoniakanteils .....	47
2.3.6 Nitrit .....	48
2.3.6.1 Prinzip der Bestimmungsmethode .....	49
2.3.6.2 Probennahme und Durchführung der Bestimmung .....	49
2.3.6.3 Eichung der Bestimmungsmethode .....	49
2.3.7 Nitrat .....	51
2.3.7.1 Prinzip der Bestimmungsmethode .....	51
2.3.7.2 Probennahme und Durchführung der Bestimmung .....	51
2.3.7.3 Eichung der Bestimmungsmethode .....	52
2.3.8 Berechnung des Stickstoffanteils .....	53
2.4 Versuchszeiträume .....	54
2.5 Statistische Auswertung des Datenmaterials .....	55

<b>3. ERGEBNISSE</b> .....	<b>57</b>
3.1 Rahmenbedingungen der Einzelversuche .....	57
3.1.1 Verabreichte Futtermengen und Besatzmengen während der Einzelversuche .....	57
3.1.2 Hydraulische Eigenschaften der Biofilter während der Einzelversuche .....	60
3.2 Belastungsschwankungen der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) im Tagesgang (Versuch 1) .....	61
3.2.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern .....	61
3.2.2 Ergebnisse des 24-h-Versuches mit mittlerem Salzgehalt .....	62
3.2.2.1 pH-Schwankungen in den Biofiltern im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt .....	62
3.2.2.2 Tagesgang der Nitritkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt .....	63
3.2.2.3 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt .....	65
3.2.2.4 Tagesgang der Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt .....	67
3.2.2.5 Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt .....	69
3.2.2.6 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt .....	71
3.3 Biologische Wasseraufbereitung bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) über längere Zeiträume (Versuch 2) .....	75
3.3.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern .....	75
3.3.2 Ergebnisse des Langzeitversuches mit konstant mittlerem Salzgehalt .....	77
3.3.2.1 Wachstum der Versuchsfische bei mittlerem Salzgehalt .....	77
3.3.2.2 pH-Schwankungen in den Biofiltern bei mittlerem Salzgehalt .....	78
3.3.2.3 Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt .....	79
3.3.2.4 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe bei mittlerem Salzgehalt .....	80
3.3.2.5 Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt .....	82
3.3.2.6 Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt .....	85
3.3.2.7 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung bei mittlerem Salzgehalt .....	87
3.4 Biologische Wasseraufbereitung unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes (auf 30 psu) über längere Zeiträume (Versuch 3) .....	90
3.4.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern .....	90
3.4.2 Ergebnisse des Langzeitversuches nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	91
3.4.2.1 Wachstum der Versuchsfische nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	91
3.4.2.2 pH-Schwankungen in den Biofiltern nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	92
3.4.2.3 Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	93
3.4.2.4 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	95
3.4.2.5 Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	97
3.4.2.6 Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	99
3.4.2.7 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung nach Erhöhung des Salzgehaltes .....	101
3.5 Biologische Wasseraufbereitung bei hohem Salzgehalt (30 psu) über längere Zeiträume (Versuch 3) .....	105
3.5.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern .....	105

3.5.2	Ergebnisse des Langzeitversuches mit konstant hohem Salzgehalt .....	106
3.5.2.1	Wachstum der Versuchsfische bei hohem Salzgehalt .....	106
3.5.2.2	pH-Schwankungen in den Biofiltern bei hohem Salzgehalt .....	107
3.5.2.3	Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei hohem Salzgehalt .....	109
3.5.2.4	Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe bei hohem Salzgehalt .....	110
3.5.2.5	Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei hohem Salzgehalt .....	112
3.5.2.6	Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter bei hohem Salzgehalt .....	115
3.5.2.7	Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung bei hohem Salzgehalt .....	117
3.6.	Übersicht der wichtigsten Ergebnisse aus den einzelnen Versuchszeiträumen .....	120
3.6.1	Temperatur und Sauerstoffgehalt in den Biofiltern bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	120
3.6.2	pH-Schwankungen in den Biofiltern bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	120
3.6.3	Wachstum von <i>O. niloticus</i> bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	121
3.6.4	Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	122
3.6.5	Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	123
3.6.6	Ammonium- und Ammoniakwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	124
3.6.7	Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	124
<b>4.</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>126</b>
4.1	Methodische Aspekte des Systemdesigns und der Komponenten zur Wasseraufbereitung .....	127
4.1.1	Gesamtkonzept der experimentellen Kreislaufanlage .....	127
4.1.2	Effizienz der Feststoffseparation .....	128
4.1.3	Eignung von Tropfkörpern zur biologischen Wasseraufbereitung .....	132
4.1.4	Leistung der anaeroben Denitrifikationsstufe .....	133
4.2	Methodische Aspekte des Probennahmedesigns und der Ammonium-Bestimmung .....	135
4.2.1	Strategie der Probennahme .....	135
4.2.2	Auswahl der Ammonium-Bestimmungsmethode zur Beurteilung der Biofilterleistung .....	136
4.3	Leistung/Effizienz der biologischen Wasseraufbereitung in Abhängigkeit vom Salzgehalt .....	138
4.3.1	Effizienz der ersten Nitrifikationsstufe (Nitritation) in Abhängigkeit vom Salzgehalt .....	140
4.3.2	Effizienz der zweiten Nitrifikationsstufe (Nitratation) in Abhängigkeit vom Salzgehalt .....	143
4.3.3	Nitrifikationsleistung der Biofilter in Abhängigkeit vom Füllkörpermaterial .....	145
4.3.4	Einfluß der Nitrifikation auf den pH-Wert .....	148
4.3.5	Bedeutung der pH-Stabilisierung durch Einsatz von Branntkalk (CaO) .....	149
4.3.6	Effizienz der Nitratreduktion .....	152
4.4	Wachstum von <i>O. niloticus</i> bei mittlerem und hohem Salzgehalt .....	156
4.5	Schlußbetrachtung .....	160
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>165</b>
<b>6.</b>	<b>VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN, TABELLEN UND GLEICHUNGEN</b> .....	<b>169</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>182</b>

## VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
C	Konzentration
°C	Grad Celsius
CaO	Kalziumoxid
Ca(OH) <sub>2</sub>	Kalziumhydroxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
cm	Zentimeter
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Δ	Nitrit-Oxidationsrate
EIFAC	European Inland Fisheries Advisory Committee
Fa.	Firma
g	Gramm
H	Wasserstoff
H <sup>+</sup>	Wasserstoffion
H	Hydraulische Oberflächenbelastung
HB	Hydraulische Biofilmbelastung
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogenkarbonation
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlensäure
h	Stunde(n)
I	Molare Ionenstärke
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
L	Liter
L	Ammonium-Belastungsrate
MA	Milliampere
MAK	Maximale zulässige Arbeitsplatzkonzentration
m	Meter
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
min	Minute(n)
ml	Milliliter
mm	Millimeter
μmol	Mikromol
μm	Mikrometer
MS-222	3-Aminobenzoessäure-Ethyl-Ester
mV	Millivolt
n	Anzahl
N	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NH <sub>3</sub> -N	Ammoniakstickstoff
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammoniumion
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Ammoniumstickstoff
NH <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Gesamtammonium
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrition
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	Nitritstickstoff
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitration

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Nitratstickstoff
nm	Nanometer
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
O <sub>3</sub>	Ozon
p	Überschreitungswahrscheinlichkeit (bei statistischen Prüfverfahren)
pH	Wasserstoffionenkonzentration
ppm	parts per million
psu	practical salinity units
Q	Durchflußmenge
r	Ammonium-Oxidationsrate
S	Salzgehalt
TL	Totallänge
UIA	unionized ammonia (engl. für <i>undissoziiertes Ammonium</i> )
W	Watt
WTW	Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, D-Weilheim
$\bar{x} \pm s$	arithmetischer Mittelwert mit Standardabweichung
x	Multiplikationssymbol

#### *Anmerkung zur Dezimal-Schreibweise*

In Abbildungen und Tabellen der vorliegenden Arbeit wurden Dezimalstellen von ganzen Zahlen durch einen Punkt getrennt, da zur Erstellung dieser u.a. Computerprogramme benutzt wurden, welche die deutsche (Komma)-Schreibweise nicht unterstützen. Zur Gewährleistung eines einheitlichen Schriftbildes wurde die Punktschreibweise auf den gesamten Satz der Arbeit übertragen.

## 1. EINLEITUNG

Zu den intensiven Produktionssystemen der Aquakultur gehören u.a. Durchflußanlagen, Teiche, Rundbecken und Langstromrinnen ("race ways") sowie teilweise, bzw. weitgehend geschlossene Kreislaufsysteme. Durch den Betrieb von Intensiv-Produktionssystemen, die unmittelbar natürliche Gewässer nutzen (wie z.B. Netzkäfiganlagen oder küstennahe Durchflußanlagen) und das Abwasser, das aus diesen Systemen in natürliche Gewässer gelangt, können z.T. drastische Veränderungen in der Wasserqualität durch Eintrag von organischen Feststoffen und löslichen Stoffwechsellauscheidungen der gehaltenen Organismen auftreten (National Research Council 1992, Goddard 1996). Vor diesem Hintergrund hat die Einrichtung weitgehend geschlossener Meerwasser-Kreislaufsysteme in der Vergangenheit, insbesondere in Hinblick auf eine ressourcenschonende marine Aquakultur, erheblich an Bedeutung gewonnen. Die globale Verknappung der Wasserressourcen sowie die steigenden Auflagen für die Wasserqualitätsziele und den Umweltschutz, verlangen eine größere Unabhängigkeit von Standorten mit natürlicher Wasserverfügbarkeit für Aufzucht- und Mastbetriebe (Weston 1991, Arbiv & van Rijn 1995).

In einem Kreislaufsystem wird das Wasser, nachdem es mechanisch und biologisch gereinigt wurde, wieder verwendet. Kreislaufanlagen bestehen normalerweise aus Fischbecken oder Fischhaltungseinheiten, mechanischer Reinigungstufe, biologischer Wasseraufbereitung (mit oder ohne Denitrifikation), Heizung, Kühlung, Vorrichtungen zur Sauerstoffanreicherung des Wassers mit Luft oder technischem Sauerstoff, Pumpen sowie Alarmeinrichtungen für alle wichtigen Funktionen. Weitgehend geschlossene Kreislaufanlagen funktionieren praktisch ohne tägliche Wassererneuerung, wobei nur der Anteil des Systemvolumens wieder aufgefüllt wird, der durch Verdunstung, Spritzwasser und Reinigungsvorgänge verloren geht. Teilweise geschlossene Kreislaufsysteme arbeiten dagegen mit einer täglichen Wasseraustauschmenge, die über diesen Wasserverlust des Systems hinausgeht, und es wird nur ein bestimmter Teil des Systemvolumens rezirkuliert.

Die Wiederverwendung von Wasser in einem Kreislaufsystem ist kein neues Verfahren in der Fischzucht (Saeki 1958, Hirayama 1966, Meske 1971, Meade 1973, 1974, Liao & Mayo 1973, Rosenthal & Krüner 1984) und wird heute bereits zur Aufzucht anderer Wirbeltiere, wie z.B. Alligatoren (DeLos Reyes Jr. et al. 1996, 1997) genutzt. Auch bei der Kultivierung von Invertebraten, wie Austern (Dwivedy 1973, 1974) und Flußkrebse (Malone et al. 1996) sowie für die Produktion von Futterorganismen (Suantika et al. 2000), werden weitgehend geschlossene Kreislaufsysteme eingesetzt.

### 1.1 Bedeutung der Stoffwechsellauscheidungen von Fischen in einem intensiven Produktionssystem

Je höher das Produktionsniveau ist, desto größer ist auch der Einfluß der Fische auf den Wasserchemismus des Systems. Während Defizite im Sauerstoffgehalt in intensiv betriebenen Produktionssystemen zumeist durch den Einsatz von technischem Sauerstoff ausgegli-



chen werden können (Forsberg & Summerfelt 1992), wirkt eine Akkumulation von Stoffwechselprodukten der gehaltenen Fische limitierend auf das Fischwachstum, die Besatzdichte und damit auf die Produktionskapazität (Liao & Mayo 1974, Rosenthal 1981a). In intensiven Systemen, das heißt in Haltungssystemen mit hoher Besatzdichte und Zufütterungsrate, kommt unter den Stoffwechselprodukten vor allem den Stickstoffkomponenten, bzw. den Zwischen- und Endprodukten (Ammonium, Nitrit, Nitrat) der Abbauprozesse, eine besondere Bedeutung zu, da sie in Abhängigkeit vom jeweiligen Betriebszustand des Systems (Besatzdichte, Fütterungsintervall, Wasseraustauschrate, Salzgehalt und Temperatur) sowohl kurzfristigen als auch langfristigen Schwankungen unterliegen (Liao & Mayo 1972, Brownell 1980, Rosenthal et al. 1981). Hinzu kommt, daß in der Intensiv-Aquakultur bis heute immer noch hauptsächlich sehr proteinreiches Futter verabreicht wird, das im allgemeinen einen Roh-Protein-Gehalt von 40% bis 45% aufweist. Die hierdurch bedingte vermehrte Ammoniakexkretion der Fische verursacht hohe Ammoniumkonzentrationen im Haltungswasser.

Im Tagesgang auftretende Belastungsschwankungen im Ammonium- und Nitritgehalt des Wassers sind in intensiven Haltungssystemen weitaus größer als in natürlichen Gewässern (Brett & Zala 1975, Rosenthal & Munro 1985) und werden durch komplexe, teilweise noch unbekannte und nicht kontrollierbare Prozesse innerhalb der biologischen Wasseraufbereitung verstärkt (Thomas & Piedrahita 1998). Vor allem in Kreislaufanlagen ergeben sich deshalb vielfältige Probleme bei der Wasserqualitätskontrolle in Abhängigkeit von den Anforderungen an die Qualitätsziele für Zuchtorganismen und unter Berücksichtigung artspezifischer Kriterien.

Dem Einsatz von „fixierten Biofiltern“ zur Entfernung der löslichen Stickstoffverbindungen kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, da bei Fischen die Exkretion der Stickstoffmetabolismus-Endprodukte in erster Linie passiv über die Kiemen, und zwar hauptsächlich (d.h. zu 75% - 85%) über die Form des Ammoniaks ( $\text{NH}_3$ ) erfolgt (Brett & Groves 1979, Steffens 1985). Hinzu kommen Harnstoff und andere N-Verbindungen (Nitrit und Nitrat), die in wesentlich geringeren Mengen von Fischen ausgeschieden werden (Smith 1929, Forster & Goldstein 1969). Zur Entfernung dieser Stickstoffverbindungen werden biologische Filter eingesetzt, die unter der allgemeinen Bezeichnung *Biofilter* zusammengefaßt werden. Die Effizienz eines Biofilters wird in der Regel danach beurteilt, in welchen meßbaren Konzentrationen die Oxidation von Ammonium bezogen auf eine Volumeneinheit des Filtermaterials erfolgt (Barnabe 1990).

Biofilter, die in kommunalen Kläranlagen zur Aufbereitung von Abwasser eingesetzt werden, das mit sehr hohen Ammonium- und Nitritkonzentrationen belastet ist, lassen wegen hoher BSB-Belastung selten eine vollständige Umsetzung der Stickstoffverbindungen zu (Mudrack 1994). Es werden deshalb zusätzliche Reinigungsstufen nachgeschaltet (z.B. Nachklärbecken) und es erfolgt eine wiederholte Rückleitung des Abwassers über den Biofilter, um eine vollständige Substratumsetzung erreichen zu können. Im Gegensatz dazu werden in der Aquakultur die Biofilter der Produktionssysteme zur Entfernung vergleichsweise geringer Konzentrationen eingesetzt (Wheaton et al. 1994), da die in dem System gehaltenen Organismen die niedrigeren Grenzwerte für die Belastung des Wassers durch lösliche Stickstoff-

verbindungen vorgeben. In intensiven Haltungssystemen mit hoher Besatzdichte und Zufütterungsrate unterliegen die stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte sowohl kurzfristigen als auch langfristigen Schwankungen. Es können deshalb kurzfristig Amplituden erreicht werden, die einerseits zu einem Einstrom des Stoffwechselproduktes zurück in den Fischorganismus (Intoxikation durch Ammoniak) und andererseits zu einer Beeinträchtigung der Exkretion dieser Stoffwechselprodukte (Autintoxikation) führen können (Schreckenbach et al. 1975). Die Toxizitätseffekte der Stickstoffverbindungen auf den Fischorganismus sind dabei im wesentlichen von der jeweiligen Expositionskonzentration und -dauer sowie von anderen Wasserqualitätskriterien (z.B. pH-Wert und Alkalinität des Systems) abhängig.

Die Angaben in der Fachliteratur über Verträglichkeitsgrenzen von Ammonium- und Ammoniak sowie von Nitrit und Nitrat schwanken sehr. Sie sind jedoch nicht immer miteinander vergleichbar, da sie (a) von zahlreichen Randbedingungen beeinflusst werden, die nicht immer vollständig berücksichtigt werden, und (b) die Begriffe der Stickstoffverbindungen leider nicht immer ihrer Definition entsprechend verwendet werden (Rosenthal & Munro 1985), so daß Werte nicht immer in vergleichbaren Dimensionen angegeben werden. Unter dem Begriff "Gesamtammonium" versteht man die Summe aus undissoziiertem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und dissoziiertem Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Die Bezeichnungen "Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )" und "Ammoniak-Stickstoff ( $\text{NH}_3\text{-N}$ )", die in dieser Arbeit Anwendung finden, bezeichnen den Stickstoffanteil der Verbindung und werden rechnerisch aus der Menge an nachgewiesenem Gesamtammonium bestimmt (siehe Kapitel 2.3.8).

Beide Formen des Ammoniums liegen in einer wässrigen Lösung in einem chemischen Gleichgewicht vor, das hauptsächlich durch den pH-Wert, die Temperatur sowie den Salzgehalt des Wassers bestimmt wird (Trussel 1972, Emerson et al. 1975, Hampson 1977). Eine Temperatur- bzw. pH-Erhöhung bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des Anteils an freiem Ammoniak. Auch wenn der Ammoniakanteil die geringere Fraktion des Gesamtammoniums ausmacht, so hat das Ammoniakmolekül  $\text{NH}_3$  eine weitaus toxischere Wirkung als der dissoziierte Ammoniumanteil (Meade 1985, Russo & Thurston 1991, Svobodová et al. 1993, Meyer 1995). In subletalen Konzentrationen führt freies Ammoniak zu reduziertem Wachstum sowie zu Schädigungen des Kiemenepithels (Kiemennekrose), so daß schon relativ niedrige Ammoniakkonzentrationen ( $<0.005 \text{ mg NH}_3\text{-N}$  bei *Oncorhynchus tshawytscha*) Hyperplasien an Fischkiemen hervorrufen können (Burrows 1964). Das European Inland Fisheries Advisory Committee (EIFAC) empfiehlt  $0.021 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$  als maximal tolerierbare Konzentration (EIFAC 1973), während von der Environmental Protection Agency (EPA)  $0.016 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$  als höchstzulässiger Wert empfohlen werden (Meade 1985).

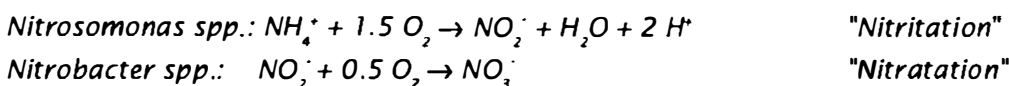
Für Ammonium liegen die tolerierten Grenzwerte sehr viel höher; es konnte in Versuchen mit Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) nachgewiesen werden, daß auch hohe Konzentrationen ( $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ ) im Haltungswasser keinen toxischen Effekt auf die Fische haben müssen (Thurston et al. 1981). Grenzwerte für verträgliche Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentrationen können trotz des umfangreichen Angebots an Fachliteratur nicht allgemeingültig definiert werden, da sie (a) von der artspezifischen Toleranz gegenüber hohen

Konzentrationen und (b) von der Dauer der Exposition, die insbesondere in Kreislaufanlagen z.T. erheblichen Schwankungen im Tagesgang unterliegt, abhängen. Bei der Beurteilung und der Festlegung von Grenzwerten muß deshalb immer das gesamte Haltungssystem, einschließlich aller Betriebsparameter (Besatzdichte, Fütterungsintensität, Salzgehalt, Wassertemperatur etc.), berücksichtigt werden.

## 1.2 Prinzipien der biologischen Wasseraufbereitung

Die komplexen Vorgänge, die zur Toxizität der Stoffwechsellasscheidungen von Fische unter intensiven Haltungsbedingungen beitragen, zeigen, welche Bedeutung den Biofiltern in einem intensiven Produktionssystem zukommt. Gleichzeitig wird deutlich, in welchem Maß die Konzentration der Belastungsparameter sowie deren tägliche Schwankungen im Abfließwasser der Haltungseinheiten die Leistung und die Dimensionierung eines biologischen Filters bestimmen.

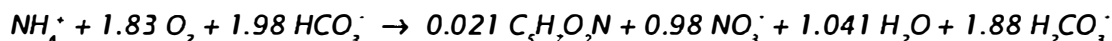
Die Grundlage der Ammoniumoxidation innerhalb eines biologischen Filters ist die mikrobielle Nitrifikation, das heißt die Oxidation von Ammonium über Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) zu Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) durch Bakterien (Rosenthal & Krüner 1984, Pillay et al. 1989, Wheaton et al. 1994). An der Oxidation von Ammonium zu Nitrat sind immer zwei chemolithotrophe, aerobe Bakteriengruppen beteiligt, welche die Energie anorganischer Redoxreaktionen für ihren Baustoffwechsel benutzen (Schlegel 1992); die Ammoniumoxidierer (hauptsächlich *Nitrosomonas*-Arten) und die Nitritoxidierer (hauptsächlich *Nitrobacter*-Arten). Da die nitrifizierenden Bakterien anorganisches Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) als Kohlenstoffquelle nutzen, ordnet man sie den autotrophen Bakterien zu, d.h. sie benötigen keine organischen Stoffe zum Leben (im Gegensatz zu heterotrophen Bakterien). Als Spurenelemente werden von *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* vor allem Phosphat, Magnesium und Eisen benötigt, von *Nitrosomonas* zusätzlich Kalzium und Kupfer (Less 1955). Durch die Stoffwechselaktivität der Nitrifikanten werden die Ammoniumverbindungen unter  $\text{O}_2$ -Verbrauch in zwei Reaktionsschritten (*Nitritation* und *Nitratation*) zu Nitrat oxidiert, wobei  $\text{H}^+$ -Ionen entstehen, die einen Verbrauch der Alkalinität und damit eine Erniedrigung des pH-Wertes bewirken. Gleichung 1 beschreibt in der einfachen Summenformel die prinzipiellen Konversionen, die während der beiden Nitrifikationsschritte in einem Biofilter stattfinden:



(Gleichung 1)

Die Energie, die bei diesen Nährstoffumsetzungen frei wird, wird von *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* für ihren Baustoffwechsel benutzt (Lees 1951). Dabei sind die beiden Bakterien-

gruppen auf die formulierten Oxidationsschritte (Gleichung 1) streng spezialisiert und physiologisch eng miteinander verknüpft, da die Ammoniumoxidierer den Nitritoxidierern das Substrat zur Verfügung stellen. Gleichung 2 beschreibt die Ammoniumoxidation noch etwas genauer, unter Berücksichtigung des Zellwachstums der beteiligten Bakterien. Die Gleichung ermöglicht damit die Berechnung (a) der produzierten Bakterienbiomasse in Abhängigkeit von der Ammoniumkonzentration und (b) des Sauerstoff- und Alkalinitätsverbrauchs während der Reaktion (Wheaton et al. 1994):



(Gleichung 2)

Anhand von Gleichung 2 läßt sich berechnen, daß für die Oxidation von 1 g  $\text{NH}_4^+$ -N zu  $\text{NO}_3^-$ -N insgesamt 4.18 g Sauerstoff und 7.14 g  $\text{CaCO}_3$  benötigt werden. Gleichzeitig werden 8.59 g Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3^-$ ) und 0.14 g Bakterien-Zellbiomasse ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ) produziert. Außerdem wird deutlich, daß die Oxidation von Ammonium sehr stark von der Sauerstoffverfügbarkeit, also einem aeroben Milieu abhängig ist. In Biofiltern, die zur Wasseraufbereitung in Aquakultursystemen eingesetzt werden spielt die Sauerstofflimitierung jedoch meist eine geringere Rolle, da die Systeme in der Regel gut belüftet werden (z.T. unter Einsatz von technischem Sauerstoff). Weitaus limitierender auf die Nitrifikationsleistung der Bakterien wirken die Nährstoffe (Ammonium und Nitrit) selbst (Saunders & Bazin 1973), da diese, wie bereits erwähnt, in vergleichsweise geringen Konzentrationen gegenüber anderen Abwässern vorliegen und außerdem aufgrund von tageszeitlichen Schwankungen nicht immer in gleicher Konzentration verfügbar sind.

In weitgehend geschlossenen Kreislaufsystemen führt die Aktivität nitrifizierender Bakterien langfristig zu einer Akkumulation von Nitrat (Otte & Rosenthal 1978, van Rijn & Sich 1991, Losordo et al. 1992), das nur durch Wasserwechsel oder spezielle Denitrifikationsverfahren aus dem System entfernt werden kann (Wheaton 1977). Obwohl Fische hohe Nitratwerte ( $>100$  mg  $\text{NO}_3^-$ -N) problemlos ertragen und Nitrat deswegen als unschädlich eingestuft werden kann (Otte & Rosenthal 1978, Spotte 1991, Aboutboul et al. 1995), ist die Entfernung von Nitrat in intensiv betriebenen Systemen ratsam, um eine Belastung der Umwelt durch  $\text{NO}_3^-$ -reichhaltige Abwässer zu vermeiden (Whitson et al. 1993). Hohe Nitratkonzentrationen können außerdem toxisch auf die nitrifizierenden Bakterien wirken (Arbiv & van Rijn 1995).

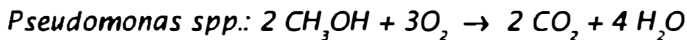
Im Gegensatz zur Nitrifikation, bei der eine Oxidation reduzierter N-Verbindungen erfolgt, findet bei der Denitrifikation eine Reduktion oxidiertes N-Verbindungen ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) zu elementarem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) oder Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) statt (Painter 1970). Nitrat dient dabei als H-Akzeptor (im Gegensatz zur Nitrifikation, bei der molekularer Sauerstoff als H-Akzeptor dient), eine organische Kohlenstoffquelle (z.B. Methanol, Glukose oder Citrat) als H-Donator (Mudrack 1994). Zusätzlich werden noch Spurenelemente (Mo, Fe, Cu und Mn) für die enzymatischen Reaktionsschritte der Dissimilation benötigt (Nicholas 1963). Zahlreiche hetero-

trophe Bakterien können unter bestimmten Voraussetzungen als Denitrifikanten anaeroben Stoffwechsel betreiben (Painter 1970); besonders hervorzuheben unter den heterotrophen Bakterien sind aber die Vertreter der Arten von *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Spirillum* und *Denstrofacillus* (Dawson & Murphy 1972, van Rijn & Sich 1991). Gleichung 3 zeigt die bakterielle Reduktion von Nitrat zu elementarem Stickstoff in anaerobem Milieu mit Methanol als organische Kohlenstoffquelle:



(Gleichung 3)

Die denitrifizierenden Bakterien haben dabei die Fähigkeit, ihre Atmung dem Sauerstoffangebot des Milieus anzupassen (Painter 1970), indem sie nur unter anaeroben Bedingungen Nitrat und Nitrit reduzieren ("Nitrat-Atmung" bzw. Denitrifikation). Im aeroben Milieu bevorzugen sie dagegen die Sauerstoffatmung mit einem höherem Energiegewinn und unterscheiden sich bei ausreichender Sauerstoffverfügbarkeit daher nicht von anderen heterotrophen Bakterien. Gleichung 4 zeigt die Umsetzung einer organischen Kohlenstoffquelle (Methanol) durch eine heterotrophe Bakterienart (*Pseudomonas spp.*) unter aeroben Bedingungen:



(Gleichung 4)

In intensiven Produktionssystemen ermöglichen Denitrifikationseinheiten die Eliminierung von Nitrat, indem diese unter anaeroben Bedingungen und durch Bereitstellung einer organischen Kohlenstoffquelle (z.B. Methanol) den heterotrophen Bakterien die notwendigen Bedingungen für die Substratumsetzung zur Verfügung stellen. Auf den Aufbau und die Funktion einer Denitrifikationseinheit wird ausführlich in Kapitel 2.2.3.2 eingegangen.

### 1.3 Konstruktionsmerkmale von Biofiltern und die Funktionsweise von Biofilmen

Die biologischen Filter, die in dieser Studie zur Ammoniumoxidation eingesetzt wurden, sind sogenannte Tropfkörper, die sich durch Bereitstellung künstlicher Oberflächen auszeichnen, welche als Aufwuchsoberfläche für die Matrix der Bakterienbiomasse dienen. Als Aufwuchsoberfläche wird in Biofiltern meist Kunststoffmaterial mit einer großen spezifischen Oberfläche von mindestens  $180 - 280\ m^2\ m^{-3}$  eingesetzt, auf dem die Zellen, eingebettet in eine extrazelluläre organische Matrix, den Biofilm bilden. Als Biofilm läßt sich generell jede Ansammlung von Bakterienzellen auf einer untergetauchten, festen Unterlage bezeichnen, auf der die Zellen meist in einer polymeren organischen Matrix fixiert sind (Characklis & Marshall 1990). Da die Bakterien auf dem Trägermaterial des Tropfkörpers in ihrer Matrix gebunden sind, können die Biofilter auch als "fixierte Biofilmreaktoren" bzw. "Festbettreaktoren"

bezeichnet werden. Zur Vereinheitlichung der Begriffe wird innerhalb dieser Arbeit bei der Beschreibung der biologischen Filtereinheiten die Bezeichnung *Biofilter* verwendet. Die Funktionsweise und der Aufbau von bakteriellen Biofilmen ist in der Fachliteratur detailliert, anhand mikrobiologischer und mathematischer Modelle beschrieben (Harremoës 1978, Arvin & Harremoës 1989, Bovendeur 1989, Characklis & Marshall 1990), so daß nachfolgend nur die wichtigsten Grundlagen dieser Modelle zusammenfassend erläutert werden, die zum Verständnis der Oxidationsmechanismen innerhalb eines Biofilters notwendig sind.

In einem Tropfkörper wird das zu reinigende Wasser über den Biofilm verrieselt. Entscheidend für die Effizienz der Biofilter sind hierbei Struktur und Stärke des Biofilms. Voraussetzung für die Funktion von fixierten Biofiltern ist ein Konzentrationsgradient zwischen dem Substrat (Nährstoff) und dem Biofilm, der eine Diffusion des Substrates in den Biofilm hinein ermöglicht (Arvin & Harremoës 1989), wobei die Diffusionstiefe in den Biofilm von Nährstoffen und Gasen begrenzt wird. Ein Biofilm besteht aus zwei unterschiedlichen Phasen:

- 1) Dem *Basisfilm*, einer festen Phase, die unmittelbar auf dem Filtermaterial aufliegt; sie besteht aus mehreren Einzelabschnitten, den Bakterienzellen und ihrer organischen Matrix und enthält außerdem auch Feststoffe, die aus der flüssigen Phase teilweise adhesiv gebunden werden.
- 2) Dem *Oberflächenfilm*, einer flüssigen Phase über dem Basisfilm, die in direktem Kontakt mit dem vorbeiströmenden Wasser steht; sie enthält sowohl gelöste Substanzen (z.B. Nährstoffe) als auch Feststoffpartikel. Im Oberflächenfilm fließt das zu behandelnde Medium mit zunehmendem Abstand zum Basisfilm aufgrund der geringer werdenden Reibung schneller, was wiederum Auswirkungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Nährstoffe hat.

In Abb. 1 sind die prinzipiellen Prozesse, die an der Bildung bzw. Ablösung von bakteriellen Biofilmen beteiligt sind, schematisch zusammengefaßt. Der Basisfilm bildet sich auf dem Trägermaterial des Biofilters durch advektiven Transport von Bakterienzellen aus dem Wasser auf die Oberfläche des Materials. Die irreversibel adsorbierten Bakterienzellen vermehren sich in Abhängigkeit von dem Nährstoffangebot, das über den Oberflächenfilm aus dem vorbeiströmenden Wasser in den Basisfilm diffundiert; auf diese Weise kommt es zu einem allmählichen Anwachsen des Biofilms. Die Bakterienzellen werden aus dem Biofilm erst dann wieder abgelöst, wenn (a) der Film so dick wird, daß die Wasserströmung die mechanische Haftung überwindet, oder (b) es zu signifikanten Änderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Umgebungsbedingungen kommt. Ausschlaggebend für eine solche *Desorption* der Zellen, das heißt, die Ablösung des Biofilms vom Trägermaterial des Biofilters, kann z.B. eine Erhöhung der hydraulischen Belastung des Biofilms sein, die zu einem "Abreißen" des Biofilms führt. Aber auch die rasche Veränderung wasserchemischer Parameter, wie z.B. eine Änderung des Salzgehaltes oder ein Mangel an Nährstoffen, den Biofilm "hungern" läßt und damit seine Oberflächeneigenschaften verändert, können zur Ablösung des Biofilms führen.

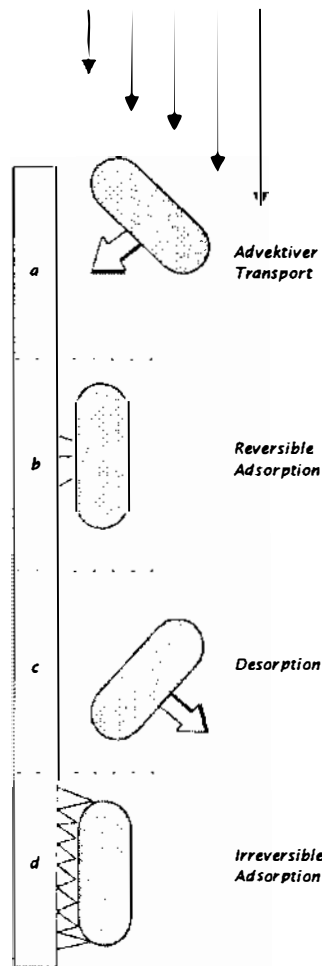


Abb. 1: Biofilmbildung durch physikalische, chemische und biologische Prozesse (nach Characklis 1990): (a) Advektiver Transport von Bakterienzellen auf eine unbewachsene Oberfläche. (b) Reversible Adsorption von Bakterienzellen. (c) Desorption reversibel adsorbierter Zellen führt zur Ablösung von Teilen des Biofilms, die mit dem Wasserstrom abtransportiert werden. (d) Irreversible Adsorption von Bakterienzellen führt zum Wachstum des Biofilms. Die vertikalen Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung des Mediums (die Länge der Pfeile repräsentiert die Fließgeschwindigkeit), die offenen Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Bakterienzellen.

Die Betrachtung der beschriebenen Prozesse zeigt, welchen Einfluß kurzfristige Veränderung von Wasserqualitätskriterien oder Betriebszuständen in einem Kreislaufsystem auf die Leistungsdaten von Biofiltern haben können. Die Funktionsfähigkeit von Tropfkörper-Biofiltern ist nur dann gewährleistet, wenn die Porenräume im Biomassebewuchs einen ungehinderten Austausch der Wasser- und Gasphase ermöglichen. Dies setzt voraus, daß die hydraulische Oberflächenbelastung des Biofilters (a) der Nährstofffracht des zugeleiteten Wassers (also der Massenbelastung) und (b) der Dicke des Biofilms angepaßt wird.

Ungeachtet der offensichtlichen Sensibilität von fixierten Biofiltern gegenüber physikalischen, chemischen und biologischen Einflüssen, wird der Tropfkörper-Biofiltertyp in intensiven Aquakultursystemen noch immer gegenüber anderen Filtertypen (wie z.B. sogenannten "Schwebbett-Filtern" bzw. "fluidized bed"-Filtern) bevorzugt, die teilweise mit erheblich größeren inneren Oberflächen ( $800 - 1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) und mit feinkörnigerem Trägermaterial (z.B.

Quarzsand) ausgestattet sind. Der Vorteil der Tropfkörper liegt vor allem darin, daß selbst bei hohen hydraulischen Belastungsraten eine längere Bakterienaufenthaltsdauer gewährleistet werden kann (Eding & van Weerd 1999). Außerdem kann die Gasversorgung günstig gestaltet ( $O_2$ -Anreicherung und  $CO_2$ -Ausgasung über große verfügbare Oberflächen) und der Massendurchfluß bei großem Gesamtvolumen des Systems einfacher aufrechterhalten werden als in anderen Filtersystemen.

Gegenüber anderen fixierten Biofiltersystemen, wie z.B. rotierenden Trommelfiltern oder untergetauchten Fließbettfiltern, zeichnen sich Tropfkörper außerdem durch einfache Handhabung und ihre vergleichsweise geringen Investitionskosten aus. Fließbettfilter haben zwar den Vorteil, daß sie nahezu niveaugleich mit dem Zu- und Ablauf betrieben werden können (das bedeutet keine hohen Pumpkosten wegen großer Förderhöhen), zeichnen sich aber trotz großer innerer aktiver Oberfläche nur durch vergleichsweise geringe Durchsatzmengen pro Einheit aus.

#### 1.4 Kinetik der Substrat (Ammonium)-Umsetzung

Um die Leistung eines Biofilters beurteilen zu können, wird die *Ammonium-Oxidationsrate*  $r$  (Einheit:  $g\ m^{-2}\ Tag^{-1}\ NH_4^+-N$ ) des Biofilters in Beziehung zur installierten Filteroberfläche gesetzt. Als theoretische Basis für die Ammoniumoxidation wird die Michaelis-Menten-Beziehung angenommen, die besagt, daß ein Substrat (Nährstoff) von den Bakterien im Biofilm mit einer konzentrationsabhängigen Stoffwechselgeschwindigkeit abgebaut wird. Die Substratkonzentration bei halbmaximaler Reaktionsgeschwindigkeit ( $\frac{1}{2}V_{max}$ ) wird dabei als Maß für die Stoffwechselaktivität definiert (*Michaelis-Menten-Konstante* =  $K_m$ -Wert). Diese Beziehung ist die Voraussetzung für die ebenfalls konzentrationsabhängige Wachstumsrate der Bakterien.

Aus der Michaelis-Menten-Beziehung läßt sich das "*1/2-order/0-order*"-Kinetik-Modell zur Untersuchung der Nitrifikationsprozesse in fixierten Biofilmen ableiten, das sich in der Fachliteratur zur Beschreibung der Reaktionskinetik für den Abbau der gelösten Stickstoffverbindungen ( $NH_4^+-N$ ,  $NO_2^- -N$ ) durchgesetzt hat (Williamson & McCarty 1976, Harris & Hansford 1976, Harremoës 1978, Arvin & Harremoës 1989, Bovendeur 1989, Heinsbroek & Kamstra 1990, Nijhof 1995, Nijhof & Klapwijk 1995, Kamstra 1998). Das Modell wurde in dieser Arbeit teilweise zur Interpretation und Diskussion der Ergebnisse herangezogen und soll an dieser Stelle deshalb in seinen wichtigsten Punkten erläutert werden; es lieferte die theoretische Basis zur Feststellung der Reaktionskinetik, nach welcher die Ammoniumoxidation in den Biofiltern der experimentellen Kreislaufanlage unter den Bedingungen während der Versuchszeiträume stattgefunden hat.

Die englischen Bezeichnungen "*1/2-order*" und "*0-order*", die für das nachfolgend erläuterte Modell in der Fachliteratur zur Beschreibung der Reaktionskinetik angewendet werden, sind vom Autor zur Übertragung in die deutsche Schreibweise durch die Begriffe "*0-Ordnungs-*



Reaktion" (für "0-order") und "1/2-Ordnungs-Reaktion" (für "1/2-order") ersetzt worden. Beide Begriffe werden in der gesamten Arbeit durch *Kursiv*-Schreibweise hervorgehoben.

Aufgrund der diffusionsgebundenen Transportmechanismen innerhalb eines fixierten Biofilms ist die Ammonium-Oxidationsrate  $r_{\text{NH}_4^+\text{-N}}$  entweder von der Ammoniumkonzentration im Zulauf ( $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}$ ) oder von der Konzentration an gelöstem Sauerstoff ( $C_{\text{O}_2}$ ) in der flüssigen Phase des Biofilms bzw. des Biofilterzulaufs abhängig. Bei niedrigen Konzentrationen von einem der beiden Substrate ist die Oxidationsrate diffusionslimitiert und proportional zur Quadratwurzel der aktuellen Konzentration des limitierenden Substrats (*1/2-Ordnungs-Reaktion* nach Harremoës 1978). Bei hohen Konzentrationen beider Substrate ist die Oxidationsrate von der Anzahl der nitrifizierenden Bakterien abhängig und ist somit metabolismuslimitiert (Heinsbroek & Kamstra 1990). In Abhängigkeit von den einzelnen Ammonium- und Sauerstoffkonzentrationen, die im wesentlichen durch die Durchflußmenge sowie den Biofiltertyp beeinflusst werden, können folgende Leistungszustände eines Biofilters unterschieden werden (Bovendeur et al. 1987):

(1) Die Ammoniumoxidation im Biofilter folgt einer *0-Ordnungs-Reaktion*

⇒ Beide Substanzen ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{O}_2$ ) sind in ausreichend hohen Konzentrationen vorhanden. Die temperaturabhängige Sauerstoffsättigung des Wassers stellt eine Limitierung der Ammoniumoxidation dar. In diesem Fall erreicht  $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}$  einen maximalen Wert ( $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}^{\text{max}}$ ) und die Oxidation wird metabolismuslimitiert. Es wird eine maximale Oxidationsrate ( $r_{\text{max}}$ ) für  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  erreicht. In diesem Fall der *0-Ordnungs-Reaktion*, kann die Reaktionskinetik der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  durch die folgenden Verhältnisse beschrieben werden:

$$C_{\text{NH}_4^+\text{-N}} \geq C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}^{\text{max}} \quad \text{und} \quad r = r_{\text{max}} = \text{konstant}$$

(Gleichung 5)

Abbildung 2 zeigt exemplarisch das Modell für die Kinetik der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) in einem fixierten Biofilm in Abhängigkeit von der limitierenden Sauerstoffverfügbarkeit bei Umschwenken der annähernd linearen Oxidationsleistung (*1/2-Ordnungs-Reaktionskinetik*) zu einer *0-Ordnungs-Reaktion*. Die Höhe des  $r_{\text{max}}$ -Wertes hängt von dem individuellen Systemdesign (u.a. der Biofilmdicke) sowie von dem jeweiligen Betriebszustand ab. In experimentellen Untersuchungen an Biofilmen zeigte Bovendeur (1989) welchen Einfluß der pH-Wert, die Temperatur und der Salzgehalt des Wassers sowie die organische Feststofflast, hydraulische Belastung und das Füllkörpermateriale auf den Zeitpunkt haben, zu dem ein Übergang zu einer *0-Ordnungs-Reaktion* erfolgt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß bei Anwendung und dem Vergleich von  $r_{\text{max}}$ -Werten aus der Literatur immer die Rahmenbedingungen, unter denen der Wert ermittelt wurde, beschrieben bzw. verglichen sein müssen (Eding & van Weerd 1999).

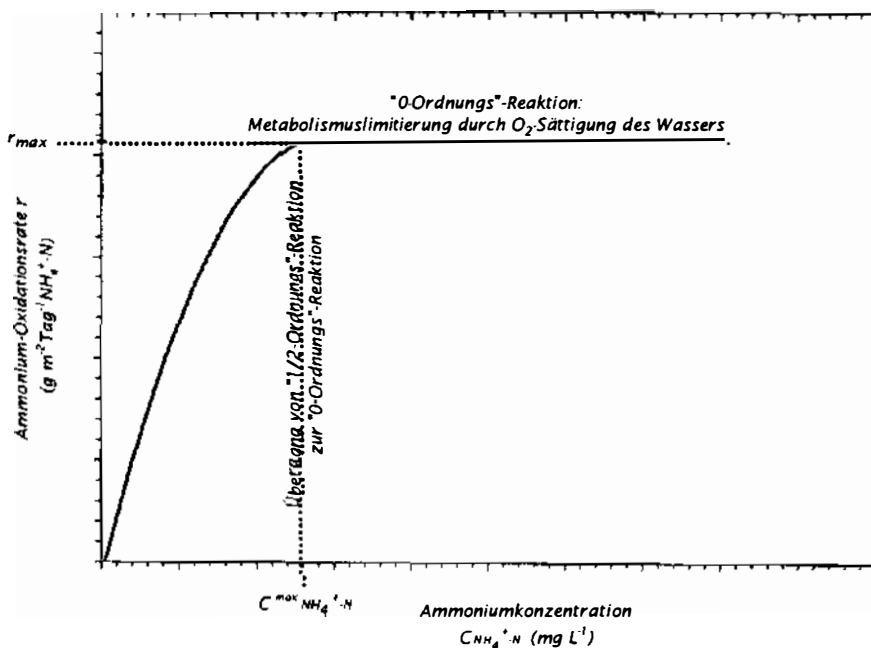


Abb. 2: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  pro Einheit Biofilmoberfläche ( $\text{m}^2$ ) und der Konzentration von  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) bei ausreichend hoher Konzentration der beiden Substrate  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{O}_2$  ("0-Ordnungs"-Reaktion). Im dargestellten Fall stellt die Sauerstoffsättigung des Wassers eine Limitierung der Ammonium-Oxidationsrate dar und es wird eine maximale Oxidationsrate ( $r_{\text{max}}$ ) für eine Ammoniumkonzentration  $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}^{\text{max}}$  erreicht (nach Bovendeur 1989).

## (2) Die Ammoniumoxidation im Biofilter folgt einer $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion

⇒ Eine der beiden Substanzen ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oder  $\text{O}_2$ ) liegt in einer niedrigeren Konzentration vor. Die Ammoniumoxidation ist durch die Diffusion des Substrates limitiert und hängt von der Konzentration des limitierenden Substrates ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oder  $\text{O}_2$ ) ab. Die Ammonium-Oxidationsrate kann in diesem Fall durch die Kinetik einer  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion beschrieben werden: Bei niedrigen Ammoniumkonzentrationen ( $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}} < C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}^{\text{max}}$ ) ist die Oxidationsrate  $r_{\text{NH}_4^+\text{-N}}$  von der konstanten Ammonium-Diffusionsrate in den Biofilm abhängig und wird somit direkt durch  $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}$  bestimmt. Im Falle einer Sauerstoff-Diffusions-Limitierung ( $C_{\text{O}_2} < C_{\text{O}_2}^{\text{max}}$ ) ist die Ammonium-Oxidationsrate dagegen von der Sauerstoffdiffusion in den Biofilm hinein abhängig. Die Umstände, die zu einer  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion durch eine  $\text{O}_2$ -Diffusions-Limitierung führen, sind in gut belüfteten Tropfkörper-Biofiltern, wie sie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, in der Regel nicht gegeben (Bovendeur 1989). Deshalb wird die Kinetik der  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion in Tropfkörpern primär durch die Ammonium-Diffusionsrate (also durch  $C_{\text{NH}_4^+\text{-N}}$ ) in den Biofilm bestimmt. Die diffusionslimitierte Oxidationsrate ist hierbei proportional zur Quadratwurzel der aktuellen Konzentration des limitierenden Substrats ("1/2-order-model", Harremoës 1978). Zusammenfassend gelten für die Kinetik der  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion in einem fixierten Biofilm die folgenden Verhältnisse:

$$C_{\text{NH}_4^+-\text{N}} < C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^{\text{max}} \quad \text{und} \quad r_{\text{NH}_4^+-\text{N}} = \sqrt{C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}} \quad \text{"Ammonium-Diffusions-Limitierung"}$$

$$C_{\text{O}_2} < C_{\text{O}_2}^{\text{max}} \quad \text{und} \quad r_{\text{NH}_4^+-\text{N}} = \sqrt{C_{\text{O}_2}} \quad \text{"Sauerstoff-Diffusions-Limitierung"}$$

(Gleichung 6)

Abbildung 3 zeigt die Kinetik einer  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion für die Ammonium-Oxidationsrate  $r$  (Einheit:  $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+-\text{N}$ ) in einem fixierten Biofilm in Abhängigkeit von einer Ammonium-Diffusionslimitierung bei ausreichend hoher Sauerstoffkonzentration. Auf die Darstellung der  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion bei einem limitierenden Sauerstoffangebot ( $\text{O}_2$ -Diffusions-Limitierung) wurde verzichtet.

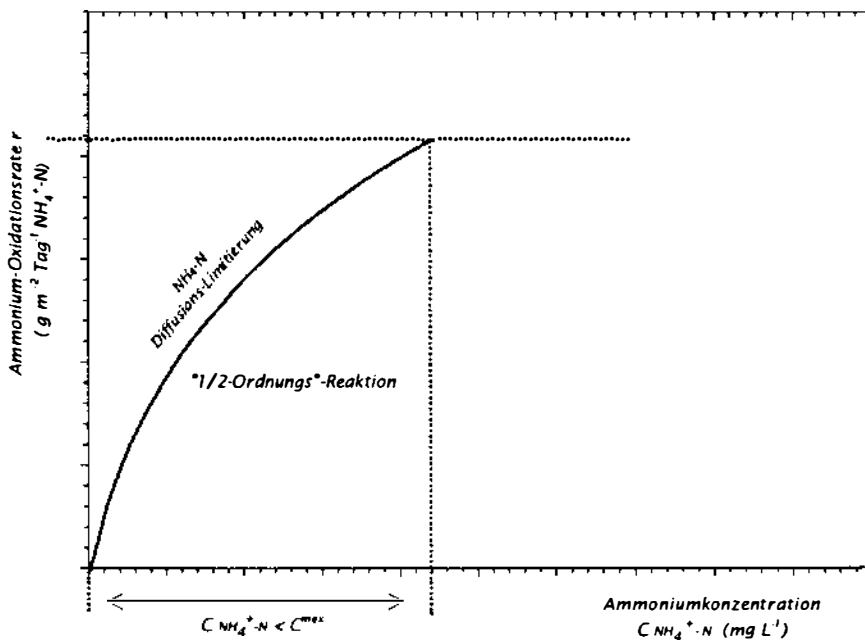


Abb. 3: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  pro Einheit Biofilmoberfläche ( $\text{m}^2$ ) und der Konzentration von  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) bei ausreichend hoher  $\text{O}_2$ -Konzentration aber niedriger  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ -Konzentration: " $\frac{1}{2}$ -Ordnungs"-Reaktion durch Ammonium-Diffusionslimitierung. Die Ammoniumkonzentration ( $C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}$ ) ist niedriger als die Konzentration, bei der ein Übergang zu einer " $0$ -Ordnungs"-Reaktion stattfindet ( $C_{\text{NH}_4^+-\text{N}}^{\text{max}}$ ) und die Sauerstoffverfügbarkeit des Wassers stellt keine Limitierung für die Ammoniumoxidation dar (nach Bovendeur 1989).

(3) Die Ammoniumoxidation folgt einem Wechsel zwischen  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs- und  $0$ -Ordnungs-Reaktionskinetik

⇒ Ein Umschwenken zwischen der  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs- und  $0$ -Ordnungs-Reaktionskinetik tritt auf Grund täglicher Schwankungen der beiden Substratangebote ( $\text{NH}_4^+-\text{N}$  und  $\text{O}_2$ ) auf. Die Am-

moniumoxidation unterliegt aufgrund täglicher Schwankungen der beiden Substrate zeitweise einer Sauerstoff-Diffusions-Limitierung durch niedrige  $O_2$ -Konzentrationen in dem Haltungssystem, und eine schwankende Ammoniumproduktion des Systems bewirkt zeitweise eine Limitierung durch eine unzureichende Ammoniumdiffusion in den Biofilm hinein.

Zusammenfassend wird deutlich, daß die Leistung von Biofiltern, welche nach den oben beschriebenen Prinzipien arbeiten, entscheidend davon abhängt, welcher Reaktionskinetik die Ammoniumoxidation unterliegt. Die Art der Reaktionskinetik ist dabei im wesentlichen abhängig (a) von der Ammonium-Abflußkonzentration aus den Fischbecken (und deren tageszeitlichen Schwankungen), (b) von den  $O_2$ -Konzentrationen im Haltungssystem (und deren tageszeitlichen Schwankungen) und (c) von den Eigenschaften des eingesetzten Biofilters (u.a. Füllkörpermaterial, spezifische Oberfläche, hydraulische Wasserbelastung des Biofilterquerschnittes, Belüftungsintensität). Bei der Bemessung eines Biofilters wird die Größe der zu installierenden Biofilteroberfläche anhand der maximalen Ammonium-Oxidationsrate  $r_{max}$ , also unter der Annahme, daß die Ammoniumoxidation durch die Kinetik einer *0-Ordnungs-Reaktion* gesteuert wird, festgelegt.

Selbstverständlich wird die Kinetik der Ammoniumoxidation auch durch die Feststofffracht sowie andere Wasserqualitätskriterien beeinflußt (z.B. BSB, CSB), die in interspezifischer Konkurrenz die Präsenz heterotropher Bakterien fördern und damit teilweise Einfluß auf die Nitrifikationsleistung nehmen können. Diese Vorgänge sind in der vorliegenden Arbeit zunächst nicht berücksichtigt worden. Da sich die Arbeit vorrangig auf die Ammoniumoxidation (d.h. die Nitrifikationsprozesse) innerhalb der Biofilter konzentriert, werden andere Aufbereitungsprozesse, die in einem Biofilter ablaufen (insbesondere durch die Aktivität heterotropher Bakterien), nur am Rande betrachtet und bei der Diskussion der Ergebnisse aufgegriffen.

## 1.5 Zielsetzung der Arbeit

Für Süßwasser-Produktionssysteme sind Funktion und Leistungsmerkmale von Biofiltern unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik für die Ammoniumoxidation und in Abhängigkeit unterschiedlicher Betriebszustände anhand zahlreicher Untersuchungen beschrieben (Bruce 1971, Oleszkiewicz 1972, Hirayama 1974, Liao et al. 1972, Liao & Mayo 1972, 1974, Hosono et al. 1980, Rosenthal et al. 1982, Gujer & Boller 1986, Bovendeur et al. 1987, Heinsbroek & Kamstra 1990, van Rijn & Rivera 1990, Arbiv & van Rijn 1995, Nijhof 1995, Nijhof & Klapwijk 1995, Kamstra et al. 1998, Singh et al. 1999, Kim et al. 2000, Lekang & Kleppe 2000). Dabei sind die Rahmenbedingungen nur selten vergleichbar, so daß die Ableitungen genereller Modelle stets der Verifizierung bei spezifischer Anwendung bedürfen.

Es sind nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden, welche die Problematik der biologischen Aufbereitungsprozesse in Brackwasser- und Meerwasser-Produktionssystemen detailliert betrachtet haben (Hirayama 1966, Forster 1974, Nägel 1976, Rosenthal & Sander 1975, Rosenthal & Otte 1978, Rosenthal & Krüner 1984, Andjus et al. 1985). Wegen der

unterschiedlichen Leistungseffizienz der nitrifizierenden Bakterien im Meerwasser sind neue Erkenntnisse zur Kinetik dieser Prozesse nötig. Es müssen Daten gewonnen werden, die eine wissenschaftliche Bewertung der Abhängigkeiten der substratgebundenen Leistungsfähigkeit der Mikroflora in fixierten Biofiltern von den Stoffwechselraten der Zuchtorganismen und den schwankenden Umweltbedingungen in Meerwasser-Produktionssystemen (und basierend darauf ihre Steuerung) ermöglichen.

Es fehlt bis heute insbesondere an Untersuchungen, welche die Auswirkungen verschiedener Salzgehalte auf die Kinetik der Nitrifikationsleistung von Biofiltern in intensiv betriebenen marinen Kreislaufanlagen bei kontinuierlichem Wachstum der gehaltenen Organismen und unter schwankenden Wasserqualitätskriterien definieren. Für die Dimensionierung und den Betrieb der Biofilter in marinen Kreislaufsystemen sind deshalb Daten über ihre Ammonium-Oxidationsleistung im Meerwasser äußerst wichtig, da der Einsatz von Kreislaufsystemen im Rahmen einer ressourcenschonenden Marikultur zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Meerwasser-Kreislaufsystem zur Aufzucht und Haltung von Fischen aufgebaut, das die Untersuchung der beschriebenen Reaktionskinetik innerhalb der Biofilter in Abhängigkeit vom Salzgehalt und anderen variablen Betriebszuständen ermöglichte. Die Fische konnten in den Haltungsbecken des Systems unter hohen Besatzdichten (bis zu  $90 \text{ kg m}^{-3}$ ) gehalten werden, wie sie in der intensiv betriebenen Aquakultur in Durchflusssystemen üblich sind. Der Bereich der Besatzdichte wurde während der durchgeführten Experimente absichtlich auf Werte von etwa  $42 - 60 \text{ kg m}^{-3}$  begrenzt, um während der einzelnen Versuchszeiträume annähernd gleiche Fischbiomassen gewährleisten zu können. Bei der Planung und Entwicklung des Kreislaufsystems mußten Aspekte aus unterschiedlichen Bereichen der Biologie und des Ingenieurwesens berücksichtigt werden. Es mußten optimale Haltungsbedingungen für die Versuchsfische gewährleistet werden, wobei gleichzeitig die Möglichkeit zur Simulierung schwankender Wasserqualitätskriterien (variierende Nährstoffbelastung, unterschiedliche Salzgehalte) des Kreislaufwassers gegeben werden mußte. Eine entsprechende Prozeßkontrolle und Systemsteuerung war wichtige Voraussetzung für die durchgeführten Experimente sowie für die Funktionsfähigkeit und Leistungsfähigkeit des Systems.

Hauptziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe des entwickelten Kreislaufsystems die Kinetik der Ammoniumoxidation in den Biofilter in Abhängigkeit vom Salzgehalt und den gelösten Stoffwechsellasscheidungen der Versuchsfische zu untersuchen. Dabei standen die folgenden Fragestellungen im Vordergrund:

- In welchem Umfang variieren die Ammonium-Oxidationsraten der Biofilter im Meerwasser bei unterschiedlichem Salzgehalt und im Vergleich zu bekannten Leistungsdaten und Kinetikmodellen der Biofilter von Süßwasser-Produktionssystemen?
- Wie variieren die Ammonium-Oxidationsraten von Biofiltern in Meerwasser bei relativ hohem Besatz über längere Zeiträume?

- In welchem Maße variiert die Ammonium-Oxidationsleistung der Biofilter in Abhängigkeit von ihrer spezifischen Oberfläche und dem Füllkörpermaterial, das den nitrifizierenden Bakterien zur Verfügung steht?

Ergänzend zu den drei Fragestellungen wurde untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen der Wachstumsleistung der Versuchsfische (*Oreochromis niloticus*) und den (in den einzelnen Versuchszeiträumen) variierenden Wasserqualitätskriterien (insbesondere dem Salzgehalt) bestand.

Die Weiterentwicklung des Meerwasser-Kreislaufsystems ist Bestandteil eines weiterführenden Forschungsprojektes der Abteilung Fischereibiologie zur generellen Anwendung der Kreislauftechnologie in der Aquakultur. Das Projekt wurde in Zusammenarbeit mit industriellen Technologieträgern und Anlagenbauern aufgenommen. Datensätze, Modellrechnungen und Statistiken, die während des Betriebes der Anlage erstellt wurden, wurden den Partnern zur weiteren Interpretation assoziierter Fragestellungen zur Verfügung gestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten sollen für die Weiterentwicklung von marinen Kreislaufsystemen genutzt und in Modellberechnungen eingesetzt werden, die eine Optimierung der Haltungsbedingungen (u.a. Besatzdichten, Fütterungsraten, Salzgehalt des Meerwassers) für die kultivierten Arten zulassen, bei Aufrechterhaltung der Biofilterleistungsfähigkeit.

## 2. MATERIAL UND METHODEN

### 2.1 Die Versuchsfische

#### 2.1.1 Herkunft

Als Versuchstiere für die experimentellen Untersuchungen in der Kreislaufanlage wurden Buntbarsche (Tilapien) der Art *Oreochromis niloticus* (Familie *Cichlidae*) ausgewählt (Abb. 4). Cichliden sind Süßwasserbewohner, ausgenommen die Arten der indischen Gattung *Etropulus* sowie einiger anderer Arten, die vorzugsweise bzw. gelegentlich im Brackwasser vorkommen (Deckert et al. 1975). In den großen ostafrikanischen Seen (Rudolf-, Viktoria-, Tanganjika-, Njassa- und Tschadsee) hat sich eine Fülle von endemischen Arten dieser Familie entwickelt. Die Cichlidae gehören zu den bestuntersuchtsten Fischfamilien (Fiedler 1991).

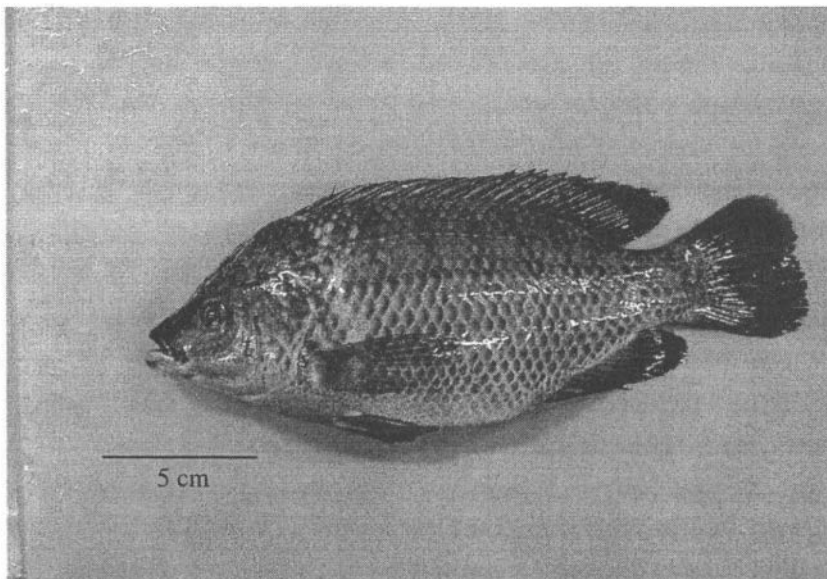


Abb. 4: Tilapia weibchen (*Oreochromis niloticus*) im Alter von 18 Monaten aus einem Haltebecken der experimentellen Kreislaufanlage.

Obwohl es sich bei den meisten Arten fast ausschließlich um Süßwasserbewohner handelt, lassen sich mehrere Tilapiaarten problemlos an Salzgehalte bis 30 psu anpassen (Payne 1983, Parker 1994). *Oreochromis aureus* und *Oreochromis niloticus* wachsen auch bei Salzgehalten bis 40 psu (Chervinski 1972, Stickney 1986). Für die Mehrzahl der Arten bzw. deren Hybride gilt, daß sie ab einem Salzgehalt von ca. 20 psu nicht mehr reproduzieren können (Parker 1994).

In tropischen und subtropischen Regionen gelten Buntbarsche als wichtige Aquakulturarten und werden dort hauptsächlich in extensiven Süßwasser-Teichsystemen, z.T. auch in Netz-

käfigen, gehalten. Cichliden werden bereits im Alter von zwei bis drei Monaten geschlechtsreif (Blakely & Hrusa 1989, Rakocy & McGinty 1989). Eine Kontrolle der Reproduktion ist in extensiven Teichsystemen nur schwer zu erreichen, vor allem dann, wenn die Nestbauer geeignete Bodensubstrate vorfinden. Aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber schwankenden Wasserqualitätsbedingungen (Pillay 1993) eignen sie sich auch hervorragend für die Aufzucht in intensiven Systemen mit hoher Besatzdichte. Sowohl ihre Toleranz gegenüber den möglichen Schwankungen in der Wasserqualität (zeitweise hohe Ammonium- und Nitritwerte und/oder niedrige Sauerstoffgehalte), die vor allem in intensiv betriebenen Kreislaufanlagen häufiger vorkommen können, als auch ihre Anpassungsfähigkeit an verschiedene Salzgehalte, waren entscheidende Kriterien bei der Auswahl der Art *O. niloticus* als Besatzfisch für die experimentelle Kreislaufanlage, die im Bereich mittlerer und hoher Salzgehalte (16 psu und 30 psu) betrieben wurde. Die Eigenschaft von *O. niloticus*, sich bei höheren Salzgehalten nicht mehr zu reproduzieren, war für die Durchführung der Experimente hilfreich, da auf diese Weise eine unkontrollierte Vermehrung und Biomassezunahme verhindert werden konnte.

Mit Inbetriebnahme des Kreislaufsystems am 1. Mai 1998 erfolgte der erste Besatz mit insgesamt 12 adulten Buntbarschen (durchschnittliches Stückgewicht ca. 400 g), die aus einem italienischen Aufzuchtbetrieb bezogen wurden. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Kreislauf mit Süßwasser betrieben. Im Anschluß wurde der Salzgehalt des Kreislaufsystems auf 16 psu erhöht. Mit Beendigung der 9wöchigen Einlaufphase des Systems bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) wurden diese Tiere am 8. Juli 1998 aus den Haltebecken entfernt. Für die experimentellen Versuche wurde die Kreislaufanlage am 9. Juli 1998 mit 1300 Tilapien (durchschnittliches Stückgewicht ca. 1.5 g), welche aus einer kommerziellen Kreislaufanlage (UNITED FOOD FISCHFARM, D-Fulda) bezogen wurden, neu besetzt. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden mit diesen Fischen durchgeführt. Mit zunehmendem Alter wurden die Fische regelmäßig nach Größe und Gewicht sortiert und vor den Einzelversuchen gleichmäßig auf die vier Haltebecken des Kreislaufsystems verteilt. Ein Neubesatz der Kreislaufanlage mit Fischen gleichen Alters vor jedem Versuchsabschnitt war aufgrund des begrenzten Zeitrahmens dieser Arbeit nicht möglich.

### 2.1.2 Bestimmung morphometrischer Parameter

Zur Ermittlung des durchschnittlichen Stückgewichtes, der Gewichtszunahme, der durchschnittlichen Totallänge (TL) und des Längenwachstums über die einzelnen Versuchsabschnitte, wurde zu Beginn und am Ende des jeweiligen Versuchszeitraumes aus jedem Becken eine zufällige Stichprobe ( $n = 30$ ) ausgewählt. Die ursprüngliche Versuchsplanung beinhaltete die Bestimmung der morphometrischen Längen- und Gewichtsparameter anhand einer definierten Stichprobe von stets den gleichen 30 Einzeltieren pro Becken. Zu diesem Zweck wurden zunächst verschiedene Methoden zur Markierung der Versuchsfische evaluiert, um diese während der verschiedenen Versuchszeiträume mit Sicherheit wiedererkennen zu können; zunächst wurden einige Fische im Dorsalbereich unmittelbar unterhalb der Rückenflosse mit farbigen Kunststoffmarkierungen versehen, die mit Hilfe einer Nadel durch den



Rückenmuskel geführt werden. Diese Markierungen wurden von den Fischen innerhalb kürzester Zeit verloren und die Fische wiesen nach wenigen Tagen einen Pilzbefall im Bereich der markierten Stelle auf. Zwar konnten die Fische mit einem *Actomar K-30* (Therapeutikum auf Jodbasis)-Kurzzeitbad erfolgreich gegen den Pilzbefall behandelt werden, da eine Ausbreitung von Pilzkrankungen und anderen Infektionen jedoch vor allem in einer geschlossenen Kreislaufanlage mit hoher Besatzdichte ein großes Risiko darstellt, mußte diese Methode als Möglichkeit zur Markierung der Stichprobe aufgegeben werden. In einem zweiten Vorversuch wurden fünf Fische mit sogenannten *VI-Tags* (Fa. NMT, England) markiert. Die 2.5 mm großen Kunststoffmarkierungen sind mit einer Codenummer versehen und werden mittels eines speziellen Injektors in den unpigmentierten Epidermisbereich der Octalregion implantiert. Diese Markierungen wurden von allen fünf Fischen bereits nach wenigen Tagen wieder abgestoßen. Nach Information des Herstellers ist dieses Problem bei der Markierung von Cichliden bekannt, und eine Markierung mit den genannten Markierungen ist deshalb nicht zu empfehlen. Es wurde daher von einer weiteren Markierung der Fische abgesehen und die Auswahl einer zufälligen Stichprobe zur Ermittlung der morphometrischen Daten festgelegt.

#### 2.1.2.1 Gewicht

Alle Fische wurden vor Beginn und nach Beendigung eines Versuchsabschnittes im tropfnassen Zustand gewogen. Die Wägung der Fische erfolgte im nüchternen Zustand, das heißt 24 Stunden nach der letzten Fütterung und unter Verwendung des Betäubungsmittels *MS-222 (Finquel®)*. Das Ruhigstellen der Fische in einem Betäubungsmittelbad ermöglicht eine problemlose Handhabung der Tiere während der Wägung und der Vermessung einzelner Fische. Es verhindert außerdem, daß sich die Fische gegenseitig Verletzungen durch die Hartstrahlen ihrer Dorsalflossen zufügen. Die Fische wurden aus den Versuchsbecken geschert und in das Betäubungsbad ( $12 \text{ mg L}^{-1}$  *MS-222*, Temperatur ca.  $26 \text{ °C}$ ) umgesetzt, in welchem sie für ca. 30 Sekunden verblieben, bis eine sichtbare Minderung der Schwimmaktivität zu beobachten war. Anschließend wurden mit einer elektronischen Waage (Meßgenauigkeit 0.1 g) in einer tarierten Wassermenge folgende Gewichte ermittelt:

- Gesamtbiomasse in der Versuchsanlage (ermittelt durch Wägung aller Versuchsfische).
- Durchschnittliches Stückgewicht pro Becken (Mittelwert von 30 Einzelmessungen einer zufälligen Stichprobe unter Angabe der Standardabweichung vom Mittelwert).

Aus den durchschnittlichen Stückgewichten der einzelnen Becken zu Beginn und am Ende der Versuchsabschnitte wurde der Mittelwert zur Berechnung der individuellen Wachstumsrate (in % Körpermasse pro Tag) für den jeweiligen Versuchsabschnitt gebildet:

$$\text{Wachstumsrate (\% Körpermasse Tag}^{-1}\text{)} = 100 \times [(\ln G_{\epsilon} - \ln G_{\lambda}) / t]$$

$G_{\lambda}$  = Durchschnittsgewicht (in g) am Anfang des Versuches

$G_{\epsilon}$  = Durchschnittsgewicht (in g) am Ende des Versuches

$t$  = Versuchsdauer (Tage)

(Gleichung 7)

### 2.1.2.2 Totallänge (TL)

Für die Bestimmung der Totallängen und des durchschnittlichen Längenzuwachses wurden die Fische der gleichen Stichprobe vermessen, die auch zur Ermittlung des Durchschnittsgewichtes ausgewählt worden waren. Die Bestimmung der Totallänge erfolgte mit einem Meßbrett und einer Genauigkeit von 1 cm durch Messung von 30 betäubten Fischen pro Becken zu Beginn und am Ende eines Versuchszeitraumes.

## 2.2 Die Versuchsanlage

### 2.2.1 Planung und Bau

Die Aufzucht und Hälterung der Versuchsfische sowie die Durchführung der Versuche erfolgte am Kieler Institut für Meereskunde. Zu diesem Zweck wurde eine Kreislaufanlage nach eigenen Plänen konzipiert, die es ermöglichte, den Einfluß der Stoffwechsellasscheidungen der gehaltenen Fische auf die Biofilterleistung bei verschiedenen Salzgehalten zu untersuchen. Die Kreislaufanlage mit einem Wasservolumen von insgesamt ca. 9.6 m<sup>3</sup>, wurde mit Systemkomponenten zur mechanischen und biologischen Aufbereitung des Haltungswassers ausgestattet und Ende März 1998 nach dreimonatiger Bauzeit in Betrieb genommen. Tab. 1 zeigt eine Übersicht der Einzelvolumina der Komponenten des Kreislaufsystems.

Tab.1: Übersicht über die Volumina der einzelnen Komponenten der experimentellen Kreislaufanlage zur Aufzucht und Hälterung von *O. niloticus*.

Kreislaufeinheit	Wasservolumen (m <sup>3</sup> )
Vier Haltebecken, je 1.2 m <sup>3</sup>	4.8
Sedimentationsbecken	1.1
Abschäumer	0.65
Zwei Pumpensümpfe, je 0.9 m <sup>3</sup>	1.8
Denitrifikationseinheit	0.3
wassergefüllte Filterhöhlräume	0.05
Rohrleitungen	0.9
<b>Gesamtvolumen</b>	<b>9.6</b>

Die tägliche Wassererneuerungsrate betrug zwischen 2.5% und 7.3% vom gesamten Wasservolumen des Systems und erfolgte, je nach Salzgehalt während der Versuchsabschnitte, durch Zuleitung aus dem Ostsee- bzw. Nordseekreislauf des Aquariums. Beim Bau der Meerwasser-Kreislaufanlage wurden vorwiegend (glasfaserverstärkte) Kunststoffe und andere korrosionsbeständige Materialien eingesetzt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Materialien, die zum Bau des Systems verwendet wurden.

Tab. 2: Übersicht über Materialien, die beim Bau der experimentellen Kreislaufanlage zur Aufzucht und Haltung von *O. niloticus* verwendet wurden.

Material	Verwendungszweck
Polyvinylchlorid (PVC-C/PVC-U)	Rohrleitungen, Beckenzuläufe, Fittings, Handarmaturen, Biofilter
Polypropylen (PP)	Luftleitungen
Glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK)	Haltungsbecken, Pumpensümpfe
Stahl (V4a)	Tragende Teile, Rahmen (ohne direkten Kontakt zum Kulturmedium)

## 2.2.2 Der Wasserkreislauf

Abbildung 5 zeigt schematisch die experimentelle Versuchsanlage und deren Systemkomponenten sowie das Fließschema des Wasserkreislaufs. Für die Aufrechterhaltung des gesamten Kreislaufs wurden zwei Kunststoffkreislaspumpen (Fa. SANDER, Typ 21-40/53G, 0.55 KW) eingesetzt. Zwei weitere Pumpen gleichen Bautyps dienten der Versorgung der Biofilter-Bypassleitung und der internen Treibwasserzuleitung für den Abschäumer. Die mit Schwimmschaltern ausgestatteten Pumpen waren mit einer Alarmzentrale verbunden und lösten bei Absinken des Wasserspiegels (z.B. durch Überlaufen oder Leckschlagen des Systems) über ein Telefonwahlgerät eine Alarmmeldung aus. Im folgenden Abschnitt wird der Wasserkreislauf, ausgehend von den Abläufen der Haltungsbecken beschrieben. Die Funktionsweise der einzelnen Systemkomponenten zur Wasseraufbereitung ist in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Das Wasser aus den Bodenausläufen der Versuchsbecken gelangte über Standrohre in die Ablauf-Ringleitung und wurde von dort über ein natürliches Gefälle dem Sedimentationsbecken (Volumen = 1.1 m<sup>3</sup>) zugeleitet. Am unteren Ende der flexiblen Standrohre der Haltungsbecken befanden sich Sedimentfallen, die Futterreste und Faeces sammelten, welche durch Ablassen der Standrohre zweimal pro Tag (8.00 Uhr und 16.00 Uhr) aus dem System entfernt wurden. Auf diese Weise wurden gröbere Feststoffpartikel bereits vor dem Sedimentationsvorgang im Sedimentationsbecken aus dem System eliminiert. Die Kreisströmung innerhalb des Sedimentationsbeckens bewirkte ein Absetzen größerer Feststoffpartikel (Futterreste und Faeces) in der Bodenmitte des Beckens. Die abgesetzten Partikel wurden durch manuelles Absaugen zweimal täglich (8.00 Uhr und 16.00 Uhr) aus dem System entfernt.

Aus dem Sedimentationsbecken wurde ein Teil des Wasservolumens ( $100 - 500 \text{ L h}^{-1}$ ) in die Denitrifikationseinheit gepumpt (Pumpe Fa. EHEIM, Typ 1060). Die übrige Wassermenge wurde über einen Oberflächenablauf in den Pumpensumpf 1 geleitet, in welchen gleichzeitig der Auslauf aus der Denitrifikationseinheit einmündete. Eine Kreiselpumpe förderte das Wasser aus dem Pumpensumpf 1 über den Abschäumer, in welchem eine Entfernung der kleineren Feststoffpartikel mittels eines Luft/Ozon-Gemisches erfolgte, in den Pumpensumpf 2. Von diesem Pumpensumpf gingen die Bypass-Leitung zur Versorgung der Tropfkörper-Biofilter und die Ringleitung zur Versorgung der Haltungsbecken aus. Durch die Ringleitung wurde das Wasser über einzeln regulierbare Zuläufe wieder den Haltungsbecken zugeleitet. Beide Pumpensümpfe standen über eine Ausgleichsleitung miteinander in Verbindung, die bei einem Pumpendefekt ein Trockenfallen des Systems verhinderte. Ein Titan-Tauchbaderhitzer (2500 W) im Pumpensumpf 2 regelte die Wassertemperatur für den gesamten Kreislauf auf  $26^\circ\text{C}$ .

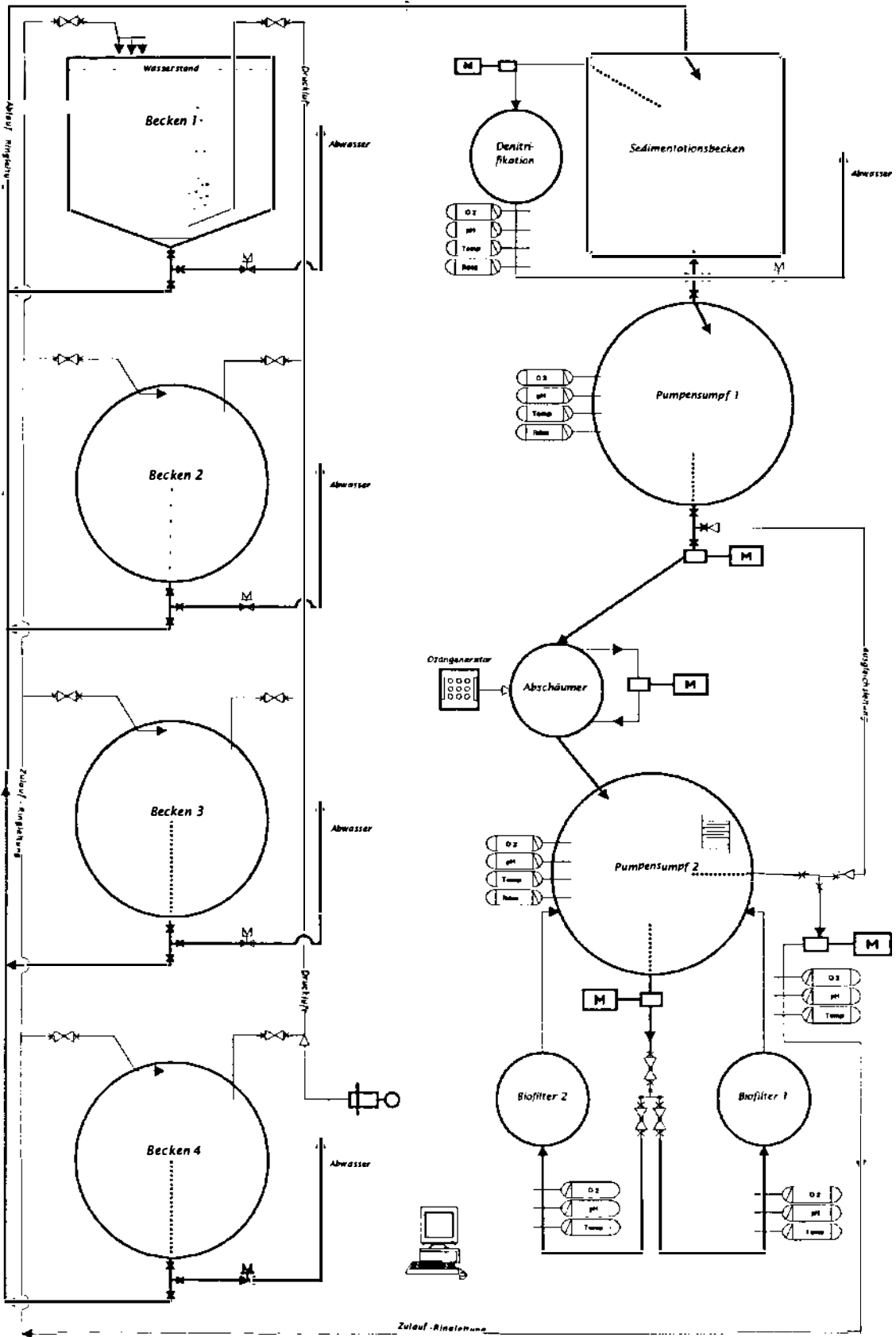

















Abb. 5: Aufsicht-Systemskizze der experimentellen Kreislaufanlage im Institut für Meereskunde, Kiel. Becken 1 als Seitenansicht. Dicke Linien = Wasserfluß aus den Abläufen der Haltungsbecken, dünne Linien = gereinigtes Wasser; Legende Abb.6, folgende Seite, Erläuterungen siehe Text.

Abb. 6: Legende zur Systemskizze der experimentellen Kreislaufanlage im Institut für Meereskunde, Kiel. Die einzelnen Symbole stellen folgende Systemkomponenten dar:

	Kugelventil, geschweißt		Sperrventil, geschweißt
	Ablaufventil, manuell		T-Stück, gerade
	Rohrleitung (PVC-Rohr Pn 16, 50 x 3,7 mm bzw. 32 x 2,4 mm)		
	Rohrleitung (KG-Rohr DN 150)		
	Heizgerät		Kreiselpumpe
	Drehkolbengebläse		Ozongenerator
	Meßsonde für Sauerstoff		Meßsonde für Redoxpotential
	Meßsonde für pH-Wert		Meßsonde für Temperatur
	Meßdaten-Erfassungssystem		

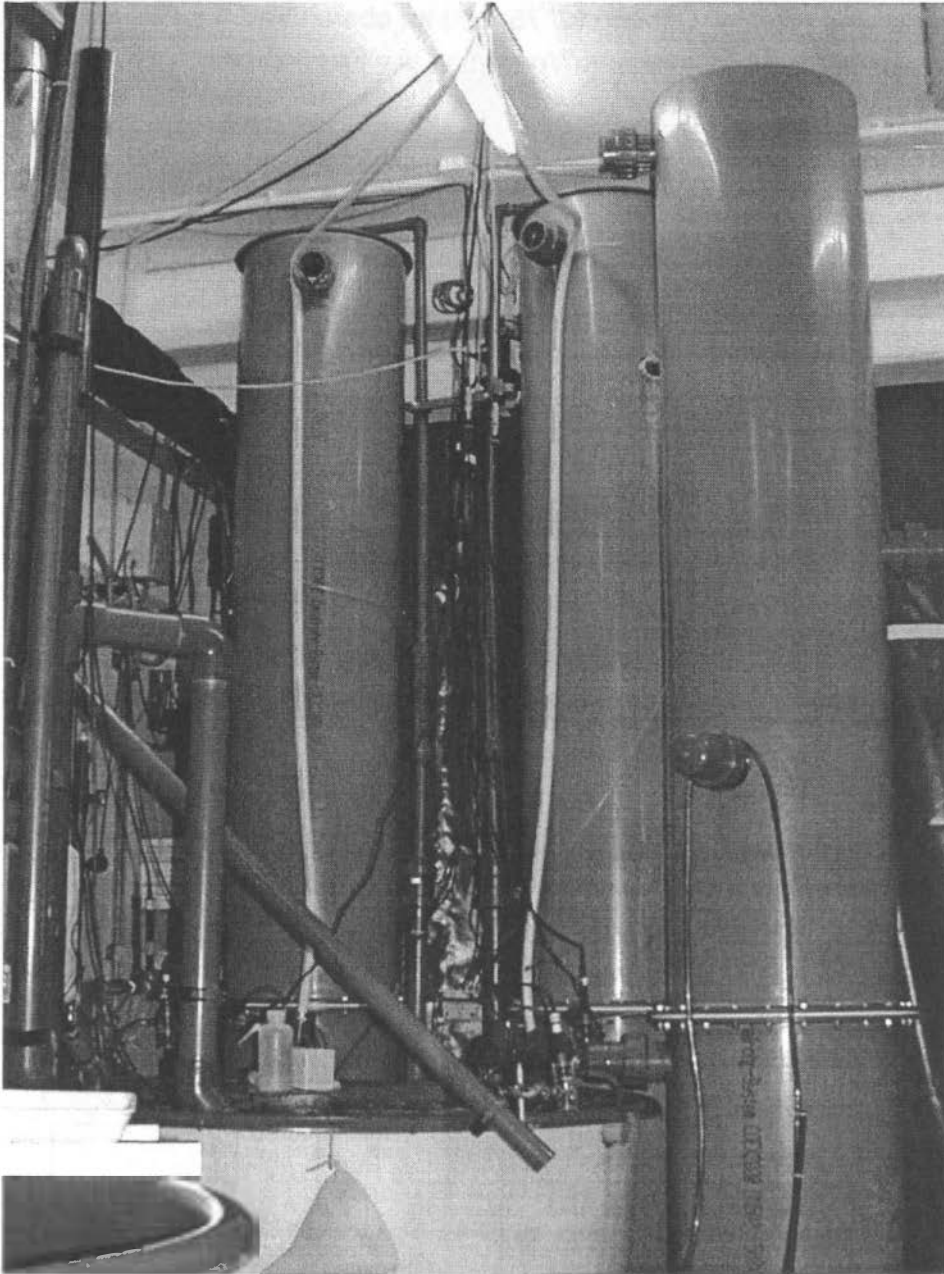
## 2.2.3 Aufbau und Funktionsweise der einzelnen Kreislaufkomponenten

### 2.2.3.1 Aufbau und Funktion der Tropfkörper-Biofilter

Zur biologischen Reinigung (Nitrifikation) des Kreislaufwassers wurden zwei fixierte Tropfkörper-Biofilter eingesetzt. Fixierte Biofilter sind Bioreaktoren, in denen die nitrifizierenden Bakterien an eine Matrix gebunden sind. Als Trägermaterialien dienen hierbei Kunststoffkörper, da Kunststoff eine lange Lebensdauer hat und bei hoher Feststofffracht weniger verschlammt (Huguenin & Colt 1989) als Trägermedien aus anderen Materialien (z.B. Korallen- oder Muschelkalk).

Die Biofilter (Abb. 7 & Abb. 8) wurden nach eigenen Entwürfen von der Firma E. SANDER aus KG-Kanalrohren angefertigt. Sie hatten einen Durchmesser von jeweils 500 mm bei einer Gesamthöhe von ca. 3000 mm. Das Füllkörpervolumen betrug je ca. 400 L, der Biofilterquerschnitt hatte eine Fläche von 0.196 m<sup>2</sup>. Die Biofilter wurden nach oben mit einem abnehmbaren Deckel verschlossen. Im oberen Teil eines jeden Filters befand sich eine Lochplatte, die das zugeleitete Wasser gleichmäßig über den gesamten Querschnitt der Filteroberfläche verteilte. Unter dem lose eingelegten Filterboden lag die schräg eingelassene Bodenplatte, die das Wasser zurück in den Pumpensumpf leitete. Insgesamt wurden drei Biofilter gleicher Bauart angefertigt, von denen zwei an das Kreislaufsystem angeschlossen

wurden. Der dritte Biofilter konnte optional an den Kreislauf angeschlossen werden und diente bei Ausfall eines Biofilters als Ersatzfilter.



*Abb. 7: Seitenansicht der drei Tropfkörper-Biofilter, die zur biologischen Reinigung des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im Institut für Meereskunde Kiel während der Versuche zur Untersuchung der biologischen Aufbereitungsleistung der Biofilter eingesetzt wurden.*

Die Zuleitung des Wassers aus dem Pumpensumpf erfolgte mittels einer Kreiselpumpe vom Boden des Pumpensumpfes über regelbare Zuläufe. Eine Sauerstoffmeßsonde (Fa. WTW, Oxygard 201) registrierte den Sauerstoffgehalt des Wassers im Zulauf. Das Wasser wurde über die Lochplatte gleichmäßig über die Füllkörper verteilt. Nach der Passage des Füllkörpervolumens wurde das Wasser über die schräge Bodenplatte des Filterturmes in den Pum-

pensumpf geleitet. An den Ausläufen der Biofilter wurde mit Sauerstoffsensoren (Fa. WTW, Oxygard 201) der Sauerstoffgehalt des Wassers gemessen. Die maximale Durchflußrate durch einen einzelnen Biofilter lag bei  $2000 \text{ L h}^{-1}$  und wurde mit den Durchflußreglern (Schwebkörper-Durchflußmeßgeräte) im Zulauf der Biofilter eingestellt. Seitliche Luftanschlüsse, sowie eine größere Öffnung ( $\varnothing 75 \text{ mm}$ ) im oberen Teil der Filtertürme, gewährleisteten eine gleichmäßige und konstante Ventilation des Filterlumens.

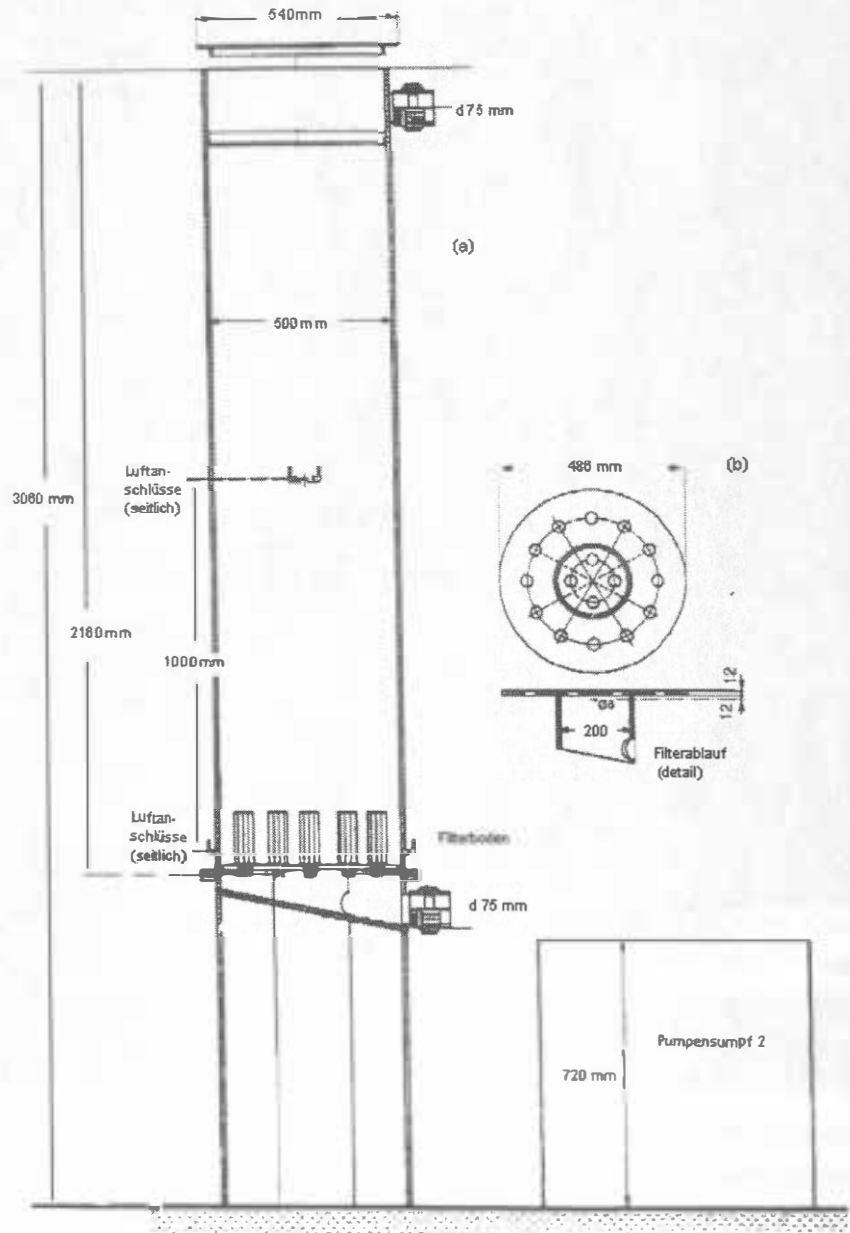


Abb. 8: Schematische Seitenansicht (a) und Querschnitt (b) eines Tropfkörper-Biofilters der experimentellen Kreislaufanlage, der in den Versuchen zur Untersuchung der biologischen Aufbereitungsleistung der Biofilter eingesetzt wurde.



Die Seitenwände der Filter wurden in der Vertikalebene auf Höhen von 550 mm und 1650 mm beidseitig mit verschließbaren Öffnungen zur Entnahme von Wasserproben und Füllkörpermaterial sowie zur Kontrolle des Wasserflusses versehen (Abb. 9).

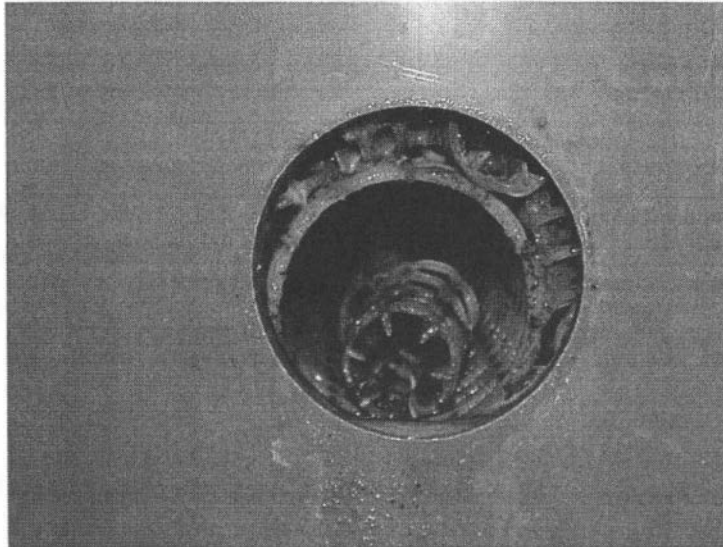


Abb. 9: Öffnung zur Entnahme von Wasserproben und Füllkörpermaterial sowie zur Kontrolle des Wasserflusses in der Seitenwand eines Biofilters (Biofilter 2) der experimentellen Kreislaufanlage.

Um den Einfluß der Biofilteroberflächenstruktur auf die Aufbereitungsleistung untersuchen zu können, wurden die Biofilter mit verschiedenen Füllkörpermaterialien ausgestattet (Abb. 10), die sich in Form und spezifischer Oberfläche unterschieden. Biofilter 1 enthielt lose geschüttete, runde Polyethylen-Bälle („Plastikigel“,  $\varnothing$  40 mm) mit einer spezifischen Oberfläche von  $280 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ . Biofilter 2 enthielt lose geschüttete Polypropylen-Füllkörper (Nor-Pac®, Fa. NSW-Kunststofftechnik,  $\varnothing$  26 mm) mit einer spezifischen Oberfläche von  $180 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ . In Tab. 3 sind Abmessungen und Eigenschaften der eingesetzten Biofilter zusammengefaßt.

Tab. 3: Eigenschaften und Abmessungen der beiden Biofilter, die zur biologischen Wasseraufbereitung in der experimentellen Kreislaufanlage eingesetzt wurden.

Biofilter	Filtermedium	Spezifische Oberfläche	Höhe	Durchmesser	Biofilterquerschnitt	Füllkörpervolumen
1	PE-Bälle	$280 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	2160 mm	500 mm	$0.196 \text{ m}^2$	400 L
2	PP-Füllkörper	$180 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	2160 mm	500 mm	$0.196 \text{ m}^2$	400 L

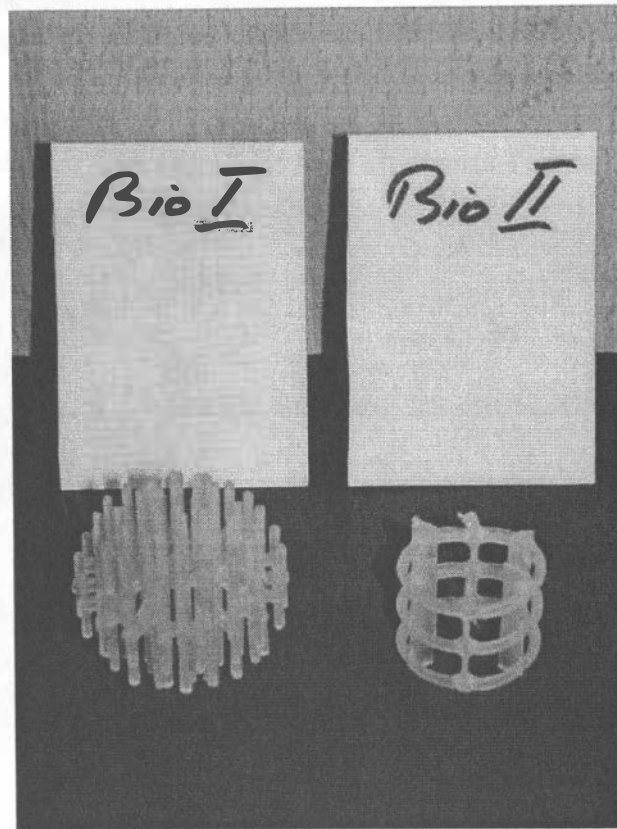


Abb. 10: Füllkörpermateriale der beiden Tropfkörper-Biofilter in der experimentellen Kreislaufanlage. Linke Seite (Bio I): runder Polyethylenball („Plastikigel“,  $\varnothing$  40 mm, spezifische Oberfläche  $280 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) aus Biofilter 1. Rechte Seite (Bio II): Polypropylen-Füllkörper (Nor-Pac®, NSW-KUNSTOFFTECHNIK,  $\varnothing$  26mm, spezifische Oberfläche:  $180 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) aus Biofilter 2.

Die mikrobiologische Ammonium-Oxidationsrate  $r$  der Biofilter ( $\text{g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ ) wird in Beziehung zur installierten Filteroberfläche der Bakterienmatrix gesetzt und bezeichnet die  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Menge, die auf einem Quadratmeter Biofilteroberfläche pro Tag durch die mikrobiologische Aktivität abgebaut wird. Sie wurde mit den kalkulierten  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -Werten unter Berücksichtigung der jeweiligen hydraulischen Belastung der Biofilter nach folgender Gleichung berechnet:

$$r_{\text{NH}_4\text{-N}} = ([\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{zu}} - [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{ab}}) \times Q \cdot (V \times s)^{-1}$$

$$r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \text{NH}_4^+\text{-N Oxidationsrate (g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N)}$$

$$[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{zu}} = \text{Konzentration von NH}_4^+\text{-N im Zulauf des Biofilters (g m}^{-3}\text{)}$$

$$[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{ab}} = \text{Konzentration von NH}_4^+\text{-N im Ablauf des Biofilters (g m}^{-3}\text{)}$$

$$Q = \text{Beschickungsrate (=Durchflußmenge) des Biofilters (m}^3 \text{ Tag}^{-1}\text{)}$$

$$V = \text{(Füllkörper-) Volumen des Biofilters (m}^3\text{)}$$

$$s = \text{spezifische Oberfläche des Füllkörpermateriale (m}^2 \text{ m}^{-3}\text{)}$$

(Gleichung 8)

Die Ammonium-Belastungsrate  $L$  des Biofilters ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) setzt die  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -Konzentration im Zulauf des Biofilters in Beziehung zu der installierten Filteroberfläche. Sie gibt damit die Ammonium-Belastung pro Quadratmeter Biofilteroberfläche und Tag wieder. Die Ammonium-Belastungsraten wurden mit den berechneten  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -Konzentrationen nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$$L = [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{zu} \times Q \quad (\text{V} \times \text{s})^{-1}$$

$[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{zu}$  = Konzentration von  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  im Zulauf des Biofilters ( $\text{g m}^{-3}$ )

$Q$  = Beschickungsrate (=Durchflußmenge) des Biofilters ( $\text{m}^3 \text{Tag}^{-1}$ )

$s$  = spezifische Oberfläche des Füllkörpermateri als ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ )

(Gleichung 9)

Die Einlaufphase der Biofilter erfolgte zunächst in Meerwasser mit einem Salzgehalt von 16 psu über einen Zeitraum von sechs Monaten. Während dieses Zeitraumes wurden die Versuchsfische an den mittleren Salzgehalt angepaßt. Außerdem wurde in diesem Zeitraum die Installation und Eichung der Meßsonden und des Meßdaten-Erfassungssystems (siehe Kapitel 2.3) durchgeführt

### 2.2.3.2 Aufbau und Funktionsweise der Denitrifikationseinheit

Die Denitrifikationseinheit ermöglichte die Eliminierung von Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), das als Endprodukt der aeroben Stickstoffatmung (Nitrifikation) entsteht. Sie umging damit eine Erhöhung der täglichen Wasseraustauschrate, die ohne Einsatz einer Denitrifikationseinheit notwendig gewesen wäre, um die Nitratkonzentration im Kreislaufwasser dauerhaft zu senken. Die Reduktion von Nitrat zu elementarem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) bzw. Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) durch Einsatz einer Denitrifikationsstufe ist in der Literatur sowohl für Süßwasser- als auch Meerwasser-Kreislaufsysteme beschrieben (Meade 1974, Meade et al. 1974, Collins et al. 1975, Otte & Rosenthal 1979, Rosenthal 1981, Aboutboul et al. 1995, van Rijn et al. 1995). Um mittels einer Denitrifikationsstufe eine kontinuierliche Reduktion von Nitrat zu  $\text{N}_2$  und/oder  $\text{N}_2\text{O}$  erreichen zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- (1) Es müssen anoxische Verhältnisse vorliegen, das heißt Sauerstoff darf nur in chemisch gebundener Form als Nitrat-Ion vorliegen.
- (2) Es muß ein organisches Substrat als Wasserstoff-Donator angeboten werden (z.B. Methanol).

Die Denitrifikationseinheit wurde nach eigenen Plänen gebaut und dem Abschäumer sowie den aeroben Biofiltern vorgeschaltet. Sie arbeitete nach dem Prinzip eines untergetauchten, anaeroben Filters und bestand aus einem zylindrischen 300 L Polyethylen-Behälter, dessen Volumen vollständig mit runden Polyethylen-Bällen („Plastikigel“,  $\varnothing$  40mm, spezifische Oberfläche  $280 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) ausgefüllt war, welche als Aufwuchsoberfläche für die Bakterienbiomasse dienten. Der Auslauf der Denitrifikationseinheit lag im oberen Teil des Behälters und mündete in den Pumpensumpf 1. Die Zuleitung des Kreislaufwassers erfolgte aus dem Sedimentationsbecken über eine Pumpe (Fa. EHEIM, Typ 1060) in den unteren Teil der Denitrifikationseinheit und konnte der erwünschten Nitrat-Reduktionsrate entsprechend angepasst werden (Gleichung 10); die maximale Zulaufmenge betrug  $500 \text{ L h}^{-1}$ .

Um die Ausbildung luftgefüllter Hohlräume innerhalb des Behälters zu vermeiden und anoxische Bedingungen gewährleisten zu können, wurde mit einer zweiten Pumpe ein interner Kreislauf aufrechterhalten, der das Wasser innerhalb der Denitrifikationseinheit mit einer Fördermenge von  $500 \text{ L h}^{-1}$  zirkulieren ließ. Eine peristaltische Schlauchpumpe wurde mit dem internen Kreislauf verbunden und diente zur Dosierung von Methanol, das als organische Kohlenstoffquelle für die denitrifizierenden heterotrophen Bakterienkulturen eingesetzt wurde. Die Dosierung des Methanols erfolgte nach der untenstehenden Gleichung, welche von St. Amand und McCarty (*in* Wheaton 1977) zur Berechnung des Methanolbedarfs für eine vollständige Denitrifikation aufgestellt wurde. Sie basiert auf stöchiometrischen Berechnungen (McCarty et al. 1969) und setzt die Kenntnis der Nitrat- und Nitritkonzentrationen sowie der Konzentration an gelöstem Sauerstoff im Zulauf der Denitrifikationseinheit voraus.

$$C = 2.47 N_3 + 1.53 N_2 + 0.87 D_o$$

$C$  = benötigte Methanolmenge ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$N_3$  = Konzentration von  $\text{NO}_3^-$ -N im Zulauf der Denitrifikationseinheit ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$N_2$  = Konzentration von  $\text{NO}_2^-$ -N im Zulauf der Denitrifikationseinheit ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$D_o$  = Konzentration von  $\text{O}_2$  im Zulauf der Denitrifikationseinheit ( $\text{mg L}^{-1}$ )

(Gleichung 10)

Die Effizienz der Nitratreduktion innerhalb der Denitrifikationseinheit wurde durch Bestimmungen von Nitrat, Nitrit, Ammonium und die Messung des gelösten Sauerstoffanteils im Zu- und Ablauf der Denitrifikationseinheit ermittelt.

### 2.2.3.3 Aufbau und Wirkungsweise der Abschäumvorrichtung

In einem Abschäumer werden Schmutzstoffe und zu einem gewissen Anteil auch giftige Verbindungen aus dem Kreislauf gebunden und in einen Schaumtopf befördert, der keinen Kontakt mehr zum Wasserkreislauf hat. Dies ist ein grundlegender Unterschied zu einem mechanischen Filter. Der Filter ist zwar in der Lage, Schmutzstoffe aus dem Wasser herauszufiltern, diese verbleiben aber zunächst im Filter und somit im Wasserkreislauf, so daß hier

unkontrollierbare biologische Prozesse ablaufen können, die zu einer weiteren Anreicherung mit Giftstoffen und zu einer Sauerstoffzehrung führen können (Sander & Rosenthal 1975, Rosenthal & Otte 1979).

Abbildung 11 zeigt den eingesetzten Gegenstromabschäumer (Fa. SANDER, Typ Helgoland 700) mit einem Reaktionsrohr-Volumen von  $0.65 \text{ m}^3$  und einem maximalen Wasserdurchsatz von  $24 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , bei einer Verweildauer des Wassers im Reaktionsrohr von 1.5 Minuten. Das Wasser durchströmte den Abschäumer von oben nach unten. Die Luft wurde von unten durch eine Treibwasserpumpe eingeblasen und mit dem Wasser feinblasig vermischt. Die Blasengröße ist neben dem Druck, mit dem die Luft in das Reaktionsrohr eingeblasen wird, vor allem von der Art des Blasenzeugungssystems abhängig. Sander & Rosenthal (1975), Divanach (1978) und Mathews et al. 1978 haben detaillierte Studien über den Einsatz von Abschäumvorrichtungen in der Aquakultur durchgeführt; sie empfehlen den Einsatz von Luftblasen mit einem möglichst geringen Durchmesser ( $250 - 350 \mu\text{m}$ ), um eine hohe Effizienz des Abschäumungsprozesses zu erreichen.

Die eingeblasene Luftmenge wurde über das Luftansaugrohr der Treibwasserpumpe geregelt und dabei so bemessen, daß der Blasenstrom den gesamten Querschnitt des Abschäumers ausfüllte. Am Ende des Luftansaugrohres befand sich ein Handventil sowie der Anschluß für die Ozonleitung. Durch Drosselung des Handventils wurde ein Unterdruck erzeugt, der Ozon aus dem Ozonerzeuger (Fa. SANDER, Typ 308.2.V.399) ansaugte und mit der angesaugten Luftmenge vermischte. Wenn die Luftblasen das Reaktionsrohr des Abschäumers durchwandert hatten, traten sie an die Oberfläche und sammelten sich im Schaumrohr. Aufgrund der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Luftblase/Wasser und wegen der hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften der Moleküle der Mehrzahl an kolloidal gelösten und feinpartikulären Substanzen, lagern sich diese an die Luftblasen an und werden mit dem Gasstrom nach oben gerissen. Der auf diese Weise produzierte Schmutzschaum wurde durch den nach oben gerichteten Luftstrom durch das Schaumrohr in den Schaumtopf transportiert. Auf dem Weg durch das Schaumrohr wurde der Schaum entwässert und konzentriert, wobei überflüssiges Wasser wieder in den Abschäumer gelangte. Je nach Einstellung und anfallender Schmutzmenge konnte der Schaum stark konzentriert bis fast trocken an den Schaumtopf abgegeben werden. Der Schaumtopf wurde mit einer automatischen Spülvorrichtung in 10-min-Intervallen gespült, um den aufgefangenen Schmutz aus dem Kreislaufsystem zu entfernen.

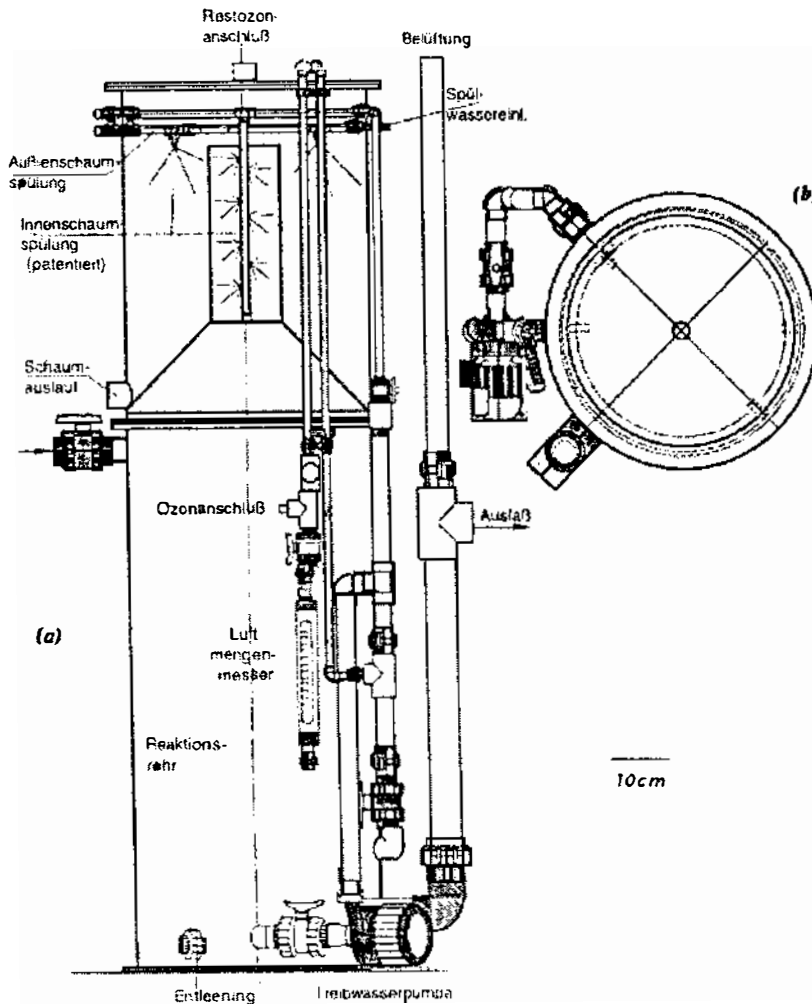


Abb. 11: Seitenansicht (a)- und Querschnitt (b)-Zeichnung der Abschäumvorrichtung in der experimentellen Kreislaufanlage zur Aufzucht und Hälterung von *O. niloticus*.

#### 2.2.3.4 Wirkung, Erzeugung und Kontrolle von Ozon bei der Wasseraufbereitung

Ozon (*ozein*, griech. = riechen), eine Modifikation des Sauerstoffs, ist neben Fluor das stärkste technische Oxidationsmittel. Charakteristisch ist der Geruch des Ozons, der noch bei einer Konzentration von einem Teil Ozon in 500 000 Teilen Luft (= 2 ppm) wahrnehmbar ist (Holleman et al. 1985). Ozon ist bei längerer Einatmung höherer Konzentrationen giftig, der MAK-Wert für Ozon beträgt  $0.2 \text{ mg m}^{-3}$ . Geringere Konzentrationen reizen die Atemwege und führen im weiteren Verlauf zu Übelkeit und Kopfschmerzen. Die Anwendung von Ozon erfolgte während der experimentellen Arbeiten unter Berücksichtigung der Vorschriften der Berufsgenossenschaften (Richtlinien für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung, ZH 1/474). Zur Überwachung der Ozonkonzentrationen im MAK-Bereich diente ein Ozongaswarngerät (FA. SANDER, OWG 1009), das bei Überschreiten des zulässigen MAK-Wertes in der Raumluft den Ozongenerator abschaltet.

Ozon oxidiert sehr schnell organisches Material (Rosenthal & Westernhagen 1976). Die stark oxidierende Wirkung des Ozons beruht zum einen auf seinen stark elektrophilen Eigenschaften, wodurch es in der Lage ist, mit einer großen Anzahl von organischen und anorganischen Stoffen zu reagieren. Zum anderen entsteht durch den Zerfall in kurzlebige Radikale ein hohes Oxidationspotential (Rosenthal & Wilson 1987). Bei der Desinfektion von Trink- und Badewasser wird die keimtötende Eigenschaft des Ozons schon lange genutzt. In intensiv betriebenen Kreislaufanlagen wird Ozon nicht nur zur Sterilisation, sondern auch zur Unterstützung und Stabilisierung der biologischen Filtereinheit eingesetzt (Otte & Rosenthal 1979, Rosenthal & Otte 1980, Summerfelt et al. 1997, Bullock et al. 1997), wobei es u.a., wie beschrieben, über die Luftzufuhr des Abschäumers eingetragen wird. Das ozonhaltige Restgas wurde vom Abschäumer kommend einem Rest-Ozon-Vernichter (Aktivkohle) zugeführt. Bei Konzentrationen im Bereich von 6.8 - 10.4 mg L<sup>-1</sup> Ozon werden organische Komponenten, welche u.a. als sogenannte Gelbstoffe das Wasser trüben, zu Produkten abgebaut, die von den Bakterien des Biofilters angegriffen werden können (Otte et al. 1977, Rosenthal 1981, Mallevalle et al. 1978). Das Ozonmolekül greift dabei bevorzugt an der C=C-Doppelbindung der schwer abbaubaren, akkumulierten organischen Stoffe an (Bailey 1958) und zerlegt diese in kleinere, für Bakterien angreifbare Bruchstücke, bzw. spaltet diese so weit, daß Aldehyde, Ketone und Aminosäuren entstehen.

Abbildung 12 zeigt den luftgekühlten Ozonerzeuger, in dem bei einer Spannung von ca. 6 kV aus dem Sauerstoff der Raumluft Ozon nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung erzeugt wurde. Der Elektrodenblock des Ozonerzeugers besteht aus einem Aluminium-Röhrenbündel, welches die äußere Rohrelektrode bildet. In jeder Einzelröhre befindet sich ein Glasrohr als Dielektrikum, welches mit Abstandhaltern auf einer Hochspannungselektrode ruht. Zwischen der Aluminiumelektrode und der Glaselektrode sowie der Hochspannungselektrode entstand durch eine hohe Potentialdifferenz eine kontrollierte, stille elektrische Entladung, die ihrerseits die Umbildung des Sauerstoffs in Ozon bewirkte.

Die Höhe der Ozonerzeugung konnte in zwei Stufen ausgewählt werden (1 g und 2 g Ozon h<sup>-1</sup>). Die Steuerung der kontinuierlichen Ozondosierung erfolgte über die Messung des Redoxpotentials im Kreislaufwasser an zwei Meßpunkten des Systems (Meßpunkt 1: Abschäumerzulauf, Meßpunkt 2: Abschäumerablauf) mit Redoxpotential-Kombi-Elektroden (Fa. SANDER, Typ GC-7). Das Redoxpotential ist ein Meßwert, der Auskunft über das Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten von Flüssigkeiten und Stoffen gibt (Rosenthal & Otte 1980, Hollemann 1985, Mudrack 1994). Da bei allen Oxidations- bzw. Reduktionsvorgängen Elektronen aufgenommen werden, läßt sich das Redoxpotential in mV messen. Reduzierende Stoffe sind dabei alle organischen Substanzen, Eiweißverbindungen, Faeces und Futterreste, die Sauerstoff zehren und damit ein Absinken des Redoxpotentials verursachen.

Ozon wirkt als stark oxidierender Stoff und bewirkt eine Anhebung des Redoxpotentials. Mittels des Redoxpotential-Steuergerätes und der zugehörigen Meßelektroden wurde in allen Versuchsabschnitten ein Sollwert von 400 mV eingestellt. Bei Überschreiten des Sollwertes wurde der Ozongaserzeuger automatisch abgeschaltet.

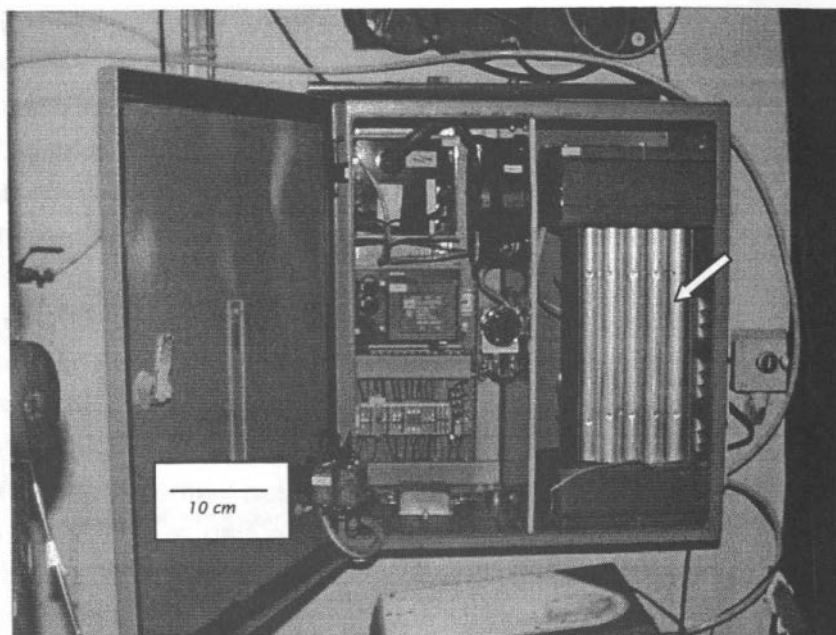


Abb. 12: Luftgekühlter Ozonerzeuger (Fa. SANDER, Typ 308.2.V.399) mit Aluminium-Elektrodenblock (weißer Pfeil). Zwischen der Aluminiumelektrode und der Glaselektrode sowie der Hochspannungselektrode entstand durch eine hohe Potentialdifferenz eine kontrollierte, stille elektrische Entladung, die ihrerseits die Umbildung des Sauerstoffs in Ozon bewirkte. Die Höhe der Ozonerzeugung konnte in zwei Stufen ausgewählt werden (1 g bzw. 2 g Ozon h<sup>-1</sup>).

### 2.3 Bestimmung der physikalischen und chemischen Wasserqualitätskriterien

Zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Wasserqualitätskriterien erfolgte eine Entnahme von Wasserproben (jeweils 1000 ml) an folgenden Punkten des Kreislaufsystems:

- Biofilter-Zulauf
- Ablauf Biofilter 1
- Ablauf Biofilter 2
- Sedimentationsbecken (= Zulauf Denitrifikationseinheit)
- Ablauf der Denitrifikationseinheit
- Becken-Zulauf

Um mögliche Schwankungen der Wasserqualität bzw. der Biofilterleistung im Tagesgang erfassen zu können, wurde ein 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt (16 psu) durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten im Abstand von zwei bis drei Stunden. Während der Langzeitversuche mit mittlerem und hohem Salzgehalt erfolgten die Probenahmen jeweils im Abstand von zwei bis vier Tagen und zweimal täglich (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) über die gesamte Versuchsdauer (je 30 Tage). Die Messung von Sauerstoff und Wassertemperatur erfolgte in allen vier Versuchen kontinuierlich mit Hilfe des automatischen Meßdatenerfassungssystems (siehe folgendes Kapitel).



### 2.3.1 Messung von Sauerstoffgehalt und Temperatur

#### 2.3.1.1 Sauerstoffmeßelektroden

Die Sauerstoff- und Temperaturmessungen erfolgten mit *Sauerstoffsensoren* TriOximat<sup>®</sup>201 (Fa. WTW), die mit einem integrierten Temperaturfühler ausgestattet sind. Der Meßbereich der Sensoren liegt im Bereich von 0 - 19.99 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, bei einer Genauigkeit von 0.01 mg L<sup>-1</sup> und einem Temperaturbereich von 0 - 50°C. Um eine konstante Anströmgeschwindigkeit der Elektrodenmembran garantieren zu können, wurden die Sensoren in Durchflußzellen D 200 (Fa. WTW) mit einer konstanten Durchflußmenge von 500 (±10) ml min<sup>-1</sup> über Kreiselpumpen angeströmt. Die Eichung der Meßsonden im Eichgefäß OxiCal<sup>®</sup> (Fa. WTW) erfolgte im Abstand von drei Tagen. Die Elektrodenmembran der Sauerstoffsensoren wurde zweimal täglich mit Aqua dest. und einem feuchten Tuch von eventuellen Schmutzablagerungen gereinigt.

#### 2.3.1.2 Meßdaten-Erfassungssystem InterLog OXI (Fa. WTW)

Das System ist eine Mehrkanal-Sauerstoff-Meßsystem, an das bis zu acht einzelne Sauerstoffelektroden angeschlossen werden können. Es ermöglichte die kontinuierliche Messung von Sauerstoffgehalt und Wassertemperatur an verschiedenen Meßpunkten des Kreislaufsystems, wobei der zeitliche Abstand zwischen zwei Meßzyklen im Bereich von 60 Sekunden und 24 Stunden frei programmierbar war. Das InterLog OXI besitzt ein Interface mit einem Datensammler für ca. 30 000 Meßwerte. Über eine V24/RS 232C-Schnittstelle wurde die Verbindung zu einem PC hergestellt und somit ein Einlesen der Meßdaten im ASCII-Textformat ermöglicht. Die Meßwernerfassung (Anzahl der einzulesenden Kanäle, Meßrate und Gesamtzahl der Messungen) wurde dabei mittels der Software HPVEE<sup>®</sup> über die Oberfläche des angeschlossenen PCs programmiert und überwacht (Abb. 13). Für die weitere Auswertung wurden die Meßwerte im ASCII-Textformat mit MS EXCEL bearbeitet.

Während der Versuche betrug der programmierte Abstand zwischen den aufeinanderfolgenden Meßzyklen 15 Sekunden, das heißt die Sauerstoff- und Temperaturmessung erfolgte vier mal pro Minute, wobei allerdings nur jeder vierte Meßwert gespeichert wurde, um den Datenumfang zu begrenzen. Von den gespeicherten Daten der Sauerstoff- und Temperaturmessungen eines Versuchsabschnittes wurde für die Auswertung jeder zehnte Wert herangezogen. Die im Ergebnisteil aufgeführten Sauerstoff- und Temperaturmessungen der einzelnen Versuchsabschnitte dokumentieren daher die Bedingungen über den jeweiligen Versuchsabschnitt, basierend auf Messungen im Abstand von jeweils zehn Minuten. Zum Eichen der Meßsonden (an jedem dritten Tag) wurde die Speicherung der Meßwerte während der Langzeitversuche für einen Zeitraum von jeweils ungefähr 60 Minuten unterbrochen.

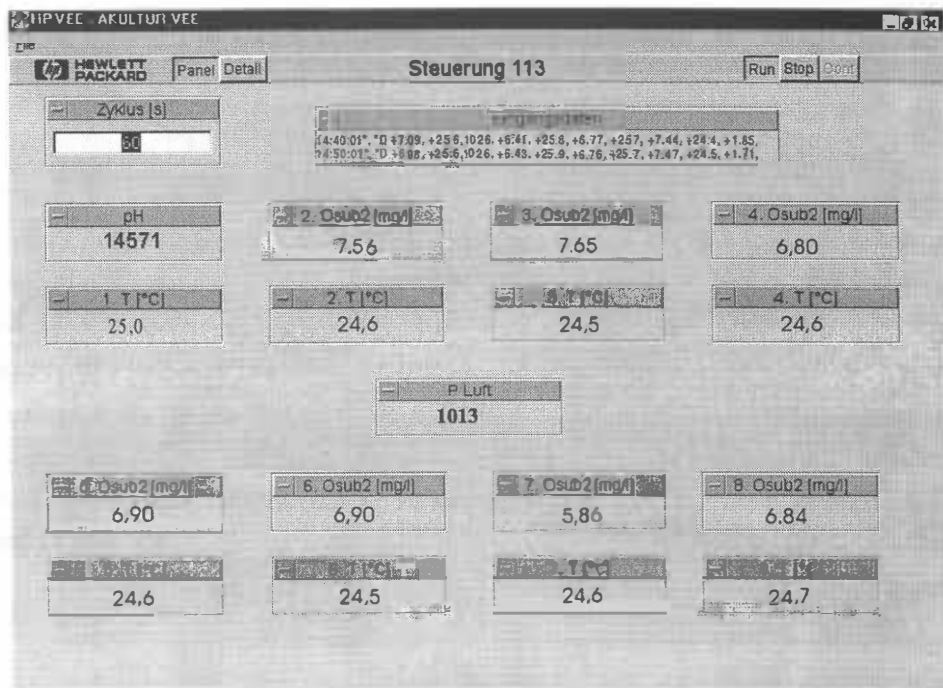


Abb. 13: Benutzeroberfläche der Software HPVEE® ("screenshot"). Die Software diente zur Steuerung des Meßdaten-Erfassungssystems InterLog OXI (Fa. WTW) sowie zum Einlesen und zur Speicherung der physikalischen Meßdaten der experimentellen Kreislaufanlage, die mit Hilfe der angeschlossenen Meßsonden ermittelt wurden.

### 2.3.2 Salzgehalt

Der Salzgehalt der experimentellen Kreislaufanlage wurde im Rahmen der täglichen Wassererneuerung durch Zuleitung von vorgefiltertem Wasser aus dem Ostsee<sup>1</sup>- bzw. Nordsee<sup>2</sup>-Wasserkreislauf des Aquariums mit einer maximalen täglichen Abweichung von  $\pm 1.0$  psu konstant gehalten. Die Messung des Salzgehaltes erfolgte täglich 120 Minuten nach der morgendlichen Wassererneuerung in einer Wasserprobe aus dem Pumpensumpf 1. Als Meßgerät diente hierzu ein Mehrparameter-Meßgerät MultiLab P5 (Fa. WTW) mit einer Standard-Leitfähigkeits-Meßzelle TetraCon 96® (Fa. WTW). Für die Temperaturkompensation benutzte das Gerät eine spezielle für Meerwasser ausgelegte nichtlineare Funktion. Die Meßgenauigkeit der Leitfähigkeitszelle wurde in regelmäßigen Abständen mit geeichten Meerwasser-Standards überprüft.

### 2.3.3 pH-Wert

Der pH-Wert des Kreislaufwassers wurde mit dem Mehrparameter-Meßgerät MultiLab P5 und der pH-Meßkette 196T (Fa. WTW) bestimmt. Hierzu wurde an den Probennahmetagen zweimal täglich (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) an verschiedenen Punkten des Kreislaufsystems eine 1000 ml Wasserprobe entnommen, in welcher der pH-Wert unmittelbar nach der Pro-

<sup>1</sup> S=16 psu

<sup>2</sup> S=30 psu

bennahme bestimmt wurde. Der pH-Wert des Kreislaufwassers lag immer im alkalischen Bereich, so daß die Kalibrierung der Meßkette mit zwei Standard-Pufferlösungen (pH 6.865 und pH 9.180) erfolgte. Die Kalibrierung wurde vor jeder Tagesmessung unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf die Steilheit der Meßkette mit aktivierter Temperaturkompensation des Mehrparameter-Meßgerätes durchgeführt. Die pH-Werte wurden mit einer Meßgenauigkeit von 0.01 Einheiten bestimmt.

Zur Stabilisierung und Erhöhung des pH-Wertes wurde dem Kreislaufsystem während der Versuchsabschnitte zweimal täglich (9.00 Uhr und 17.00 Uhr) eine Lösung von jeweils 250 g Branntkalk (CaO in Wasser gelöst) zugeleitet, wodurch ein Abfallen des pH auf Werte unter 7.0 vermieden werden konnte.

## 2.3.4 Gesamtammonium

### 2.3.4.1 Auswahl der Gesamtammonium-Bestimmungsmethode

Zur Bestimmung des qualitativen und quantitativen Ammoniumgehaltes sind verschiedene Schnelltestverfahren erhältlich, die durch ihre einfache Handhabung vor allem für den täglichen Einsatz in Aquakulturanlagen geeignet erscheinen. Diese Tests sind jedoch teilweise nicht für den Ammoniumnachweis in Meerwasser geeignet und liefern zudem nur unzureichende quantitative Ergebnisse. Zur genauen Feststellung der Ammoniumwerte ist deshalb im Meerwasser eine empfindlichere Methode anzuwenden.

Die Messung von Ammonium mit einer speziellen, gassensitiven Ammoniak elektrode unter Verwendung einer gaspermeablen Teflonmembran, ist eine zuverlässige und schnelle Bestimmungsmethode (Ruzicka & Hansen 1981, Willason & Johnson 1986). Im Rahmen der zur Verfügung gestellten Mittel und unter Berücksichtigung der folgenden Kriterien wurde jedoch die spektrophotometrische Indophenolmethode nach Koroleff (1970) zum Nachweis von Ammonium ausgewählt:

- Anwendbarkeit im Meerwasser
- Lange Stabilität der Nachweisreagenzien
- Probenkonservierung möglich
- Einfache Probenaufbereitung

### 2.3.4.2 Prinzip der Indophenolmethode nach Koroleff (1970)

Mit dieser Methode wird die Menge an Gesamtammonium, das heißt die Summe aus undissoziiertem Ammonium ( $\text{NH}_3$ ) und dissoziiertem Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) in der Wasserprobe ermittelt. Das Prinzip der Methode beruht auf der Reaktion von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) in alkalischer Lösung mit Hypochlorit unter Umsetzung zu Monochloramin, welches in Anwesenheit von Phenol und katalytisch wirkenden Natrium-Nitroprussidionen sowie einem Überschuß an

Hypochlorit, den Farbstoff Indophenolblau bildet (Koroleff 1970, Hansen & Koroleff 1999). Die Intensität der Blaufärbung ist direkt proportional zu der in der Probe enthaltenen Konzentration an Gesamtammonium. Die Extinktion des blauen Farbkomplexes wird bei einer Wellenlänge von 630 nm gegen eine Referenzprobe (Aqua bidest) in einer 1 cm-Küvette gemessen. Für die manuelle Nachweismethode wurden folgende Reagenzien benötigt:

Reagenz 1	<i>Phenolreagenz</i>
80.0 g	Phenol (farblos)
300 ml	Ethanol
600 mg	Nitroprussid-Natrium-Dihydrat

Phenol wurde in 300 ml Ethanol gelöst und mit 600 ml Aqua bidest aufgefüllt. Nitroprussid-Natrium-Dihydrat wurde in 100 ml Aqua bidest gelöst und zu der Phenollösung gegeben. Die Lösung war bei Lagerung in einer braunen Glasflasche im Kühlschrank (<8 °C) mehrere Monate haltbar.

Reagenz 2	<i>Citrat-Pufferlösung</i>
240 g	tri-Natriumcitrat-Dihydrat
20 g	Dinatriumsalz-Dihydrat (EDTA)
10 ml	Natriumhydroxid-Lösung (1.0 mol L <sup>-1</sup> )

tri-Natriumcitrat-Dihydrat und EDTA wurden in 600 ml Aqua bidest gelöst. Anschließend wurde die Natriumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Durch Kochen wurde die Lösung auf ein Volumen <0.5 L reduziert, um Restammonium vollständig zu entfernen. Die abgekühlte Lösung wurde mit Aqua bidest auf 500 ml aufgefüllt und war ungekühlt in einer fest verschlossenen Polyethylenflasche mehrere Wochen haltbar.

Reagenz 3	<i>Hypochloritlösung</i>
0.5 g	Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz-Dihydrat (DTT)
3.6 g	Natriumhydroxid, fest

Natriumhydroxid wurde in Aqua bidest gelöst und auf 100 ml mit Aqua bidest aufgefüllt. Anschließend wurde DDT hinzugegeben und vollständig gelöst. Die Lösung war bei Lagerung in einer braunen Glasflasche im Kühlschrank (<8 °C) drei Wochen haltbar.

Die angegebenen Reagenzienmengen waren ausreichend für etwa 500 (Reagenz 1 und 2) bzw. 50 (Reagenz 3) Einzelbestimmungen.

Da mit der beschriebenen Indophenolmethode bereits kleinste Ammoniummengen ab einer Konzentration von 0.05  $\mu\text{mol}$  nachgewiesen werden können (Hansen & Koroleff 1999), muß für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eine Kontamination der Proben durch externe Ammoniumquellen ausgeschlossen werden. Folgende Richtlinien mußten deshalb bei der Herstellung der Reagenzien und der Durchführung der Bestimmung eingehalten werden:

- (1) Es durfte nur ammoniumfreies Aqua bidest zum Ansatz der Reagenzien, zum Ansatz von Verdünnungsreihen und zur Herstellung von künstlichem Meerwasser (ebenfalls zu Verdünnungszwecken) sowie zur Gefäß- und Pipettenreinigung verwendet werden.
- (2) Wurde zur Verdünnung der Proben gealtertes Meerwasser verwendet, so mußte dieses fest verschlossen gelagert und regelmäßig dessen Ammoniumgehalt kontrolliert werden.
- (3) Alle Probengefäße, Bestimmungsgefäße und verwendeten Pipetten wurden nach ihrer Benutzung mit einer speziellen säurehaltigen Reinigungslösung gereinigt und anschließend mit Aqua bidest gespült.
- (4) Zwischen den Probennahmeterminen wurden die gereinigten Gefäße fest verschlossen gelagert.
- (5) Bei jedem neuen Reagenzienansatz sowie bei der Benutzung von neuen Küvetten wurde eine neue Eichreihe erstellt.
- (6) Die Verwendung von Papierfiltern zum Filtrieren getrübler Proben wurde vermieden, da eine Kontamination der Proben durch ammoniumhaltiges Filterpapier nicht ausgeschlossen werden kann (Meyer 1995).

#### 2.3.4.3 Probennahme und Durchführung der Bestimmung

Für jede Bestimmung wurden 50 ml Probenwasser benötigt. Die Probengefäße (1000 ml Polyethylenflaschen) wurden vor der Probennahme gründlich mit dem Untersuchungswasser gespült. 50 ml der Probe wurden mit einer graduierten 50 ml-Auslaufpipette (mit Pipettierhilfe) in verschließbare 100 ml-Glasflaschen gefüllt. Die Zugabe der Reagenzien 1 - 3 erfolgte mit Dispensern aus den Vorratsflaschen mit gleicher Dosierung für Untersuchungswasser und Blindwertproben (Aqua bidest) in folgender Reihenfolge:

- 2 ml Reagenz 1 (*Phenolreagenz*)
- 1 ml Reagenz 2 (*Citrat-Pufferlösung*)
- 2 ml Reagenz 3 (*Hypochloritlösung*)

Nach Zugabe der Reagenzien wurden die Proben sorgfältig und gleichmäßig durchmischt. Bei Raumtemperatur (20°C) ist die vollständige Ausbildung des Indophenolfarbstoffes erst nach mehreren Stunden abgeschlossen (Koroleff 1970), die Reaktion läßt sich jedoch durch eine Erhöhung des pH-Wertes (auf pH >12) oder der Temperatur (auf 37°C - 40°C durch Benutzung eines Wasserbades) beschleunigen.

Eigene Untersuchungen zeigten, daß eine vollständige Farbentwicklung in Süß- und Meerwasserproben mit einem Gesamtammoniumgehalt von 0.05 bis 2.5 mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>, bei Raumtemperatur frühestens nach 8 Stunden erreicht war, und der ausgebildete Indophenolfarbstoff nach Ablauf dieser Zeitperiode noch über einen Zeitraum von mindestens 12 Stunden stabil blieb. Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können, wurde deshalb auf eine Beschleunigung der Farbstoffausbildung unter Anwendung der oben beschriebenen Hilfsmittel verzichtet.

Wasserproben, deren Ammoniumgehalt nicht innerhalb von drei Stunden nach der Probenahme bestimmt wurden, können mit gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung konserviert werden (Kremling & Brüggemann 1999). Die Wasserproben, die im Rahmen dieser Arbeit während der 24-h-Meßperiode genommen wurden, wurden mit 0.4 ml Quecksilber(II)-chloridlösung (50 g L<sup>-1</sup>) pro 50 ml Probe konserviert. Die Aufbereitung dieser Proben erfolgte 48 Stunden später.

Die Messung der Extinktion erfolgte mit einem Spektralphotometer (Fa. KONTRON, Uvikon 710) bei einer Wellenlänge von 630 nm in Quarzglasküvetten (1 cm Schichtdicke). Der computergesteuerte 6fach-Küvettenwechsler des Photometers ermöglichte die Extinktionsmessung von sechs Proben je Meßzyklus. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte an jedem Meßtag vor Beginn der Messungen. Wasserproben mit einem Extinktionswert >1.0 wurden vor Zugabe der Reagenzien im Verhältnis 1:2 bzw. 1:4 (je nach Höhe ihres Gehaltes an Gesamtammonium) mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser verdünnt und erneut gemessen.

#### 2.3.4.4 Eichung der Bestimmungsmethode

Die Ausbildung des Indophenolfarbstoffes ist vom Salzgehalt des Wassers abhängig ("Salzeffekt"); mit ansteigendem Salzgehalt des Probenwassers nimmt durch Anwesenheit von Mg<sup>2+</sup>-Ionen und durch die ansteigende Pufferkapazität des Meerwassers, die zu einer Absenkung des optimalen Reaktions-pH-Wertes führt, die Intensität der Blaufärbung ab (Grasshof & Johannsen 1974). Deshalb wurde die Eichkurve für die verschiedenen Salzgehalte der Einzelversuche mit Meerwasser entsprechenden Salzgehaltes neu erstellt. Die Erstellung der Eichgeraden erfolgte durch Verdünnung einer Ammoniumstandardlösung (Ammoniumchlorid in Wasser, 1000 mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>) mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser (16 psu bzw. 30 psu). Für die Auswertung der mit Quecksilber konservierter Wasserproben erfolgte parallel die Erstellung von Eichreihen für die entsprechenden Salzgehalte unter Zugabe von 0.4 ml Quecksilber(II)-chloridlösung (50 g

L<sup>-1</sup>) zu den Eichstandards. Pro Eichstandard wurden drei Parallelproben erstellt und wie oben beschrieben mit den Reagenzien versetzt. Die Reagenzienblindwerte wurden ebenfalls mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser (16 psu und 30 psu) angesetzt. Bei Verwendung neu angesetzter Nachweisreagenzien erfolgte die Erstellung in der beschriebenen Weise erneut, ebenso nach längeren Meßpausen.

Aus der Ammoniumstandardlösung wurden 6 Verdünnungen im Bereich von 0 - 60 µmol NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub> erstellt. Die Eichgeraden zeigten für den Konzentrationsbereich von 0 - 60 µmol jeweils einen linearen Verlauf. Für die Eichung der Meßmethode unter Berücksichtigung des Salzgehaltes der Wasserproben ist je eine Meßreihe in Abb. 14 und Abb. 15 exemplarisch dargestellt. Da bei höheren Werten der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration nicht mehr gewährleistet war, wurden die Proben gegebenenfalls verdünnt. Von der mittleren Extinktion des jeweiligen Eichstandards wurde die mittlere Extinktion der drei Reagenzienblindwerte abgezogen, um die Eigentrübung der Reagenzien sowie eventuelle Nährstoff-Spurenkonzentrationen im Verdünnungswasser berücksichtigen zu können. Bei stark getrübbten Wasserproben mußte die Eigentrübung der Proben ermittelt werden.

Die Gesamtammonium-Konzentration der Probe wurde aus dem Eichfaktor  $F$  (Steigung der Eichkurvenregressionsgeraden) und dem korrigierten Extinktionswert der Probe berechnet (Gleichung 11):

$$mg (NH_4^+-N + NH_3-N) L^{-1} = F \times (Ext_p - Ext_{bw} - Ext_{tr})$$

$Ext_p$  = mittlere Extinktion der Wasserprobe ( $n = 3$ )

$Ext_{bw}$  = mittlere Extinktion der Blindprobe ( $n = 3$ )

$Ext_{tr}$  = mittlere Extinktion der Trübungsprobe ( $n = 3$ )

(Gleichung 11)

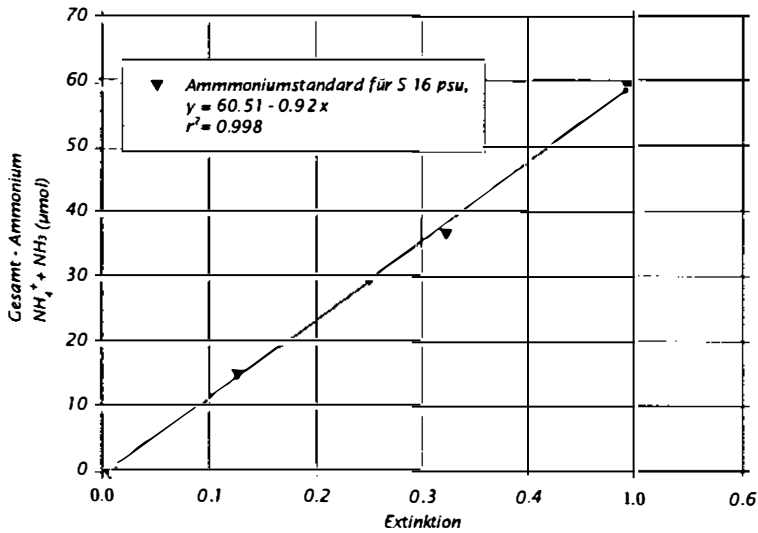


Abb. 14: Eichgerade für Verdünnungen des Ammoniumstandards im Bereich von 15 - 60  $\mu\text{mol}$  bei einem Salzgehalt von 16 psu. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte von je drei Einzelmessungen mit Standardabweichungen (hier nicht dargestellt) kleiner 0.01. Die Werte wurden signifikant an eine lineare Regressionsgerade angepaßt ( $p < 0.05$ ).

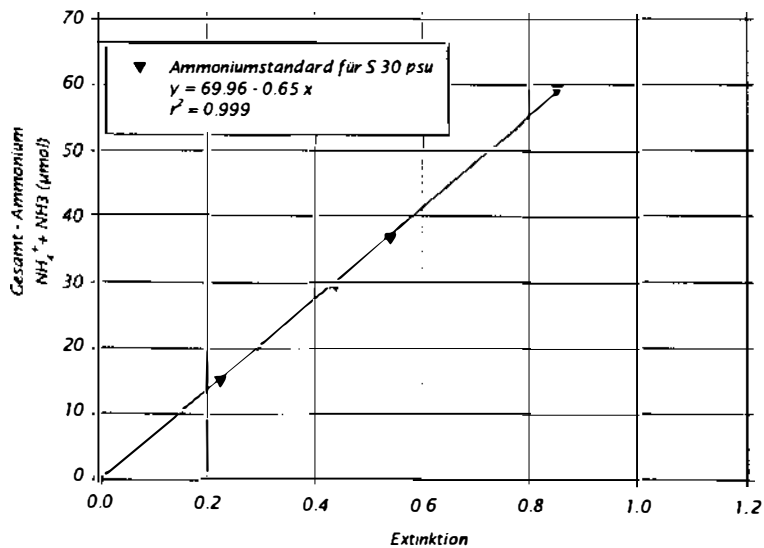


Abb. 15: Eichgerade für Verdünnungen des Ammoniumstandards im Bereich von 15 - 60  $\mu\text{mol}$  bei einem Salzgehalt von 30 psu. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte von je drei Einzelmessungen mit Standardabweichungen (hier nicht dargestellt) kleiner 0.01. Die Werte wurden signifikant an eine lineare Regressionsgerade angepaßt ( $p < 0.05$ ).



### 2.3.5 Berechnung des Ammoniakanteils

Mit der beschriebenen Methode wurde die Summe aus dissoziiertem Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und undissoziiertem Ammonium ( $\text{NH}_3$ ) bestimmt, das heißt die Einzelkonzentrationen mußten rechnerisch ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Computer-Programm geschrieben und angewendet, daß die Berechnung des undissoziierten  $\text{NH}_3$ -Anteils in den Wasserproben ermöglichte. Nachfolgend werden die Formeln, die als Grundlage für dieses Programm dienten, vorgestellt.

In Süßwasser wird der relative Anteil an undissoziiertem Ammonium (abgekürzt auch als *UIA* = unionisiertes/undissoziiertes Ammonium) maßgeblich durch einen Anstieg des pH-Wertes und der Temperatur erhöht. Für Süßwasserproben mit einem gelösten Feststoffanteil von maximal 200 - 300 mg L<sup>-1</sup> erfolgte die Berechnung des Ammoniakanteils deshalb nach folgender Gleichung (Emerson et al. 1975):

$$\% \text{ UIA} = [1 + \text{antilog}(pK_s \times (T) - \text{pH})]^{-1}$$

*% UIA = prozentualer Anteil an unionisiertem Ammonium ( $\text{NH}_3$ )*

*$pK_s$  = temperaturabhängige Aziditätskonstante des Ammoniumions ( $\text{NH}_4^+$ )*

*T = Temperatur in K*

(Gleichung 12)

Die temperaturabhängige Aziditätskonstante  $pK_s$  des Ammoniumions wurde hierfür nach der folgenden Gleichung (Emerson et al. 1975) berechnet:

$$pK_s = 0.09018 + 2729.92 / (T + 273.16)$$

(Gleichung 13)

In Meerwasser muß bei der Berechnung des undissoziierten Anteils am Ammonium neben dem pH-Wert und der Temperatur zusätzlich die höhere Ionenstärke des Wassers berücksichtigt werden, die im Vergleich zu Süßwasser gleichen pH-Wertes und gleicher Temperatur zu einer Erniedrigung des Anteils führt. Die Berechnung des prozentualen Ammoniakanteils erfolgte für Meerwasser nach folgenden Gleichungen (Whitfield 1974):

$$\begin{aligned} \% \text{ UIA} &= [1 + \text{antilog}(pK_s \times (T) \times (P) \times (I) - \text{pH})]^{-1} \\ &= [1 + \text{antilog}(I + 0.0324(298 - T) + 0.415(P/T - \text{pH}) - \text{pH})]^{-1} \end{aligned}$$

(Gleichung 14)

wobei die molare Ionenstärke *I* wie folgt berechnet wurde:

$$I = 19.9237 \times S(1000 - 1.005109 \times S)^{-1}$$

(Gleichung 15)

In den Gleichungen 12 - 15 bedeuten:

$T$  = Temperatur in K

$P$  = Luftdruck in atm.

$I$  = Molare Ionenstärke

$S$  = Salzgehalt

$pK_a^S$  = Aziditätskonstante des Ammoniumions für Meerwasser bei 298 °K und  $I = 0$

Die temperaturabhängige Aziditätskonstante  $pK_a^S$  des Ammoniumions in Meerwasser wurde nach Berechnung von  $I$  aus der folgenden Tabelle (Whitfield 1974) abgelesen:

Tab. 4: Aziditätskonstante  $pK_a^S$  von  $NH_4^+$ -N in Abhängigkeit von der molaren Ionenstärke  $I$  des Meerwassers (nach Whitfield 1974).

$I$ (molare Ionenstärke des Meerwassers)	$pK_a^S$ des Ammoniumions $NH_4^+$
0.4	$9.28 \pm 0.01$
0.5	$9.30 \pm 0.01$
0.6	$9.32 \pm 0.01$
0.7	$9.33 \pm 0.01$
0.8	$9.34 \pm 0.01$

Anhand der Gleichungen 12 - 15 wurde der prozentuale Anteil an freiem  $NH_3$  für jeden nachgewiesenen Gesamtammonium-Wert ermittelt, unter Berücksichtigung des pH-Wertes, der Wassertemperatur sowie des Salzgehaltes während der einzelnen Versuchsabschnitte. Da mit dieser Berechnung kleinste Temperatur- und pH-Intervalle berücksichtigt werden konnten, haben die ermittelten Ammoniakwerte eine höhere Genauigkeit gegenüber den Werten, die durch Ablesen aus publizierten Tabellen zur Ermittlung des prozentualen Ammoniak-Anteils erhalten werden können.

### 2.3.6 Nitrit

Die Messung von Nitrit ( $NO_2^-$ ) hat eine wichtige Bedeutung bei der Beurteilung der biologischen Filteraktivität, da die Nitritkonzentrationen u.a. eine Aussage über die Vollständigkeit bzw. Effizienz der Ammoniumoxidation innerhalb der biologischen Filter ermöglichen (Bettlach & Tiedje 1981, Spotte 1991). Nitrit entsteht als metastabile und vergleichsweise toxische Zwischenstufe bei der Nitrifikation. Durch die Aktivität der autotrophen Nitrifikanten (im Meerwasser vor allem *Nitrobacter* sp.) wird  $NO_2^-$  zu Nitrat ( $NO_3^-$ ) oxidiert.

### 2.3.6.1 Prinzip der Bestimmungsmethode

Das Prinzip der Nachweismethode beruht auf der Reaktion von Nitrit mit einem aromatischen Amin in saurer Lösung unter Bildung einer Diazoverbindung (4-Diazobenzol-Sulfonsäure), welche mit Naphtylamin zu einem violett-roten Azofarbstoff kondensiert. Der gebildete Farbstoff ist mit einem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 525 nm (Extinktionsmaximum) optisch meßbar. Mit der Methode konnten Konzentrationen im Bereich von 0.03 bis 3.0 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N nachgewiesen werden. Für die Bestimmung wurde ein für Meerwasser geeigneter MERCK-Reagenziensatz (Spectroquant 1.14776) verwendet. Der verwendete Test zeichnete sich durch seine einfache Handhabung (gebrauchsfertiges Pulvergemisch) und kurze Standzeit (10 min) aus, die bis zur vollständigen Ausbildung des optisch meßbaren Farbstoffes benötigt wurde.

### 2.3.6.2 Probennahme und Durchführung der Bestimmung

Für jede Einzelprobe wurden jeweils 5 ml Probenwasser benötigt. Für den Nachweis wurde Untersuchungswasser der gleichen Wasserprobe verwendet, welche für die Bestimmung von Ammonium und Nitrat benutzt wurde. Mit einer 5 ml-Auslaufpipette wurde das Untersuchungswasser in Reagenzgläser transferiert und mit 0.1 ml des gebrauchsfertigen Reagenziengemisches versetzt. Die Reagenzienblindwerte wurden mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser (16 psu bzw. 30 psu) angesetzt. Bei Raumtemperatur (20°C) war die vollständige Ausbildung des Azofarbstoffes nach 10 Minuten erreicht. Wasserproben, deren Nitritgehalt nicht innerhalb von drei Stunden nach der Probennahme bestimmt werden konnte, wurden zur Konservierung mit gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung behandelt (vergleiche Kapitel 2.3.4.3).

Die Messung der Extinktion erfolgte mit einem Spektrophotometer (Mehrparameter-Meßgerät MultiLab P5) bei einer Wellenlänge von 525 nm in Quarzglasküvetten (1 cm Schichtdicke). Wasserproben mit einem Extinktionswert >1.0 wurden vor Zugabe der Reagenzien im Verhältnis 1:2 bzw. 1:4 (je nach Höhe ihres Nitritgehaltes) mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser verdünnt und erneut gemessen.

### 2.3.6.3 Eichung der Bestimmungsmethode

Der verwendete Nitritnachweis ist nach Angaben des Herstellers für den Einsatz in Meerwasser geeignet, so daß die Ausbildung des Azofarbstoffes nicht durch den Salzgehalt des Untersuchungswassers beeinflusst werden sollte. Grasshof (1974) bemerkt hingegen, daß der "Salzeffekt" des Probenwassers nur bis zu einer Konzentrationen von 10 µmol NO<sub>2</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> (≅ 0.46 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) vernachlässigt werden kann. Um einen möglichen Einfluß des Salzgehaltes auf die Nachweisreaktion berücksichtigen zu können, wurde die Eichkurve deshalb für die beiden verschiedenen Salzgehalte der Versuchsabschnitte mit Meerwasser entsprechenden Salzgehaltes neu erstellt. Die Erstellung der Eichgeraden erfolgte durch Verdün-

nung einer Nitritstandardlösung (Natriumnitrit in Wasser,  $\approx 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ ) mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser. Pro Eichstandard wurden drei Parallelproben erstellt und mit dem Reagenziengemisch versetzt. Die Reagenzienblindwerte wurden ebenfalls mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser angesetzt. Bei Verwendung eines neuen Reagenziensatzes erfolgte die Erstellung der Eichreihe in der beschriebenen Weise erneut, ebenso nach längeren Meßpausen.

Die Eichgeraden zeigten im Konzentrationsbereich von  $0.05 - 1.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ -N für beide Salzgehalte (16 psu und 30 psu) einen linearen Verlauf (Abb. 16). Da bei höheren  $\text{NO}_2^-$ -N-Werten ( $>1.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ -N) der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration nicht mehr gewährleistet war, wurden die Proben gegebenenfalls verdünnt. Von der mittleren Extinktion des jeweiligen Eichstandards wurde die mittlere Extinktion der drei Reagenzienblindwerte abgezogen, um die Eigentrübung der Reagenzien sowie eventuelle Nährstoff-Spurenkonzentrationen im Verdünnungswasser berücksichtigen zu können. Bei stark getrübbten Wasserproben mußte außerdem die Eigentrübung der Proben ermittelt werden.

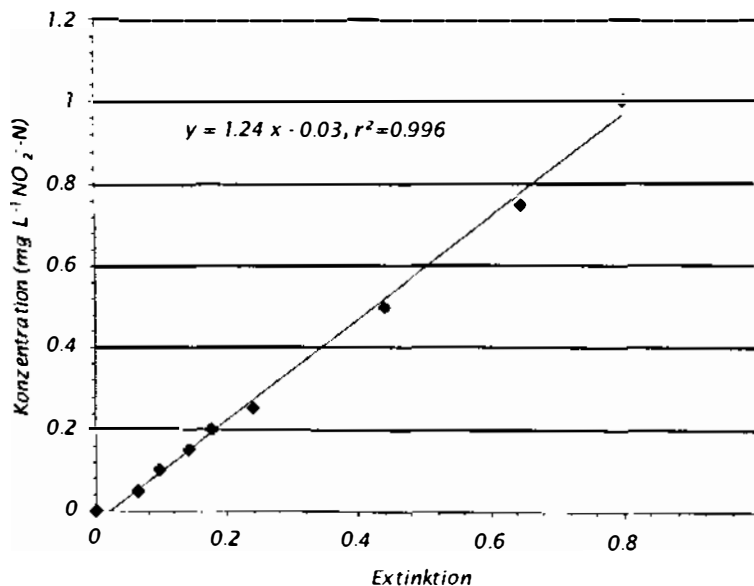


Abb. 16: Eichung der Nitrit-Bestimmungsmethode; dargestellt ist eine Eichgerade für Bestimmungen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Die Erstellung der Eichgeraden erfolgte durch Verdünnung einer Nitritstandardlösung (Natriumnitrit in Wasser,  $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ ) mit künstlichem oder gealtertem Meerwasser (16 psu bzw. 30 psu). Pro Eichstandard wurden drei Parallelproben erstellt und mit dem Reagenziengemisch versetzt. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte von je drei Einzelmessungen mit Standardabweichungen (hier nicht dargestellt) im Bereich von 0.007 bis 0.016. Die Werte sind signifikant an eine lineare Regressionsgerade angepaßt ( $p < 0.05$ ).

Die Nitritkonzentration der Probe wurde aus dem Eichfaktor  $F$  (Steigung der Eichkurven-Regressionsgeraden) und dem korrigierten Extinktionswert der Probe nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{mg (NO}_2^-) \text{ L}^{-1} = F \times (\text{Ext}_p - \text{Ext}_{\text{BW}} - \text{Ext}_{\text{TR}})$$

$\text{Ext}_p$  = mittlere Extinktion der Wasserprobe ( $n = 3$ )

$\text{Ext}_{\text{BW}}$  = mittlere Extinktion der Blindprobe ( $n = 3$ )

$\text{Ext}_{\text{TR}}$  = mittlere Extinktion der Trübungsprobe ( $n = 3$ )

(Gleichung 16)

### 2.3.7 Nitrat

Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) entsteht als thermodynamisch stabiles Endprodukt bei der mikrobiellen Nitrifikation und ist im Vergleich zu den reduzierten anorganischen Stickstoffverbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2^-$  weniger toxisch (Andrews et al. 1988, Koops 1991, Waller & Köster 1997, Masser et al. 1998).

#### 2.3.7.1 Prinzip der Bestimmungsmethode

Das Prinzip der Nachweismethode beruht auf der Reaktion von  $\text{NO}_3^-$  mit Resorcin in Gegenwart von Chlorid in stark schwefelsaurer Lösung unter Ausbildung eines rot-violetten Indophenolfarbstoffes, der photometrisch gemessen wird. Für die Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  wurde ein für Meerwasser geeigneter MERCK-Küvettest (Spectroquant 1.14556.0001) verwendet. Dieser Nachweistest wurde ausgewählt, da mit ihm auch in Gegenwart größerer Chloridmengen, welche in Meerwasserproben bei Anwendung anderer Nitrat-Nachweise störend wirken können (Hansen & Koroleff 1999), sehr kleine Nitratkonzentrationen (ab  $0.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^- \text{-N}$ ) nachgewiesen werden konnten.

#### 2.3.7.2 Probennahme und Durchführung der Bestimmung

Für jede Einzelprobe wurden 2 ml Probenwasser benötigt. Für den Nachweis wurde Untersuchungswasser aus der gleichen Wasserprobe entnommen, welche auch für die Bestimmung von Ammonium und Nitrit bestimmt war. Entsprechend der Anleitung des Küvettestests, wurden die 14 mm-Reaktionsküvetten mit dem Reagenziengemisch versetzt. Die erforderliche Probenmenge wurde mit einer 2 ml-Auslaufpipette direkt in die Reaktionsküvetten gegeben. Die Reagenzienblindwerte wurden mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser (16 psu bzw. 30 psu) angesetzt. Bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) war die vollständige Ausbildung des Indophenolfarbstoffes nach 15 Minuten erreicht. Die Messung der Extinktion erfolgte mit einem Spektrophotometer (Mehrparameter-Meßgerät MultiLab P5) bei einer Wellenlänge von 495 nm (Extinktionsmaximum) direkt in den Reaktionsküvetten. Wasserproben mit einem Extinktionswert  $>1.0$  wurden vor Zugabe der Reagenzien im Verhältnis 1:10 bzw. 1:20 (je nach Höhe ihres Nitratgehaltes) mit deionisiertem Wasser bzw. künstlichem oder gealtertem Meerwasser verdünnt und erneut gemessen. Wasserproben, deren Nitratgehalt nicht innerhalb von drei Stunden nach der Probennahme be-

stimmt werden konnte, wurden zur Konservierung mit gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung behandelt (vergleiche Kapitel 2.3.4.3).

Mit der beschriebenen Nachweismethode wird vorhandenes  $\text{NO}_3^-$  vollständig zu  $\text{NO}_2^-$  reduziert. Da Nitritkonzentrationen  $>1.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$  jedoch störend wirken, indem sie zu hohe Nitratwerte vortäuschen, mußten bei entsprechend hoher Nitritkonzentration die Nitriten in der Wasserprobe zu Stickstoff reduziert werden. Dies erfolgte durch Zugabe von Amidoschwefelsäure vor der eigentlichen Nitratbestimmung. 10 ml der Wasserprobe wurden dazu in einem Erlenmeyerkolben mit 40 mg Amidoschwefelsäure (zur Analyse) versetzt und im Wasserbad auf 70 - 80°C erwärmt. Der pH-Wert der Lösung lag dabei im Bereich pH 1-3 und wurde mit Schwefelsäure eingestellt.

Es ist davon auszugehen, daß Nitrat, welches bei der Nitrifikation innerhalb der Biofiltersysteme entsteht, gleichmäßig innerhalb des Kreislaufsystems verteilt wird. Um die Nitratreduktion mittels der Denitrifikationseinheit zu untersuchen, erfolgte die Bestimmung der Nitratkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Denitrifikationseinheit. Die Bestimmung der Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Denitrifikationseinheit lieferte die aussagekräftigsten Ergebnisse, da hierdurch sowohl die Nitrat-Produktionsraten der Biofilter als auch die Nitrat-Reduktionsraten durch die anaerobe Denitrifikationseinheit berücksichtigt werden konnten.

### 2.3.7.3 Eichung der Bestimmungsmethode

Die Erstellung der Eichgeraden erfolgte durch Verdünnung einer Nitratstandardlösung (Natriumnitrat in Wasser,  $\approx 1005 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ ) mit deionisiertem Wasser. Pro Eichstandard wurden drei Parallelproben erstellt und nach Zugabe in die Reaktionsküvetten photometrisch gemessen. Die Reagenzienblindwerte wurden ebenfalls mit deionisiertem Wasser angesetzt. Von der mittleren Extinktion des jeweiligen Eichstandards wurde die mittlere Extinktion der drei Reagenzienblindwerte abgezogen, um die Eigentrübung der Reagenzien sowie eventuelle Nährstoff-Spurenkonzentrationen im Verdünnungswasser berücksichtigen zu können. Bei stark getrüben Wasserproben mußte die Eigentrübung der Proben ermittelt werden.

Die Eichgerade verlief im Konzentrationsbereich von 0.05 bis 1.0  $\text{mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N für beide Salzgehalte (16 psu und 30 psu) linear. Da bei höheren Werten ( $>1.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N) der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration nicht mehr gewährleistet war, wurden die Proben bei Bedarf entsprechend verdünnt.

Die Nitratkonzentration der Probe wurde aus dem Eichfaktor  $F$  (Steigung der Eichkurven-Regressionsgeraden) und dem korrigierten Extinktionswert der Probe nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{mg (NO}_3\text{)} \text{ L}^{-1} = F \times (\text{Ext}_p - \text{Ext}_{\text{BW}} - \text{Ext}_{\text{TR}})$$

$\text{Ext}_p$  = mittlere Extinktion der Wasserprobe ( $n = 3$ )

$\text{Ext}_{\text{BW}}$  = mittlere Extinktion der Blindprobe ( $n = 3$ )

$\text{Ext}_{\text{TR}}$  = mittlere Extinktion der Trübungsprobe ( $n = 3$ )

(Gleichung 17)

### 2.3.8 Berechnung des Stickstoffanteils

Mit den beschriebenen Bestimmungsmethoden wurde jeweils die Menge der in der Wasserprobe enthaltenen anorganischen Stickstoffverbindung ermittelt. Da in der Fachliteratur die jeweiligen Begriffe für die Stickstoffverbindung nicht immer ihrer Definition entsprechend verwendet werden, empfiehlt sich die exaktere Bezeichnung durch Angabe des Stickstoffanteils in der jeweiligen Molekülform. Zu diesem Zweck wurde der Anteil des Stickstoffs unter Berücksichtigung des Molgewichtes für die jeweiligen Molekülformen der Stickstoffverbindungen berechnet. Die kalkulierten Werte bezeichnen den Stickstoffanteil der Verbindung in  $\text{mg L}^{-1} \text{ N}$ . Für jede Stickstoffverbindung wurde auf diese Weise ein Faktor erhalten, der das Summengewicht des Stickstoffs in dem Molekül wiedergibt und das Verhältnis des N-Atoms zum Gesamtmolekül bezeichnet. Alle nachgewiesenen Werte von Gesamtammonium, Ammonium, Ammoniak, Nitrit und Nitrat wurden mit dem entsprechenden Faktor (Tab. 5) multipliziert und durch den Anhang "Stickstoff" wie folgt bezeichnet:

Tab. 5: Übersicht über die Bezeichnung der Stickstoffverbindungen unter Angabe des Stickstoffanteils und dem jeweiligen Umrechnungsfaktor.

Stickstoffverbindung	Schreibweise	Umrechnungsfaktor für den N-Anteil
Ammonium-Stickstoff	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	0.777
Ammoniak-Stickstoff	$\text{NH}_3\text{-N}$	0.823
Nitrit-Stickstoff	$\text{NO}_2\text{-N}$	0.304
Nitrat-Stickstoff	$\text{NO}_3\text{-N}$	0.225

Bei der Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse werden die Konzentrationen der Stickstoffverbindungen in oben bezeichneter Schreibweise für die Stickstoffwerte angegeben.

## 2.4 Versuchszeiträume

Im Rahmen von vier Einzelversuchen wurden der Einfluß der Stoffwechsell Ausscheidungen der Versuchsfische (*O. niloticus*) auf die Nitrifikationsleistung der Biofilter, das Wachstum der Versuchsfische unter den verschiedenen Versuchsbedingungen sowie die Leistung der Systemkomponenten zur Wasseraufbereitung bei mittlerem (16 psu) und hohem (30 psu) Salzgehalt untersucht. Der erste Versuch hatte eine Dauer von 24 Stunden, die Versuche 2, 3 und 4 hatten jeweils eine Dauer von 30 Tagen:

- Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt (28.03. - 29.03.1999)
- Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt (30.03. - 28.04.1999)
- Versuch 3: Langzeitversuch unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes (27.05. - 26.06.1999)
- Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt (13.07. - 12.08.1999)

Die Umstellung des Kreislaufsystems auf den höheren Salzgehalt erfolgte durch die tägliche Wassererneuerung aus dem Nordseekreislauf des Aquariums. Da die tägliche Wassererneuerungsrate nur zwischen 2% und 6% des gesamten Systemwasservolumens betrug, wurde für die Erhöhung des Salzgehaltes von 16 psu auf 30 psu ein Zeitraum von 26 Tagen benötigt. Dieser Zeitraum entspricht dem Zeitabstand zwischen dem Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt und dem Langzeitversuch, der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurde. Die zeitliche Abfolge der Langzeitversuche sowie die Erhöhung des Salzgehaltes durch Zuleitung von Wasser aus dem Nordseekreislauf des Aquariums ist in Abb. 17 (folgende Seite) zusammengefaßt.

Mit dem ersten Versuch wurde begonnen, nachdem das Kreislaufsystem über einen Zeitraum von 8 Wochen mit mittlerem Salzgehalt (16 psu) betrieben worden war. Der zweite Versuch umfaßte einen 30tägigen Zeitraum bei dem gleichen mittlerem Salzgehalt. Der dritte Versuch wurde unmittelbar nach der Umstellung des Systems auf den hohen Salzgehalt (30 psu) durchgeführt. Während dieses Zeitraums sollte untersucht werden, wie die Mikroflora in den Biofiltersystemen unmittelbar nach der Umstellung des Haltungswassers auf den höheren Salzgehalt reagiert und diente zur Prüfung, ob längerfristige Anpassungseffekte des Systems nach einer Aufsalzung ermittelt werden können, wie dieses aus anderen abwassertechnischen Untersuchungen bekannt ist (Lawton & Eggert 1957, Stewart et al. 1962, Kawai et al. 1964, Kawai et al. 1965, Hirayama 1974, Mudrack 1976, Rosenthal & Otte 1979, Rosenthal & Krüner 1984, Bovendeur 1989, Pillay et al. 1989). Im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt wurde das Kreislaufsystem nach 6wöchigem konstanten Betrieb mit hohem Salzgehalt untersucht.



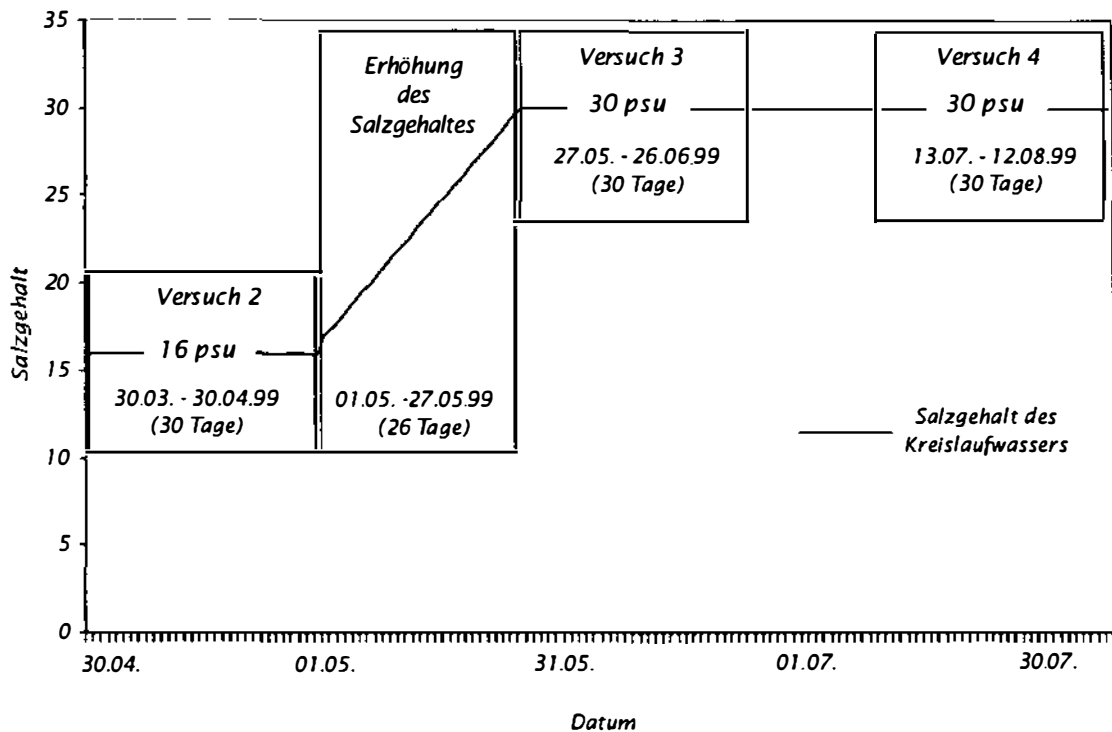


Abb. 17: Zeiträume und jahreszeitliche Daten der Langzeitversuche mit mittlerem und hohem Salzgehalt unter Angabe des Salzgehaltes während des jeweiligen Versuchszeitraumes. Der 24-h-Versuch (Versuch 1, vom 28.03.-29.03.1999) mit mittlerem Salzgehalt ist in der Abbildung nicht dargestellt. Die schwarze Linie markiert die Höhe des Salzgehaltes während der einzelnen Versuchsphasen. In den Intervallen zwischen den Versuchsphasen wurden die Versuchsfische (*O.niloticus*) weitergefüttert und das System wurde ohne umfangreiche Meßreihen betrieben.

## 2.5 Statistische Auswertung des Datenmaterials

Vor der Anwendung weiterer statistischer Prüfverfahren wurden alle Daten zunächst auf Normalverteilung und Varianzhomogenität getestet. Wenn die Voraussetzungen erfüllt waren, wurden für den Vergleich der unabhängigen Bestimmungen der Nährstoffkonzentrationen und physikalischen Wasserqualitätskriterien parametrische Tests mit zweiseitiger Fragestellung durchgeführt, wobei je nach Anzahl der zu vergleichenden Stichproben und Variablen t-Tests, Varianzanalysen (Annova) und Kovarianzanalysen (Ancova) durchgeführt wurden.

Für den Vergleich von verbundenen Bestimmungen der Nährstoffkonzentrationen (Probenahmen um 8.00 Uhr und 14.00 Uhr) wurde ein zweiseitiger U-Test für verbundene Stichproben durchgeführt.

Die Parallelität zweier linearer Regressionsgeraden wurde nach Absicherung der Korrelation durch Vergleich der beiden Steigungen und Achsenabschnitte anhand eines t-Tests durchgeführt (FG = N - 2).

Für alle angewendeten Prüfverfahren wurde eine Irrtumswahrscheinlichkeit  $p < 0.05$  (95%-Signifikanzniveau) angenommen. Die statistische Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms STATISTICA, Version 5.0. Als Nachschlagewerke wurden die Arbeiten von Sachs (1992) und Multrus & Lucyga (1996) verwendet.

### 3. ERGEBNISSE

Der experimentelle Teil zur Untersuchung der Biofilterleistung umfaßte einen 24-Stunden-Versuch und drei Langzeitversuche mit einer Dauer von jeweils 30 Tagen. Während der vier Versuchsphasen wurde der Einfluß des stickstoffhaltigen Stoffwechselproduktes Ammoniumstickstoff (bzw. Ammoniakstickstoff) und dessen mikrobieller Oxidationsprodukte (Nitritstickstoff und Nitratstickstoff) auf die mikrobiologische Aufbereitungsleistung der Biofiltersysteme unter Berücksichtigung des Salzgehaltes und der Variabilität anderer Wasserqualitätsfaktoren (Sauerstoff, pH-Wert und Temperatur) experimentell untersucht und soweit möglich in Beziehung zur Biomasse der Versuchsfische gesetzt. In den Langzeitversuchen wurde zusätzlich der Gesamtzuwachs an Biomasse pro Versuchszeitraum ermittelt und das Individualwachstum von *O. niloticus* anhand einer zufälligen Stichprobe ( $n = 30$  je Becken) bestimmt.

Am Anfang des Ergebnisteils werden zunächst die allgemeinen Rahmenbedingungen (Futtermengen, hydraulische Eigenschaften der Biofilter und Besatzdichten der Becken) der einzelnen Versuchsabschnitte zusammengefaßt. Im Anschluß werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchszeiträume vorgestellt. Das letzte Kapitel des Ergebnisteils liefert eine Übersicht der wichtigsten Daten, die für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

#### 3.1 Rahmenbedingungen der Einzelversuche

##### 3.1.1 Verabreichte Futtermengen und Besatzdichten während der Versuchsabschnitte

Die Versuchsfische wurden mit Pellets (TROUVIT pro aqua<sup>®</sup>14) gefüttert. Die Herstellerangaben zur Zusammensetzung des Futtermittels sind in Tab. 6 zusammengefaßt. In Vorversuchen konnte nachgewiesen werden, daß die Fütterung der Versuchsfische mit Futter, das

Tab. 6: Herstellerangaben zur Zusammensetzung des Futtermittels (TROUVIT pro aqua<sup>®</sup> 14), das zur Fütterung von *O. niloticus* in der experimentellen Kreislaufanlage eingesetzt wurde.

<i>Inhaltsstoffe</i>	<i>Anteil in %</i>
<i>Rohprotein</i>	45
<i>Lysin</i>	3
<i>Rohfett</i>	14
<i>Rohfaser</i>	1.3
<i>Rohasche</i>	7.5
<i>Weitere Zusatzstoffe:</i>	<i>Anteil in mg/kg</i>
<i>Vitamin E</i>	185
<i>Vitamin A, Vitamin D3</i>	k.A.
<i>Kupfer</i>	3.1
<i>Sorbinsäure</i>	k.A.

k.A. = keine Angabe

einen durchschnittlichen Fettgehalt von mindestens 15% hatte, die Wasserqualität des Kreislaufsystems negativ beeinflusste. Durch den hohen Fettanteil im Futter kam es dabei zu einer Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, wodurch die Funktion des Abschäumers zeitweise beeinträchtigt wurde, da die Ausbildung der feinen Blasen innerhalb des Kontaktrohres durch die herabgesetzte Oberflächenspannung des Wassers verhindert wurde. Für die Auswahl des Futters war deshalb der relativ niedrige Fettgehalt von nur 14% (Rohfett) ein wesentliches Kriterium. Die Größe der Pellets betrug zwischen 5.0 und 7.0 mm. Sie wurde im Laufe der Zeit der Größe der Fische angepaßt. In Tab. 7 sind die verabreichten Futtermengen sowie die Fütterungsintervalle und Größen der verabreichten Pellets für die Versuchszeiträume zusammengefaßt.

Tab. 7: Fütterung der Versuchsfische (*O. niloticus*) in der experimentellen Kreislaufanlage während der vier Versuchszeiträume. Die Fütterung erfolgte zweimal täglich per Hand.

Versuch	Fütterung (Uhrzeit)	Pelletgröße (mm)	Futtermenge <sup>a</sup> (kg)	Futterrati <sup>b</sup> (%)
1	9.00 / 16.00	5.0 + 7.0	2.06	2
2	9.00 / 16.00	5.0 + 7.0	65.12	2
3	9.00 / 16.00	5.0 + 7.0	53.18	2
4	9.00 / 16.00	5.0 + 7.0	51.11	2

<sup>a</sup> Futtermenge: Futtermenge verabreicht über den gesamten Versuchszeitraum

<sup>b</sup> Futterrati: Tägliche Futtermenge in % vom geschätzten Gesamtgewicht (kg) des gehaltenen Bestandes

In den Langzeitversuchen (Versuche 2 - 4) wurde die Gesamtbiomasse der Versuchsfische durch Wägung aller Becken jeweils am Versuchsanfang und Versuchsende ermittelt (Abb. 18). Teilweise war die Entnahme von Fischen aus den Haltungsbecken der experimentellen Kreislaufanlage vor Beginn des jeweiligen Versuchszeitraumes notwendig, um die Gesamtbiomassen während der einzelnen Versuchszeiträume annähernd konstant zu halten. Die Sterblichkeit der Versuchsfische führte teilweise zu einer Abnahme der Individuenanzahl während der Versuchszeiträume. Die höchsten Verluste traten unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu im dritten Versuch auf ( $n = 62$ ), in welchem am Versuchsende ein Biomasseverlust von insgesamt 12.04 kg festgestellt wurde. Während des Langzeitversuchs mit mittlerem Salzgehalt (Versuch 2) war die Sterblichkeit der Versuchsfische am niedrigsten ( $n = 21$ ). Der Biomassezuwachs betrug in diesem Versuchszeitraum 58.2 kg. Im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt (Versuch 4) unterschied sich der Besatz am Versuchsende (163.7 kg) nur geringfügig von dem Anfangsgewicht (162.9 kg) der Versuchsfische. In diesem Versuchszeitraum starben 30 Fische.

Seit dem ersten Besatz der Kreislaufanlage mit den Versuchsfischen zeigten die Fische der einzelnen Becken trotz einheitlicher Bedingungen in allen vier Versuchsbecken unterschied-

liches Wachstum. Auch innerhalb eines Beckens traten zum Teil erhebliche Wachstumsunterschiede auf. Ein regelmäßiges Sortieren der Fische vor den Versuchen war deshalb notwendig, um Abweichungen der individuellen Größe der Versuchsfische einschränken zu können. Bei der Größensortierung wurden die Fische nach zwei Größen sortiert ("groß" und "klein") und gleichmäßig auf die vier Versuchsbecken verteilt, wobei jeder Größe zwei Becken zugeteilt wurden. In allen vier Versuchen wurden die kleineren Fische auf die Becken 1 und 2 verteilt, während die größeren Fische auf die Becken 4 und 5 verteilt wurden. Die kritischen Längen bzw. Gewichte, nach der die Sortierung in die beiden Größenklassen "klein" und "groß" vorgenommen wurde, wurden mit zunehmendem Alter der Versuchsfische vor jedem Versuchszeitraum erneut festgelegt. Für die Beurteilung der Wachstumsleistung von *O. niloticus* in den vier Versuchsabschnitten wurde aufgrund der unterschiedlichen Größenverteilung der Versuchsfische jedes der vier Becken gesondert betrachtet.

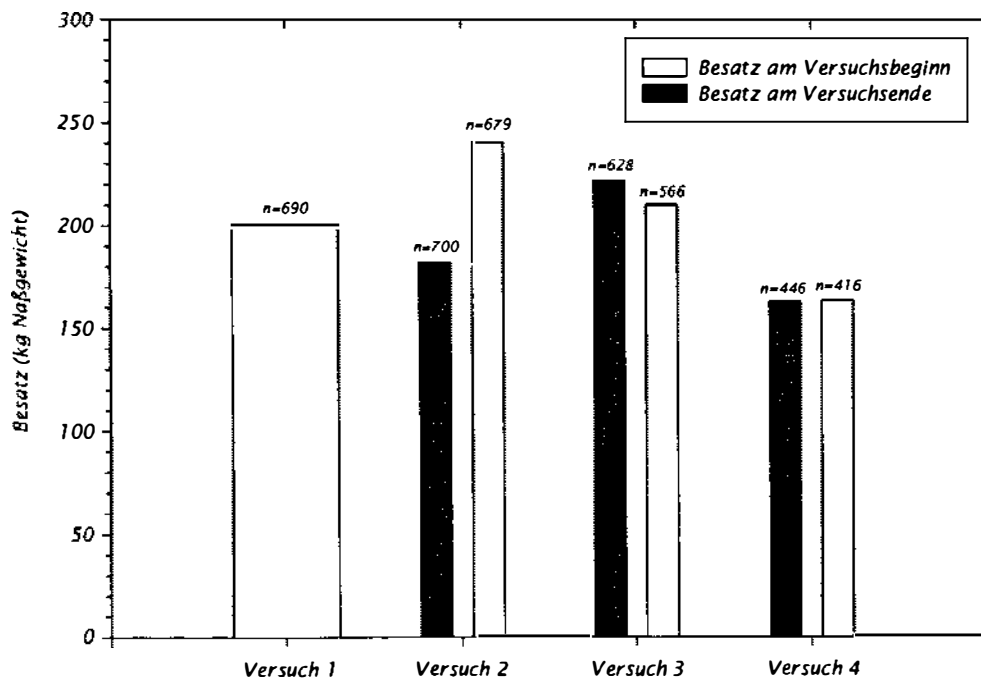


Abb. 18: Fischbesatz (kg Naßgewicht) der experimentellen Kreislaufanlage während der vier Versuchszeiträume unter Angabe der Individuenzahl (n). Für die Langzeitversuche (Versuche 2 - 4) wurde der Besatz jeweils am Versuchsbeginn und -ende ermittelt. Die Ausgangszahlen reflektieren das Bemühen, die Gesamtbiomassen auf ähnlichem Niveau zu halten. Teilweise war hierzu die Entnahme von Fischen aus den Haltebecken vor Beginn des jeweiligen Versuchszeitraumes notwendig. Die Mortalität der Versuchsfische führte teilweise zu einer Abnahme der Individuenanzahl während der Versuchszeiträume.

### 3.1.2 Hydraulische Eigenschaften der Biofilter während der Versuchszeiträume

Während eines Versuchszeitraumes wurden beide Biofilter über die gesamte Versuchsdauer mit der gleichen Wassermenge (Durchflußmenge  $Q$ ) beschickt. Während des ersten Versuchs (24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt) betrug  $Q$  für beide Biofilter konstant  $1350 \text{ L h}^{-1}$  ( $32.40 \text{ m}^3$  für die gesamte Versuchsdauer). Während der Langzeitversuche mit mittlerem und hohem Salzgehalt lag  $Q$  für beide Biofilter zwischen  $24.0 \text{ m}^3 \text{ Tag}^{-1}$  und  $32.40 \text{ m}^3 \text{ Tag}^{-1}$  ( $\Delta 1000 - 1350 \text{ L h}^{-1}$ ). In Tab. 8 sind die hydraulischen Eigenschaften beider Biofiltersysteme (Mittelwerte von  $Q$ , der hydraulischen Belastung  $H$  sowie der hydraulischen Biofilmbelastung  $HB$ ) für die einzelnen Versuchszeiträume zusammengefaßt.

Tab. 8: Hydraulische Eigenschaften von beiden Biofiltern der experimentellen Kreislaufanlage während der vier Versuchszeiträume, jeweils am Morgen bestimmt. Angabe als Mittelwerte  $\bar{x}$  mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) und Anzahl der Messungen ( $n$ ) über den gesamten Versuchszeitraum (24 Stunden im Versuch 1 und jeweils 30 Tage in den Versuchen 2 - 4). Die Bestimmung der hydraulischen Bedingungen erfolgte durch tägliche Kontrolle der Durchflußmesser (Schwebkörper-Durchflußmeßgeräte) im Zulauf der Biofilter.

Versuch	Biofilter	Durchflußmenge $Q$ ( $\text{m}^3 \text{ Tag}^{-1}$ )	Hydraulische Oberflächenbelastung $H^a$ ( $\text{m} \text{ Tag}^{-1}$ )	Hydraulische Biofilmbelastung $HB^b$ ( $\text{m} \text{ Tag}^{-1}$ )
1	1	32.40	165.31	0.33
	2	32.40	165.31	0.51
2	1	$28.36 \pm 4.20$ ( $n=30$ )	$143.98 \pm 21.06$ ( $n=30$ )	$0.29 \pm 0.04$ ( $n=30$ )
	2	$28.36 \pm 4.20$ ( $n=30$ )	$143.98 \pm 21.06$ ( $n=30$ )	$0.45 \pm 0.07$ ( $n=30$ )
3	1	$28.16 \pm 3.08$ ( $n=30$ )	$143.56 \pm 16.05$ ( $n=30$ )	$0.29 \pm 0.03$ ( $n=30$ )
	2	$28.16 \pm 3.08$ ( $n=30$ )	$143.56 \pm 16.05$ ( $n=30$ )	$0.45 \pm 0.05$ ( $n=30$ )
4	1	$27.76 \pm 3.80$ ( $n=30$ )	$140.82 \pm 18.89$ ( $n=30$ )	$0.28 \pm 0.04$ ( $n=30$ )
	2	$27.76 \pm 3.80$ ( $n=30$ )	$140.82 \pm 18.89$ ( $n=30$ )	$0.44 \pm 0.06$ ( $n=30$ )

<sup>a</sup> Hydraulische Oberflächenbelastung  $H = Q \times (\text{m}^3 \text{ h}^{-1}) / \text{Biofilterquerschnitt} (\text{m}^2)$

<sup>b</sup> Hydraulische Biofilmbelastung  $HB = Q \times (\text{m}^3 \text{ h}^{-1}) / \text{Gesamtoberfläche des Füllkörpermaterials} (\text{m}^2)$

Da beide Biofilter mit der gleichen Wassermenge beschickt wurden, ergaben sich während der einzelnen Versuchszeiträume keine Unterschiede in den ermittelten Durchflußmengen  $Q$  und den hydraulischen Oberflächenbelastungen  $H$  beider Biofilter. Die hydraulische Biofilmbelastung  $HB$  des Biofilters 1 war dagegen in jedem der vier Versuchszeiträume aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche des Füllkörpermaterials ( $280 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) gegenüber Bio-

filter 2 (spezifische Oberfläche des Füllkörpermaterials =  $180 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) um  $0.18 \text{ m Tag}^{-1}$  (Versuch 1) bzw.  $0.16 \text{ m Tag}^{-1}$  (Versuche 2 - 4) niedriger.

Die Messung des pH-Wertes und die Bestimmung der Stickstoffverbindungen (Gesamtammonium, Nitrit und Nitrat) erfolgte während der Versuchszeiträume jeweils um 8.00 Uhr und 14.00 Uhr. Zur Prüfung, ob die Abweichungen zwischen den beiden Bestimmungen an den Probennahmetagen der Langzeitversuche zufallsbedingt waren, wurde für die Mittelwerte aus den Dreifachbestimmungen der einzelnen Bestimmungen ein zweiseitiger U-Test für verbundene Stichproben durchgeführt. Für alle durchgeführten Bestimmungen ergab das statistische Prüfverfahren, daß die Abweichungen zwischen den Bestimmungen um 9.00 Uhr und 14.00 Uhr bei einem Signifikanzniveau von 95% als zufällig zu betrachten sind.

Bei der Vorstellung von den Ergebnissen der einzelnen Versuchszeiträume wird für die einzelnen Probennahmetage deshalb jeweils der Mittelwert angegeben, der beide Probennahmen (9.00 Uhr und 14.00 Uhr) einbezieht, unter Angabe der Abweichung ( $\pm s$ ) vom Mittelwert ( $\bar{x}$ ).

### **3.2 Belastungsschwankungen der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) im Tagesgang (Versuch 1)**

#### **3.2.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern**

Der Versuch wurde durchgeführt, nachdem das Kreislaufsystem über einen Zeitraum von acht Wochen bei einem konstanten Salzgehalt von 16 psu betrieben worden war. Es wird davon ausgegangen, daß sich das System in dieser Zeit im mittleren Salzgehaltsniveau stabilisiert hatte. Die Versuchsdauer für diesen Versuch betrug 24 Stunden. Die Fische wurden vor Versuchsbeginn gleichmäßig auf die vier Haltungsbecken verteilt. Die Bestimmung der wasserchemischen Qualitätsfaktoren erfolgte im Abstand von zwei bis drei Stunden, Versuchsbeginn war 8.00 Uhr. Die Messung von Wassertemperatur und Sauerstoffgehalt erfolgte kontinuierlich über den gesamten Versuchszeitraum mit Hilfe des Meßdaten-Erfassungssystems.

Die täglich ausgetauschte Wassermenge entsprach ungefähr 6.9% des gesamten Systemwasservolumens (=  $9.6 \text{ m}^3$ ). Die in Tab. 9 vorgestellten Ergebnisse der Sauerstoff- und Temperaturmessungen dokumentieren die Bedingungen über den Zeitraum von 24 Stunden, basierend auf Messungen im Abstand von jeweils zehn Minuten. Während des Versuchszeitraumes lag die Sauerstoffsättigung des Wassers im Zulauf der Biofilter bei 82% - 92% und in den Biofilterabläufen bei 90% - 96% (Biofilter 1) und 84% - 91% (Biofilter 2). Die zeitweise höheren Sauerstoffwerte in den Biofilterabläufen zeigen, daß durch die Biofilter eine Belüftung des Wassers erfolgte.

Tab. 9: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers im gemeinsamen Zulauf und beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während des 24-h-Versuches. Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x}$  = Mittelwert,  $s$  = Standardabweichung,  $n$  = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten.

Meßpunkt	Temperatur (°C)	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )
Biofilterzulauf	23.88 ± 0.16 (n=145)	6.87 ± 0.17 (n=145)
Ablauf Biofilter 1	23.74 ± 0.14 (n=145)	7.46 ± 0.14 (n=145)
Ablauf Biofilter 2	23.93 ± 0.14 (n=145)	6.95 ± 0.07 (n=145)

### 3.2.2 Ergebnisse des 24-h-Versuches mit mittlerem Salzgehalt

#### 3.2.2.1 pH-Schwankungen in den Biofiltern im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt

Um 8.00 Uhr wurde im Biofilterzulauf ein pH-Wert von 7.9 gemessen, wobei die entsprechenden Werte in den Biofilterabläufen nur geringfügig niedriger waren (Abb. 19). Unmittelbar nach der ersten Zugabe von Branntkalk (9.00 Uhr) kam es zu einer signifikanten pH-Erhöhung im Zulauf sowie im Ablauf beider Biofilter. Um 10.00 Uhr wurden an den drei Probennahmepunkten die höchsten pH-Werte des gesamten Versuchszeitraumes gemessen (pH 8.6 im Biofilterzulauf und pH 8.5 in beiden Biofilterabläufen).

Der plötzliche pH-Anstieg wurde durch die Zugabe des Branntkalks (250 g in Wasser gelöst) verursacht, der zur Stabilisierung des pH in den Pumpensumpf 2 gegeben worden war. Um 18.00 Uhr, eine Stunde nach der zweiten Branntkalkzugabe, konnte erneut ein pH-Anstieg beobachtet werden, wobei der Anstieg diesmal nicht so signifikant war, wie nach Zugabe der Branntkalklösung um 9.00 Uhr (Abb. 19). Eine Ursache für den raschen pH-Anstieg unmittelbar nach der ersten Kalkung könnte eine zu schnelle Zuleitung der Branntkalklösung in das Kreislaufsystem gewesen sein. Da gleichzeitig eine Ausfällung von CaCO<sub>3</sub> beobachtet werden konnte, ist außerdem zu vermuten, daß wenig CaO zur Anhebung der System-Alkalinität verbraucht wurde. Für die Stabilität des Systems war der geringfügige pH-Anstieg nach der zweiten Branntkalkzugabe günstiger, da hierdurch eine rasche Erhöhung des Ammoniak-Anteils vermieden werden konnte (vergleiche Kapitel 3.2.2.4).

Über den gesamten Versuchszeitraum unterlag der pH-Wert an den Probennahmepunkten keinen auffälligen Schwankungen, abgesehen, von den beschriebenen Amplituden, die unmittelbar nach Zugabe von Branntkalk beobachtet wurden. Die mittleren pH-Werte waren 8.01 ± 0.18 (Biofilterzulauf), 7.99 ± 0.16 (Biofilter 1) und 7.98 ± 0.16 (Biofilter 2). Die Biofiltertätigkeit hatte keine Veränderung des pH-Wertes im Sinne einer signifikanten Erniedri-



gung oder Erhöhung zur Folge. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Werten im Ablauf beider Biofilter war während der gesamten Versuchsdauer auf dem 95%-Signifikanzniveau nicht zu beobachten. Auch die pH-Werte, die im gemeinsamen Zulauf gemessen wurden, unterschieden sich nicht signifikant von den Werten im Ablauf der Biofilter (t-Test,  $p < 0.05$ ).

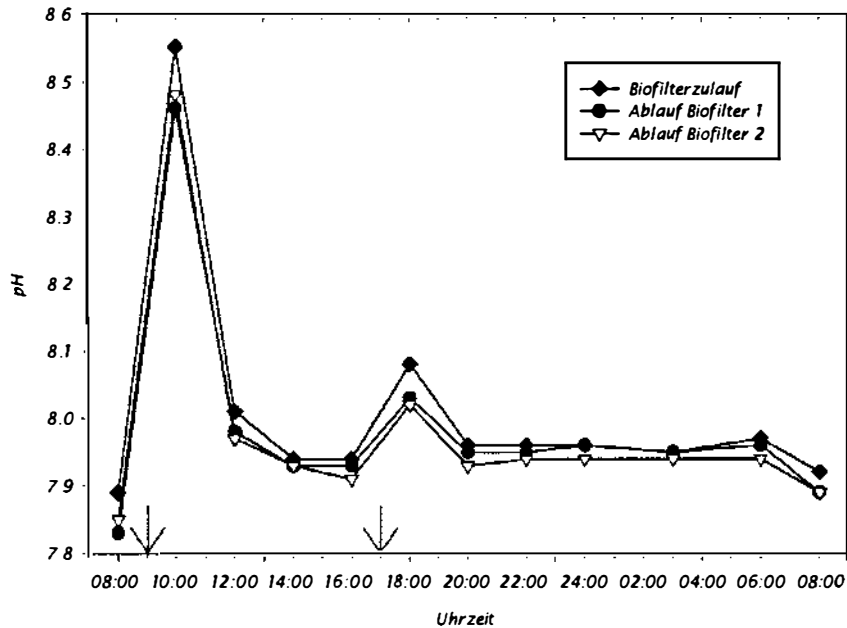


Abb. 19: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Branntkalkzugabe (9.00 Uhr und 17.00 Uhr).

### 3.2.2.2 Tagesgang der Nitritkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt

Während des Versuchszeitraumes fand die Bestimmung der Nitritkonzentrationen im Abstand von zwei bis drei Stunden statt (Abb. 20). Im Biofilterzulauf wurden die höchsten  $\text{NO}_2^-$ -N-Werte zu Beginn des Versuches um 8.00 Uhr morgens gemessen ( $0.68 \pm 0.02$ ), die niedrigsten Werte um 3.00 Uhr und 6.00 Uhr morgens (jeweils  $0.44 \pm 0.01$ ). Im Ablauf von Biofilter 1 wurde der niedrigste Wert um 3.00 Uhr gemessen ( $0.28 \pm 0.02$ ), im Ablauf von Biofilter 2 um 6.00 Uhr (jeweils  $0.25 \pm 0.01$ ). Nach der Fütterung um 9.00 Uhr und 17.00 Uhr kam es zu keinem signifikanten Anstieg der Werte. Bei Betrachtung der gesamten Versuchsdauer ist eine Abnahme der Nitritwerte in Abhängigkeit von der Tageszeit erkennbar, wobei die Abnahme der Werte vom Zeitpunkt der ersten Probenahme (8.00 Uhr) an bis zu den frühen Morgenstunden des folgenden Tages zu beobachten war. Am nächsten Morgen (8.00 Uhr) zeigten die Werte einen plötzlichen Anstieg auf das Niveau der 8.00-Uhr-Messung des vorherigen Tages. Tabelle 10 zeigt die Konzentrationsbereiche der Nitritwerte sowie die Mittelwerte der Konzentrationen über die gesamte Versuchsdauer. Zu allen Zeitpunkten des 24-h

-Versuches wurden die höchsten Werte im Biofilterzulauf gemessen.

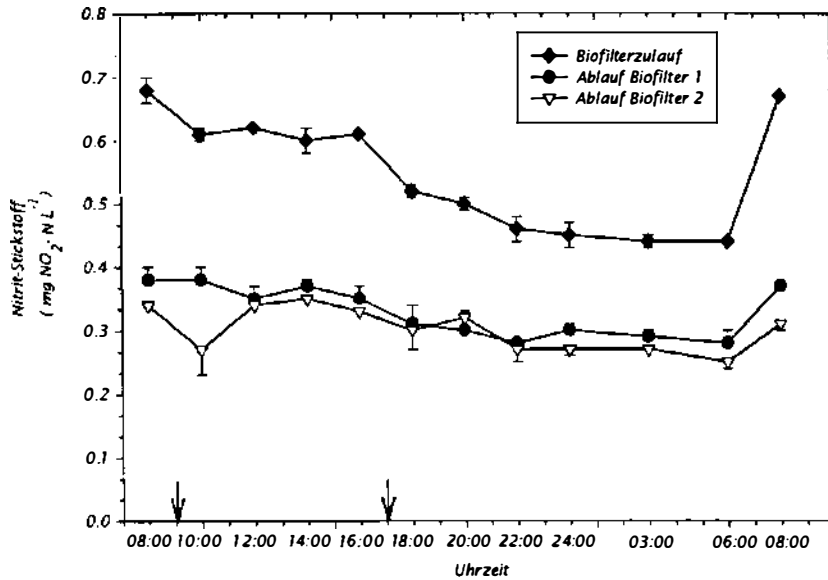


Abb. 20: Tagesgang der Nitritstickstoffkonzentrationen ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Dargestellt sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Abweichung vom Mittelwert (Fehlerbalken). Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Brantkalkzugabe (9.00 Uhr und 17.00 Uhr).

Im Ablauf von Biofilter 1 wurden zu allen Zeitpunkten (mit Ausnahme der 20.00-Uhr-Messung) geringfügig höhere Nitritkonzentrationen gemessen als im Ablauf von Biofilter 2, wo die Nitritdifferenz zwischen Zu- und Ablauf im Vergleich zu Biofilter 1 über die gesamte Versuchsdauer signifikant höher war (Annova,  $p < 0.05$ ). Die Ergebnisse zeigen, daß in beiden Biofiltern eine signifikante Nitritoxidation stattfand, wobei immer mindestens 33% (Biofilter 1) und 36% (Biofilter 2) der Nitritmenge oxidiert wurden.

Tab. 10: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentrationen im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines 24-h-Versuchs bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die gesamte Versuchsdauer.

	Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	0.44 - 0.68	0.28 - 0.38	0.25 - 0.35
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	$0.55 \pm 0.09$ (n=12)	$0.33 \pm 0.04$ (n=12)	$0.30 \pm 0.03$ (n=12)

Die Oxidationsleistung der Biofilter war morgens mit einer Oxidation von 44% (Biofilter 1, 8.00 Uhr) und 55% (Biofilter 2, 10.00 Uhr) der Nitritmenge, die im Zulauf der Biofilter bestimmt worden war, am höchsten. Nach 20.00 Uhr wurden nur noch zwischen 33% - 39% (Biofilter 1) und 38% - 43% (Biofilter 2) der Nitritmenge oxidiert.

### 3.2.2.3 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt

Die Nitratkonzentrationen im Zulauf der Denitrifikationseinheit lagen im Bereich von 28.7 bis 39.7 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N. Im Ablauf der Denitrifikationseinheit lagen die Konzentrationen im Bereich von 0.56 bis 2.26 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (Abb. 21). Zu allen Zeitpunkten der Probennahme wurden die höchsten Nitratwerte im Biofilterzulauf gemessen. Bei Betrachtung der Werte über die Versuchsdauer ließen sich auffälligere Schwankungen nur im Zulauf der Denitrifikation beobachten, wo die Werte immer signifikant höher waren als im Ablauf. Die Ergebnisse weisen auf die Nitratreduktion in der anaeroben Denitrifikationseinheit hin. Während des Versuchszeitraumes wurden zwischen 92% und 99% der Nitratmengen, die im Zulauf der Denitrifikationseinheit nachgewiesen wurden, durch die Denitrifikationsstufe entfernt.

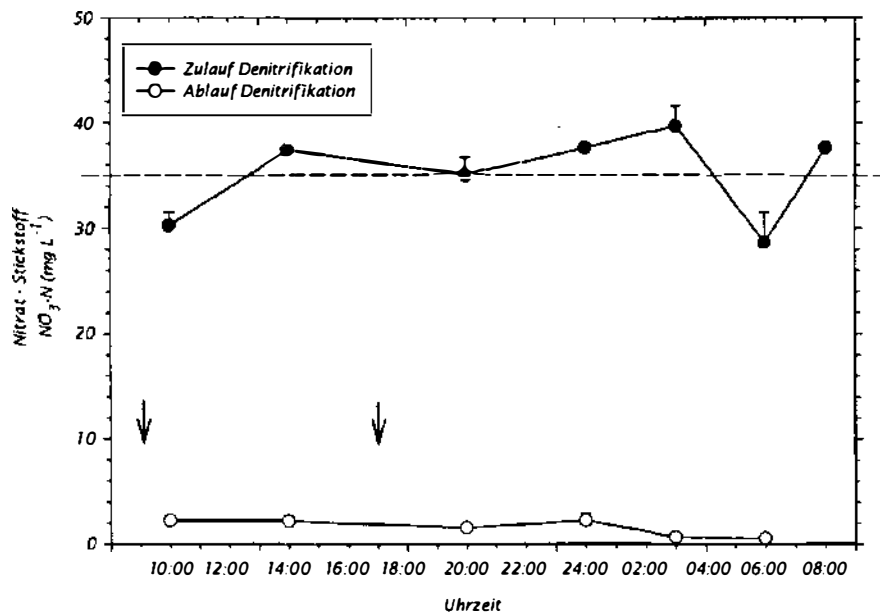


Abb. 21: Tagesgang der Nitratstickstoff-Konzentrationen (mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage. Dargestellt sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Standardabweichung. Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Branntkalkzugabe (9.00 Uhr und 17.00 Uhr). Die gestrichelte Linie markiert das mittlere Niveau der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Konzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit.

Um 14.00 Uhr, fünf Stunden nach der ersten Fütterung, wurde im Zulauf der Denitrifikation eine höhere Nitratkonzentration gemessen als um 10.00 Uhr, eine Stunde nach der ersten Fütterung. Die Differenz zwischen beiden Messungen betrug dabei etwa 7 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N. Ab

20.00 Uhr, vier Stunden nach der zweiten Fütterung, kam es zu einem erneuten Anstieg der Konzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit. Der Anstieg erreichte seinen Höhepunkt in den frühen Morgenstunden (3.00 Uhr). Zu diesem Zeitpunkt wurde die höchste Konzentration während des Versuchszeitraumes nachgewiesen ( $39.7 \text{ mg L}^{-1}$ ). Anschließend sank die Nitratkonzentration um ungefähr  $11 \text{ mg L}^{-1}$  ab. Um 8.00 Uhr, unmittelbar vor den morgendlichen Reinigungsarbeiten, wurden wieder deutlich höhere Werte nachgewiesen.

Tabelle 11 zeigt die Konzentrationsbereiche der Nitratwerte, die Mittelwerte der Konzentrationen für die beiden Probennahmepunkte über die gesamte Versuchsdauer sowie die mittlere  $\text{NO}_3^-$ -N-Differenz  $\Delta (\bar{x} \pm s; n)$  zwischen dem Zu- und Ablauf als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion durch die Denitrifikationseinheit. Insgesamt ließ sich über die gesamte Versuchsdauer eine Entwicklung der Nitratwerte beobachten, die einer tageszeitlichen Schwankung unterlag. Diese war jedoch relativ gering und in dem beobachteten Schwankungsbereich von geringer praktischer (betriebstechnischer) Bedeutung. Der Abstand zwischen den Probennahmen war dabei zeitweise zu groß, um die Bandbreite der kurzfristigen Schwankungen klar dokumentieren zu können. Durch die Denitrifikationseinheit wurden im Laufe des 24-h-Versuches zwischen 92% - 99% der Nitratmenge, die im Zulauf bestimmt worden war, entfernt.

Tab. 11: Streuungsbereich der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte für die Probennahmepunkte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs, unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s; n$ ) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta (\bar{x} \pm s; n)$  als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet.

	Zulauf Denitrifikation ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Denitrifikation ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\Delta$ Zulauf - Ablauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	28.70 - 39.70	0.56 - 2.26	
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s; n$ )	$35.18 \pm 4.16$ (n=7)	$1.60 \pm 0.80$ (n=7)	$33.17 \pm 4.36$ (n=7)

### 3.2.2.4 Tagesgang der Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt

Die Ergebnisse des 24-h-Versuches zeigen die tageszeitlichen Schwankungen der Ammonium- und Ammoniakwerte in der experimentellen Kreislaufanlage (Abb. 22 und Abb. 23). Für beide Anteile des Gesamtammoniums zeigen die dargestellten Kurven einen ähnlichen Verlauf. Während des Versuchszeitraumes wurde im Zulauf der Biofilter ein Anstieg der Ammonium- und Ammoniak-Werte unmittelbar nach der ersten Fütterung um 8.00 Uhr beobachtet. Der Anstieg dauerte bis zur zweiten Fütterung an. Um 24.00 Uhr, sieben Stunden nach der zweiten Fütterung, war die Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter durch den Anstieg der organischen Belastung am höchsten.

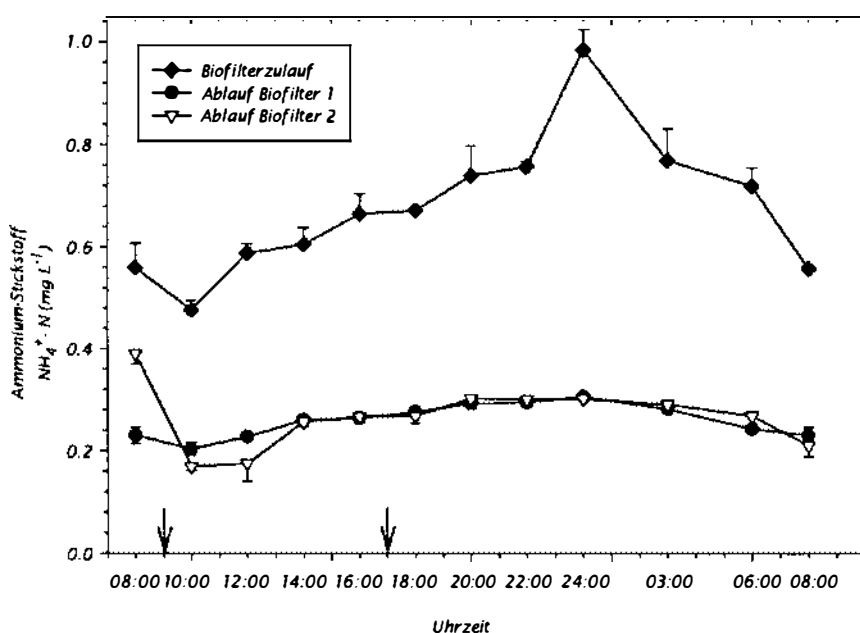


Abb. 22: Tagesgang der Ammoniumstickstoff-Konzentrationen ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Dargestellt sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Standardabweichung. Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Branntkalkzugabe (9.00 Uhr und 17.00 Uhr).

Nach 24.00 Uhr kam es zu einer Abnahme der Werte. Der auffällig hohe Ammoniakwert, der um 10.00 Uhr (Abb. 23) im Zulauf der Biofilter nachgewiesen wurde ( $0.087 \pm 0.001$ ), ist auf die Zugabe von Branntkalk um 9.00 Uhr zurückzuführen, wodurch ein rascher pH-Anstieg auf 8.55 erfolgte, der zu einer unmittelbaren Erhöhung des prozentualen Ammoniakanteils führte. Die hohen Ammonium- und Ammoniak-Werte, die um 8.00 Uhr im Ablauf von Biofilter 2 nachgewiesen wurden, stellen im Vergleich zu den übrigen Werten eine Ausnahme dar; sie könnten eventuell auf einen methodischen Fehler bei der Gesamtammonium-Bestimmung zurückzuführen sein. Nach der zweiten Branntkalkzugabe (17.00 Uhr) fiel die unmittelbare Erhöhung des prozentualen Ammoniakanteils deutlich geringer aus, da der pH-Wert (verglei

che Abb. 19) im Vergleich zur ersten Kalkung nur geringfügig angestiegen war. Da sich die Ammoniumkonzentrationen beider Biofilterabläufe nicht signifikant voneinander unterschieden (t-Test für unabhängige Stichproben,  $p < 0.05$ ), wurde während des Beobachtungszeitraumes in beiden Biofilter jeweils die gleiche Ammoniummenge oxidiert. Die höchste Ammoniumdifferenz ( $\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) wurde bei einer mittleren Ammoniumkonzentration von  $0.99 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  bestimmt (24.00 Uhr) und lag bei  $0.68 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 1) und  $0.69 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 2).

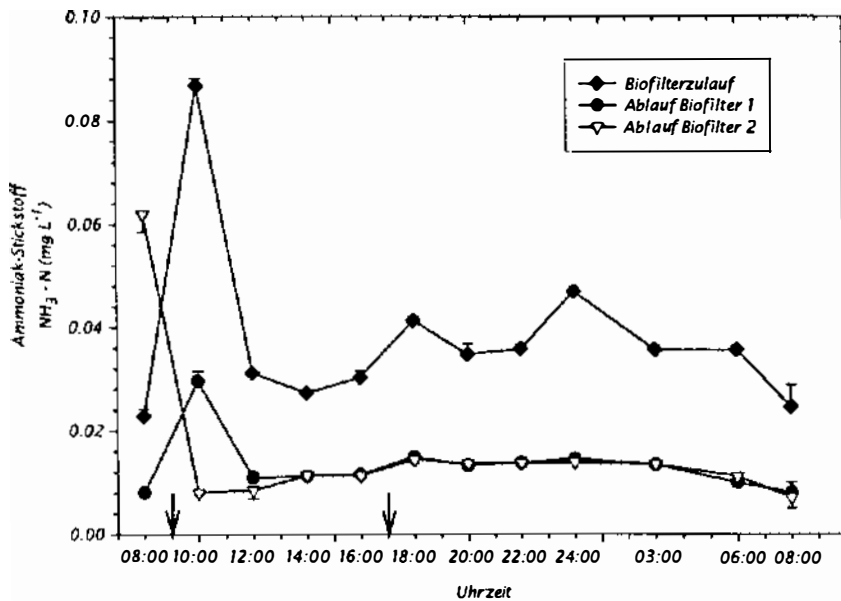


Abb. 23: Tagesgang der Ammoniakstickstoff-Konzentrationen ( $\text{mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Dargestellt sind die Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Standardabweichung (nur für Werte  $> 0.002$ ). Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Branntkalkzugabe (9.00 Uhr und 17.00 Uhr).

Tabelle 12 zeigt die Konzentrationsbereiche der Ammonium-/Ammoniak-Werte während des Versuchszeitraumes, unter Angabe der mittleren Konzentrationen über die gesamte Versuchsdauer. Bei der Berechnung der mittleren  $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentration wurde der 10.00-Uhr-Wert des Biofilterzulaufes nicht berücksichtigt.

Tab. 12: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{NH}_3\text{-N}$ -Werte im Biofilterzulauf und beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs, unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt.

	Biofilterzulauf (mg L <sup>-1</sup> )	Ablauf Biofilter 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Ablauf Biofilter 2 (mg L <sup>-1</sup> )
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	0.48 - 0.99	0.20 - 0.31	0.17 - 0.39
	$0.67 \pm 0.03$ (n=12)	$0.26 \pm 0.03$ (n=12)	$0.27 \pm 0.06$ (n=12)
$\text{NH}_3\text{-N}$	0.023 - 0.047	0.008 - 0.030	0.008 - 0.062
	$0.033 \pm 0.001$ (n=11)	$0.015 \pm 0.006$ (n=12)	$0.017 \pm 0.015$ (n=12)

### 3.2.2.5 Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt

Die spezifischen Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beider Biofilter waren bei gleicher Durchflußmenge und gleicher Ammoniumkonzentration im Zulauf unterschiedlich hoch (Abb. 24). Die höchsten Ammonium-Oxidationsraten  $r$  wurden bei einer mittleren Ammoniumkonzentration von  $0.99 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (24.00 Uhr) beobachtet. Sie lagen bei  $0.350 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$  (Biofilter 2) und  $0.220 \text{ m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 1). Zwischen  $r$  und der Ammoniumkonzentration im Zulauf bestand für beide Biofilter eine positive lineare Korrelation (Abb. 24). Eine Steigerung von  $r$  in Abhängigkeit von einer zunehmenden Ammoniumkonzentration im Zulauf konnte in beiden Biofilter beobachtet werden, wobei der Unterschied zwischen beiden Biofilter während der gesamten Versuchsdauer signifikant war (Ancova,  $p < 0.05$ ). Die beiden Regressionsgeraden unterscheiden sich signifikant in Achsenabschnitt und Steigung ( $p < 0.05$ ). Für Biofilter 1 konnte ein höherer Korrelationskoeffizient für eine Zunahme der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  in Abhängigkeit von ansteigenden Ammoniumkonzentrationen aufgezeigt werden. Für Biofilter 2 zeigten die Werte dagegen einen größeren Streubereich um die Regressionsgerade (Abb. 24). Diese Streuung ist vor allem auf einen Wert von Biofilter 2 zurückzuführen, der deutlich erkennbar außerhalb des 95%-Vertrauensbereiches lag; es handelt sich dabei um die Ammonium-Oxidationsrate von  $0.09 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (8.00 Uhr), die bei einer Konzentration von  $0.559 (\pm 0.05) \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  nachgewiesen wurde.

Die Ursache für die niedrige Ammonium-Oxidationsrate  $r$ , die bei der 8.00-Uhr-Messung beobachtet wurde, ist nicht erklärbar; 24 Stunden später konnte bei einer ähnlichen Ammoniumkonzentration ( $0.558 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ ) ein Wert für  $r$  nachgewiesen, der ungefähr 100% höher war ( $0.180 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ ).

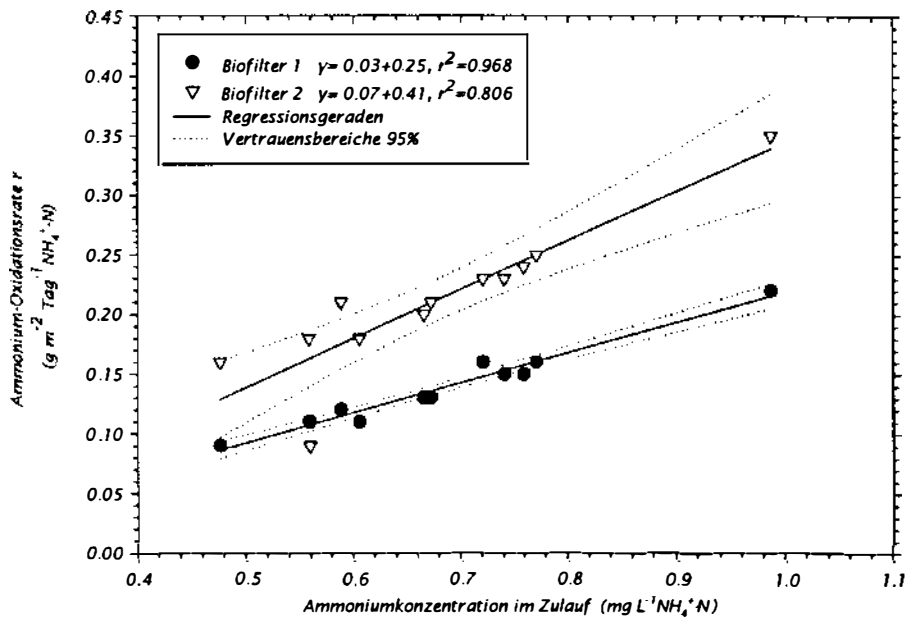


Abb. 24: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) im Zulauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs. Berechnung der Ammonium-Oxidationsraten und Ammonium-Konzentrationen aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Ein direkter Vergleich der Ammonium-Oxidationsraten beider Biofilter zeigte, daß Biofilter 1 während der Versuchsdauer zwischen 61% und 70% der Rate  $r$  von Biofilter 2 erreichte. Als mittlere Ammonium-Oxidationsraten  $r$  über die Versuchsdauer wurden  $0.137 \pm 0.034 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 1) und  $0.211 \pm 0.062 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 2) berechnet.

Abbildung 25 zeigt, daß in beiden Biofiltern zwischen der Ammonium-Belastungsrate  $L$  und  $r$  eine gleiche lineare Abhängigkeit bestand. Der Streubereich der Werte war für Biofilter 2 höher, verursacht durch den bereits beschriebenen "Ausreißer" der ersten Messung um 8.00 Uhr. Der Regressionsgeradenvergleich zeigte einen parallelen Verlauf und keine signifikanten Unterschiede bei Steigung und Achsenabschnitt beider Regressionsgeraden ( $p < 0.05$ , Regressionsgeradenvergleich). Der statistische Vergleich (Ancova,  $p < 0.05$ ) zeigte, daß unter Berücksichtigung der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen beider Biofilter keine unterschiedliche Abhängigkeit der spezifischen Ammonium-Oxidationsraten  $r$  von  $L$  bestand. Die Ammonium-Belastungsrate  $L$  beeinflusste damit in beiden Biofiltern den Reaktionsverlauf des ersten Nitrifikationsschrittes in gleicher Weise. Die Ergebnisse zeigen, daß in beiden Biofiltern eine Erhöhung von  $L$  eine Steigerung von  $r$  bewirkte.



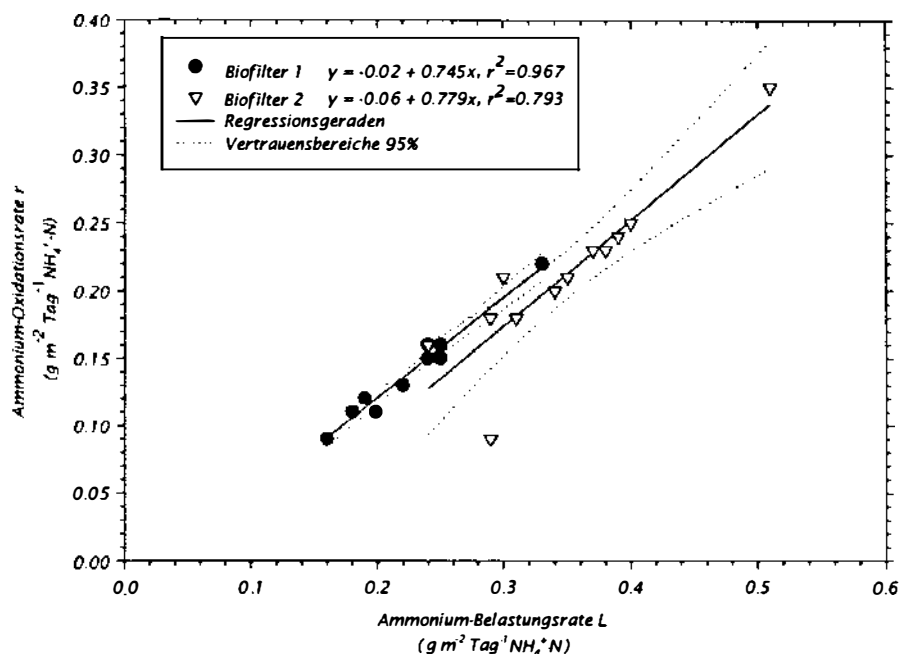


Abb. 25: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) für beide Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs. Berechnung der Ammonium-Oxidationsrate und Ammonium-Belastungsrate aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

### 3.2.2.6 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung im Tagesgang bei mittlerem Salzgehalt

Das Verhältnis von  $\text{NO}_2^-$ -N zu  $\text{NH}_4^+$ -N im Ablauf der Biofilter war im Durchschnitt über die gesamte Versuchsdauer für beide Biofilter ähnlich ( $1.3 \pm 0.3$  für Biofilter 1 und  $1.2 \pm 0.4$  für Biofilter 2). Es variierte in Abhängigkeit von der Nitrifikationsleistung für beide Filter im Bereich von 0.4 bis 1.1. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Konzentrationen beider Stickstoffkomponenten konnte anhand der durchgeführten linearen Regressionsanalyse nur für Biofilter 1 nachgewiesen werden (Abb. 26). Dabei war ein Zusammenhang zwischen niedrigen  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentrationen und hohen  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentrationen im Ablauf des Biofilters zu beobachten. Im Ablauf von Biofilter 2 variierte das Verhältnis sehr stark und zeigte keinen eindeutigen linearen Zusammenhang. Ein bestimmtes nitrifikationsbedingtes  $\text{NO}_2^-$ -N/ $\text{NH}_4^+$ -N-Verhältnis stellte sich in Biofilter 2 offensichtlich nicht ein.

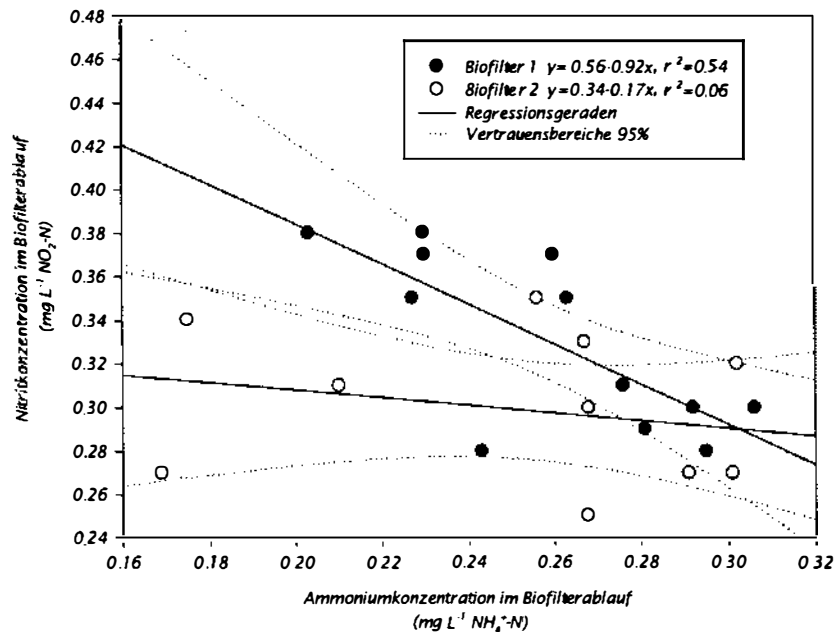


Abb. 26: Beziehung zwischen Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs. Die Datenpunkte repräsentieren die Mittelwerte der Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden während des Versuchs durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich (95%) der Regression gezeigt.

Unter der Annahme, daß Ammonium, welches als Differenz zwischen dem Biofilterzulauf und den Biofilterabläufen bestimmt wurde, durch die Aktivität der nitrifizierenden Bakterien zu Nitrit oxidiert wurde, läßt sich eine Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  durch den Biofilter nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$\Delta \text{NO}_2^-\text{-N} = (\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf Ablauf}} + \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Zulauf}}) - \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Ablauf}}$$

(Einheit:  $\text{mg L}^{-1}$ )

(Gleichung 18.)

Bei graphischer Darstellung des Zusammenhanges zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  beider Biofilter ergab sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 27). In beiden Biofiltern war eine höhere Ammonium-Oxidationsrate zeitgleich mit einer Zunahme der Nitritoxidation verbunden. Der kontinuierliche Anstieg von Ammonium im Zulauf bewirkte einen kontinuierlichen Anstieg der Leistungseffizienz beider Nitrifikationsschritte.

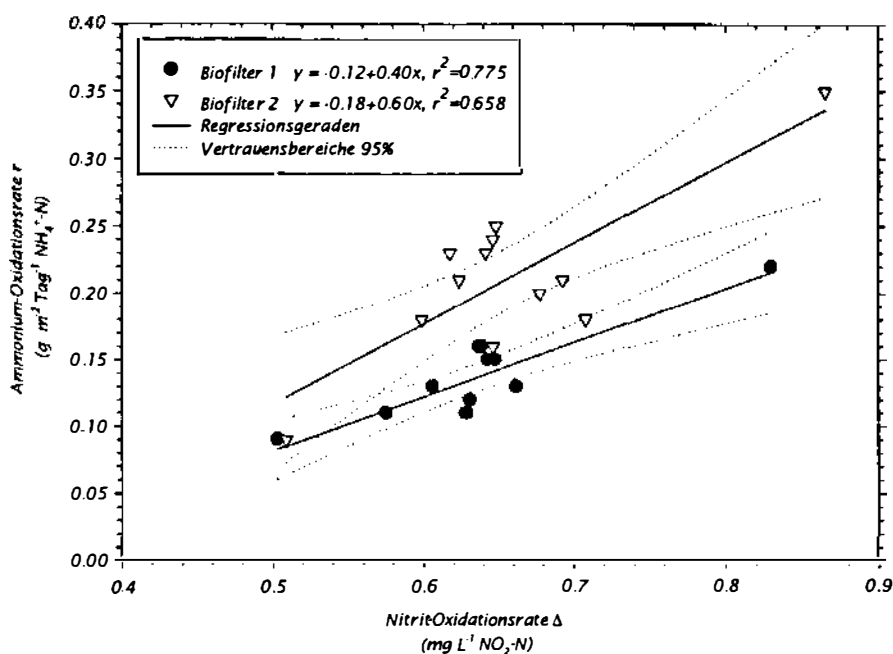


Abb. 27: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N} = [\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} \cdot \text{Ablauf} + \text{NO}_2\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) für beide Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs. Berechnung der Ammonium-Oxidationsraten und Nitrit-Oxidationsraten aus den Mittelwerten von Dreifachbestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich (95%) der Regression gezeigt.

Die beiden Regressionsgeraden unterschieden sich signifikant in ihren Achsenabschnitten ( $p < 0.05$ ), das bedeutet, daß in Biofilter 2 immer höhere Nitrit- und Ammonium-Oxidationsraten beobachtet wurden, als in Biofilter 1. Der Niveauunterschied zwischen beiden Biofiltern war signifikant (Ergebnis der Ancova,  $p < 0.05$ ). Bei gleicher Nitrit-Oxidationsrate wurden erhebliche Unterschiede in den entsprechenden Ammonium-Oxidationsraten beider Biofilter beobachtet. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Substratabhängigkeit der Leistungseffizienz des zweiten Nitrifikationsschrittes (Nitratation).

Hohe Nitritkonzentrationen im Biofilterzulauf führten zu keiner Steigerung der Nitrifikationsleistung der Biofilter, sondern hemmten offensichtlich den Reaktionsablauf des ersten Nitrifikationsschrittes (Abb. 28). Zwischen den Nitritwerten im Biofilterzulauf und den spezifischen Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beider Biofilter (Abb. 28) wurde eine statistisch abgesicherte negative Korrelation nachgewiesen (F-Test,  $p < 0.05$ ). In beiden Biofiltern war bei höheren Nitritkonzentrationen eine Abnahme von  $r$  zu beobachten.

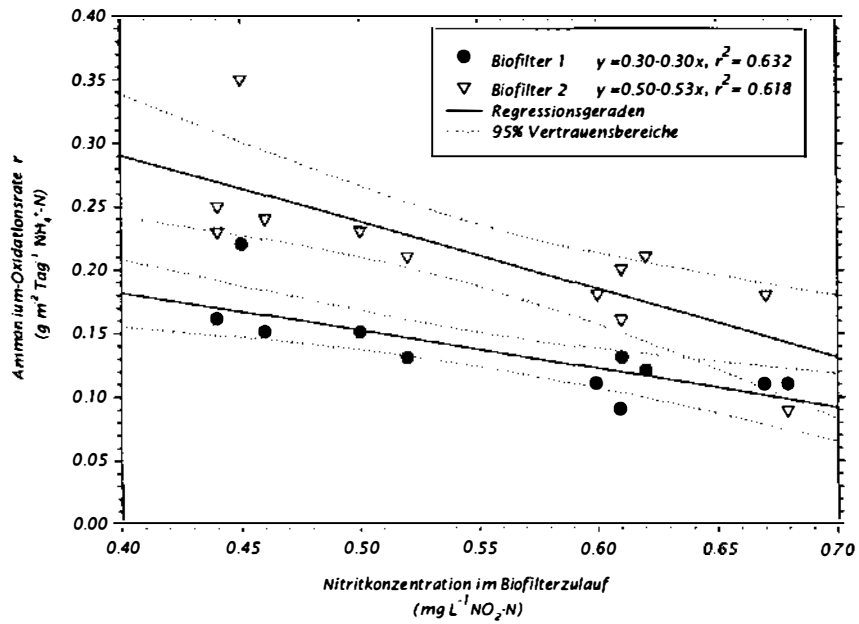


Abb. 28: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Zulauf beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuchs. Berechnung der Ammonium-Oxidationsraten und Nitritkonzentrationen aus den Mittelwerten der Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

### 3.3 Biologische Wasseraufbereitung bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) über längere Zeiträume (Versuch 2)

#### 3.3.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern

Mit dem Versuch wurde begonnen, nachdem das Kreislaufsystem über einen Zeitraum von 8 Wochen mit einem konstanten Salzgehalt von 16 psu betrieben worden war. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 30 Tage. Die Fische waren vor Versuchsbeginn gleichmäßig auf die vier Haltungsbecken verteilt worden und wurden zu Beginn und am Ende des Versuchszeitraumes zur Ermittlung der Wachstumsleistung gewogen.

Die Bestimmung der wasserchemischen Qualitätskriterien erfolgte zweimal täglich (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) im Abstand von zwei bis vier Tagen an den Tagen 1, 3, 8, 10, 15, 17, 21, 24 und 29. Am Ende des Versuchs fiel das Photometer (Mehrparameter-Meßgerät MultiLab P5) wegen eines technischen Defektes aus und mußte zu Reparaturzwecken eingeschickt werden, so daß am 29. Tag des Versuchszeitraumes die Nitritbestimmungen nicht durchgeführt werden konnten. Eine rechtzeitige Probenkonservierung konnte nicht durchgeführt werden.

Die Wassermengen, die täglich aus dem Vorratsbehälter (Ostseewasser, 16 psu) des Aquariums in das Kreislaufsystem eingeleitet wurden, sind für den Versuchszeitraum in Abb. 29 dargestellt. Die Wassererneuerung betrug zwischen 560 und 880 L Tag<sup>-1</sup>, was über den gesamten Versuchszeitraum einer mittleren täglichen Wassererneuerungsrate von 650 L Tag<sup>-1</sup> bzw. 6.8% des gesamten Systemwasservolumens (9.6 m<sup>3</sup>) entspricht.

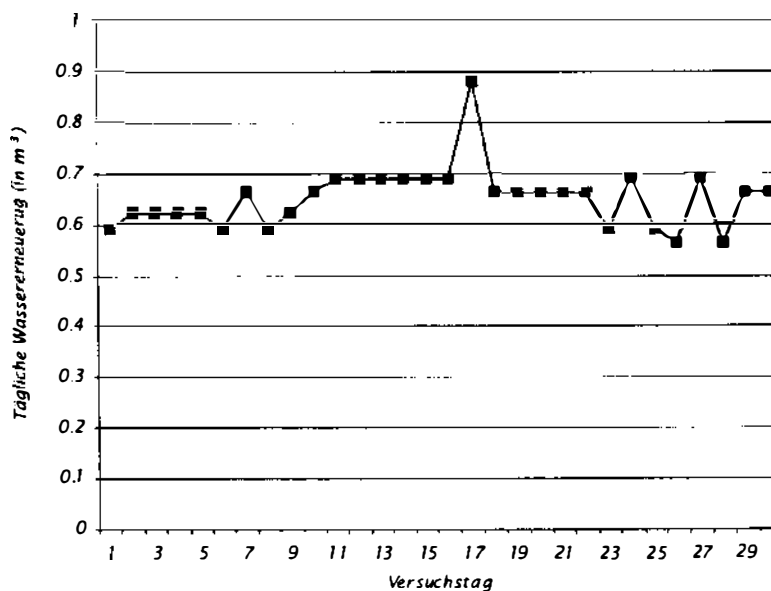


Abb. 29: Wassermenge (in m<sup>3</sup> Ostseewasser), die dem Kreislaufsystem während des Langzeitversuchs (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) täglich zugegeben wurde, um die Verluste durch abgelassene Wassermengen, Spritzwasser, Verdunstung und entnommene Proben volumina auszugleichen.

Die in Tab. 13 gezeigten Ergebnisse dokumentieren die Sauerstoff- und Temperaturbedingungen über den Versuchszeitraum, basierend auf Messungen im Abstand von jeweils zehn Minuten, die mit dem Meßdaten-Erfassungssystem durchgeführt wurden.

Tab. 13: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und beiden Biofilterabläufen während des Langzeitversuchs (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x} \pm s$  = Mittelwert mit Standardabweichung,  $n$  = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten.

Meßpunkt	Temperatur (°C)	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )
Biofilterzulauf	24.36 ± 1.11 (n=4250)	7.01 ± 0.38 (n=4250)
Ablauf Biofilter 1	24.66 ± 1.20 (n=4250)	6.98 ± 0.41 (n=4250)
Ablauf Biofilter 2	24.54 ± 1.1 (n=4250)	6.52 ± 0.58 (n=4250)

In beiden Biofiltern kam es zu einer geringfügigen Erwärmung des Wassers. Gleichzeitig war in beiden Biofiltern eine geringfügige Abnahme der mittleren Sauerstoffkonzentration zu beobachten, wobei die O<sub>2</sub>-Abnahme in Biofilter 2 höher war. Die Abnahme der Sauerstoffkonzentrationen kann auf die beobachtete Temperaturzunahme in den Biofiltern zurückgeführt werden. Sie gibt aber auch einen Hinweis auf die mikrobielle, sauerstoffzehrende Aktivität innerhalb der Biofilter.

### 3.3.2 Ergebnisse des Langzeitversuches mit konstant mittlerem Salzgehalt

#### 3.3.2.1 Wachstum der Versuchsfische bei mittlerem Salzgehalt

Tabelle 14 zeigt die Gewichts- und Längenzunahmen sowie die Zunahme der Gesamtbio- masse der Versuchsfische während des Versuchszeitraumes. Die Fischbiomasse nahm während des Versuchs um 58.2 kg zu. Das größte Wachstum wurde bei den kleineren Ver- suchsfischen (Becken 1 und 2) beobachtet, deren maximale Wachstumsrate bis zu 100% über der der größeren Versuchsfische (Becken 3 und 4) lag. Der Längenzuwachs betrug zwischen 14% und 15% der Ausgangslänge (bezogen auf die mittlere TL am Versuchsbe- ginn). Die größeren Fische erreichten nur einen Längenzuwachs zwischen 4% und 5% ihrer Ausgangslänge. Die beiden Becken der jeweiligen Größensortierung zeigten zufriedenstel- lende Übereinstimmungen in den Wachstumsraten und den Totallängen.

Tab. 14: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O. niloticus* während eines Langzeitversuchs (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Becken- besatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe ( $n=30$ ). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x} + s_{\text{Ende}} - \bar{x} + s_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet .

	Becken 1	Becken 2	Becken 3	Becken 4	Gesamt
Besatz in kg (Versuchsbeginn)	24.32 (n=158)	24.87 (n=147)	66.0 (n=175)	66.9 (n=220)	182.1 (n=700)
Besatz in kg (Versuchsende)	37.5 (n=158)	39.1 (n=145)	78.8 (n=173)	84.9 (n=203)	240.3 (n=679)
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsbeginn)	169.0 ± 43.2	166.0 ± 45.6	369.0 ± 77.0	295.0 ± 65.6	-
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsende)	277.3 ± 88.5	270.0 ± 70.1	465.0 ± 131.1	382.5 ± 89.9	-
Max. Wachstumsrate (% Zuwachs Tag <sup>-1</sup> )	1.82	1.58	0.96	0.90	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsbeginn)	19.8 ± 1.4	19.9 ± 1.5	25.9 ± 1.9	24.6 ± 2.0	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsende)	22.7 ± 2.1	22.9 ± 2.7	27.4 ± 2.6	25.6 ± 1.8	-

### 3.3.2.2 pH-Schwankungen in den Biofiltern bei mittlerem Salzgehalt

Die niedrigsten pH-Werte wurden im Biofilterzulauf an Tag 1 gemessen ( $7.28 \pm 0.11$ ) und in den Abläufen der Biofilter am 3. Tag (jeweils  $7.15 \pm 0.01$ ). Insgesamt konnte über die gesamte Versuchsdauer ein deutlicher Anstieg des pH bis zum 21. Tag beobachtet werden (Abb. 30). An diesem Tag wurden die höchsten Werte gemessen ( $8.22 \pm 0.12$  im Biofilterzulauf,  $8.15 \pm 0.22$  im Biofilter 1 und  $8.17 \pm 0.22$  im Biofilter 2). Der mittlere pH lag während der gesamten Versuchsdauer an allen drei Probenahmeepunkten im Bereich von 7.15 bis 8.22. Als mittlere Werte über den gesamten Versuchszeitraum wurden  $7.78 \pm 0.20$  (Biofilterzulauf),  $7.80 \pm 0.21$  (Biofilter 1) und  $7.76 \pm 0.23$  (Biofilter 2) berechnet. Diese Werte lagen stets unter den entsprechenden Mittelwerten des 24-h-Versuchs mit mittlerem Salzgehalt.

Es konnte keine signifikante pH-Erniedrigung im Wasser bei Passage der Biofilter beobachtet werden. Zwischen den pH-Werten, die im gemeinsamen Zulauf der Biofilter und in beiden Biofilterabläufen gemessen wurden, bestanden keine signifikanten Unterschiede. Unterschiede zwischen den Meßwerten waren als zufällig zu betrachten (t-Test für verbundene Stichproben,  $p < 0.05$ ). Zwischen den Werten beider Biofilter wurden mit Ausnahme der Messung an Tag 15 keine signifikanten Unterschiede beobachtet. Das statistische Prüfverfahren (t-Test,  $p < 0.05$ ) zeigte, daß während der gesamten Versuchsdauer die Unterschiede zwischen beiden Biofiltern zufällig bedingt waren. Ein Zusammenhang zwischen dem Anstieg des pH und der täglich verabreichten Futtermengen, die sich an den einzelnen Tagen des Versuches nur geringfügig unterschieden, war nicht zu erkennen.

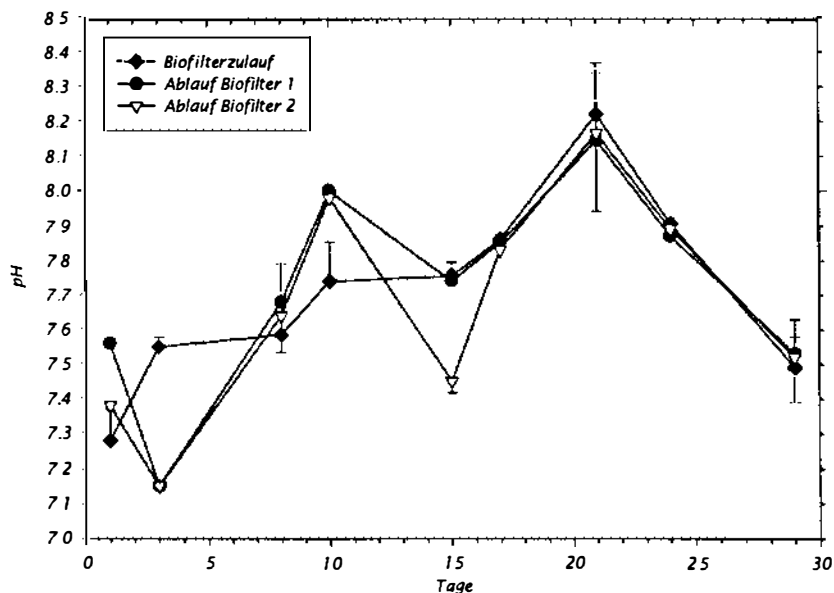


Abb. 30: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in den beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind die Mittelwerte, die beide Tagesmessungen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).



### 3.3.2.3 Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt

Bei Betrachtung des langfristigen Trends (Abb. 31) ließ sich ein Anstieg der Nitritwerte bis zum 8. Tag feststellen, an dem an allen drei Punkten die höchsten Konzentrationen nachgewiesen wurden ( $1.60 \pm 0.209 \text{ mg L}^{-1}$  im Zulauf,  $1.32 \pm 0.54 \text{ mg L}^{-1}$  im Biofilter 1 und  $0.98 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$  im Biofilter 2). An den Folgetagen kam es zu einer auffälligen Abnahme der Werte, die bis zum 15. Tag andauerte. In der zweiten Versuchshälfte lagen die Nitritwerte auf einem relativ konstantem Niveau, wobei sich ab dem 21. Tag ein erneuter Anstieg andeutete. Am 8. Tag und am 10. Tag zeigten beide Probennahmen im Biofilter 1 große Unterschiede, wodurch sich die auffälligen Abweichungen der entsprechenden Tagesmittelwerte erklären (Abb. 31).

Zu allen Zeitpunkten wurden die höchsten Nitritwerte im Biofilterzulauf gemessen. An den Tagen 1, 3, 8 und 15 waren die Werte im Biofilter 1 um  $0.16$  (Tag 1) bis  $0.34$  (Tag 15)  $\text{mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$  höher als im Biofilter 2. An den Folgetagen verringerte sich der Abstand zwischen den Werten beider Biofilter und kehrte sich zeitweise um (Tag 17). Die niedrigsten Werte wurden an Tag 15 im Biofilterzulauf ( $0.54 \pm 0.06 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ ) und Ablauf des Biofilters 2 ( $0.31 \pm 0.02 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ ) sowie an den Tagen 17 und 21 im Ablauf von Biofilter 1 ( $0.37 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ ) bestimmt.

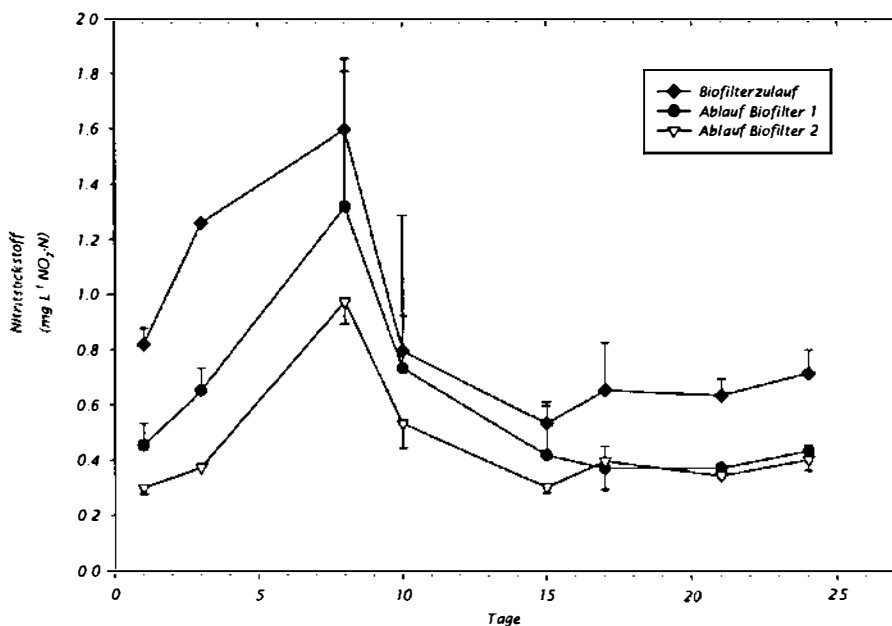


Abb. 31: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ ) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

Die Proben des 29. Tages konnten wegen des defekten Spektrophotometers (vergleiche Kapitel 3.3.1) nicht ausgewertet werden. Tabelle 15 zeigt die Konzentrationsbereiche der

Nitritwerte sowie die Mittelwerte für die gesamte Versuchsdauer. Das statistische Prüfverfahren (Annova,  $p < 0.05$ ) zeigte, daß die Unterschiede zwischen den Werten der beiden Biofilterabläufe zufällig bedingt waren. Zwischen den Werten im Biofilterzulauf und den beiden Biofilterabläufen bestanden über die gesamte Versuchsdauer signifikante Unterschiede. Während des Versuches wurden im Biofilter 2 immer mindestens 33% der Nitritmenge oxidiert, die im Zulauf nachgewiesen wurde. Von Biofilter 1 wurden zeitweise nur 8% (Tag 10) der Zulauf-Nitritmenge oxidiert. Vernachlässigt man allerdings die vergleichsweise niedrige Oxidationsleistung von Biofilter 2 am 10. Tag, so zeigt sich, daß immer mindestens 17% der Nitritmenge oxidiert wurden.

Tab. 15: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuchs (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu), unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die gesamte Versuchsdauer.

	Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	0.54 – 1.60	0.37 – 1.32	0.31 – 0.98
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	$0.86 \pm 0.35$ (n=16)	$0.60 \pm 0.37$ (n=16)	$0.47 \pm 0.23$ (n=16)

#### 3.3.2.4 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe bei mittlerem Salzgehalt

Während des Langzeitversuchs bei mittlerem Salzgehalt schwankten die Tagesmittelwerte der Nitratkonzentrationen im Zulauf der Denitrifikationseinheit zwischen  $31.3 \pm 8.5 \text{ mg L}^{-1}$  und  $53.7 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$  (Abb. 32). Auch die Werte, die im Ablauf gemessen wurden unterliegen auffälligen Schwankungen ( $0.14 \text{ mg L}^{-1}$  bis  $25.2 \pm 7.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ ). Eine Zunahme der Nitratkonzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit, die ab dem 21. Tag beobachtet werden konnte, zeigte, daß während dieses Zeitraumes mehr Nitrat im System gebildet wurde. Diese Beobachtung konnte auf eine Zunahme der Effizienz beider Nitrifikationsschritte in den aeroben Biofiltern zurückgeführt werden.

Während des Versuchszeitraums bestand ein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Denitrifikationseinheit ( $p < 0.05$ ). Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Effizienz der Nitratreduktion und der Höhe der Nitratkonzentrationen im Zulauf der Denitrifikationseinheit war aber nicht immer deutlich erkennbar (Tage 8, 10 und 15).

Deutlich zu beobachten war hingegen die Zunahme der Nitratreduktion ab dem 15. Tag; an diesem Tag wurden ungefähr 46% des Nitrats, das im Zulauf bestimmt wurde, abgebaut. Am 17. Tag waren es bereits 80% und an den Folgetagen wurden 91% (Tag 21) bzw. 99% (Ta-

ge 24 und 29) des Nitrats reduziert. Methanol wurde während der gesamten Versuchsdauer in gleicher Menge dosiert ( $385 \text{ ml Tag}^{-1}$ ) und auch die interne Zirkulationsrate war mit  $500 \text{ L h}^{-1}$  über die gesamte Versuchsdauer konstant. Dagegen wurde die Durchflußmenge am 15. Tag von  $100 \text{ L h}^{-1}$  auf  $200 \text{ L h}^{-1}$  erhöht. Der erhöhte Durchfluß könnte eine Erhöhung der bereitgestellten Substratmenge ( $\text{NO}_3^-$ ) für die Bakterienpopulation im Inneren der Denitrifikationseinheit bedeutet haben. Die gesteigerte Nitratreduktion könnte somit auf eine Erhöhung des Substratangebots zurückgeführt werden.

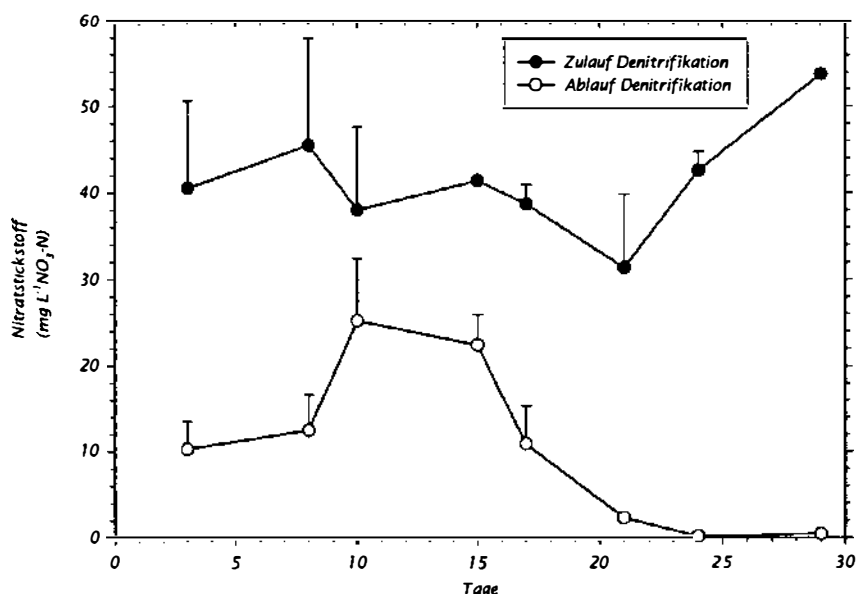


Abb. 32: Verlauf der Nitratstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3\text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

Die Nitrat-Konzentrationsbereiche der Probenahmestellen sind in Tab. 16 für die gesamte Versuchsdauer zusammengefaßt.

Tab. 16: Konzentrationsbereiche der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte für die Probenahmepunkte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage) unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s$ ; n) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet.

	Zulauf Denitrifikation ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Denitrifikation ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\Delta$ Zulauf- Ablauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	31.3 - 53.7	0.14 - 25.2	
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	$41.87 \pm 6.72$ (n=8)	$12.04 \pm 10.34$ (n=8)	$29.83 \pm 13.84$ (n=8)

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der Nitritbestimmungen, die im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit durchgeführt wurden. Die mittlere Konzentration im Zulauf lag über die Versuchsdauer bei  $1.05 \pm 0.3 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ .

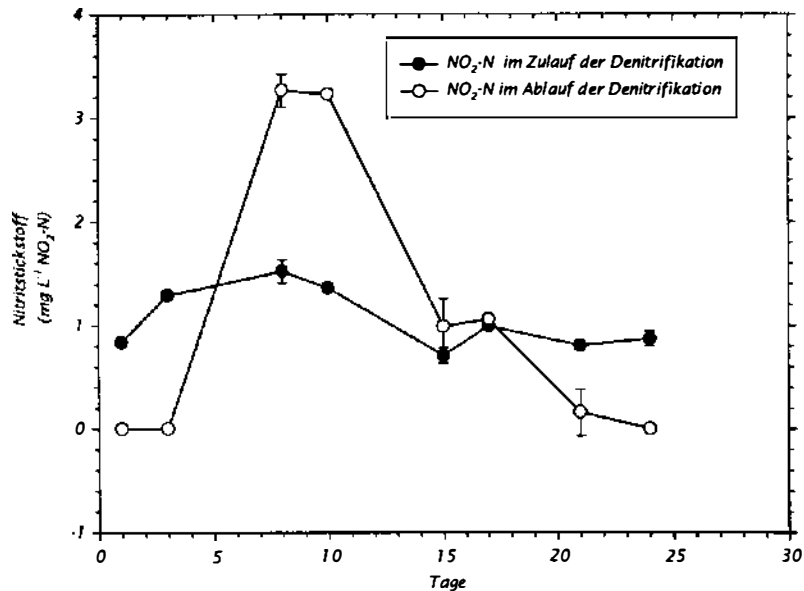


Abb. 33: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

Im Ablauf waren die Schwankungen erheblich größer, bei einer mittleren Konzentration von  $1.05 \pm 1.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$ . Über die gesamte Versuchsdauer bestand kein signifikanter Unterschied zwischen den Nitritkonzentrationen im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit ( $p < 0.05$ ). Die Ergebnisse zeigen aber, daß es zu den Zeitpunkten der geringeren Nitratreduktion (Tage 8 - 15) zu einer Nitritakkumulation in der Denitrifikationseinheit kam, die sich durch einen nachweisbaren Anstieg der  $\text{NO}_2^- \text{-N}$ -Werte auf über  $3 \text{ mg L}^{-1}$  im Ablauf bemerkbar machte.

### 3.3.2.5 Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt

Die höchsten Ammonium- und Ammoniak-Werte wurden während des Langzeitversuchs bei mittlerem Salzgehalt immer im Zulauf der beiden Biofilter nachgewiesen. Die Werte beider Biofilterabläufe waren während der gesamten Versuchsdauer immer niedriger als im Zulauf (Abb. 34 und Abb. 35). Im Zulauf wurde die höchste Ammoniumkonzentration am Tag 3 beobachtet ( $0.96 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+ \text{-N}$ ). Sie lag damit weit über dem berechneten Mittelwert des Biofilterzulaufes ( $0.57 \pm 0.17 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+ \text{-N}$ ).

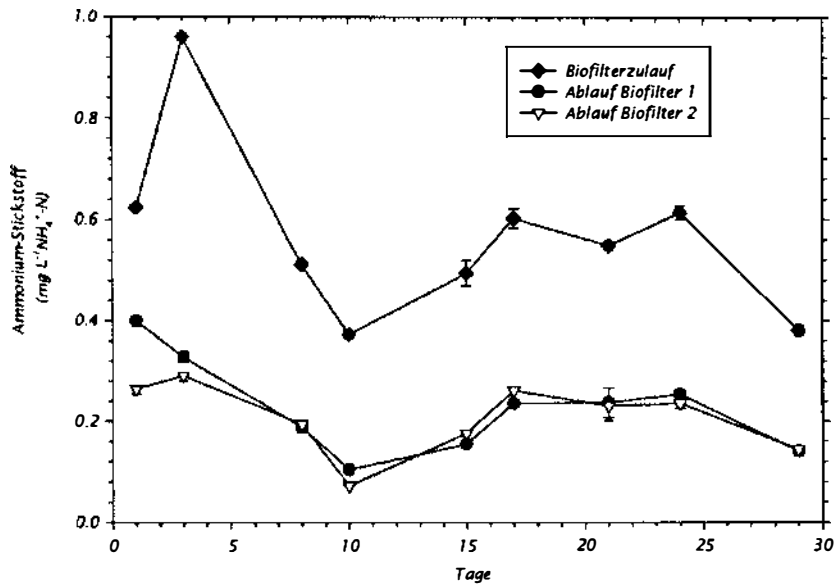


Abb. 34: Verlauf der Ammoniumstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.01$ ).

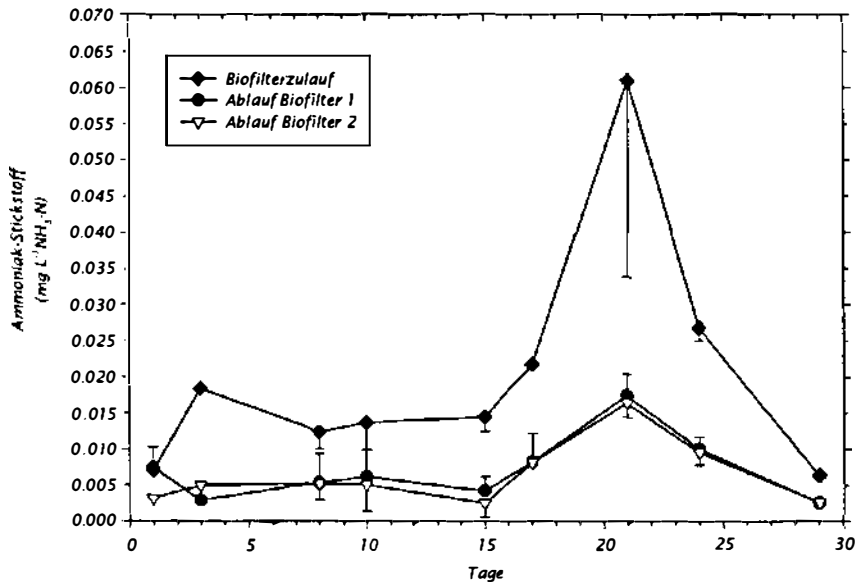


Abb. 35: Verlauf der Ammoniakstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.002$ ).

An den Folgetagen nahm die Ammoniumkonzentration im Biofilterzulauf ab. Sie erreichte erneute Höhepunkte an den Tagen 17 und 24 ( $0.60 \pm 0.02$  bzw.  $0.61 \pm 0.01$  mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N).

Im Biofilterzulauf war die Ammoniakkonzentration am 21. Tag am höchsten ( $0.06 \pm 0.03$  mg L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N). Auch in beiden Biofilterabläufen wurden an diesem Tag die höchsten NH<sub>3</sub>-N-Werte des Versuchszeitraumes kalkuliert ( $0.017 \pm 0.02$  mg L<sup>-1</sup> in Biofilter 1,  $0.02$  mg L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N in Biofilter 2). Verantwortlich für den relativ hohen Ammoniakanteil am Gesamtammonium war der pH-Wert, der an diesem Tag extrem angestiegen war und an allen drei Punkten den höchsten Wert erreicht hatte (an jedem der Punkte über 8.1, vergleiche Abb. 30), der während der Versuchsdauer gemessen wurde.

Sowohl bei den Ammonium-, als auch bei den Ammoniakwerten wurden die größten Unterschiede zwischen den Abläufen der beiden Biofilter am ersten Probennahmetag beobachtet. An den übrigen Probennahmetagen waren nur geringe, nicht signifikante Unterschiede der Werte beider Biofilter zu beobachten. Über die gesamte Versuchsdauer waren die Unterschiede zwischen den beiden Biofiltern nicht signifikant (t-Test,  $p < 0.05$ ).

Die mittleren Konzentrationen über die Versuchsdauer von 30 Tagen (Tab. 17) sind für beide Formen des Gesamtammoniums in beiden Biofiltern ähnlich. Die höchste Differenz der Ammoniumkonzentrationen zwischen den Biofilterabläufen und dem Biofilterzulauf wurde bei einer mittleren Ammoniumkonzentration von  $0.96 \pm 0.01$  mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N an Tag 3 bestimmt. Die Unterschiede waren dabei für beide Biofilter nur geringfügig ( $0.63$  mg L<sup>-1</sup> für Biofilter 1 und  $0.67$  mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N für Biofilter 2). In beiden Biofiltern wurden vergleichbare Mengen an Ammonium oxidiert.

Tab. 17: Konzentrationsbereiche der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N und NH<sub>3</sub>-N-Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage), unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt.

	Biofilterzulauf (mg L <sup>-1</sup> )	Ablauf Biofilter 1 (mg L <sup>-1</sup> )	Ablauf Biofilter 2 (mg L <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.37 - 0.96 $0.57 \pm 0.17$ (n=9)	0.10 - 0.40 $0.23 \pm 0.09$ (n=9)	0.07 - 0.92 $0.21 \pm 0.07$ (n=9)
NH <sub>3</sub> -N	0.008 - 0.074 $0.025 \pm 0.020$ (n=9)	0.003 - 0.017 $0.007 \pm 0.005$ (n=9)	0.003 - 0.051 $0.006 \pm 0.004$ (n=9)

### 3.3.2.6 Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen beider Biofilter ergaben sich bei gleicher  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentration im Zulauf an allen Probenahmetagen signifikant unterschiedliche Ammonium-Oxidationsraten  $r$  für die beiden Biofilter. Während der gesamten Versuchsdauer lagen die Ammonium-Oxidationsraten  $r$  von Biofilter 2 stets über denen von Biofilter 1 (Abb. 36). Die Beziehung zwischen  $r$  und der  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentration im Zulauf zeigte für beide Biofilter eine positive lineare Korrelation. Es konnte eine Steigerung von  $r$  bei einer Zunahme der Ammoniumkonzentration im Zulauf beobachtet werden (Abb. 36).

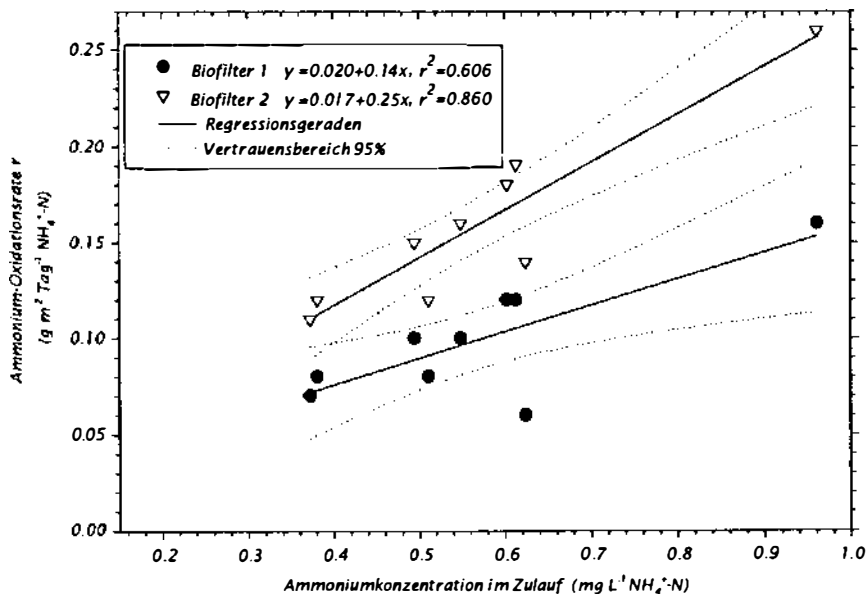


Abb. 36: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Die Steigung beider Regressionsgeraden unterschieden sich nicht signifikant. Die beiden Achsenschnittpunkte waren jedoch signifikant verschieden ( $p < 0.05$ ). Es lag keine Parallelität vor. Biofilter 2 zeigte wegen einer geringeren Streuung der Werte einen höheren Korrelationskoeffizienten der Regression ( $r^2 = 0.860$  gegenüber  $r^2 = 0.606$ ). Die höchste spezifische Ammonium-Oxidationsrate  $r$  wurde von beiden Biofilter entsprechend der höchsten Ammoniumdifferenz ( $\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) am Tag 3, bei der mittleren Ammoniumkonzentration von  $0.96 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  erreicht. Sie lag bei  $0.160 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1}$  (Biofilter 1) und  $0.290 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 2). Als mittlere Ammonium-Oxidationsraten  $r$  über die gesamte Versuchsdauer wurden  $0.10 \pm 0.03 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1}$  (Biofilter 1) und  $0.16 \pm 0.05 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  (Biofilter 2) erreicht.

Die Höhe der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  war in beiden Biofiltern linear mit der Ammonium-Belastungsrate  $L$  der Biofilteroberfläche verbunden (Abb. 37). Die beiden Regressionsgeraden zeigten keinen signifikanten Unterschied in Steigung und Achsenabschnitt ( $p < 0.05$ ).

Eine Zunahme von  $L$  führte in beiden Biofiltern zur einer Erhöhung von  $r$ . Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen beider Biofilter waren die Ammonium-Belastungsraten  $L$  von Biofilter 2 im Durchschnitt höher. Der statistische Vergleich (Ancova,  $p < 0.05$ ) zeigte aber, daß sich beide Biofilter in den Werten für  $r$  nicht signifikant voneinander unterschieden, wenn man die unterschiedlichen Ammonium-Belastungsraten  $L$  der Biofilteroberflächen berücksichtigte. Beide Biofilterleistungen könnten durch eine gemeinsame Regression dargestellt werden. Vernachlässigt man die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen beider Biofilter könnte Abb. 37 somit auch als Darstellung eines einzelnen Biofilters interpretiert werden.

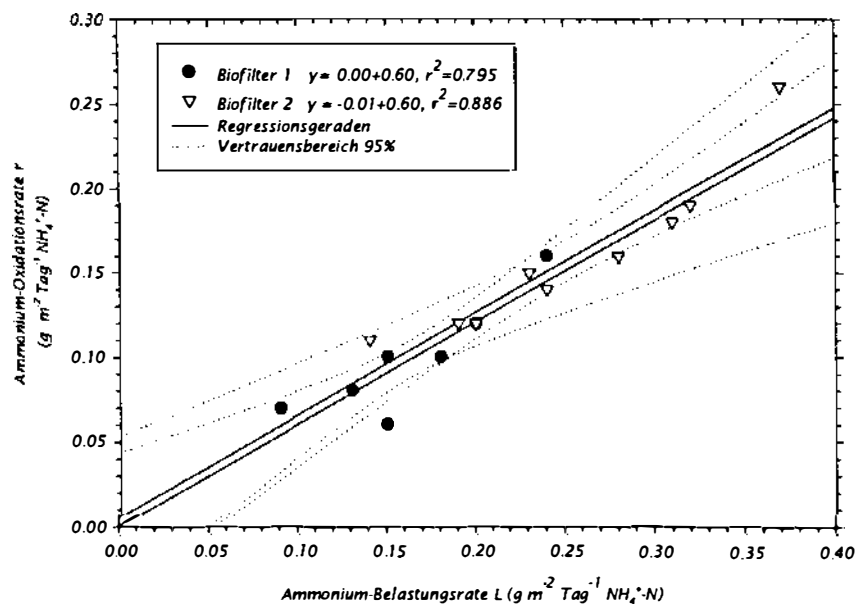


Abb. 37: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=9$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.



### 3.3.2.7 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung bei mittlerem Salzgehalt

Das Verhältnis von  $\text{NO}_2^-$ -N zu  $\text{NH}_4^+$ -N im Ablauf der Biofilter variierte sehr in Abhängigkeit von der Nitrifikationsleistung der Filter. Es lag im Durchschnitt bei  $3.1 \pm 2.5$  (Biofilter 1) und  $2.7 \pm 2.5$  (Biofilter 2). Ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der beiden Stickstoffkomponenten im Ablauf beider Biofilter konnte anhand der durchgeführten linearen Regressionsanalyse nicht nachgewiesen werden (Abb. 38). Ein bestimmtes Verhältnis stellte sich durch die Nitrifikationsschritte innerhalb der Biofilter nicht ein.

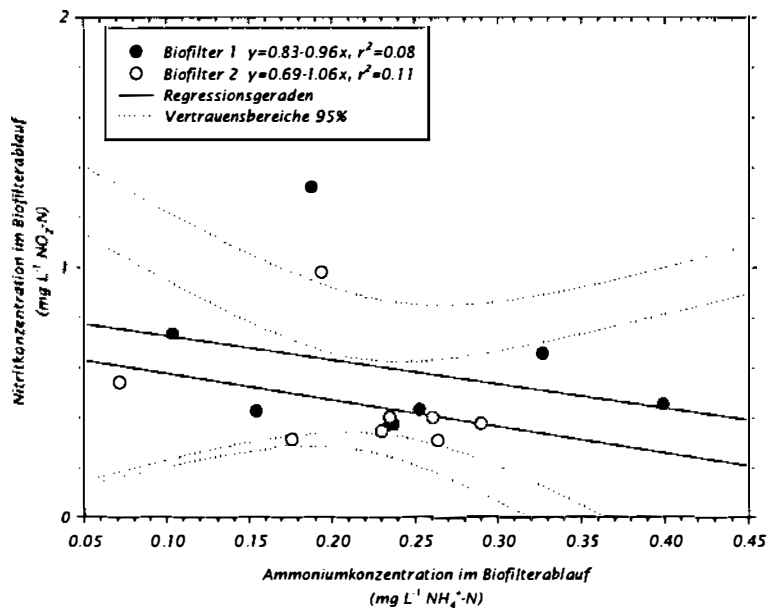


Abb. 38: Beziehung zwischen der Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich (95%) der Regression gezeigt.

Wie bereits für den 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt beschrieben, bestand auch während des Langzeitversuches bei mittlerem Salzgehalt für beide Biofilter ein positiver linearer Zusammenhang zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  (Abb. 39). Die parallelen Regressionsgeraden zeigten signifikante Unterschiede in ihren Achsenabschnitten ( $p < 0.05$ ). Die Werte konzentrierten sich auf einen eng begrenzten Bereich mit unterschiedlichem Niveau für beide Biofilter. In Biofilter 2 wurden bei gleicher Nitrit-Oxidationsrate teilweise höhere Ammonium-Oxidationsraten erreicht als in Biofilter 1. Die beiden hohen Werte am oberen Ende der Regressionsgeraden erklären sich durch außergewöhnlich hohe Nitrit-Oxidationsraten beider Biofilter, die ihre Ursache in den hohen Nitritkonzentrationen des 8. Tages im Zulauf der Biofilter hatten (vergleiche Abb. 31).

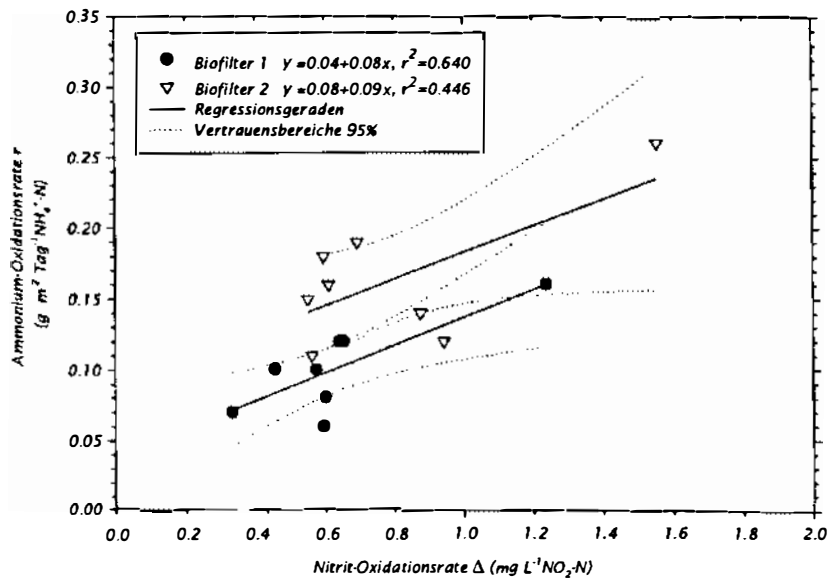


Abb. 39: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2^-\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N} = [\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{Ablauf} + \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=8$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Die Nullhypothese, daß in beiden Biofiltern ein gleicher Zusammenhang zwischen  $\Delta$  und  $r$  bestand, konnte auf dem 95%-Signifikanzniveau beibehalten werden (Ergebnis der Ancova,  $p < 0.05$ ). In beiden Biofiltern war eine höhere Ammonium-Oxidationsrate  $r$  zeitgleich mit einer Zunahme der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  verbunden. Der kontinuierliche Anstieg von Ammonium im Zulauf bewirkte einen kontinuierlichen Anstieg der Leistungseffizienz beider Biofilter. Die Effizienz beider Reaktionsschritte der Nitrifikation wurde durch einen Anstieg der Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter erhöht.

Die negative Korrelation, die bei mittlerem Salzgehalt im Tagesgang zwischen der Nitritkonzentration im Biofilterzulauf und  $r$  festzustellen war, konnte im Langzeitversuch nicht mit der gleichen Signifikanz festgestellt werden (Abb. 40). Der Regressionsgeradenvergleich zeigte zwar einen signifikanten Unterschied im Niveau der Achsenabschnitte beider Geraden jedoch nicht in der Steigung. Die Werte konzentrierten sich auf einen sehr begrenzten Konzentrationsbereich (etwa  $0.45 - 0.85 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ). Der Zusammenhang zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und der Nitritkonzentration ließ sich für den Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt nicht mit Hilfe der linearen Regressionsanalyse interpretieren. In beiden Biofiltern folgte auf eine Änderung der Nitritkonzentration im Biofilterzulauf keine signifikante Änderung der Ammoniumoxidation.

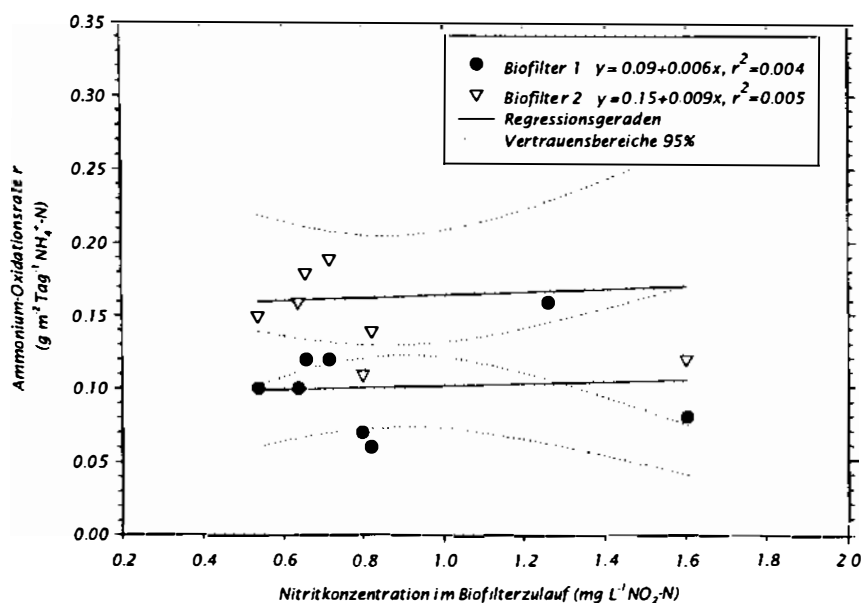


Abb. 40: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=9$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Die höheren Nitritkonzentrationen im Biofilterzulauf erklären sich durch die Werte, die an den Tagen 3 und 8 nachgewiesen wurden (vergleiche Abb. 31). Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß ein Zusammenhang zwischen oberflächenabhängiger Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und der Nitritkonzentration nur im Tagesgang bei geringeren Zeitabständen zwischen den Probennahmen aufzeigen läßt.

Weiterhin ist aus Abb. 40 ersichtlich, daß in beiden Biofiltern keine Steigerung der Ammoniumoxidation mit Zunahme der Nitritkonzentration im Zulauf erfolgte, und daß höhere Nitritkonzentrationen im Zulauf der Biofilter eher zu einer Abnahme der Effizienz des ersten Nitrifikationsschrittes führten, unabhängig von der spezifischen Oberfläche der beiden Biofilter.

### 3.4 Biologische Wasseraufbereitung unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes (auf 30 psu) über längere Zeiträume (Versuch 3)

#### 3.4.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern

Der Versuch wurde über eine Dauer von 30 Tagen durchgeführt, nachdem der Salzgehalt innerhalb von 29 Tagen durch Zuleitung von Nordseewasser von 16 psu auf 30 psu erhöht worden war. Die Versuchsfische wurden vor Versuchsbeginn gleichmäßig auf die vier Haltungsbekken verteilt und zu Beginn und am Ende des Versuchszeitraumes gewogen.

Die Bestimmung der wasserchemischen Qualitätskriterien erfolgte wie im Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt zweimal täglich (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) im Abstand von zwei bis vier Tagen an insgesamt 10 Tagen während des Versuchszeitraums. Abbildung 41 zeigt die Wassermengen, die täglich aus dem Vorratsbehälter (Nordseewasser, 30 psu) zur Wassererneuerung in das Kreislaufsystem eingeleitet wurde. Die Wassererneuerung betrug zwischen 560 und 1380 L Tag<sup>-1</sup>. Sie entsprach über den Versuchszeitraum einer mittleren täglichen Wassererneuerungsrate von 700 L Tag<sup>-1</sup> bzw. 7.3% des gesamten Systemwasservolumens (9.6 m<sup>3</sup>). Am zweiten Versuchstag war die Wassererneuerung überdurchschnittlich hoch (1.38 m<sup>3</sup>), verursacht durch den nächtlichen Wasserverlust über ein defektes Standrohr von einem der Haltungsbekken (Becken 3). Der Wasserverlust wurde erst am Morgen des zweiten Versuchstages bemerkt.

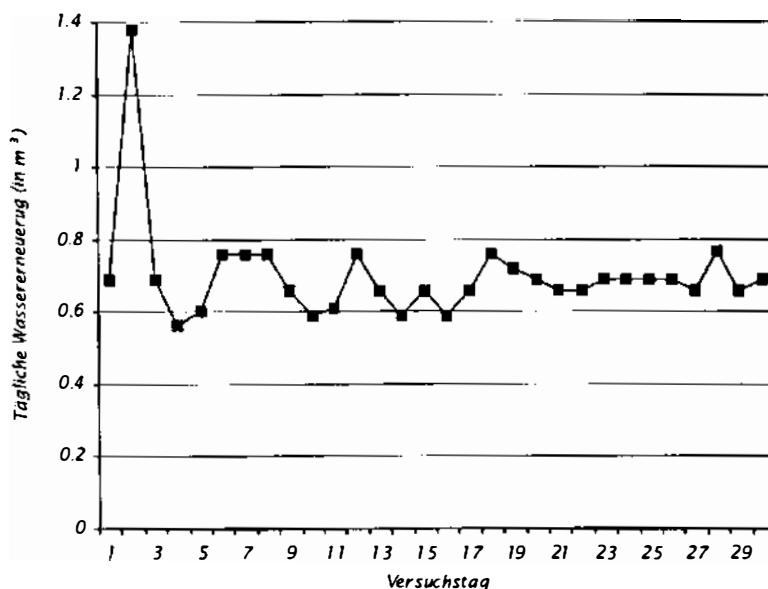


Abb. 41: Wassermenge (in m<sup>3</sup> Nordseewasser), die dem Kreislaufsystem während des Langzeitversuchs (30 Tage) unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes täglich zugegeben wurde, um die Verluste durch abgelassene Wassermengen, Spritzwasser, Verdunstung und entnommene Probenvolumina auszugleichen.

Die in Tab. 18 vorgestellten Ergebnisse der Sauerstoff- und Temperaturmessungen zeigen die Bedingungen über den Versuchszeitraum von 30 Tagen, basierend auf Messungen im

Abstand von jeweils zehn Minuten. In Biofilter 1 kam es zu einer geringfügigen Erwärmung des Wassers, während in Biofilter 2 die Wassertemperatur geringfügig abnahm. Die mittlere Sauerstoffkonzentration für den Versuchszeitraum war im Biofilterzulauf höher als in den Abläufen beider Biofilter. Biofilter 2 zeigte gegenüber Biofilter 1 eine geringfügig höhere mittlere Sauerstoffkonzentration.

Tab. 18: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im gemeinsamen Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x} \pm s$  = Mittelwert mit Standardabweichung,  $n$  = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten.

Meßpunkt	Temperatur (°C)	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )
Biofilterzulauf	24.50 ± 0.64 (n=4235)	7.14 ± 0.54 (n=4238)
Ablauf Biofilter 1	24.62 ± 0.64 (n=4235)	6.59 ± 0.47 (n=4238)
Ablauf Biofilter 2	24.37 ± 0.63 (n=4235)	6.83 ± 0.37 (n=4238)

### 3.4.2 Ergebnisse des Langzeitversuches nach Erhöhung des Salzgehaltes

#### 3.4.2.1 Wachstum der Versuchsfische nach Erhöhung des Salzgehaltes

In Tab. 19 sind die Gewichts- und Längenzunahmen sowie die Zunahme der Gesamtbiomasse der Fische während des Versuchszeitraums zusammengefaßt. Aufgrund der hohen Sterblichkeit der Versuchsfische ( $n = 62$ ) während des 30tägigen Versuchszeitraums, hatte sich die Fischbiomasse in der Kreislaufanlage am Versuchsende um 12.04 kg verringert.

Im Gegensatz zum Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt wurde das beste Wachstum bei den größeren Versuchsfischen (Becken 3 und 4) festgestellt. Die bessere Wachstumsrate lag um mehr als 100% höher als bei den kleineren Fischen. Der Längenzuwachs lag bei den größeren Fischen zwischen 12.6% und 14% ihrer Ausgangslänge (bezogen auf den Mittelwert der TL zum Versuchsbeginn). Die kleineren Versuchsfische zeigten einen fast identischen Längenzuwachs (zwischen 12.5% und 16% ihrer Ausgangslänge am Versuchsbeginn). Insgesamt waren die Wachstumsraten gegenüber dem Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt niedriger. Trotzdem zeigten beide Becken der jeweiligen Größensortierung aber zufriedenstellende Übereinstimmungen in den Wachstumsraten und den Totallängen.

Tab. 19: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O. niloticus* während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe ( $n=30$ ). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x} + s_{\text{Ende}} - \bar{x} + s_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet.

	Becken 1	Becken 2	Becken 3	Becken 4	Gesamt
Besatz in kg (Versuchsbeginn)	37.50 (n=156)	39.1 (n=143)	73.15 (n=161)	72.4 (n=168)	222.15 (n=628)
Besatz in kg (Versuchsende)	36.20 (n=143)	35.01 (n=138)	69.1 (n=133)	69.8 (n=152)	210.11 (n=566)
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsbeginn)	240.0 $\pm$ 55.0	245.0 $\pm$ 40.6	454.0 $\pm$ 69.1	431.0 $\pm$ 85.6	-
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsende)	253.0 $\pm$ 70.5	254.0 $\pm$ 68.1	520.0 $\pm$ 140.0	536.5 $\pm$ 184.9	-
Max. Wachstumsrate (% Zuwachs Tag <sup>-1</sup> )	0.31	0.40	0.77	1.11	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsbeginn)	19.2 $\pm$ 1.3	20.0 $\pm$ 1.5	26.0 $\pm$ 3.4	23.9 $\pm$ 2.6	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsende)	22.4 $\pm$ 3.0	22.5 $\pm$ 2.8	29.3 $\pm$ 2.7	27.3 $\pm$ 2.1	-

### 3.4.2.2 pH-Schwankungen in den Biofiltern nach der Erhöhung des Salzgehaltes

Die pH-Werte im Bereich von 7.58 bis 7.79 zeigten über den Versuchszeitraum an den drei Probennahmepunkten keine auffälligen Schwankungen (Abb. 42). Als mittlere pH-Werte über den Versuchszeitraum wurden  $7.72 \pm 0.08$  im Biofilterzulauf,  $7.70 \pm 0.07$  im Ablauf von Biofilter 1 und  $7.06 \pm 0.23$  im Ablauf von Biofilter 2 berechnet. Der mittlere pH war an allen drei Punkten niedriger als die entsprechenden Mittelwerte während der beiden Versuche mit mittlerem Salzgehalt. Die höchsten Werte des Versuchszeitraums wurden am 15. Tag im Biofilterzulauf (pH  $7.75 \pm 0.08$ ) und im Ablauf von Biofilter 1 (pH 7.75) sowie am 20. Tag im Ablauf von Biofilter 2 (pH  $7.75 \pm 0.02$ ) gemessen. Wie in den Versuchen mit mittlerem Salzgehalt, wurden auch in diesem Versuch zwischen dem Zulauf und den Abläufen beider Biofilter keine signifikanten Unterschiede festgestellt (Anova,  $p < 0.05$ ).

Bei Betrachtung des gesamten Versuchszeitraumes lag der mittlere pH im Ablauf von Biofilter 2 zwar unter dem entsprechenden Mittelwert von Biofilter 1, an zwei Tagen (Tag 8 und Tag 20) wurden im Ablauf von Biofilter 2 jedoch höhere Werte gemessen. Die Prüfung der Werte mit dem statistischen Prüfverfahren (t-Test,  $p < 0.05$ ) ergab, daß die Unterschiede zwischen den pH-Werten der beiden Biofilterabläufe zufällig bedingt und nicht signifikant waren.

Durch die biologische Wasseraufbereitung innerhalb der Biofilter fand keine signifikante, nachweisbare Änderung des pH-Wertes statt.

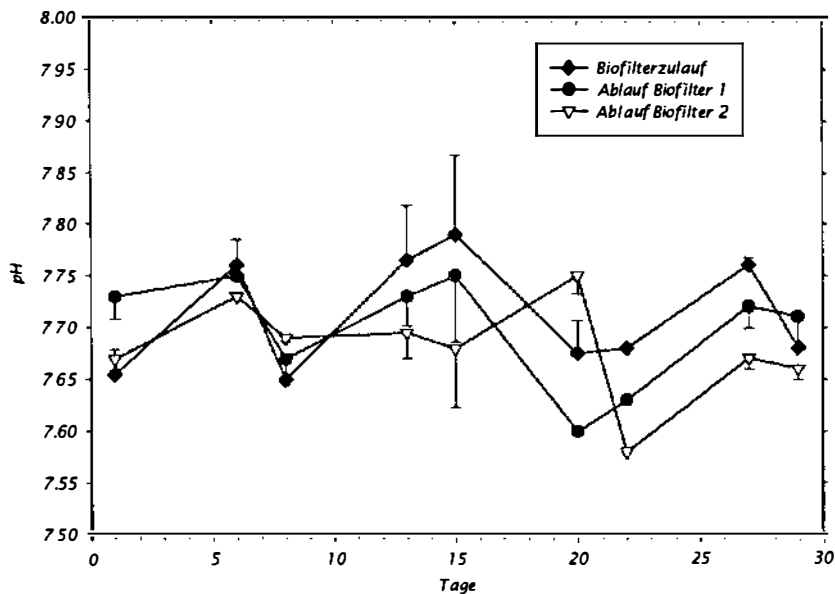


Abb. 42: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind die Mittelwerte, die beide Tagesmessungen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

### 3.4.2.3 Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter nach Erhöhung des Salzgehaltes

Bei Betrachtung des gesamten Zeitraumes ließ sich unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu zunächst ein Anstieg der Werte (bis zum 13. Tag) beobachten, dem eine kontinuierliche Abnahme der Werte folgte (Abb. 43). Die niedrigsten Werte lagen bei  $1.36 \pm 0.03 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilterzulauf),  $1.44 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilter 1) und  $1.51 \pm 0.04 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$  (Biofilter 2). Sie wurden jeweils gegen Ende des Versuchszeitraumes (Tag 27) bestimmt. Die höchsten Nitritkonzentrationen wurden zu Beginn der zweiten Versuchshälfte (Tag 13) bestimmt ( $2.87 \pm 0.05 \text{ mg L}^{-1}$  im Biofilterzulauf,  $2.82 \pm 0.25 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$  im Ablauf der beiden Biofilter). Insgesamt übertrafen an allen Punkten die mittleren Nitritwerte des Versuchszeitraumes (Tab. 20) die Mittelwerte des Langzeitversuches mit mittlerem Salzgehalt mindestens um den Faktor 2 (Biofilterzulauf), 3 (Biofilter 1) und 4 (Biofilter 2). Die Werte im Ablauf von Biofilter 1 waren an allen Tagen gegenüber Biofilter 2 niedriger. Nur am 13. Tag war die Nitritkonzentration im Ablauf von Biofilter 1 geringfügig höher. An diesem Tag lag auch der Wert im Zulauf der Biofilter über den Werten der Abläufe. Im Vergleich zu den übrigen Probenahmetagen war dies jedoch ein Ausnahmewert, da die mittleren Werte in den Biofilterabläufen sonst immer über denen des Zulaufes lagen.

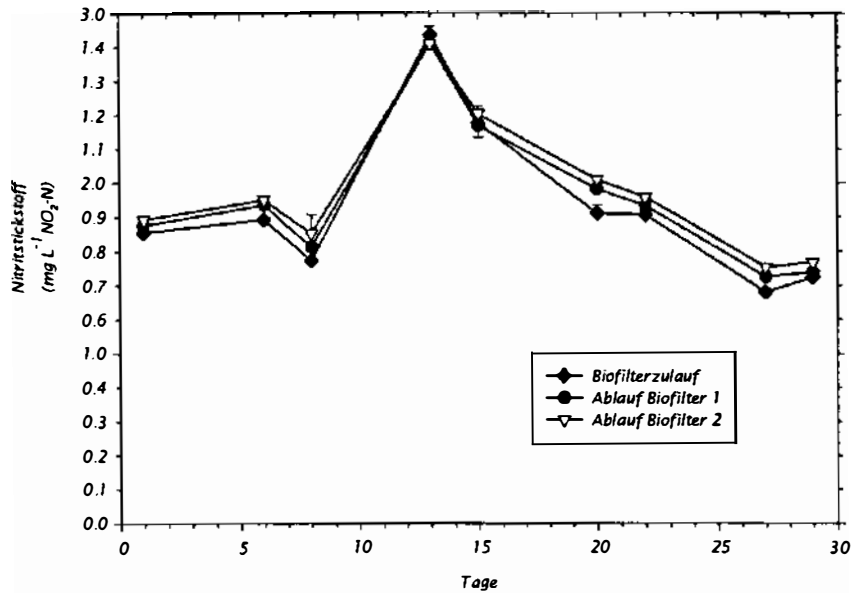


Abb. 43: Verlauf der Nitritstickstoffkonzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Standardabweichungen  $>0.05$ ).

Es wurde in beiden Biofiltern zwar Nitrit oxidiert, die nachgewiesenen Konzentrationsunterschiede zwischen dem Zulauf und den beiden Biofilterabläufen waren dabei aber nicht signifikant (Anova,  $p < 0.05$ ). Auch die Unterschiede zwischen den beiden Biofilterabläufen waren zufällig bedingt. Im Vergleich zum Versuch mit mittlerem Salzgehalt konnte nach Erhöhung des Salzgehaltes insgesamt eine Erhöhung der mittleren Nitritkonzentrationen festgestellt werden (Tab. 20). Die Mittelwerte beider Biofilterabläufe lagen über den Werten des Zulaufs.

Tab. 20: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Angabe der mittleren  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die gesamte Versuchsdauer.

	Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	1.36 - 2.87	1.45 - 2.82	1.51 - 2.82
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; $n$ )	$1.85 \pm 0.44$ ( $n=18$ )	$1.89 \pm 0.41$ ( $n=18$ )	$1.95 \pm 0.39$ ( $n=18$ )



Die Werte im Ablauf von Biofilter 2 waren höher als im Ablauf von Biofilter 1. Die Ergebnisse zeigen, daß es unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes innerhalb beider Biofilter zu einer geringfügigen Akkumulation von Nitrit kam.

3.4.2.4 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe nach Erhöhung des Salzgehaltes

Unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu lag die Nitratkonzentrationen im Zulauf der Denitrifikation nur an einem Tag über dem Wert von 40 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (Tag 22). Über die Versuchsdauer ließ sich im Zulauf eine im Durchschnitt um etwa 10 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N niedrigere Konzentration beobachten als während des Langzeitversuches mit mittlerem Salzgehalt. In Tab. 21 sind die Konzentrationsbereiche der Nitratwerte für die Probennahmestellen unter Angabe der Mittelwerte für die Versuchsdauer zusammengefaßt.

Tab. 21: Konzentrationsbereiche der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Werte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde, unter Angabe der mittleren NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s$ ; n) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion durch die Denitrifikationseinheit berechnet.

	Zulauf Denitrifikation (mg L <sup>-1</sup> )	Ablauf Denitrifikation (mg L <sup>-1</sup> )	$\Delta$ Zulauf - Ablauf (mg L <sup>-1</sup> )
Schwankungsbreite	20.0 - 41.7	5.7 - 25.0	
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	31.85 $\pm$ 7.10 (n=6)	17.49 $\pm$ 7.47 (n=6)	14.36 $\pm$ 4.58 (n=6)

Wie bereits im Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt ließ sich eine signifikante Nitratreduktion zwischen Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit nachweisen (t-Test, p<0.05). Die beiden Kurven für den Zulauf und Ablauf (Abb. 44) zeigten einen ähnlichen Verlauf, das heißt bei einer Erhöhung der Nitratkonzentration im Zulauf konnte gleichzeitig eine erhöhte Nitratkonzentration im Ablauf der Denitrifikationseinheit beobachtet werden.

Der ähnliche Verlauf beider Kurven deutet auf eine Substratsättigung des Reaktionsverlaufes oder aber auf die unzureichende Verfügbarkeit der Kohlenstoffquelle (Methanol) hin. Ab dem 15. Tag wurde die Methanolmenge von 385 ml auf 420 ml Tag<sup>-1</sup> erhöht, worauf die Nitratreduktion an den folgenden Tagen zunahm. Am letzten Probennahmetag wurden ungefähr 81% des Nitrats in der Denitrifikation reduziert, an den übrigen Tagen konnten dagegen nur Nitratreduktionen gemessen werden, die im Bereich von 22% (Tag 15) bis 46% (Tag 13) lagen. Unter Vernachlässigung des geringeren Stichprobenumfangs in diesem Versuchszeitraum wurden insgesamt Nitratreduktionen beobachtet, die im Durchschnitt um etwa 50% niedriger waren als im Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt.

Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse der Nitritbestimmungen, die parallel zu den Nitratbestimmungen im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit durchgeführt wurden.

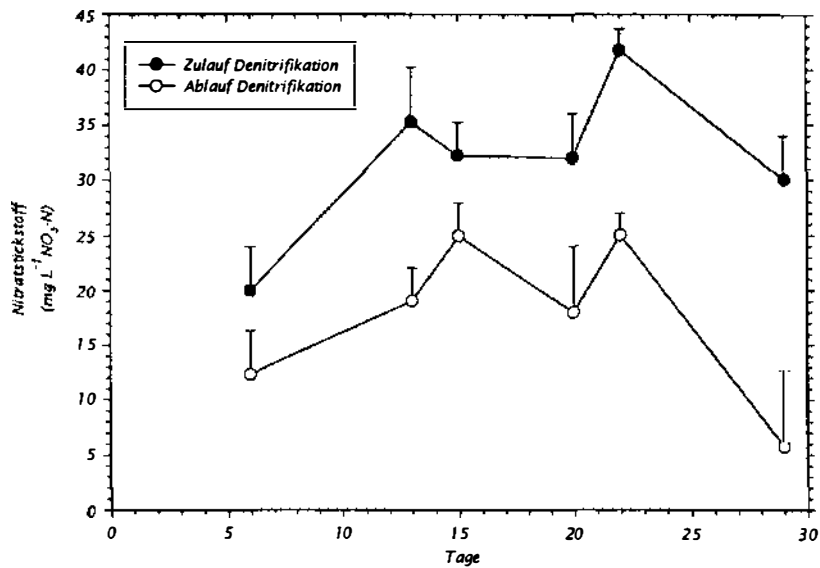


Abb. 44: Verlauf der Nitratstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3\text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

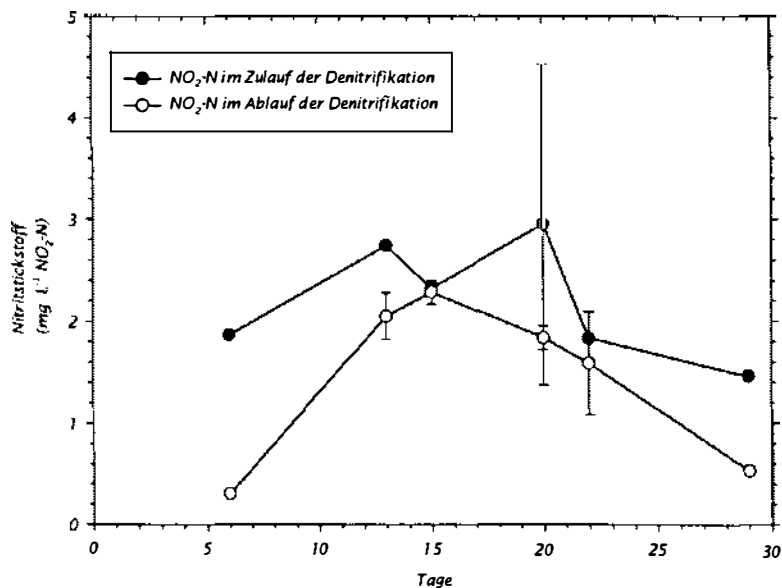


Abb. 45: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

Im Zulauf war die mittlere  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration über die gesamte Versuchsdauer signifikant höher ( $2.2 \pm 0.6 \text{ mg L}^{-1}$ ) als im Ablauf ( $1.4 \pm 0.8 \text{ mg L}^{-1}$ ) der Denitrifikationsstufe (t-Test,  $p < 0.05$ ). Bei hohen Nitratkonzentrationen im Ablauf wurden gleichzeitig auch immer hohe Nitritkonzentrationen beobachtet. Bei hoher Effizienz der Nitratreduktion war eine gleichzeitige Abnahme der Nitritwerte im Ablauf der Denitrifikationsstufe nachweisbar. Die Ergebnisse deuten auf eine Akkumulation von Nitrit bei geringerer Nitratreduktion bzw. hohen Nitratkonzentrationen hin.

### 3.4.2.5 Ammonium- und Ammoniak-Werte im Zu- und Ablauf der Biofilter nach Erhöhung des Salzgehaltes

Nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu wurden die höchsten Ammoniumkonzentrationen im Zulauf der beiden Biofilter bestimmt. Es konnte ein Anstieg des mittleren Wertes von  $1.99 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1}$  (Tag 1) um ca. 150% auf  $5.06 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ -N am Tag 29 beobachtet werden (Abb. 46). In den Abläufen beider Biofilter zeigten die Werte tendenziell den gleichen Kurvenverlauf wie im Biofilterzulauf, jedoch waren die Ammoniumwerte im Vergleich über den gesamten Versuchszeitraum niedriger. Es bestand kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Biofiltern (Anova,  $p < 0.05$ ). Am ersten Tag wurden in den Biofilterabläufen noch  $1.53 \pm 0.07$  (Biofilter 1) und  $1.40 \pm 0.06$  (Biofilter 2)  $\text{mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ -N bestimmt, am letzten Tag waren die Werte erheblich angestiegen (auf  $3.91 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ -N, Biofilter 1 und  $3.82 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ -N, Biofilter 2).

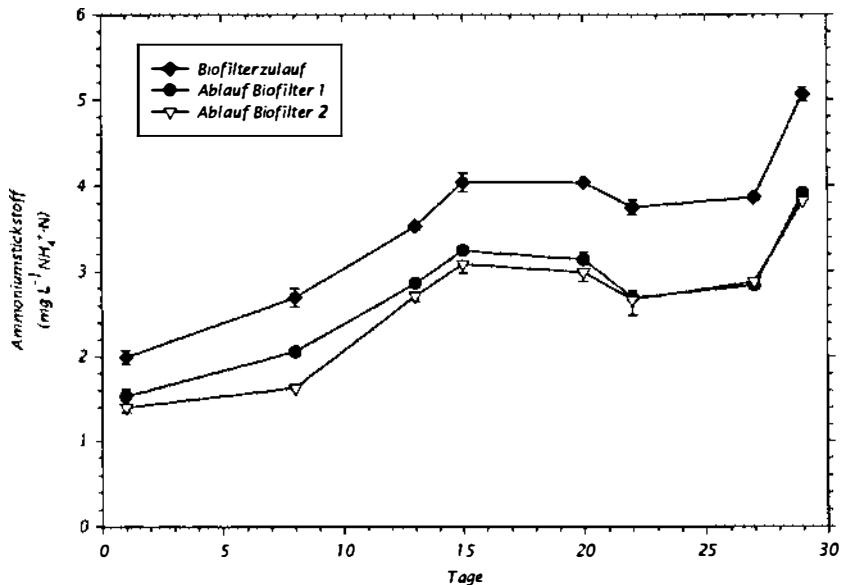


Abb. 46: Verlauf der Ammoniumstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$ -N) im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $> 0.1$ ).

Die Ammoniakwerte (Abb. 47) zeigten unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes tendenziell den gleichen Trend wie die Ammoniumwerte. Der Anstieg der Ammoniakwerte während des Versuchszeitraumes konnte größtenteils mit der pH-Erhöhung in Zusammenhang gebracht werden kann, die eine Zunahme des freien Ammoniakanteils bewirkte. Der Anstieg der Werte verlief dabei gleichmäßiger als die pH-Kurve.

Im Biofilterzulauf wurden die höchsten Ammoniakwerte an Tag 15 und Tag 29 ( $0.13 \text{ mg L}^{-1}$  und  $0.12 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ ) beobachtet. Am achten Tag wurden die höchsten Ammoniakwerte im Ablauf von Biofilter 1 bestimmt. An den übrigen Probennahmetagen waren die Werte immer im Zulauf der Biofilter am höchsten. Die Werte in den Biofilterabläufen zeigten einen ähnlichen Kurvenverlauf wie im Biofilterzulauf. Zwischen beiden Biofiltern wurden über den gesamten Versuchszeitraum erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede nachgewiesen (Annova,  $p < 0.05$ ), da beide Biofilter weder in den Ammoniumwerten noch in den pH-Werten signifikante Unterschiede zeigten.

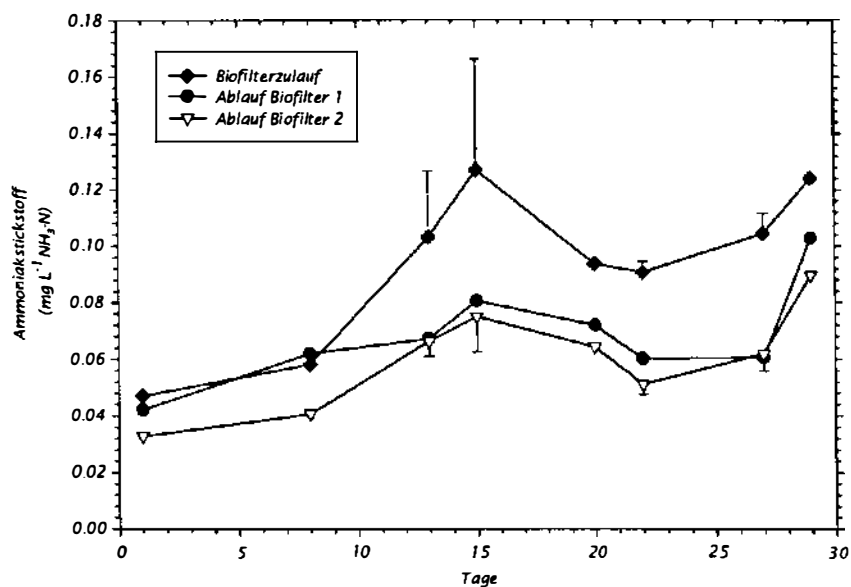


Abb. 47: Verlauf der Ammoniakstickstoffkonzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in den Abläufen der beiden Biofilter der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $> 0.01$ ).

In Tab. 22 sind die Konzentrationsbereiche der Ammonium- und Ammoniak-Werte unter Angabe der mittleren Konzentrationen für die Versuchsdauer zusammengefaßt. Die höchsten Ammoniumdifferenzen zwischen Biofilterzulauf und den Biofilterabläufen wurden bei einer mittleren Ammoniumkonzentration von  $5.06 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (Tag 29) beobachtet und lagen bei  $1.15 \text{ mg L}^{-1}$  für Biofilter 1 und  $1.24 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  für Biofilter 2.

Tab. 22: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{NH}_3\text{-N}$ -Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt.

	Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	1.99 – 5.06 $3.62 \pm 0.93$ ( $n=8$ )	1.53 – 3.91 $2.79 \pm 0.73$ ( $n=8$ )	1.40 – 3.82 $2.65 \pm 0.79$ ( $n=8$ )
$\text{NH}_3\text{-N}$	0.05 – 0.13 $0.09 \pm 0.03$ ( $n=8$ )	0.04 – 0.10 $0.07 \pm 0.02$ ( $n=8$ )	0.03 – 0.09 $0.06 \pm 0.02$ ( $n=8$ )

### 3.4.2.6 Ammonium-Oxidationsraten $r$ der Biofilter nach Erhöhung des Salzgehaltes

Wie in den Versuchen mit mittlerem Salzgehalt ergaben sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen beider Biofilter bei gleicher Ammoniumkonzentration unterschiedliche Ammonium-Oxidationsraten  $r$  für beide Biofilter (Abb. 48). Auch in diesem Versuch war der Niveauunterschied zwischen beiden Biofiltern auf dem 95%-Niveau signifikant (Ergebnis der Ancova). Die höchsten Ammonium-Oxidationsraten  $r$  wurden von Biofilter 2 erreicht.

Die Beziehung zwischen  $r$  und der Ammoniumkonzentration im Zulauf zeigte für beide Biofilter eine positive lineare Korrelation (Abb. 48). Eine Steigerung von  $r$  erfolgte in beiden Biofiltern in Abhängigkeit von einer Zunahme der Ammoniumkonzentration. Der Unterschied zwischen den Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beider Biofilter war während der gesamten Versuchsdauer signifikant (Ancova,  $p < 0.05$ ).

Die höchsten  $r$ -Werte wurden von beiden Biofiltern entsprechend der größten Ammoniumdifferenz ( $\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) an Tag 29, bei der mittleren Ammoniumkonzentration von  $5.06 \pm 0.08 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  erreicht ( $0.39 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$  für Biofilter 1 und  $0.66 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  für Biofilter 2). Als mittlere  $r$ -Werte über die gesamte Versuchsdauer wurden  $0.25 \pm 0.10$  (Biofilter 1) und  $0.46 \pm 0.13$  (Biofilter 2) erreicht. Der Vergleich der Regressionsgeraden zeigte keinen signifikanten Unterschied bei der Steigung. Zwischen den Achsenschnittpunkten beider Geraden wurde ein signifikanter Unterschied nachgewiesen ( $p < 0.05$ ), und die Regressionsgeraden verlaufen parallel.

Mit einem fast identischen Korrelationskoeffizienten konnte in beiden Biofiltern eine Steigerung von  $r$  bei einem ansteigenden Ammoniumkonzentrationen beobachtet werden.

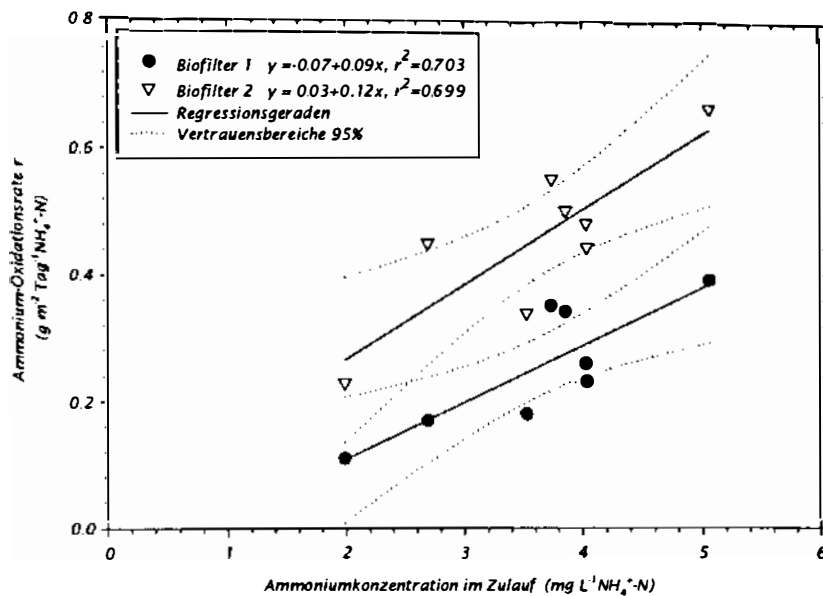


Abb. 48: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Im Vergleich zum Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, in welchem Ammonium-Belastungsraten  $L$  der Biofilmoberflächen in einem Bereich von  $0.10 - 0.40 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  beobachtet wurden, waren die  $L$ -Werte unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu deutlich höher (Abb. 49). Es wurden  $L$ -Werte im Bereich von  $0.5$  bis  $2.7 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  nachgewiesen. Die Ursache für den Anstieg waren die höheren Ammoniumkonzentrationen im Biofilterzulauf.

In beiden Biofiltern korrelierte  $r$  linear mit  $L$  (Abb. 49). Die beiden Regressionsgeraden zeigten im Gegensatz zum Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt einen signifikanten Unterschied beim Achsenabschnitt (Regressionsgeradenvergleich,  $p < 0.05$ ). Der statistische Vergleich (Ancova,  $p < 0.05$ ) zeigte, daß bei Berücksichtigung der unterschiedlichen  $L$ -Werte zwischen den Ammonium-Oxidationsraten beider Biofilter signifikante Unterschiede bestanden.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit mittlerem Salzgehalt wurde die Ammoniumoxidation beider Biofilter signifikant unterschiedlich durch die Ammoniumkonzentrationen im Zulauf beeinflusst.

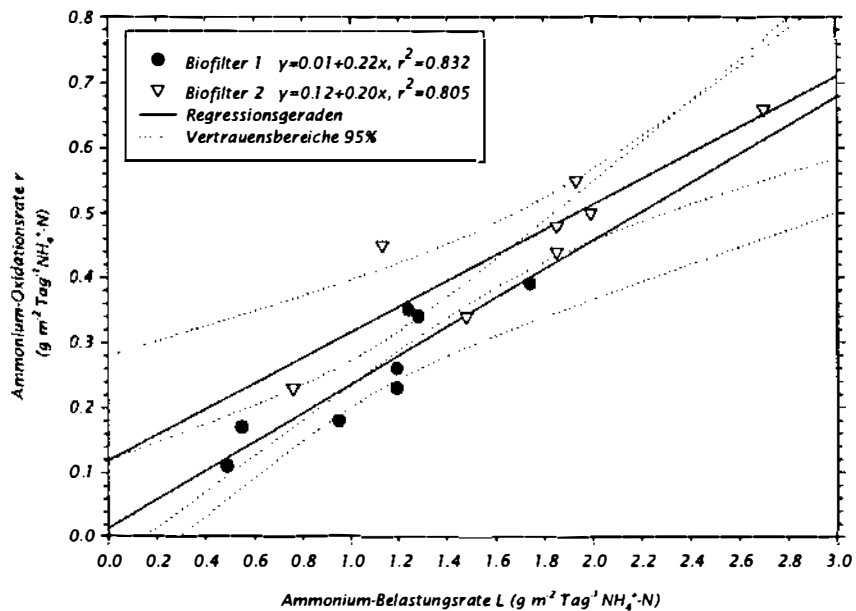


Abb. 49: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

### 3.4.2.7 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung nach Erhöhung des Salzgehaltes

Das Verhältnis von  $\text{NO}_2^-$ -N zu  $\text{NH}_4^+$ -N war über die gesamte Versuchsdauer im Ablauf der beiden Biofilter gleich. Im Durchschnitt lag das Verhältnis bei  $0.8 \pm 0.2$  (Biofilter 1) und  $0.8 \pm 0.3$  (Biofilter 2). Insgesamt variierte es in Abhängigkeit von der Nitrifikationsleistung der Biofilter in einem Bereich von 0.4 bis 1.1 (Biofilter 1) und 0.4 bis 1.3 (Biofilter 2). Ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Konzentrationen beider Stickstoffkomponenten im Ablauf beider Biofilter konnte mit einer linearen Regression nicht nachgewiesen werden (Abb. 50). Ein bestimmtes Verhältnis in Abhängigkeit von der Nitrifikationsleistung der Biofilter stellte sich während der gesamten Versuchsdauer nicht ein.

In beiden Biofiltern konnte während des Versuchszeitraumes dennoch ein Zusammenhang zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  beobachtet werden (Abb. 51). Wie in den Versuchen mit mittlerem Salzgehalt wurde dabei ein Anstieg von  $r$  bei einer Erhöhung von  $\Delta$  beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, daß die Ammoniumoxidation in beiden Biofiltern immer gleichzeitig mit einer Nitritoxidation verbunden war.

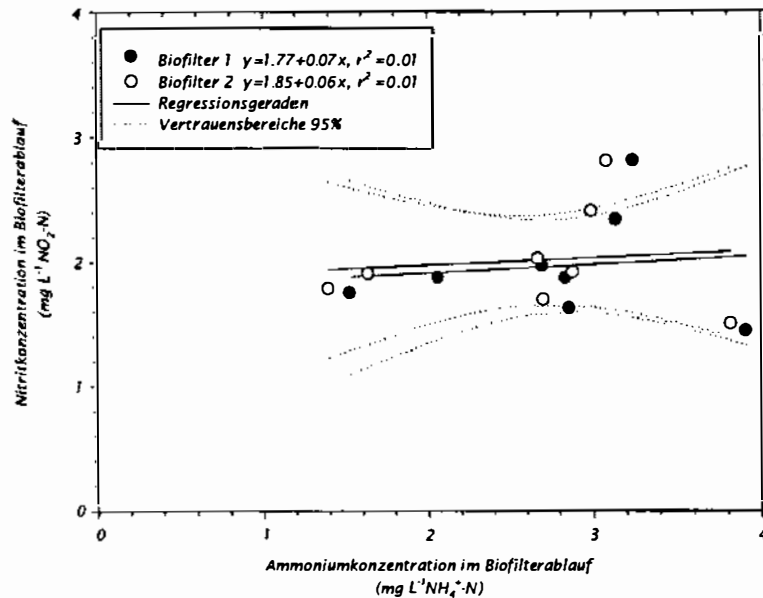


Abb. 50: Beziehung zwischen der Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

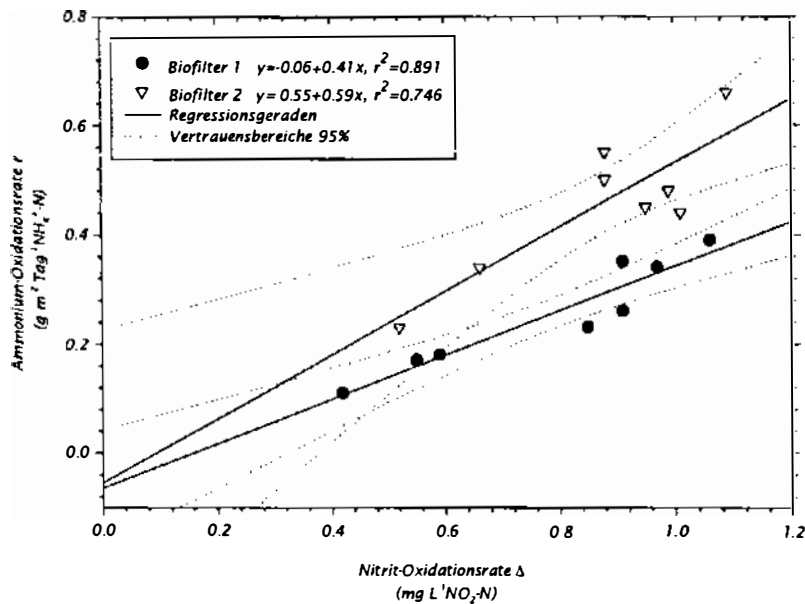


Abb. 51: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N} = [\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} \cdot \text{Ablauf} + \text{NO}_2\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) beider Biofilter während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.



Der kontinuierliche Ammoniumanstieg, der während des Versuchszeitraumes beobachtet wurde, verursachte einen Anstieg der Leistungseffizienz sowohl des ersten wie auch des zweiten Nitrifikationsschrittes. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß in beiden Biofiltern der zweite Reaktionsschritt der Nitrifikation (die Nitratation) zunächst mit leichter Zeitverzögerung einsetzte und im Reaktionsverlauf anscheinend noch nicht substratgesättigt war.

Der Vergleich der Regressionsgeraden ( $p < 0.05$ ) zeigte einen signifikanten Unterschied der Achsenabschnitte. Die spezifische Ammonium-Oxidationsrate  $r$  war in Biofilter 2 in Abhängigkeit von der Nitritoxidation signifikant höher als in Biofilter 1 (Ergebnis der Ancova,  $p < 0.05$ ). In Biofilter 2 akkumulierte deshalb zunächst aufgrund der höheren Ammoniumoxidation mehr Nitrit (das anschließend zu Nitrat oxidiert wurde) als in Biofilter 1.

Abb. 52 zeigt die  $r$ -Werte beider Biofilter bei gleicher Durchflußrate in Abhängigkeit von der Nitritkonzentration im Zulauf. Die Werte streuten in beiden Biofiltern in hohem Maße um die Regressionsgeraden.

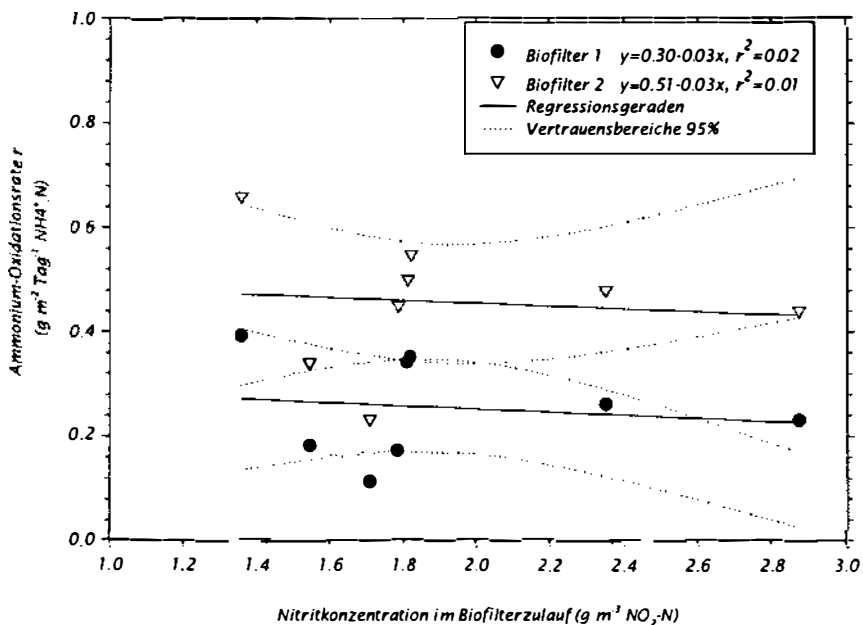


Abb. 52: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf während eines Langzeitversuchs (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=8$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Der niedrige Korrelationskoeffizient beider Regressionen war nicht signifikant (F-Test,  $p < 0.05$ ). Es ließ sich kein eindeutiger linearer Zusammenhang zwischen der Nitritkonzentration und dem Niveau von  $r$  erkennen. Für gleiche Nitritkonzentrationen wurden innerhalb

eines Biofilters zeitweise  $r$ -Werte beobachtet, die um mehr als 100% variierten. Der Regressionsgeradenvergleich zeigt einen signifikanten Unterschied beim Achsenabschnitt ( $p < 0.05$ ).

Die Parallelität beider Regressionsgeraden zeigte, daß für beide Biofilter der gleiche (negative) Zusammenhang zwischen Ammoniumoxidation und der Nitritkonzentration im Zulauf bestand; in beiden Biofiltern erfolgte keine Steigerung der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  mit Zunahme der Nitritkonzentration. Höhere Nitritkonzentrationen im Zulauf der Biofilter scheinen eher zu einer Abnahme von  $r$  geführt zu haben.

### 3.5. Biologische Wasseraufbereitung bei hohem Salzgehalt (30psu) über längere Zeiträume (Versuch 4)

#### 3.5.1 Versuchsablauf sowie Temperatur- und Sauerstoffbedingungen in den Biofiltern

Der Versuch wurde durchgeführt, nachdem das experimentelle Kreislaufsystem sechs Wochen bei konstant hohem Salzgehalt (30 psu) betrieben worden war. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 30 Tage. Die Fische wurden vor Versuchsbeginn gleichmäßig auf die vier Haltungsbecken verteilt und zu Beginn und am Ende des Versuchszeitraumes gewogen.

Die Bestimmung der wasserchemischen Qualitätskriterien erfolgte wie in den vorangegangenen Versuchen zweimal täglich (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) im Abstand von zwei bis vier Tagen. Abbildung 53 zeigt die Wassermengen, die täglich aus dem Vorratsbehälter (Nordseewasser, 30 psu) zur Wassererneuerung in das Kreislaufsystem eingeleitet wurden. Die Wassererneuerung betrug zwischen 560 und 760 L Tag<sup>-1</sup>. Die zugeleiteten Mengen entsprachen einer mittleren täglichen Wassererneuerung über den Versuchszeitraum von 672 L Tag<sup>-1</sup> bzw. 7.0% des gesamten Systemwasservolumens (9.6 m<sup>3</sup>). Ab dem 14. Tag erfolgte eine Erniedrigung der Wassererneuerung auf etwa 560 L Tag<sup>-1</sup>. Diese Austauschmenge wurde bis zum Ende des Versuches beibehalten, mit Ausnahme von zwei Tagen, an denen 760 L (Tag 19) und 690 (Tag 21) L Tag<sup>-1</sup> ausgetauscht wurden.

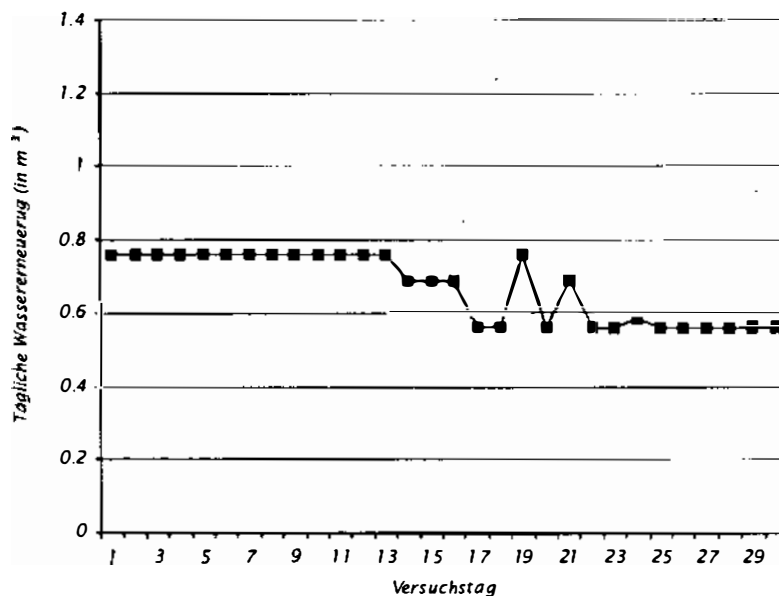


Abb. 53: Wassermenge (in m<sup>3</sup> Nordseewasser), die dem Kreislaufsystem während des Langzeitversuchs (30 Tage) bei hohem Salzgehalt (30 psu) täglich zugegeben wurde, um die Verluste durch abgelassene Wassermengen, Spritzwasser, Verdunstung und entnommene Probenvolumina auszugleichen.

In Tab. 23 sind die Ergebnisse der Sauerstoff- und Temperaturmessungen vorgestellt, welche die Bedingungen über den Versuchszeitraum dokumentieren.

Eine geringfügige Erwärmung des Wassers wurde nur in Biofilter 2 beobachtet. Die mittlere Sauerstoffkonzentration war im Biofilterzulauf über den gesamten Versuchszeitraum höher als in den Abläufen beider Biofilter. Wie in dem Langzeitversuch, der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt worden war, zeigte Biofilter 2 eine geringfügig höhere mittlere Sauerstoffkonzentration als Biofilter 1.

Tab. 23: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im gemeinsamen Zulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x} \pm s$  = Mittelwert mit Standardabweichung,  $n$  = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten.

Meßpunkt	Temperatur (°C)	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )
Biofilterzulauf	25.85 ± 0.59 (n=3696)	7.36 ± 0.59 (n=3696)
Ablauf Biofilter 1	25.84 ± 0.64 (n=3696)	6.93 ± 0.29 (n=3696)
Ablauf Biofilter 2	26.03 ± 0.64 (n=3696)	7.11 ± 0.39 (n=3696)

### 3.5.2 Ergebnisse des Langzeitversuches mit konstant hohem Salzgehalt (30 psu)

#### 3.5.2.1 Wachstum der Versuchsfische bei hohem Salzgehalt

In Tab. 24 sind die Gewichts- und Längenzunahmen sowie die Zunahme der Gesamtbio-masse der Fische für den Versuchszeitraum zusammengefaßt. Es konnte nur eine geringfü-gige Zunahme (insgesamt 0.76 kg) der Fischbiomasse in der Kreislaufanlage festgestellt werden. Die geringe Zunahme der Gesamtbio-masse ist nicht etwa auf eine außergewöhnlich hohe Sterblichkeit der Versuchsfische zurückzuführen (vergleiche Kapitel 3.1.1), sondern auf die schlechte Wachstumsleistung der Fische während des Versuchszeitraums.

Das bessere Wachstum wurde bei den kleineren Versuchsfischen (Becken 1 und 2) beobachtet. Die maximale Wachstumsrate war 3 - 5mal höher als die der größeren Versuchs-fische (Becken 3 und 4). Im Längenzuwachs zeigten die kleineren Fische mit 18 - 20%iger Zunahme ihrer Ausgangsgröße ebenfalls einen Vorsprung gegenüber den größeren Fischen (Längenzuwachs zwischen 14% und 15% ihrer Ausgangslänge zum Versuchsbeginn). Im Gegensatz zum Langzeitversuch, der unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurde, zeigten die kleineren Fische demnach ein besseres Wachstum. Wie in den vorausgegangenen Versuchen zeigten die beiden Becken der jeweiligen Größensortie-rung wieder zufriedenstellende Übereinstimmungen in den Wachstumsraten und den To-tallängen.

Tab. 24: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O. niloticus* bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe (n=30). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x}_{\text{Ende}} - \bar{x}_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet.

	Becken 1	Becken 2	Becken 3	Becken 4	Gesamt
Besatz in kg (Versuchsbeginn)	28.36 (n=116)	29.93 (n=118)	49.4 (n=97)	55.2 (n=121)	162.89 (n=446)
Besatz in kg (Versuchsende)	35.05 (n=112)	32.80 (n=114)	46.2 (n=86)	49.6 (n=104)	163.65 (n=416)
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsbeginn)	253.0 $\pm$ 65.0	254.0 $\pm$ 76.6	515.0 $\pm$ 130.4	460.0 $\pm$ 80.0	-
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsende)	323.0 $\pm$ 85.5	290.0 $\pm$ 105.0	544.0 $\pm$ 131.0	482.0 $\pm$ 89.8	-
Max. Wachstumsrate (% Zuwachs Tag <sup>-1</sup> )	0.83	0.60	0.15	0.19	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsbeginn)	20.3 $\pm$ 1.3	20.0 $\pm$ 1.5	26.0 $\pm$ 2.0	24.0 $\pm$ 2.5	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsende)	24.5 $\pm$ 2.7	23.7 $\pm$ 2.3	29.7 $\pm$ 2.8	27.7 $\pm$ 2.6	-

### 3.5.2.2 pH-Schwankungen in den Biofiltern bei hohem Salzgehalt

In Biofilter 2 nahm der pH-Wert mit fortschreitender Versuchsdauer ab (Abb. 54). Der pH-Wert im Ablauf von Biofilter 1 war niedriger als im Zulauf, ein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten beider Meßpunkte konnte jedoch nicht nachgewiesen werden (Annova,  $p < 0.05$ ). In den vorausgegangenen Versuchen konnte keine signifikante Abnahme des pH-Werts in den Biofiltern beobachtet werden.

Die pH-Werte im Ablauf von Biofilter 2 waren niedriger als im Ablauf von Biofilter 1. Über die gesamte Versuchsdauer betrachtet bestand zwischen den Mittelwerten beider Biofilterabläufe aber kein signifikanter Unterschied.

Die niedrigsten Werte wurden am Versuchsbeginn gemessen (7.63 im Biofilterzulauf,  $7.59 \pm 0.10$ , Biofilter1 und  $7.60 \pm 0.03$ , Biofilter 2). Die höchsten Tagesmittelwerte wurden zwei Tage später (Tag 3) gemessen ( $7.86 \pm 0.01$  im Biofilterzulauf,  $7.85 \pm 0.10$  in Biofilter 1 und  $7.83 \pm 0.03$  in Biofilter 2). Die niedrigen pH-Werte des ersten Tages können u.a. durch einen starken Verbrauch von System-Alkalinität erklärt werden. Zu dem Verbrauch der Alkalinität kam es durch eine hohe Ammonium-Oxidationsrate  $r$ , die in beiden Biofiltern an diesem Tag beobachtet werden konnte (vergleiche Kapitel 3.5.2.6).

Als mittlere pH-Werte über die gesamte Versuchsdauer wurden  $7.89 \pm 0.07$  im Biofilterzulauf,  $7.78 \pm 0.08$  im Biofilter 1 und  $7.72 \pm 0.08$  im Biofilter 2 berechnet. Die Werte sind mit den entsprechenden Mittelwerten, die während des Langzeitversuchs mit mittlerem Salzgehalt gemessen wurden, vergleichbar.

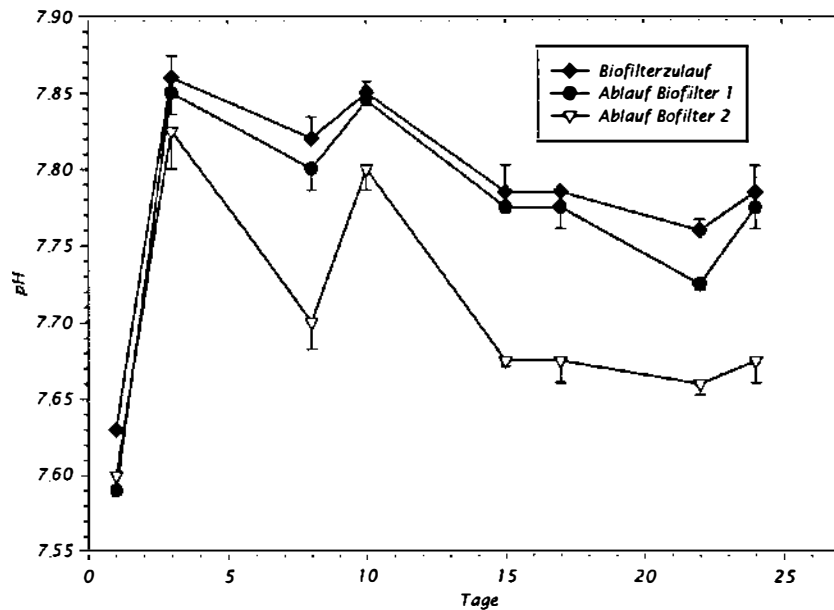


Abb. 54: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind die Mittelwerte, die beide Tagesmessungen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

### 3.5.2.3 Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei hohem Salzgehalt

Der Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt zeichnete sich gegenüber den vorausgegangenen Versuchszeiträumen durch einen geringeren Stichprobenumfang aus. An zwei Probenahmetagen (Tag 17 und Tag 29) verhinderte eine starke Wassertrübung im Kreislaufsystem die Durchführung der Nitritbestimmung. Die starke Trübung wurde wahrscheinlich durch Biofilmpartikel, die von den Füllkörperoberflächen abgelöst wurden, verursacht. Die Funktion der Biofilter wurde durch diesen Prozeß nicht eingeschränkt. Die verursachte Wassertrübung konnte allerdings auch durch mehrmaliges Filtrieren der Proben nicht beseitigt werden. Auch die Berücksichtigung des Trübungsblindwertes der Proben führte in diesem Fall nicht zu aussagekräftigen, reproduzierbaren Ergebnissen.

Die Auswertung der übrigen sieben Tage ließ an allen drei Punkten deutlich einen ansteigenden Trend der Nitritkonzentrationen bis zum 22. Tag erkennen. Anschließend nahmen die Werte wieder ab (Abb. 55).

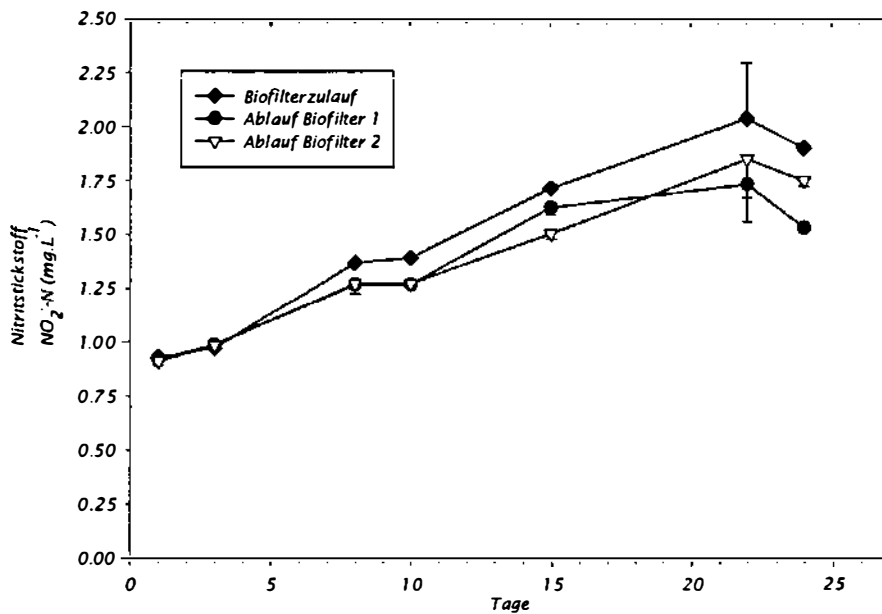


Abb. 55: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) bei hohem Salzgehalt (30 psu) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

Tab. 25 faßt die Mittelwerte der Nitritkonzentrationen über die Versuchsdauer zusammen. Die niedrigsten Tagesmittelwerte wurden am ersten Tag des Versuchszeitraums bestimmt. Sie lagen bei  $0.93 \pm 0.02 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilterzulauf),  $0.93 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilter 1) und  $0.91 \pm 0.02 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$  (Biofilter 2). An Tag 3 lagen die Nitritkonzentrationen beider Abläufe mit jeweils  $0.012 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$  nur geringfügig über der Konzentration des Biofilterzulaufs. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß an Tag 3 in den Biofiltern Nitrit geringfügig akkumulierte.

Tab. 25: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Angabe der mittleren  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration ( $\bar{x} \pm s; n$ ) für die gesamte Versuchsdauer.

	Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	0.93 – 2.04	0.93 – 1.74	0.91 – 1.85
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s; n$ )	$1.45 \pm 0.43$ (n=14)	$1.35 \pm 0.32$ (n=14)	$1.34 \pm 0.34$ (n=14)

Gegen Ende des Versuchszeitraums wurden die höchsten Konzentrationen nachgewiesen ( $2.04 \pm 0.26 \text{ mg L}^{-1}$  im Biofilterzulauf,  $1.74 \pm 0.17 \text{ mg L}^{-1}$  im Biofilter 1 und  $1.85 \pm 0.18 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_2^-$ -N im Biofilter 2). Vernachlässigt man die hohen Nitritwerte des dritten Tages, so wurden von den Biofiltern während des gesamten Versuchszeitraums immer mindestens 1% (Biofilter 1) und 2% (Biofilter 2) der Nitrit-Zulaufmenge oxidiert.

Eine signifikante Änderung der Nitritkonzentration durch die Biofilter konnte während des Versuchs nicht festgestellt werden. Das Ergebnis des statistischen Prüfverfahrens (Annova,  $p < 0.05$ ) zeigte, daß die unterschiedlichen Nitritkonzentrationen beider Biofilterabläufe zufällig bedingt waren. Das verdeutlicht auch der Mittelwert für den gesamten Versuchszeitraum, der bei beiden Biofiltern nur um  $0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ -N variierte. Das statische Prüfverfahren zeigte weiterhin, daß auch die Differenzen zwischen beiden Biofilterabläufen und dem Zulauf nicht signifikant waren ( $p < 0.05$ ). Alle beobachteten Werte lagen deutlich unter den Konzentrationen, die während des Langzeitversuchs, der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurde, bestimmt wurden. Gegenüber den Konzentrationen bei mittlerem Salzgehalt war allerdings eine signifikante Erhöhung der durchschnittlichen  $\text{NO}_2^-$ -N-Werte um  $0.60 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilterzulauf),  $0.75 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilter 1) und  $0.87 \text{ mg L}^{-1}$  (Biofilter 2) zu beobachten.

#### 3.5.2.4 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe bei hohem Salzgehalt

Tabelle 26 zeigt die Konzentrationsbereiche und Mittelwerte der Nitratbestimmungen im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei hohem Salzgehalt. Im Laufe des Versuchs kam es im Zulauf zu einem Anstieg der Nitratkonzentration von  $26.5 \pm 5.7 \text{ mg L}^{-1}$  auf  $45.1 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ -N (Abb. 56). Der Anstieg wurde nur durch ein leichtes Absinken der Werte am 10. Tag unterbrochen. Im Ablauf schwankten die Werte zwischen  $14.9$  und  $39.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N.

Die Nitrat-Reduktionsleistung der Denitrifikationsstufe lag zwischen 14% (Tag 22) und 48% (Tag 3). Sie war bei dem hohen Salzgehalt mit den Werten der Langzeitversuche, die bei mittlerem Salzgehalt sowie nach Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurden, vergleichbar.

Tab. 26: Konzentrationsbereiche der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage), unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s$ ; n) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet.

	Zulauf Denitrifikation ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Denitrifikation ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\Delta$ Zulauf - Ablauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Schwankungsbreite	26.5 - 45.1	14.9 - 39.2	
Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	$33.25 \pm 7.42$ (n=6)	$20.88 \pm 9.73$ (n=6)	$12.38 \pm 4.38$ (n=6)



Die Nitratkonzentration im Ablauf der Denitrifikationseinheit war über die Versuchsdauer im Vergleich zu allen anderen Versuchen am höchsten. Methanol wurde während der gesamten Versuchsdauer in gleicher Menge dosiert ( $385 \text{ ml Tag}^{-1}$ ), und auch die interne Zirkulationsrate war mit  $500 \text{ L h}^{-1}$  über den gesamten Zeitraum konstant (und damit mit den vorangegangenen Versuchsreihen vergleichbar). Die Durchflußmenge war mit  $200 \text{ L h}^{-1}$  während der gesamten Versuchsdauer ebenfalls konstant.

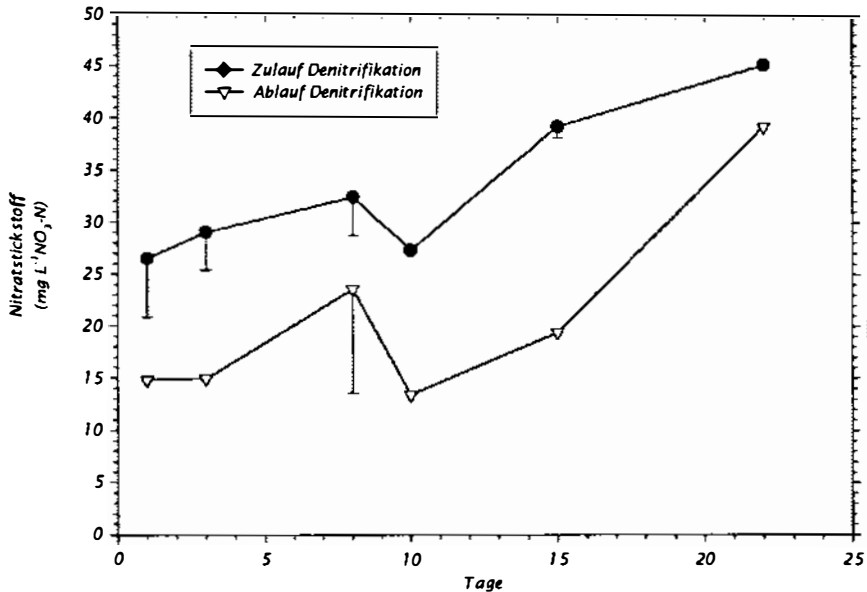


Abb. 56: Verlauf der Nitratstickstoffkonzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

Parallel zum Anstieg der Nitratkonzentration konnte auch eine Erhöhung der Nitritwerte beobachtet werden (Abb. 57). Der Anstieg der Nitrit- und Nitratkonzentrationen im Zulauf kann auf eine Zunahme der Ammoniumoxidation durch die beiden Biofilter zurückgeführt werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in beiden Biofiltern eine Zunahme der Leistungseffizienz für beide Reaktionsschritte der Nitrifikation stattfand.

Mit einem Anstieg der Nitratwerte erfolgte parallel auch der Anstieg der Nitritwerte im Ablauf der Denitrifikationsstufe. Die Mittelwerte der gesamten Versuchsdauer lagen bei  $1.46 \pm 0.4$  (Zulauf) und  $1.54 \pm 0.8$  (Ablauf). Ab dem 10. Tag wurden im Ablauf geringfügig höhere Werte bestimmt als im Zulauf der Denitrifikationsstufe (nicht signifikant, t-Test,  $p < 0.05$ ). Die Erhöhung der Nitritwerte im Ablauf deutet auf eine mögliche Nitritakkumulation durch einen unvollständigen Ablauf der Denitrifikation hin. Nitrit akkumulierte dabei als intermediäres Zwischenprodukt des Reduktionsprozesses.

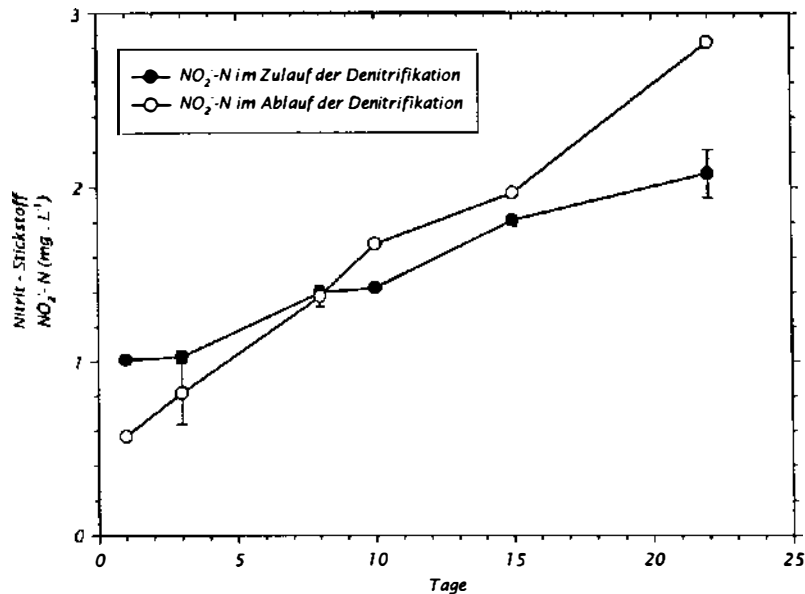


Abb. 57: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken).

### 3.5.2.5 Ammonium- und Ammoniakwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei hohem Salzgehalt

Während des Versuchs mit konstant hohem Salzgehalt wurden die höchsten Ammoniumkonzentrationen im Zulauf beider Biofilter bestimmt (Abb. 58). Zunächst erfolgte ein Anstieg der mittleren Konzentration von  $3.05 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1}$  auf  $3.6 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  (Tag 3). Anschließend war eine Abnahme der Werte zu beobachten. Abgesehen von einem erneuten kurzfristigen Anstieg der Werte (auf  $2.9 \pm 0.05 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  am Tag 10) waren die Werte im Zulauf niedriger als zu Beginn des Versuches. Der Verlauf der niedrigeren Werte, die in beiden Biofilterabläufen gemessen wurden, folgte dem Trend der Zulaufwerte. In beiden Biofilterabläufen zeigten die Werte zum Versuchsende die gleiche abnehmende Tendenz.

Zu Beginn des Versuches wurde die höchste Abweichung zwischen den Werten beider Biofilterabläufe beobachtet ( $2.35 \pm 0.05 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  in Biofilter 1 und  $1.74 \pm 0.09 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  in Biofilter 2). An den folgenden Tagen waren die Unterschiede nur geringfügig, wobei die Ammoniumwerte von Biofilter 1 meist über den Werten von Biofilter 2 lagen. Die höchste Abweichung vom Biofilterzulauf wurde in Biofilter 2 beobachtet ( $1.30 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  bei  $3.05 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  im Zulauf am Tag 1).

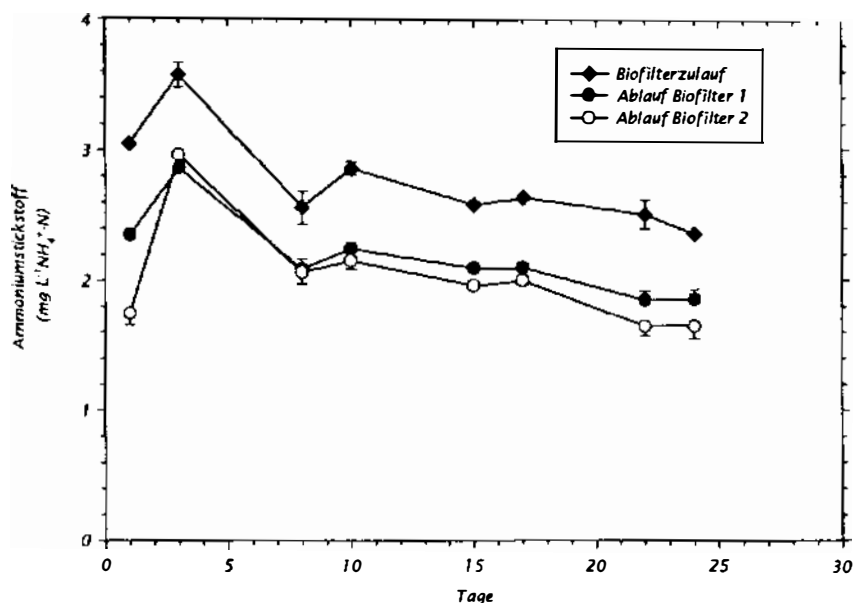


Abb. 58: Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.05$ ).

In Biofilter 1 wurden als größte Differenz zwischen Zu- und Ablauf  $0.72 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  nachgewiesen (bei einer Ammoniumkonzentration von  $3.58 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  am Tag 3). Über die gesamte Versuchsdauer gesehen waren die Unterschiede zwischen den Konzentrationen beider Biofilter aber zufällig bedingt (Annova,  $p < 0.05$ ). Die Ergebnisse zeigen, daß in beiden Biofiltern die gleiche Menge an Ammonium oxidiert wurde.

Die Ammoniakwerte (Abb. 59) zeigten den gleichen Trend wie die Ammoniumwerte; sie stiegen am Versuchsbeginn rasch an und nahmen an den Folgetagen ab. Die höchsten Werte wurden erwartungsgemäß immer im Biofilterzulauf nachgewiesen. Ein Anstieg bzw. eine Abnahme der Ammoniakwerte trat in Abhängigkeit von einer Erhöhung bzw. Erniedrigung des pH-Wertes ein (Dissoziationsgleichgewicht des Gesamtammoniums).

Die Unterschiede zwischen den Ammoniakwerten beider Biofilterabläufe waren zufällig bedingt (t-Test,  $p < 0.05$ ). Im Zulauf der Biofilter wurden die höchsten mittleren Werte an den Tagen 3 und 10 kalkuliert ( $0.15$  bzw.  $0.11 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ ). In den Biofilterabläufen waren die mittleren Konzentrationen an Tag 3 ( $0.10 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ , Biofilter 1 und  $0.11 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ , Biofilter 2) und am Tag 10 ( $0.08 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ , Biofilter 1 und  $0.07 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ , Biofilter 2) ebenfalls am höchsten. Tabelle 27 zeigt die Konzentrationsbereiche, in denen die Ammonium- und Ammoniak-Werte bestimmt wurden unter Angabe der mittleren Konzentrationen für die Versuchsdauer.

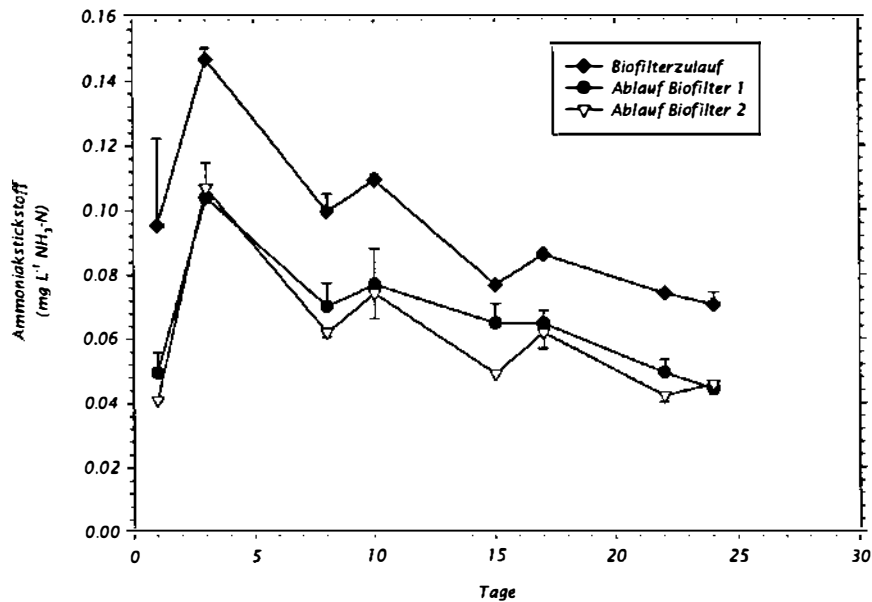


Abb. 59: Verlauf der Ammoniakstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter der experimentellen Kreislaufanlage bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.01$ ).

Die Konzentrationsbereiche und die Mittelwerte der Ammoniakbestimmungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen, die während des Langzeitversuches unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes erhalten wurden.

Tab. 27: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{NH}_3\text{-N}$ -Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage), unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt.

	Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	2.36 – 3.57 $2.76 \pm 0.39$ ( $n=8$ )	1.85 – 2.86 $2.19 \pm 0.35$ ( $n=8$ )	1.65 – 2.96 $2.02 \pm 0.46$ ( $n=8$ )
$\text{NH}_3\text{-N}$	0.07 – 0.15 $0.09 \pm 0.02$ ( $n=8$ )	0.04 – 0.10 $0.07 \pm 0.02$ ( $n=8$ )	0.04 – 0.10 $0.06 \pm 0.02$ ( $n=8$ )

3.5.2.6 Ammonium-Oxidationsraten  $r$  der Biofilter bei hohem Salzgehalt

Für die beiden Biofilter ließen sich in Übereinstimmung mit den vorausgegangenen Versuchen unterschiedliche Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beobachten (Abb. 60). Der Niveauunterschied zwischen beiden Biofiltern war signifikant (Ancova,  $p < 0.05$ ). Der höchste  $r$ -Wert wurde in Biofilter 2 erreicht ( $0.50 \text{ g L}^{-1} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  am Tag 1), bei einer Ammoniumkonzentration im Zulauf von  $3.05 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ . In Biofilter 1 wurde als höchster  $r$ -Wert nur  $0.22 \text{ g L}^{-1} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (Tag 22) nachgewiesen. Bei gleicher Ammoniumkonzentration wurden in Biofilter 2 Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beobachtet, die zeitweise 100% höher waren als in Biofilter 1 (Abb. 60). Die Ergebnisse zeigen, daß die spezifischen Oberflächen der Biofilter einen Einfluß auf das Niveau von  $r$  hatten.

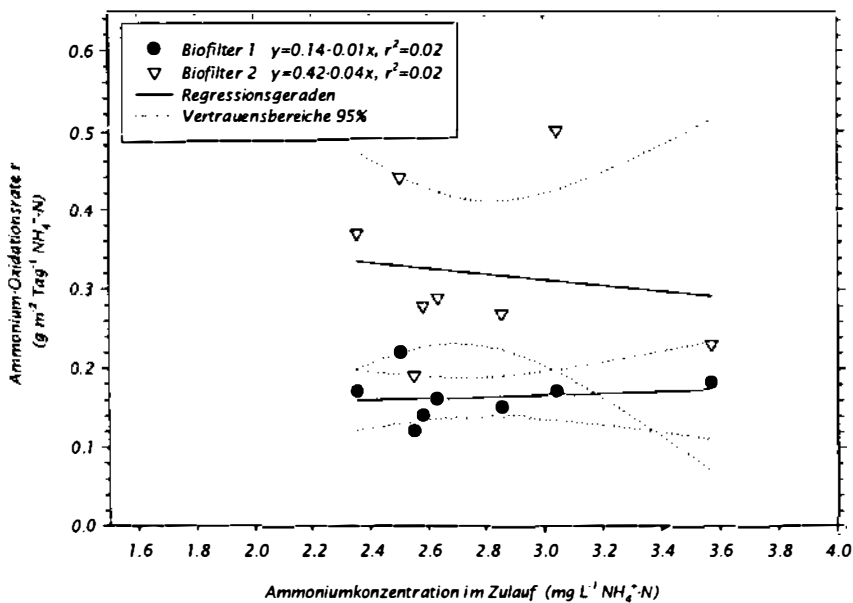


Abb. 60: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^2 \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ ) bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen zeigte die Beziehung zwischen  $r$  und der Ammoniumkonzentration im Zulauf der Filter allerdings keine statistisch abgesicherte lineare Korrelation (F-Test,  $p < 0.05$ ); eine Zunahme der Leistungseffizienz im ersten Nitrifikationsschritt konnte bei ansteigender Ammoniumkonzentration in beiden Biofiltern nicht beobachtet werden. In Biofilter 2 war sogar eine leichte Abnahme von  $r$  festzustellen, sobald die Ammoniumkonzentration im Zulauf auf über  $2.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  anstieg. Der Vergleich der Regressionsgeraden ( $p < 0.05$ ) zeigte einen signifikanten Unterschied bei dem Achsenabschnitt der parallelen Geraden. Beide Regressionen wiesen nur einen niedrigen Korrelationskoeffizienten auf.

Die Ammonium-Belastungsraten  $L$  der Biofilmoberflächen lagen im Bereich von 0.63 bis 1.26  $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  (Abb. 61). Sie waren niedriger als im Langzeitversuch, der unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurde ( $r = 0.49$  bis  $2.70 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ). Die  $L$ -Werte, die beobachtet wurden, waren relativ konstant und variierten für beide Biofilter nur geringfügig um etwa  $0.2 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ .

In Biofilter 1 waren die Ammonium-Belastungsraten  $L$  aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche erwartungsgemäß niedriger. Bei gleichen  $L$ -Werten waren in Biofilter 2 erheblichere Schwankungen von  $r$  zu beobachten (teilweise 100% und mehr) als in Biofilter 1. Diese Beobachtung ist vor allem auf die im Durchschnitt niedrigere Ammonium-Belastungsrate  $L$  von Biofilter 1 zurückzuführen.

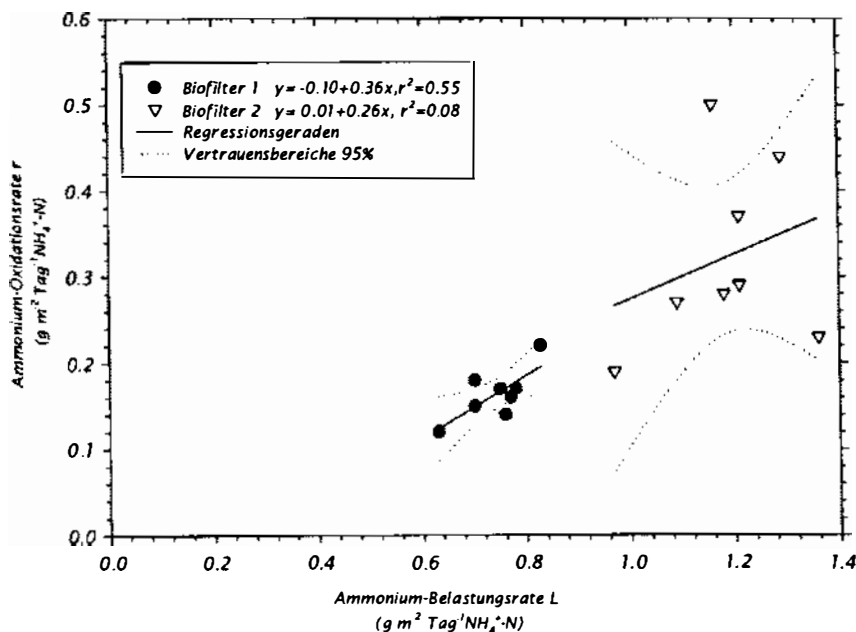


Abb. 61: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) für beide Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=8$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Nur für Biofilter 1 war ein linearer Zusammenhang zwischen  $r$  und  $L$  mit einer abgesicherten Korrelation nachweisbar (F-Test,  $p < 0.05$ ). Das bedeutet, daß nur in Biofilter 1 ein Anstieg der Ammonium-Belastungsrate eine gleichzeitige Zunahme der Ammoniumoxidation verursachte. In Biofilter 2 schwankte  $r$  bei vergleichsweise höheren Ammonium-Belastungsraten  $L$  erheblich. Für Biofilter 2 war  $L$  anscheinend zu hoch, um eine gleichmäßige Ammoniumoxidation gewährleisten zu können. In den drei vorausgegangenen Versuchen konnte in beiden

Biofiltern unabhängig vom Salzgehalt ein linearer Zusammenhang zwischen  $r$  und  $L$  beobachtet werden.

Insgesamt waren die Ammonium-Belastungsraten  $L$  der Biofilter im Durchschnitt niedriger als im Langzeitversuch unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes. Die Ergebnisse zeigen, daß in den Biofiltern bei hohem Salzgehalt trotz der niedrigeren  $L$ -Werte keine höhere Effizienz der Ammoniumoxidation erreicht werden konnte.

### 3.5.2.7 Das Nitrit-Ammonium-Verhältnis und seine Bedeutung für die Nitrifikationsleistung bei hohem Salzgehalt

Für beide Biofilter zeigte sich ein charakteristisches  $\text{NO}_2^- \text{-N} / \text{NH}_4^+ \text{-N}$  -Verhältnis im Ablauf der Biofilter. Während des Versuches konnte immer ein signifikanter Zusammenhang zwischen hohen Ammoniumkonzentrationen und niedrigen Nitritkonzentrationen im Ablauf beider Biofilter beobachtet werden. Das Verhältnis von  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  zu  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  lag im Durchschnitt bei  $0.6 \pm 0.2$  (Biofilter 1) und  $0.7 \pm 0.3$  (Biofilter 2). Es variierte im Bereich von 0.4 bis 0.9 (Biofilter 1) und 0.3 bis 1.1 (Biofilter 2) und in Abhängigkeit von der Nitrifikationsleistung der Biofilter (Abb. 62). Von allen Versuchen wurden in diesem Versuch die niedrigsten Werte für das Nitrit-Ammonium-Verhältnis beobachtet.

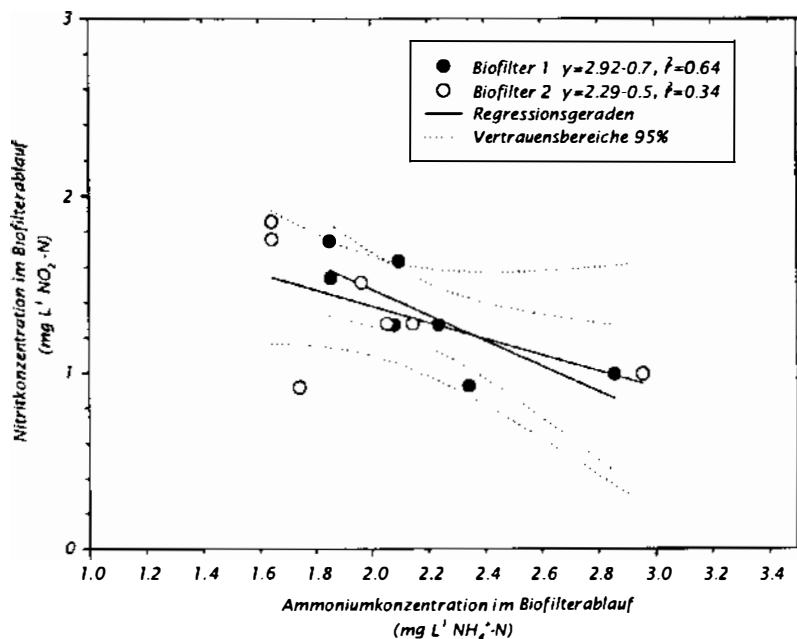


Abb. 62: Beziehung zwischen der Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^- \text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00) einschließen. An die Werte ( $n=7$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Der Korrelationskoeffizient des linearen Zusammenhanges war für Biofilter 1 größer. Das bedeutet, gegenüber Biofilter 2 war ein deutlicher Zusammenhang zwischen hohen Ammoniumkonzentrationen und niedrigen Nitritkonzentrationen zu beobachten.

Abbildung 63 zeigt den Zusammenhang zwischen  $r$  und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  in beiden Biofiltern. Die Nitrit-Oxidationsraten  $\Delta$  lagen im Bereich von 0.57 bis 1.32  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N}$ . Sie waren nur geringfügig niedriger gegenüber den entsprechenden Raten, die während des Langzeitversuches unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes beobachtet wurden (0.57 - 1.10  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N}$ ).

Abbildung 63 zeigt, daß in beiden Biofiltern mit zunehmender Effizienz der Ammoniumoxidation auch eine Leistungssteigerung des zweiten Reaktionsschrittes der Nitrifikation erfolgte.

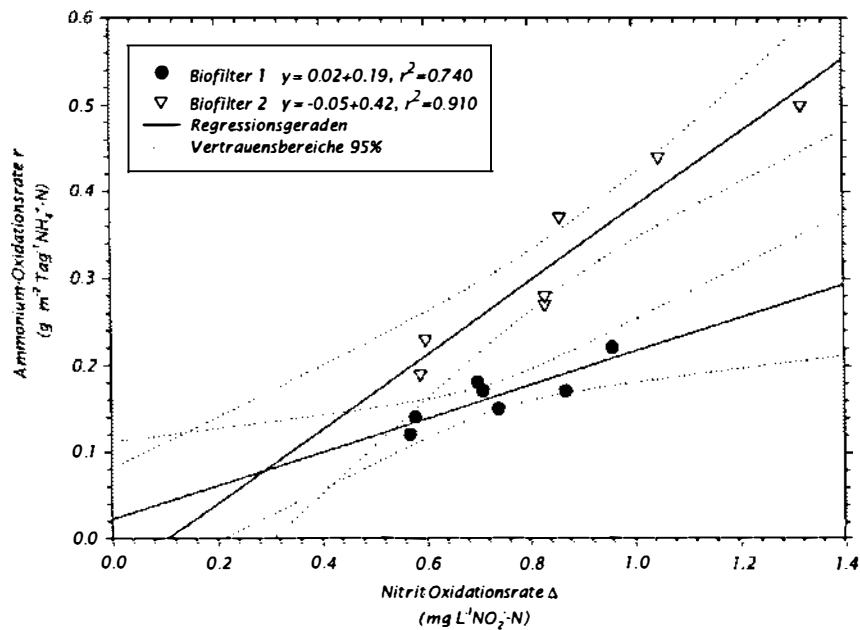


Abb. 63: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$   $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N} = [\text{NH}_4^{+}\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^{+}\text{-N}_{\text{Ablauf}}] + \text{NO}_2^{-}\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NO}_2^{-}\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) beider Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=7$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Das Verhältnis von Nitritoxidation zu Ammoniumoxidation zeigte für Biofilter 2 eine höhere statistisch abgesicherte Korrelation ( $p < 0.05$ ). Die beiden Regressionsgeraden unterschieden sich signifikant in Achsenabschnitt und Steigung. Insgesamt zeigte Biofilter 2 trotz seiner höheren Ammonium-Oxidationsraten  $r$  keine wesentlich höheren Nitrit-Oxidationsraten  $\Delta$  als Biofilter 1.



Für  $r$  in Abhängigkeit von der Nitritkonzentration im Biofilterzulauf ließ sich in beiden Biofiltern kein eindeutiger linearer Zusammenhang erkennen (Abb. 64). Der niedrige Korrelationskoeffizient beider Regressionen war nicht signifikant (F-Test,  $p < 0.05$ ). Die Werte lagen für beide Biofilter auf unterschiedlichem Niveau.

In Biofilter 1 waren geringere Schwankungen von  $r$  in Abhängigkeit von der Nitritkonzentration zu beobachten.

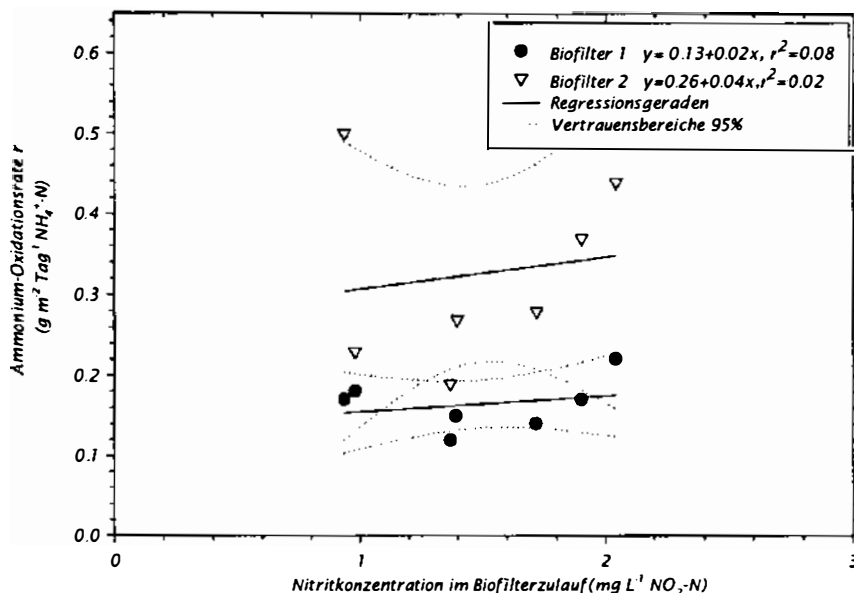


Abb. 64: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuchs (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=7$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt.

Die Ergebnisse zeigen, daß in beiden Biofiltern keine Steigerung der Ammoniumoxidation bei höheren Nitritkonzentrationen erreicht werden konnte. Ab einer mittleren Nitritkonzentration von etwa  $0.90 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$  fand in Biofilter 1 keine wesentliche Steigerung der Ammoniumoxidation statt. Die Ammonium-Oxidationsrate  $r$  hatte mit  $0.22 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$  ein Maximum erreicht.

In Biofilter 2 konnte dagegen bei gleichen Nitritkonzentrationen noch eine geringfügige Steigerung der Ammoniumoxidation beobachtet werden. Die starke Streuung der Werte im Bereich der Regression ließ dabei jedoch keinen eindeutigen Zusammenhang erkennen. Die maximale Ammonium-Oxidationsrate  $r$  von Biofilter 2 ( $0.50 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1}$ ) konnte schon bei einer  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  Konzentration von  $0.91 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$  beobachtet werden.

### 3.6 Übersicht der wichtigsten Ergebnisse aus den einzelnen Versuchszeiträumen

#### 3.6.1 Temperatur und Sauerstoffgehalt in den Biofiltern bei mittlerem und hohem Salzgehalt

Tab. 28: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im gemeinsamen Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte  $\bar{x}$  mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) und Anzahl der Messungen ( $n$ ) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten.

Versuch		Biofilterzulauf	Ablauf Biofilter 1	Ablauf Biofilter 2
1	Temperatur (°C)	23.88 ± 0.16 (n=145)	23.74 ± 0.14 (n=145)	23.93 ± 0.14 (n=145)
	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )	6.85 ± 0.32 (n=145)	7.46 ± 0.14 (n=145)	6.95 ± 0.07 (n=145)
2	Temperatur (°C)	24.36 ± 1.11 (n=4250)	24.66 ± 1.20 (n=4250)	24.54 ± 1.10 (n=4250)
	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )	7.01 ± 0.38 (n=4250)	6.98 ± 0.41 (n=4250)	6.52 ± 0.58 (n=4250)
3	Temperatur (°C)	24.50 ± 0.64 (n=4235)	24.62 ± 0.64 (n=4235)	24.37 ± 0.63 (n=4235)
	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )	7.14 ± 0.54 (n=4238)	6.59 ± 0.47 (n=4238)	6.83 ± 0.37 (n=4238)
4	Temperatur (°C)	25.85 ± 0.59 (n=3696)	25.84 ± 0.64 (n=3696)	26.03 ± 0.64 (n=3696)
	Sauerstoff (mg L <sup>-1</sup> )	7.36 ± 0.59 (n=3696)	6.93 ± 0.29 (n=3696)	7.11 ± 0.39 (n=3696)

#### 3.6.2 pH-Schwankungen in den Biofiltern bei mittlerem und hohem Salzgehalt

Tab. 29: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt). Angabe der Mittelwerte  $\bar{x}$ , die beide Tagesmessungen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) und Anzahl der Messungen ( $n$ ) für den Versuchszeitraum.

Versuch	Biofilterzulauf	Ablauf Biofilter 1	Ablauf Biofilter 2
1	8.01 ± 0.18 (n=22)	7.99 ± 0.16 (n=24)	7.98 ± 0.16 (n=24)
2	7.78 ± 0.20 (n=18)	7.80 ± 0.21 (n=18)	7.76 ± 0.23 (n=18)
3	7.72 ± 0.08 (n=18)	7.70 ± 0.07 (n=18)	7.66 ± 0.06 (n=18)
4	7.80 ± 0.07 (n=16)	7.78 ± 0.08 (n=14)	7.72 ± 0.08 (n=14)

**3.6.3 Wachstum von *O. niloticus* bei mittlerem und hohem Salzgehalt**

Tab. 30: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O. niloticus* während der Langzeitversuche (Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt). Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe (n=30). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf eine Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x}_{\text{Ende}} - \bar{x}_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet.

	Becken 1	Becken 2	Becken 3	Becken 4	Gesamt
<b>Versuch 2</b>					
Besatz in kg (Versuchsbeginn)	24.32 (n=158)	24.87 (n=147)	66.0 (n=175)	66.9 (n=220)	182.1 (n=700)
Besatz in kg (Versuchsende)	37.5 (n=158)	39.1 (n=145)	78.8 (n=173)	84.9 (n=203)	240.3 (n=679)
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsbeginn)	169.0 ± 43.2	166.0 ± 45.6	369.0 ± 77.0	295.0 ± 65.6	-
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsende)	277.3 ± 88.5	270.0 ± 70.1	465.0 ± 131.1	382.5 ± 89.9	-
Max. Wachstumsrate (% Zuwachs Tag <sup>-1</sup> )	1.82	1.58	0.96	0.90	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsbeginn)	19.8 ± 1.4	19.9 ± 1.5	25.9 ± 1.9	24.6 ± 2.0	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsende)	22.7 ± 2.1	22.9 ± 2.7	27.4 ± 2.6	25.6 ± 1.8	-
<b>Versuch 3</b>					
Besatz in kg (Versuchsbeginn)	37.50 (n=156)	39.1 (n=143)	73.15 (n=161)	72.4 (n=168)	222.15 (n=628)
Besatz in kg (Versuchsende)	36.20 (n=143)	35.01 (n=138)	69.1 (n=133)	69.8 (n=152)	210.11 (n=566)
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsbeginn)	240.0 ± 55.0	245.0 ± 40.6	454.0 ± 69.1	431.0 ± 85.6	-
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsende)	253.0 ± 70.5	254.0 ± 68.1	520.0 ± 140.0	536.5 ± 184.9	-
Max. Wachstumsrate (% Zuwachs Tag <sup>-1</sup> )	0.31	0.40	0.77	1.11	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsbeginn)	19.2 ± 1.3	20.0 ± 1.5	26.0 ± 3.4	23.9 ± 2.6	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsende)	22.4 ± 3.0	22.5 ± 2.8	29.3 ± 2.7	27.3 ± 2.1	-

Fortsetzung der Tabelle auf folgender Seite



Versuch 4					
Besatz in kg (Versuchsbeginn)	28.36 (n=116)	29.93 (n=118)	49.4 (n=97)	55.2 (n=121)	162.89 (n=446)
Besatz in kg (Versuchsende)	35.05 (n=112)	32.80 (n=113)	46.2 (n=86)	49.6 (n=104)	163.65 (n=416)
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsbeginn)	253.0±65.0	254.0±76.6	515.0±130.4	460.0±80.0	-
Gewicht $\bar{x}$ in g (Versuchsende)	323.0±85.5	290.0±105.0	544.0±131.0	482.0±89.8	-
Max. Wachstumsrate (% Zuwachs Tag <sup>-1</sup> )	0.83	0.60	0.15	0.19	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsbeginn)	20.3±1.3	20.0±1.5	26.0±2.0	24.0±2.5	-
Totallänge $\bar{x}$ in cm (Versuchsende)	24.5±2.7	23.7±2.3	29.7±2.8	27.7±2.6	-

### 3.6.4 Nitritwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem und hohem Salzgehalt

Tab. 31: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt). Angabe der mittleren  $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die gesamte Versuchsdauer.

Versuch		Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	Schwankungsbreite	0.44 - 0.68	0.28 - 0.38	0.25 - 0.35
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	0.55 ± 0.09 (n=12)	0.33 ± 0.04 (n=12)	0.30 ± 0.03 (n=12)
2	Schwankungsbreite	0.54 - 1.60	0.37 - 1.32	0.31 - 0.98
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	0.86 ± 0.35 (n=16)	0.60 ± 0.37 (n=16)	0.47 ± 0.23 (n=16)
3	Schwankungsbreite	1.36 - 2.87	1.45 - 2.82	1.51 - 2.82
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	1.85 ± 0.44 (n=18)	1.89 ± 0.41 (n=18)	1.95 ± 0.39 (n=18)
4	Schwankungsbreite	0.93 - 2.04	0.93 - 1.74	0.91 - 1.85
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s$ ; n)	1.45 ± 0.43 (n=14)	1.35 ± 0.32 (n=14)	1.34 ± 0.34 (n=14)

### 3.6.5 Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe bei mittlerem und hohem Salzgehalt

Tab. 32: Konzentrationsbereiche der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt). Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s; n$ ) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion durch die Denitrifikationsstufe berechnet.

Versuch		Zulauf Denitrifikation (mg L <sup>-1</sup> )	Ablauf Denitrifikation (mg L <sup>-1</sup> )	$\Delta$ Zulauf - Ablauf (mg L <sup>-1</sup> )
1	Schwankungsbreite	28.7 – 39.7	0.56 – 2.26	
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s; n$ )	35.18 $\pm$ 4.16 (n=7)	1.60 $\pm$ 0.80 (n=7)	33.17 $\pm$ 4.36 (n=7)
2	Schwankungsbreite	31.3 – 53.7	0.14 – 25.2	
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s; n$ )	41.87 $\pm$ 6.72 (n=8)	12.04 $\pm$ 10.34 (n=8)	29.83 $\pm$ 13.84 (n=8)
3	Schwankungsbreite	20.0 – 41.7	5.7 – 25.0	
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s; n$ )	31.85 $\pm$ 7.10 (n=6)	17.49 $\pm$ 7.47 (n=6)	14.36 $\pm$ 4.58 (n=6)
4	Schwankungsbreite	26.5 – 45.1	14.9 – 39.2	
	Mittelwert ( $\bar{x} \pm s; n$ )	33.25 $\pm$ 7.42 (n=6)	20.88 $\pm$ 9.73 (n=6)	12.38 $\pm$ 4.38 (n=6)

### 3.6.7 Ammonium- und Ammoniakwerte im Zu- und Ablauf der Biofilter bei mittlerem und hohem Salzgehalt

Tab. 33: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{NH}_3\text{-N}$ -Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt), unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt.

Versuch		Biofilterzulauf ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 1 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ablauf Biofilter 2 ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	0.48 - 0.99 $0.67 \pm 0.03$ (n=12)	0.20 - 0.31 $0.26 \pm 0.03$ (n=12)	0.17 - 0.39 $0.27 \pm 0.06$ (n=12)
	$\text{NH}_3\text{-N}$	0.023 - 0.047 $0.033 \pm 0.001$ (n=11)	0.008 - 0.030 $0.015 \pm 0.006$ (n=12)	0.008 - 0.062 $0.017 \pm 0.015$ (n=12)
2	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	0.37 - 0.96 $0.57 \pm 0.17$ (n=9)	0.10 - 0.40 $0.23 \pm 0.09$ (n=9)	0.07 - 0.92 $0.21 \pm 0.07$ (n=9)
	$\text{NH}_3\text{-N}$	0.008 - 0.074 $0.025 \pm 0.020$ (n=9)	0.003 - 0.017 $0.007 \pm 0.005$ (n=9)	0.003 - 0.051 $0.006 \pm 0.004$ (n=9)
3	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	1.99 - 5.06 $3.62 \pm 0.93$ (n=8)	1.53 - 3.91 $2.79 \pm 0.73$ (n=8)	1.40 - 3.82 $2.65 \pm 0.79$ (n=8)
	$\text{NH}_3\text{-N}$	0.05 - 0.13 $0.09 \pm 0.03$ (n=8)	0.04 - 0.10 $0.07 \pm 0.02$ (n=8)	0.03 - 0.09 $0.06 \pm 0.02$ (n=8)
4	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	2.36 - 3.57 $2.76 \pm 0.39$ (n=8)	1.85 - 2.86 $2.19 \pm 0.35$ (n=8)	1.65 - 2.96 $2.02 \pm 0.46$ (n=8)
	$\text{NH}_3\text{-N}$	0.07 - 0.15 $0.09 \pm 0.02$ (n=8)	0.04 - 0.10 $0.07 \pm 0.02$ (n=8)	0.04 - 0.10 $0.06 \pm 0.02$ (n=8)

3.6.8 Ammonium-Oxidationsraten  $r$  der Biofilter bei mittlerem und hohem Salzgehalt

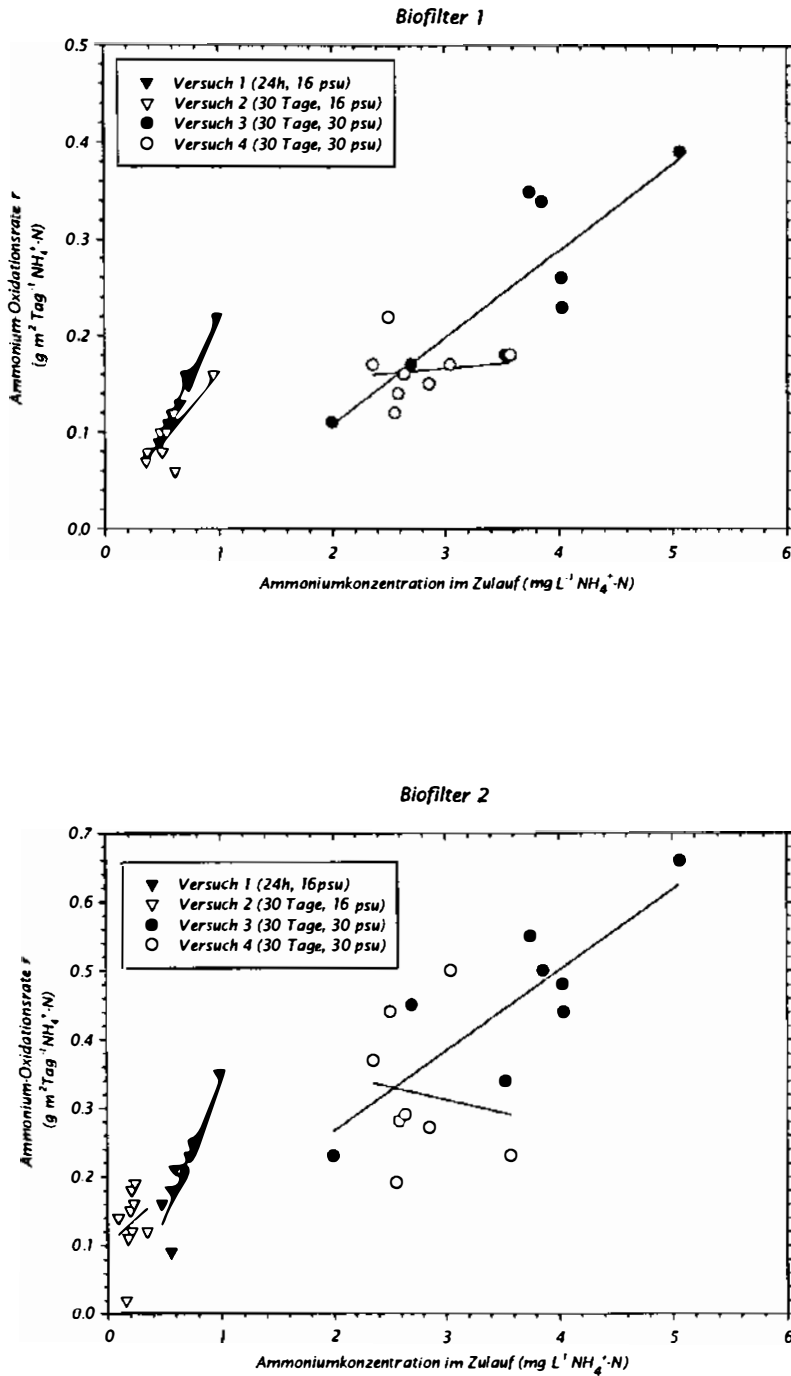


Abb. 65: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+-\text{N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf beider Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+-\text{N}$ ) während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt.

## 4. DISKUSSION

Im Rahmen des methodischen Teils der Arbeit wurde ein weitgehend geschlossenes Meerwasser-Kreislaufsystem aufgebaut. Die tägliche Wassererneuerungsrate des Systems beschränkte sich ausschließlich auf den Wassermengenausgleich, der durch Verdunstung und Spritzwasserverluste sowie durch das Ablassen der Standrohre und das manuelle Absaugen der Sedimente aus dem Absetzbecken notwendig war. Mit einer durchschnittlichen täglichen Wassererneuerungsrate zwischen 6.0% und 7.5% des gesamten Systemwasservolumens erfüllte das Kreislaufsystem die Anforderungen, die an eine moderne Anlage zur Fischzucht gestellt werden müssen. Eine tägliche Wassererneuerung von weniger als 10% des gesamten Systemwasservolumens wird als umweltverträglich und wirtschaftlich angesehen (Twarowska et al. 1997). Mit der Fertigstellung der Kreislaufanlage wurde in der Abteilung Fischereibiologie am Institut für Meereskunde ein intensives Haltungssystem etabliert, das die Aufzucht und Haltung von Fischen sowie die detaillierte Untersuchung einzelner Systemkomponenten unter Berücksichtigung biologischer, biochemischer und physikalischer Fragestellungen unter intensiven Haltungsbedingungen ermöglichte. Der Bau der Kreislaufanlage war Voraussetzung für die Durchführung des experimentellen Teils der Arbeit.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde die biologische Aufbereitungsleistung der Biofilter bei zwei verschiedenen Salzgehalten detailliert beobachtet und es wurde untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen der Wachstumsleistung der Versuchsfische (*Oreochromis niloticus*) und den (in den einzelnen Versuchszeiträumen) variierenden Wasserqualitätskriterien bestand. Aufgrund der bekannten Tatsache, daß lange Anlaufphasen für biologische Filter benötigt werden (4 - 6 Monate im Süßwasser, Rosenthal 1978b), bis sich in diesen ein weitgehend stabiles Gleichgewicht einstellt, war für die Konstruktion und Einlaufphase des Systems sowie für das Fischwachstum ein Jahr erforderlich. Die vorgestellten Versuchsabschnitte beschränkten sich daher auf einen relativ kurzen Zeitraum von insgesamt 4 ½ Monaten während der zweijährigen Betriebsphase des Kreislaufsystems. Erst am Ende des ersten Betriebsjahres waren die Voraussetzungen für die Durchführung der experimenteller Versuchsreihen, die im Ergebnisteil präsentiert wurden, erfüllt.

Da Entwicklung und Aufbau der experimentellen Kreislaufanlage zwei Schwerpunkte dieser Arbeit waren, werden im ersten Teil der Diskussion zunächst verschiedene methodische Aspekte des Gesamtkonzepts der Kreislaufanlage einschließlich der einzelnen Systemkomponenten zur Wasseraufbereitung diskutiert. Es werden Vorschläge zur Optimierung des Systems bzw. einzelner Systemkomponenten vorgestellt. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchszeiträume erörtert und in Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen zur gleichen Thematik diskutiert.



## **4.1. Methodische Aspekte des Systemdesigns und der Komponente zur Wasseraufbereitung**

### **4.1.1 Gesamtkonzept der experimentellen Kreislaufanlage**

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, bedeutet die Wiederverwendung von Wasser in einem Kreislaufsystem kein neues Verfahren in der Fischzucht. Dementsprechend groß ist die Anzahl an Arbeiten, die sich mit der Anwendung und Weiterentwicklung der Kreislauf-technologie in der Aquakultur unter Einsatz konventioneller Verfahren aus der Abwassertechnik (u.a. Belebtschlammverfahren, Tropfkörper-Biofilter und Denitrifikationsverfahren) befassen (u.a. Meske 1971, Meade 1973, 1974, Liao & Mayo 1973). In neueren Arbeiten wurden bereits moderne Verfahren (Ozonisierung, Abschäumung und Schwebbetfilter) zur Wasseraufbereitung berücksichtigt (Dwivedy 1974, Rosenthal & Sander 1975, Mathews et al. 1978, Rosenthal & Otte 1980, Rosenthal & Krüner 1984, Eikebrokk 1990, Yong-liang 1990, Greiner & Timmons 1998, Twarowska et al. 1997, Singh et al. 1999).

Ein Schwerpunkt der neueren Arbeiten an Kreislaufsystemen (Honeyfield & Watten 1996, DeLos Reyes Jr. et al. 1996, 1997, Malone et al. 1996, Greiner & Timmons 1998, Kim et al. 2000, Lekang & Kleppe 2000, Suantika et al. 2000) ist aber weiterhin die Untersuchung der biochemischen Prozesse, die an der biologischen Wasseraufbereitung beteiligt sind. Insbesondere die an der bakteriellen Nitrifikation innerhalb der Biofilter beteiligten Vorgänge und die damit verbundene Optimierung bzw. Neuentwicklung von Biofiltersystemen, haben für die Entwicklung von Kreislaufsystemen eine große Bedeutung. Die Umsetzung experimenteller Laboranlagen in die Dimensionen kommerziell betriebener Kreislaufanlagen führte in der Vergangenheit nur selten zum Erfolg. Es hat sich gezeigt, daß noch immer grundlegender Informationsbedarf besteht. Es fehlt bis heute an Untersuchungen, welche die Leistungseffizienz von Biofiltern in Meerwassersystemen detailliert untersucht haben.

Das im Rahmen dieser Arbeit angewandte Anlagendesign unterscheidet sich in folgenden Punkten von anderen (experimentellen) Kreislaufsystemen:

- (1) Der gesamte Volumenstrom (max. 8 m<sup>3</sup>) aus den Haltungsbecken wurde primär über die Abschäumungs- und Ozonisierungsanlage geführt und in den Pumpensumpf geleitet, aus dem das Wasser über die Biofilter und Haltungsbecken verteilt wurde.
- (2) Die biologische Wasseraufbereitung wurde ausschließlich im Bypass betrieben und erhielt den Volumenstrom (max. 4 m<sup>3</sup>) aus dem Pumpensumpf hinter der Ozonisierungseinheit.
- (3) Feintrübe, das heißt Feststoffe mit einer durchschnittlichen Partikelgröße <30 µm, konnte durch den Abschäumer zu unterschiedlichen Anteilen in Abhängigkeit von der Durchflußmenge und Verweil-/Kontaktzeit des Wassers aus dem System eliminiert werden.

- (4) Die Belüftung (O<sub>2</sub>-Anreicherung) des Systems erfolgte aufgrund der hohen Sauerstoffanreicherungs-Effizienz des Abschäumers ausschließlich mit Raum- bzw. Preßluft und ohne Einsatz von technischem Sauerstoff.

Ziel war auch eine Reduzierung der Anzahl der Bypass-Schleifen innerhalb des Kreislaufes, womit das Anlagendesign nicht dem generellen Trend bei der Entwicklung der Kreislauftechnologie folgte (Hilge 1983). Das Betreiben der verschiedenen biologischen, mechanischen und chemischen Komponenten zur Wasseraufbereitung in getrennten Bypass-Kreisläufen hat den Vorteil, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Systemkomponenten minimiert und Volumenanteile für die einzelnen Komponenten zugunsten der Haltungseinheiten (Becken, Langstromrinnen etc.) verschoben werden können (Rosenthal & Krüner 1984). Da die einzelnen Systemkomponenten dadurch kleiner dimensioniert werden können, ergeben sich für "multiple-cycle-systems" <sup>3</sup> u.a. geringere Investitionskosten. Primäres Ziel des hier vorgestellten Anlagenkonzeptes war jedoch nicht die Prüfung der Wirtschaftlichkeit und Investitionskosten für das System, sondern die detaillierte Untersuchung der Leistungseffizienz von Systemkomponenten zur biologischen Wasseraufbereitung.

Das Bypass-Verfahren wurde in der experimentellen Kreislaufanlage nur für die Komponenten der biologischen Wasseraufbereitung (aerobe Tropfkörper und Denitrifikationseinheit) angewendet. Zum einen wurde hierdurch eine Verkleinerung des Filtervolumens und der Filteroberfläche, die notwendig gewesen wäre, um den vollständigen Direktstrom aus den Haltungseinheiten aufnehmen zu können, erreicht; zum anderen wurde durch die im Teilkreislauf betriebenen biologischen Filter eine Vermischung von biologisch aufbereitetem Wasser und noch belastetem, ungeklärtem Wasser erreicht. Diese Vermischung hatte einen Verdünnungseffekt auf die tageszeitabhängige Erhöhung und Erniedrigung der Konzentrationen von stickstoffhaltigen Stoffwechsellauscheidungsprodukten der Versuchsfische. In Untersuchungen an Kreislaufsystemen konnte nachgewiesen werden, daß die Schwankungen in der Ammoniakexkretion der Fische, die im Tagesgang in einem Kreislaufsystem auftreten (Paulson 1978, Rosenthal et al. 1981, Poxton & Allouse 1987), z.T. erheblich sind. Daraus resultieren Kurzzeitexpositionen der Fische und der Bakterienpopulationen innerhalb der Biofilter gegenüber erhöhten Konzentrationen der Stoffwechsellauscheidungen, die vermieden bzw. reduziert werden müssen. Durch die Versorgung der Biofilter über einen Nebenstrom konnten hohe Nährstoffamplituden (z.B. hohe Nitritwerte im Ablauf der Biofilter) vermieden und die Ammoniumlast der Biofilter relativ konstant gehalten werden.

#### 4.1.2 Effizienz der Feststoffseparation

Über die Sedimentfallen an den Abläufen der Haltungseinheiten konnte ein Großteil der absetzbaren organischen Partikel (Futterreste, Faeces) bereits vor dem eigentlichen Sedimentationsvorgang im nachfolgenden Absetzbecken (Pumpensumpf 1) aus dem System entfernt

<sup>3</sup> Sogenannte "multiple-cycle-systems" funktionieren unter Anwendung einzelner Teilkreisläufe, in denen einzelne Systemkomponenten nur jeweils einen bestimmten Anteil des gesamten Systemwasser-Volumenstromes aufnehmen (Bypass-Betrieb).

werden. Bei der Planung der experimentellen Kreislaufanlage wurde dieser Mechanismus von Beginn an berücksichtigt, da die frühzeitige Entfernung von absetzbaren, organischen Feststoffpartikeln eine erhebliche Entlastung der nachfolgenden Systemkomponenten bedeutet (Bruce 1971, Losordo 1998, Twarowska et al. 1997).

Ein Schwachpunkt des Systems war hierbei sicherlich das große Zeitintervall zwischen den Entleerungszeiten (8.00 Uhr und 16.00 Uhr) der Sedimentfallen; kürzere Zeitintervalle hätten zu einer Reduzierung der BSB-Belastung sowie der organischen Belastung des Kreislaufwassers beigetragen (Rosenthal & Krüner 1984). Dies hätte u.a. durch den Einsatz alternativer Sinkstofffallen erreicht werden können; durch sogenannte Hydrozyklone, in denen absetzbare Feststoffe durch eine tangentielle Wasserführung innerhalb eines konischen Behälters sedimentieren, können bis zu 87% der Feststoffe (mit einer durchschnittlichen Partikelgröße  $>77 \mu\text{m}$ ) aus einem Kreislaufsystem entfernt werden (Scott & Allard 1984). Eine von Twarowska et al. (1997) vorgestellte Sinkstofffalle (Eco-trap<sup>®</sup>) arbeitet mit einer durchschnittlichen Feststoff-Entfernungsrate<sup>4</sup> von 80%. Der Einsatz dieser zumeist automatisch geregelten Systeme ist jedoch häufig mit hohem Wasser- und Energieverbrauch für den Spülvorgang verbunden und muß im Falle einer nachfolgenden Rückgewinnung des verbrauchten Wassers außerdem mit einer weiteren Sedimentationsstufe gekoppelt werden.

Für die vorgestellte experimentelle Anlage kann die Funktion der manuell betriebenen Sinkstofffallen im Rahmen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen zusammenfassend als zweckmäßig und effizient beurteilt werden; in kommerziell betriebenen Kreislaufsystemen hingegen sollten an den Abläufen der einzelnen Haltungseinheiten automatisch (über Magnetventile) gesteuerte Absetzvorrichtungen für Feststoffe eingesetzt werden, über die in regelmäßigen Zeitabständen Sedimente aus dem System entfernt werden können.

Ein weiterer Teil der partikulären Feststoffe sedimentierte im Sedimentationsbecken (Pumpensumpf 1) und konnte somit aus dem System entfernt werden, bevor der Abschäumer erreicht wurde. Eine quantitative Erfassung des Größenspektrums der sedimentierten und gelösten Feststoffe wurde im Rahmen der Arbeit nicht vorgenommen. Es konnte aber durch das Filtrieren der Wasserproben mit Membranfiltern qualitativ eine Abnahme der Feststoffkonzentrationen zwischen den Zu- und Abläufen des Sedimentationsbeckens und des Abschäumers nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich, daß im Sedimentationsbecken durchschnittlich 30% der Feststoffe aus dem zulaufenden Wasser entfernt wurden. Im Abschäumer wurden im Durchschnitt weitere 25% – 30% der Feststoffpartikel entfernt.

Die Effizienz der Partikelentfernung durch den Abschäumer, der in dieser Untersuchung zur Entfernung sowohl gelöster, als auch absetzbarer organischer Verbindungen eingesetzt wurde, kann nicht direkt mit einer Feststoffentfernung durch mechanische Filter (z.B. Trommelfilter) verglichen werden. Die beiden Komponenten unterscheiden sich grundlegend (a) durch das Größenspektrum der entfernten Partikel und (b) durch ihre hydraulischen Belastungsraten; in einem weitgehend geschlossenen Kreislaufsystem zeichnen sich die Fest-

---

<sup>4</sup> bezogen auf die Feststoffkonzentration im Zulauf der Sinkstofffalle

stoffpartikel im allgemeinen durch eine andere Größenverteilung aus als z.B. in einem offenen Durchflußsystem. Im Kreislaufsystem werden die Feststoffe durch Pumpen und mehrmalige Passagen der Filterkomponenten mechanisch zerkleinert. Kleinere Partikel können somit in dem System akkumulieren (Libey 1993, Langer et al. 1996).

Die Effizienz mit der eine Feststoffentfernung durch einen mechanischen Trommelfilter erfolgt, ist neben den verschiedenen Betriebsparametern (Salzgehalt, Fütterungsrate, Durchflußraten, usw.) des Kreislaufsystems besonders von der verfügbaren Fläche und der Porengröße der Filteroberfläche abhängig (Chen et al. 1994). In Durchflußsystemen arbeiten Trommelfilter gewöhnlich mit einer Feststoff-Entfernungseffizienz zwischen 63% und 70% (Bergheim et al. 1993, Eikebrokk et al. 1995). In Kreislaufsystemen werden dagegen niedrigere Feststoff-Entfernungsraten erreicht. Twarowska et al. 1997 zeigten, daß in einem Kreislaufsystem durch einen Trommelfilter (Hydrotech, Model 501, Porengröße 60 µm) durchschnittlich 36.5% - 41% der Feststoffe entfernt werden können. Langer et al. (1996) beobachteten in einem Trommelfilter (Hydrotech, 120 L, Porengröße 40 µm) nur eine durchschnittliche Feststoffentfernung von 18.4%. Die niedrigere Effizienz der mechanischen Filter in einem Kreislaufsystem gegenüber der Effizienz in einem Durchflußsystem ist u.a. auf den größeren Anteil der Feststofffraktion kleinerer Partikel (der sog. "Feintrübe") zurückzuführen, die wirkungsvoll nur durch den Einsatz von Abschäumern entfernt werden kann.

Ein Schwachpunkt des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit war, daß der Einfluß der Abschäumtechnik in Kombination mit der eingesetzten Ozonisierung auf die Oxidation der Stickstoffkomponenten nicht detaillierter untersucht wurde. In den Arbeiten von Rosenthal & Sander (1975), Rosenthal & Westernhagen (1976) und Rosenthal et al. (1978) ist jedoch der Einsatz von Abschäumvorrichtungen zur physikalischen und chemischen Wasseraufbereitung in Kombination mit Ozon in Meerwasser-Kreislaufanlagen detailliert untersucht worden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten zur gleichen Thematik (Lawson & Wheaton 1978, 1980, Mathews et al. 1979, Wheaton et al. 1979) eine hohe Effizienz der Abschäumtechnik (z.T. in Kombination mit einer Ozonisierung) bei der Entfernung organischer Verbindungen (Proteine, Aminosäuren, Gelbstoffe). Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß Abschäumer im Meerwasser zu einer Erniedrigung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) beitragen und außerdem an der Oxidation (durch Ozon) von Nitrit zu Nitrat beteiligt sind. Da die Bypass-Ozonisierung in allen vier Versuchen mit der gleichen Intensität erfolgte ( $2 \text{ g Ozon h}^{-1}$ ), kann eine signifikante Beeinflussung der Ergebnisse in den einzelnen Versuchszeiträumen durch die Ozonisierung weitestgehend unberücksichtigt bleiben; der Einfluß von Ozon sollte aber dennoch, insbesondere bezüglich der nachgewiesenen Effizienz von Ozon bei der Nitritoxidation (Rosenthal et al. 1978), nicht rückhaltlos ausgeschlossen werden.

Der Abschäumer *Helgoland 700* überzeugte vor allem durch eine hohe Belüftungseffizienz. Das Wasser im Ablauf des Abschäumers zeigte während der Einzelversuche immer eine durchschnittliche Sauerstoffsättigung von mindestens 105%. Eine mögliche Oxidation von Ammonium innerhalb des Abschäumers wurde nicht untersucht. Zwar kann nach Jürs (1966) in Abwasser keine Ammoniumoxidation durch Ozon beobachtet werden, es ist aber davon

auszugehen, daß aufgrund der Entfernung organischer Verbindungen (sowohl in gelöster als auch suspendierter Form) mittels des Abschäumers eine Erniedrigung der Ammoniumlast erfolgte, die sich positiv auf die Funktion der Biofilter auswirkte. Der Zusammenhang zwischen (indirekter) Ammoniumentfernung durch Separation organischer Verbindungen im Abschäumer ist u.a. in den Arbeiten von Dwivedy (1973 & 1974) nachgewiesen worden. Die Leistungseffizienz des Abschäumers bei der Entfernung kleinster Feststofffraktionen wurde parallel zu dieser Arbeit im Rahmen einer weiteren Dissertation (Dipl. Biol. J. Langer, Abt. Fischereibiologie) untersucht.

Voraussetzung für die kontinuierliche Leistung des Abschäumers war die gesteuerte Blasenbildung in der Wassersäule, die dafür sorgte, daß sich die kolloidal gelösten und feinpartikulären Substanzen aufgrund der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Luftblase/Wasser an die Luftblasen anlagerten und mit dem Gasstrom nach oben gerissen wurden. Der mittlere und der hohe Salzgehalt, mit dem die Kreislaufanlage während der einzelnen Versuchszeiträume betrieben wurde, hatte dabei einen positiven Effekt, sowohl auf die Anzahl als auch auf den Durchmesser der produzierten Blasen. In Süßwasser ist die Effektivität der Abschäumtechnik aufgrund der geringeren Oberflächenspannung (und damit wegen der geringeren Schaumausbildung) deutlich niedriger (Spotte 1979, MacIntyre 1974). Trotz der grundsätzlichen Voraussetzungen für die Blasenbildung, die durch einen Salzgehalt von mindestens 16 psu während aller Versuche gegeben waren, wurden kurzfristige Unterbrechungen in der Schaumbildung beobachtet. Diese traten meist unmittelbar nach der Fütterung der Versuchsfische auf. Als Ursache für diese Beobachtung wurde eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers durch Fette, die aus den Futtermitteln entwichen, angenommen. Zwar wurde Futter mit einem vergleichsweise niedrigen Rohfettanteil (14%) verwendet, dennoch hat wahrscheinlich die Verteilung freigesetzter Fette aus den Futterpellets (in Form eines feinen Oberflächenfilms) die Blasenbildung innerhalb des Abschäumers behindert.

Unter diesem Gesichtspunkt stellt die Positionierung eines Abschäumers im direkten Kreislauf und unter Aufnahme des gesamten Wasserstromes aus den vier Haltungseinheiten des Systems, einen Schwachpunkt dar; dies gilt vor allem dann, wenn Hochenergiefutter mit hohem Fettanteil eingesetzt werden. Für die Kreislauftechnologie ist deshalb zu fordern, daß die Futtermittelhersteller die Einbindung der Fette verbessern, um das Auslaugen zu minimieren. Im Bypass-Betrieb hätte eine kontinuierliche Funktion des Abschäumers eventuell gewährleistet werden können. Aufgrund dieser Beobachtung kann für den Einsatz von Abschäumvorrichtungen in geschlossenen Kreislaufanlagen die Empfehlung gegeben werden, den Abschäumer intermittierend zu betreiben. Diese Maßnahme kann außerdem dazu beitragen, Energiekosten zu senken.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit dem Betrieb der Abschäumvorrichtung im Direktkreislauf eine gleichbleibende Belüftung und diskontinuierliche, Redoxpotentialgesteuerte Ozonisierung des Haltungswassers erreicht werden konnte. Dabei wurde der direkte Einfluß von Ozon auf die Oxidation von Stickstoffkomponenten nicht näher untersucht. Durch die permanente Entfernung der organischen Feintrübe konnte eine Belastung

der Biofilter durch Feststoffe deutlich reduziert werden. Damit konnte zu einem gewissen Anteil bereits Ammonium (indirekt in Form von Proteinen) aus dem Wasser entfernt werden (Dwivedy 1974).

#### 4.1.3 Eignung von Tropfkörpern zur biologischen Wasseraufbereitung

Von insgesamt drei Tropfkörper-Biofiltern, die beim Bau der Anlage installiert wurden, sind nur zwei an den Kreislauf angeschlossen worden. Der dritte Biofilter diente als zusätzliche Sicherheit, falls einer der beiden anderen Biofilter ausgefallen wäre, oder für den Fall, daß die Nitrifikationsleistung von zwei Biofiltern nicht ausgereicht hätte, um zufriedenstellende Ammonium-Oxidationsraten zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Volumen der Filter bzw. die inneren Oberflächen der Füllkörper ausreichten, um eine Oxidation des Ammoni- ums unter den entsprechenden Versuchsbedingungen gewährleisten zu können (eine ausführliche Diskussion der spezifischen Ammonium-Oxidationsraten  $r$  erfolgt in Kapitel 4.3.3).

Gegenüber anderen Biofiltersystemen, wie z.B. Fließbettfiltern oder Sandfiltern, die in Kreislaufsystemen eingesetzt werden, zeichneten sich die eingesetzten Tropfkörper durch vergleichsweise geringe innere Oberflächen aus. Je größer die innere Oberfläche eines Biofilters ist, desto höher ist die zu erwartende Menge der Bakterien im anhaftenden Biofilm und desto größer die Ammonium-Oxidationsrate (Wheaton et al. 1994). Greiner & Timmons (1998) zeigten, daß die Effizienz der Ammoniumoxidation in Tropfkörpern außerdem mit abnehmender Größe des Filtermaterials zunimmt. Deshalb kann durch den Einsatz von Filtermaterial mit einem sehr geringen inneren Freiraum und Durchmesser die Effizienz der Ammoniumoxidation unter Umständen gesteigert werden. Untergetauchte Sandfilter, die sich ebenfalls durch den Einsatz von Filtermaterial sehr kleinen Durchmessers auszeichnen, zeigten hingegen im direkten Vergleich mit Tropfkörper-Biofiltern geringere Ammonium-Oxidationsraten (Singh et al. 1999). Die Ursache dafür liegt in der hohen "Packungsdichte" des kleineren Filtermaterials. Füllkörper haben üblicherweise eine Oberfläche von 200 - 220  $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ . Größere Volumenoberflächen vermindern die Durchlässigkeit, sozusagen die "Porengröße", und erhöhen die Gefahr des Zuwachsens bzw. Verstopfens (Koops 1991).

Beim Aufbau des experimentellen Kreislaufsystems mußten aus Kostengründen Kompromisse bezüglich des Füllkörpermaterials gemacht werden. Als Filtermaterial kamen deshalb lose geschüttete, einzelne Füllkörper zum Einsatz. Über die Oberflächen des lose geschütteten Materials wird das belastete Wasser nicht mit derselben Gleichmäßigkeit verrieselt wie es über vertikal ausgerichtetes Filtermaterial geschieht. Letzteres besteht meist aus kompakten Elementen, welche das Innere des Biofilters von oben nach unten durchziehen. Vertikal ausgerichtete Materialien zeigen in der Regel eine höhere Effizienz bei der Nitrifikation; durch die gleichmäßige Verteilung des Wassers wird eine homogenere Verteilung des Biofilms (in beiden Ebenen!) sowie eine bessere Belüftung des Filtervolumens gewährleistet (Rosenthal, persönliche Mitteilung).

Abgesehen von den geringeren Anschaffungskosten waren die Tropfkörper-Biofilter, die in dieser Studie eingesetzt wurden, anderen Biofiltertypen (wie z.B. Fließbettfiltern oder Sandfiltern) jedoch in einigen wichtigen Eigenschaften bezüglich der grundlegenden Systemphilosophie überlegen; Fließbettfilter und Sandfilter vereinigen in sich die Eigenschaften sowohl biologischer als auch mechanischer Filter, da sie zu einem gewissen Anteil auch Feststoffe aus dem Kreislaufwasser entfernen (Losordo et al. 1996, Wheaton et al. 1994). Sie müssen deshalb wegen der Verstopfungsgefahr entweder regelmäßiger Rückspülung unterzogen werden, oder sie werden nur in Systemen mit mäßiger organischer Feststofffracht eingesetzt (Malone & Burden 1988). Da in der experimentellen Kreislaufanlage ohne mechanische Filter mit hohen organischen Feststoffkonzentrationen gerechnet werden mußte, wäre der Einsatz von Fließbettfiltern oder anderen untergetauchten Filterkomponenten mit einem hohen technischen Aufwand verbunden gewesen.

Der Vorteil der eingesetzten Tropfkörper ist außerdem in ihrer offenen Konstruktion zu sehen, wodurch sowohl eine Belüftung (Sauerstoffversorgung für die nitrifizierenden Bakterien) als auch eine CO<sub>2</sub>-Entgasung des Wassers erreicht werden konnte. Um die Nitrifikationsleistung eines Biofilters aufrechterhalten zu können, sollte eine Sauerstoffkonzentration von mindestens 2 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> im Inneren des Biofilms gewährleistet sein (Wheaton et al. 1994). Die Ergebnisse der Sauerstoffmessungen (Tab. 28, S. 120) zeigen, daß eine ausreichende Sauerstoffversorgung der Biofilter in allen Versuchen gewährleistet war. Die Entfernung von CO<sub>2</sub> über die Biofilteroberfläche hatte besonders für die Stabilisierung des pH-Wertes im Biofilter eine wichtige Bedeutung und wird deshalb in Kapitel 4.3.1 und in Kapitel 4.3.2 ausführlicher diskutiert.

#### 4.1.4 Leistung der anaeroben Denitrifikationsstufe

Die anaerobe Denitrifikationseinheit wurde im Bypass betrieben, wobei nur ein geringer Teil des gesamten Volumenstroms des Kreislaufs aufgenommen wurde. Die zeitgesteuerte Dosierung des Methanols mit Hilfe einer peristaltischen Dosierpumpe konnte während der Untersuchungszeiträume konstant aufrechterhalten werden. Zu allen Zeitpunkten der Untersuchungen, an denen Wasserproben entnommen wurden, konnte eine Nitratreduktion nachgewiesen werden. Dabei traten neben Zeiträumen zufriedenstellender Stabilität aber auch Phasen auf, in denen eine unvollständige Nitratreduktion beobachtet werden konnte. Die Denitrifikationsstufe ist deshalb in Aufbau und Leistung (bezogen auf die Effizienz der Nitratreduktion) insgesamt verbesserungsbedürftig. Ein großer Schwachpunkt des Systems war das regelmäßig beobachtete Verstopfen einzelner Komponenten (Pumpen, Schwebkörper-Durchflußmesser, Abläufe), wodurch eine regelmäßige Demontage und Reinigung der Einheit notwendig wurde. Die Füllkörper im Inneren der Denitrifikationsstufe neigten dazu, durch den fädig-schleimigen Aufwuchs zu verklumpen, der sich bei Anwesenheit der denitrifizierenden Bakterien bildete. Da die Dicke eines Biofilms stark von der Nährstoffzufuhr abhängt, wächst die Bakterienmasse kontinuierlich bis zu einer bestimmten Stärke heran. Wenn nicht permanent ein Teil des Belages durch den Wasserstrom von der Unterlage abgelöst und aus dem Reaktor ausgespült wird (*Desorption*), würden nach einiger Zeit alle

Hohlräume von der Biomasse erfüllt und der Tropfkörper verstopft (Mudrack & Kunst 1994). Um dies zu verhindern, kann nur mit einer Erhöhung der hydraulischen Last reagiert werden. Diese Maßnahme kann aber dazu führen, daß langfristig aerobe Bedingungen im Inneren der Denitrifikationseinheit geschaffen werden, die eine anaerobe Nitratreduktion hemmen. Die interne Umwälzung unter Ausschluß von Luftzufuhr wirkt einer Sauerstoffanreicherung entgegen. Die hydraulische Last war in allen vier Versuchszeiträumen relativ konstant, so daß keine Aussagen über die Abhängigkeit der Effizienz der Nitratreduktion von einer veränderten Durchflußrate gemacht werden können. Nach Abschluß der experimentellen Versuchsreihen konnte durch eine Erhöhung der internen aber eine Erhöhung der mobilen Eigenschaften des Füllkörpermaterials erreicht werden und erste Meßreihen deuteten daraufhin, daß die Nitratreduktion durch diese Maßnahme gesteigert wird.

Langfristig gesehen kann die Verwendung von Methanol (als organische Kohlenstoffquelle für die Denitrifikanten) einen erheblichen Kostenfaktor darstellen. Bei der Verwendung von Methanol als künstliche Kohlenstoffquelle für die Denitrifikanten bestand außerdem die Gefahr, daß unverbrauchtes Methanol aus der Denitrifikationsstufe über den Ablauf in das Kreislaufsystem gelangte. Hierdurch konnten auch unerwünschte, die Haftung und Rasenbildung fördernde Bakterien zu stark unterstützt werden; ein Anstieg von gelöstem organischen Kohlenstoff im Kreislaufwasser kann nämlich die Präsenz heterotropher Bakterien fördern, die dann in Konkurrenz zu den chemolithotrophen Bakterien stehen und langfristig die Ammonium-Oxidationsleistung des Systems verringern (Balderston & Sieburth 1977).

Als Alternative zu der vorgestellten Denitrifikationsstufe können in einem Kreislaufsystem anaerobe Schwebbetfilter, die mit Sand als Trägermaterial für die Bakterienbiomasse arbeiten, eingesetzt werden (Klapwijk et al. 1979, Stephenson & Murphy 1980, Richard et al. 1980, van Rijn & Rivera 1990, van Rijn & Sich 1991, Sich & van Rijn 1995). Die Vorteile dieser Systeme gegenüber der Denitrifikationsstufe, die in dieser Studie eingesetzt wurde, sind zum einen die höheren hydraulischen Belastungsraten, die für eine kontinuierliche Bewegung des Trägermaterials sorgen, zum anderen können diese Systeme teilweise ohne Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle betrieben werden (van Rijn & Rivera 1990). Als Kohlenstoffquelle dient in diesem Fall "endogener" (systemeigener) organischer Kohlenstoff aus den Futterresten und Faeces der Haltungseinheiten.

Zusammenfassend läßt sich die Funktion der entwickelten Denitrifikationsstufe als ausreichend und im Rahmen der verfügbaren Mittel für den Versuchsaufbau zufriedenstellend beurteilen. Die Effizienz, mit der die mikrobielle Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe während der einzelnen Versuchszeiträume in Abhängigkeit vom Salzgehalt ablief, wird in Kapitel 4.3.6 ausführlich diskutiert.



## 4.2 Methodische Aspekte des Probennahmendesigns und der Ammonium-Bestimmung

### 4.2.1 Strategie der Probennahme

In intensiven Produktionssystemen, das heißt in Haltungssystemen hoher Besatzdichte und Zufütterungsrate, unterliegen die Stoffwechselendprodukte der Fische in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebszuständen des Systems, sowohl kurzfristigen als auch langfristigen Schwankungen (Liao & Mayo 1972, Rosenthal et al. 1981). Für eine kritische Bewertung der Leistungseffizienz der Systemkomponenten, die zur biologischen Wasseraufbereitung in intensiven Produktionssystemen eingesetzt werden, ist eine möglichst hohe Frequenz an Probennahmen empfehlenswert. Je geringer die Zeitabstände zwischen den Probennahmen sind, desto eher können vermutete Kausalitäten zwischen den tageszeitlichen und/oder langfristigen Belastungsschwankungen der Wasserqualitätskriterien und deren Einfluß auf die Leistungsänderungen der Biofilter aufgedeckt werden.

Anhand der im Abstand von zwei bis drei Stunden durchgeführten Bestimmungen der wasserchemischen Qualitätskriterien während des 24-h-Versuches, konnten die Schwankungen der Nährstoffkonzentrationen (Nitrit, Nitrat, Ammonium) sowie weiterer physikalisch-chemischer Wasserqualitätskriterien (pH, Temperatur, Sauerstoff) im Tagesgang erfaßt werden. Die Ergebnisse ermöglichten eine Interpretation der Schwankungen im Tagesgang und dokumentieren deren Einfluß auf die Aufbereitungsleistung der Biofilter. Die drei Langzeitversuche lieferten dagegen Ergebnisse zur generellen Effizienz der Wasseraufbereitung bei mittlerem und hohem Salzgehalt, einschließlich der Stabilität bestimmter Betriebszustände über längere Zeiträume. Die Regelmäßigkeit, mit der die Proben für die Bestimmungen der wasserchemischen Qualitätskriterien genommen wurden, reflektieren das Bemühen, für jeden Versuchszeitraum gleiche Probennahmefrequenzen sowie gleiche Betriebszustände zu erfassen und damit reproduzierbare, vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Der Abstand zwischen den Probennahmetagen betrug während der Langzeitversuche jeweils 2 - 3 Tage und war damit allerdings relativ groß. Eine höhere Probennahmefrequenz war aber aufgrund der zeitaufwendigen Nährstoff-Nachweismethodik und der auszuführenden Routine- und Wartungsarbeiten am System nicht möglich. Über die Dauer des jeweiligen Versuchszeitraumes (jeweils 30 Tage) betrachtet, ergab sich deshalb eine vergleichsweise niedrige Probennahmetagefrequenz (zwischen 8 - 9 Tagen). Der Kompromiß, sich auf bestimmte Zeiten einzuschränken an denen erwartungsgemäß vergleichbare Betriebszustände geherrscht haben können, barg das Risiko, daß mögliche Fluktuationen in der Wasserqualität in den Intervallen zwischen den Probennahmetagen nicht erfaßt wurden.

Um eventuell auftretende tageszeitliche Schwankungen der Wasserqualität durch fluktuierende Ausscheidungsraten der Fische und veränderte Leistungseffizienzen der Biofilter erfassen zu können, wurden an jedem Probennahmetag zwei Wasserproben entnommen. Dabei erfolgte die Auswahl der Tageszeiten (8.00 Uhr und 14.00 Uhr), zu denen die Wasserproben entnommen wurden unter folgenden Gesichtspunkten:

- Die Probennahme um 8.00 Uhr beurteilte die Wasserqualität und damit die Leistungseffizienz der Systemkomponenten zur biologischen Wasseraufbereitung zu einer Tageszeit, an der die Belastung des Kreislaufsystems durch Stoffwechselprodukte der Fische stets am niedrigsten war.
- Die Probennahme um 14.00 Uhr beurteilte die Wasserqualität etwa sechs Stunden nach der ersten Fütterung und etwa zwei Stunden vor der zweiten Fütterung. Sie lieferte damit Ergebnisse zur Beurteilung der Effizienz der Wasseraufbereitung durch die Biofilter bei mittlerer Belastung des Systems.

Die Ergebnisse der durchgeführten Bestimmungen wurden nach vorausgegangenem Test durch statistische Prüfverfahren zu Tagesmittelwerten zusammengefaßt, da die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der jeweiligen Bestimmungen nicht signifikant waren. Eine Erhöhung der Probennahmefrequenz pro Tag auf drei bis vier Probennahmezeitpunkte bzw. veränderte Zeitpunkte hätten eventuell Ergebnisse geliefert, die tageszeitliche Fluktuationen der Wasserqualitätskriterien besser aufgedeckt hätten, die mit dem tatsächlich durchgeführten Probennahmendesign nicht erfaßt werden konnten.

#### **4.2.2 Auswahl der Ammonium-Bestimmungsmethode zur Beurteilung der Biofilterleistung**

Die Bestimmung von Gesamtammonium in den Wasserproben war neben der Bestimmung der übrigen wasserchemischen Qualitätskriterien ein Schwerpunkt dieser Arbeit, um die Leistung der untersuchten Biofilter in Hinblick auf die Nitrifikation der ersten Stufe ( $r$  in  $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und im Verhältnis zur installierten Filteroberfläche beurteilen zu können. Die Bestimmung der übrigen Wasserqualitätskriterien (Nitrit, Nitrat, pH, Temperatur und Sauerstoff) lieferte dabei unterstützende bzw. ergänzende Daten. Die Anwendung der Indophenolmethode nach Koroleff (1970) zur Bestimmung von Gesamtammonium im Meerwasser und ihre Modifikation für den Zweck dieser Studie war ein weiterer Schwerpunkt der methodischen Untersuchungen. An dieser Stelle soll deshalb kurz auf die Eignung der angewendeten Indophenolmethode einschließlich der von der ursprünglichen Methode (Koroleff 1970) abweichenden Arbeitsschritte eingegangen werden.

Eine vergleichende Beurteilung der Ammonium-Oxidationsleistung ist nur anhand von Zahlenwerten möglich, die (a) durch gleiche Bestimmungsmethoden und (b) durch genaue Bezeichnung der bestimmten Werte ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oder  $\text{NH}_4^+\text{+NH}_3$ ) erhalten wurden. In der Literatur werden häufig Angaben zur Bestimmung von Ammoniumkonzentrationen gefunden, die auf Anwendung der Indophenolmethode basieren, wobei nicht angegeben wird, ob diese Nachweismethode manuell oder mit Hilfe von Schnelltests (die auf dem gleichen Nachweisprinzip beruhen) durchgeführt wurden. Wie bereits erwähnt, liefern die verfügbaren Schnelltests teilweise nur ungenaue Ergebnisse und sind zur genauen Feststellung der Ammoniumwerte in Meerwasser nicht immer geeignet (vergleiche Kapitel 2.3.4); in Vorversu-

chen, die zur Kalibrierung der Bestimmungsmethoden durchgeführt wurden, konnte im Falle eines kommerziellen Schnelltestverfahrens zur Bestimmung von Gesamtammonium nachgewiesen werden, daß dieser Test für die Ammoniumbestimmung bei höheren Salzgehalten (>16 psu) falsche Ergebnisse (zu niedrige Werte) lieferte.

Die Anwendung der manuellen Indophenolmethode bedeutete zwar einen erhöhten Zeitaufwand, lieferte aber wesentlich genauere Ergebnisse. Die Methode konnte aufgrund folgender Modifikationen während der Durchführung in ihrer Anwendung erleichtert werden:

- Verlängerung der Standzeit bis zur vollständigen Farbstoffentwicklung auf mindestens 8 Stunden (für die für die 8.00-Uhr-Proben) bis maximal 18 Stunden (für die 14.00-Uhr-Proben)

Nach Koroleff (1970) wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Indophenol-Farbstoffausbildung für Meerwasserproben mit sechs Stunden Standzeit bei Raumtemperatur angegeben. Wie bereits im Material- und Methoden-Teil erläutert wurde (vergleiche Kapitel 2.3.4.3) erwies sich dieser Zeitraum als zu kurz, um eine vollständige Farbentwicklung in den Meerwasserproben zu erreichen. Die gleiche Beobachtung machte Meyer (1995) bei der Anwendung der Methode zur Bestimmung des Ammoniumgehaltes in Süß- und Meerwasserproben. Die auf mindestens acht Stunden verlängerte Standzeit der Proben bei Raumtemperatur hatte den Vorteil, daß die Proben, die morgens (unmittelbar nach der ersten Probennahme um 8.00 Uhr) mit den Reagenzien angesetzt wurden noch am gleichen Tag um ca. 17.00 Uhr photometrisch gemessen werden konnten. Zwischenzeitlich konnte die zweite Probennahme (14.00 Uhr) und die anschließende Zugabe der Nachweisreagenzien durchgeführt werden. Auf die Verwendung eines temperierten Wasserbades zur Beschleunigung der Farbstoffentwicklung wurde verzichtet (vergleiche Kapitel 2.3.4.3). Die Proben der 14.00-Uhr-Probennahme wurden erst am nächsten Morgen vor der 8.00-Uhr-Probennahme auf ihren Ammoniumgehalt untersucht.

- Verwendung von Dispensern zur Dosierung der Reagenzien aus Vorratsflaschen

Mit Hilfe von Dispensern auf den Vorratsflaschen der Nachweisreagenzien konnte eine schnelle und exakte Dosierung der Phenolreagenz sowie der Citrat-Pufferlösung und Hypochloritlösung erfolgen, womit gleichbleibende Voraussetzungen für alle Probenbestimmungen gewährleistet waren.

### 4.3 Leistungseffizienz der biologischen Wasseraufbereitung in Abhängigkeit vom Salzgehalt

Die Anwesenheit nitrifizierender Bakterien auf dem Trägermaterial der Biofilter kann anhand der Ergebnisse in allen vier Versuchen bestätigt werden; unabhängig vom Salzgehalt konnte in beiden Biofiltern die Abfolge beider Reaktionsschritte der Nitrifikation durch eine Zunahme der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  beobachtet werden. Ein Einfluß der Wassertemperatur auf die Leistungsfähigkeit der nitrifizierenden Bakterien kann während der einzelnen Versuchszeiträume weitestgehend ausgeschlossen werden, da die durchschnittliche Wassertemperatur in allen vier Versuchen fast gleich war (vergleiche Tab. 28, S. 120). Die Temperaturen (im Bereich von ungefähr 24°C - 26°C) lagen nur geringfügig unterhalb der Temperaturen, bei denen ein maximales Wachstum von *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* beobachtet werden kann; Buswell et al. (1954) fanden die höchsten Wachstumsraten von *Nitrosomonas* bei Temperaturen zwischen 30°C und 36°C. Für *Nitrobacter* liegt die optimale Wachstumstemperatur bei 28°C (Nelson 1931). Deppe & Engel (1960) definieren den optimalen Temperaturbereich für beide Bakterienarten auf 28°C - 30°C.

Kawai et al. (1965) weisen darauf hin, daß eine Anpassung nitrifizierender Bakterien an verschiedene Salzgehalte prinzipiell uneingeschränkt möglich ist, wobei die Ammonium- und Nitritoxidation in den von Ihnen durchgeführten Experimenten immer bei den Salzgehalten am effektivsten war, an den die Biofiltersysteme über einen längeren Zeitraum angepaßt waren. Rosenthal & Krüner (1984) beobachteten eine Hemmung der Nitritoxidation in Biofiltern bei einer Erhöhung des Salzgehaltes von 0 psu auf 8 psu, wobei die vollständige Adaptation der nitrifizierenden Bakterien an den höheren Salzgehalt nach ungefähr 10 Tagen erfolgte. Auch Bovendeur (1989) konnte nachweisen, daß die Ammoniumoxidation durch eine Erhöhung des Salzgehaltes auf 17 bzw. 34 psu nicht wesentlich beeinflusst wird, im Gegensatz dazu die Nitritoxidation aber deutlich eingeschränkt wird, nachweisbar durch einen Anstieg der NO<sub>2</sub>-N-Werte im System. Hirayama (1974) zeigte in Biofiltern, die neu in Betrieb genommen wurden, sowohl im Süßwasser als auch im Meerwasser, einen Anstieg der Nitritwerte während der ersten 35 Tage, wobei die resultierende Nitritakkumulation erst 15 Tage später überwunden wurde.

Im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt konnte ein Übergang zu einer *0-Ordnungs*-Reaktionskinetik beobachtet werden. Das Risiko, daß mit dem Erreichen der maximalen Ammonium-Oxidationsrate ( $r_{max}$ ) verbunden war, äußerte sich dabei nicht in Form eines langfristigen Anstiegs der Ammonium-/Ammoniakwerte (vergleiche Abb. 58, S. 107 und Abb. 59, S. 114), sondern in der Akkumulation von Nitrit (vergleiche Abb. 55, S. 113); die hohe Konzentration von Nitrit bei niedrigen Ammoniumkonzentrationen im Biofilterablauf zeigte dabei, daß es bei maximalem  $r$  (erkennbar an niedrigen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N-Werten im Ablauf) zu einer raschen Akkumulation von Nitrit kam, was sich in dem gleichmäßigen Anstieg der Nitritwerte über die gesamte Versuchsdauer äußerte. Diese Nitritakkumulation kann unter Beteiligung folgender, diffusionsgesteuerter Mechanismen interpretiert werden:

- Bei hoher Effizienz der Ammoniumoxidation ( $r_{max}$ ) kommt es schnell zum Anstieg der Nitritkonzentration innerhalb des Biofilms, so daß ein Konzentrationsgradient zwischen Biofilm und Kontaktflüssigkeit aufgebaut wird, der eine Diffusion von  $\text{NO}_2^-$ -N aus dem Biofilm hinaus verursacht (Bovendeur 1989). Dies geschieht noch bevor der zweite Reaktionsschritt (die Oxidation von Nitrit zu Nitrat) vollständig ablaufen kann (Nijhof & Klapwijk 1995).
- Die Diffusion von  $\text{NO}_2^-$ -N aus dem Biofilm hinaus führt aber in einem Kreislaufsystem auch zur Erhöhung der Nitritkonzentration im Gesamtsystem. Es kommt daher möglicherweise zu Situationen, in denen eine Diffusion aus dem vorbeiströmenden Wasser zurück in den Biofilm erfolgen kann. Diese Rückführung kann auch positiv gesehen werden, da dem Biofilter dieses "Überschußnitrit" wieder verfügbar gemacht wird. Durch diesen Mechanismus kommt es zur Einstellung eines neuen Nitrit-Gleichgewichtes und eine erhöhte Diffusion von Nitrit aus dem Biofilm hinaus kann vermieden werden. Voraussetzung ist, daß die Sauerstoffkonzentration im Ablaufwasser des Filters noch ausreichend hoch ist, um die zweite Nitrifizierung bei der Rückführung des Wassers zu stützen. In der praktischen Anwendung für ein Kreislaufsystem würde dies die wiederholte Rückführung des Wassers aus dem Ablauf des Biofilters zurück in den Zulauf des Biofilters bedeuten.

In diesem Zusammenhang bestätigt sich wieder die Leistungseffizienz der Biofilter in dem angewendeten Bypass-Betrieb, der die wiederholte Rückführung des Wassers ermöglichte.

Die Nitrifikationsprozesse innerhalb der Biofilter führten dazu, daß im Ablauf der Biofilter zeitweise ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Ammonium und Nitrit in Abhängigkeit von der Effizienz der Nitrifikation nachgewiesen werden konnte. Das Verhältnis variierte aber in beiden Biofiltern bei den unterschiedlichen Salzgehalten sehr stark und war nur im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt für beide Biofilter charakteristisch (vergleiche Kapitel 3.5.2.7). Nijhof (1994) konnte in Laborexperimenten immer ein charakteristisches  $\text{NH}_4^+$ -N/ $\text{NO}_2^-$ -N-Verhältnis nachweisen. Kamstra et al. (1998) zeigten im Gegensatz dazu in ihren Untersuchungen an Biofiltern in verschiedenen kommerziellen Süßwasser-Kreislaufanlagen, daß unter intensiven Haltungsbedingungen ein solches Verhältnis nicht nachweisbar ist.

In der experimentellen Kreislaufanlage war das durchschnittliche  $\text{NH}_4^+$ -N/ $\text{NO}_2^-$ -N-Verhältnis bei mittlerem Salzgehalt mit  $1.3 \pm 0.3$  (Biofilter 1, Versuch 1) und  $1.2 \pm 0.4$  (Biofilter 2, Versuch 1) bzw.  $3.1 \pm 2.5$  (Biofilter 1, Versuch 2) und  $2.7 \pm 2.5$  (Biofilter 2, Versuch 2) immer größer als bei hohem Salzgehalt ( $0.8 \pm 0.2$ , Biofilter 1 und  $0.8 \pm 0.3$ , Biofilter 2 in Versuch 3, bzw.  $0.6 \pm 0.2$ , Biofilter 1 und  $0.7 \pm 0.3$ , Biofilter 2 in Versuch 4). Diese Ergebnisse zeigen, daß sich bei hohem Salzgehalt das Verhältnis umkehrte und im Ablauf der Biofilter im Verhältnis zu Ammonium weniger Nitrit nachgewiesen wurde. Auch Nijhof & Klapwijk (1995) zeigten, daß bei hohem Salzgehalt eine Umkehrung des Ammonium/Nitrit-Verhältnisses zu beobachten ist; die Autoren wiesen für Tropfkörper-Biofilter eines Meerwasser-Kreislaufsystems zur Aufzucht von Steinbutt ein  $\text{NH}_4^+$ -N/ $\text{NO}_2^-$ -N-Verhältnis von 0.4 nach. In einem Süßwasser-Kreislauf zur Aalaufzucht lag das gleiche Verhältnis dagegen bei 4.0.

### 4.3.1 Effizienz der ersten Nitrifikationsstufe (Nitritation) in Abhängigkeit vom Salzgehalt

Der direkte Vergleich der Ammonium-Oxidationsraten  $r$  in Abhängigkeit vom Salzgehalt ist nur unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Konzentrationen der Stickstoffkomponenten während der Einzelversuche möglich. Da in den Einzelversuchen die Werte der Stickstoffkomponenten außerdem in unterschiedlichem Maße variierten, können die eingangs vorgestellten Modelle zur  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs- und  $0$ -Ordnungs-Reaktionskinetik für die Interpretation der Ergebnisse nur angewendet werden, wenn berücksichtigt wurde, daß die Ammoniumwerte während der einzelnen Versuche in sehr begrenzten Konzentrationsbereichen lagen.

Die Auswertung ergab in den Einzelversuchen eine unterschiedliche Kinetik bei hohen Nährstoffkonzentrationen unabhängig vom Salzgehalt. Unter Laborbedingungen können Ammonium-Oxidationsraten  $r$  in Abhängigkeit der vorgegebenen Konzentration ermittelt werden, was in dieser Arbeit aufgrund des Anlagen- und Versuchskonzeptes nicht möglich war. Trotzdem lassen sich die Ergebnisse der einzelnen Versuchszeiträume hinsichtlich der Ammonium-Oxidationsleistung der Biofilter in Abhängigkeit vom Salzgehalt gegenüberstellen.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß bei mittlerem Salzgehalt die Reaktionskinetik der Ammoniumoxidation durch  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentrationen gesteuert wurde, die im Durchschnitt 4 - 6mal niedriger waren als in den Versuchen, die mit höherem Salzgehalt durchgeführt wurden. Da bei mittlerem Salzgehalt aber sowohl der Besatz der Versuchsbecken als auch die über die gesamte Versuchsdauer verabreichte Futtermenge höher waren, sind die niedrigeren  $\text{NH}_4^+$ -N-Werte zu einem großen Teil auf die bessere Ammoniumoxidationsleistung der Biofilter zurückzuführen. Bei mittlerem Salzgehalt scheint also langfristig die Nitrifikation zunächst mit einer höheren Effizienz abgelaufen zu sein.

Im Vergleich zum hohem Salzgehalt waren die Ammonium-Oxidationsraten  $r$  aber deutlich niedriger und zeigten dabei weitgehend Übereinstimmung mit Ergebnissen, die in den Untersuchungen mit Tropfkörper-Biofiltern in Süßwasser-Kreislaufsystemen erhalten wurden (Liao & Mayo 1974, Bovendeur 1989, van Rijn & Rivera 1990). Ein Übergang zu einer substratgesättigten  $0$ -Ordnungs-Reaktion war dabei nicht zu beobachten, da die  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentrationen im Zulauf der Biofilter einen kritischen Wert  $C_{\text{NH}_4\text{-N}}^{\text{max}}$  offensichtlich nicht erreichten. Die Durchflußmenge war in den Versuchen konstant, aber eine Steigerung der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  hätte eventuell bei einer höheren hydraulischen Biofilmbelastung beobachtet werden können (Liao & Mayo 1974, Nijhof 1995).

Die höchsten  $r$ -Werte wurden während des Langzeitversuchs unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehalts (Versuch 3) beobachtet. Da eine Zunahme von  $r$  kontinuierlich beobachtet werden konnte, war die Ammoniumoxidation offensichtlich durch die Diffusion des Substrats ( $\text{NH}_4^+$ -N) limitiert, d.h. es galt:  $C_{\text{NH}_4\text{-N}} < C_{\text{NH}_4\text{-N}}^{\text{max}}$ . Die Ammoniumoxidation ließ sich in diesem Fall also auch am geeignetsten durch die Kinetik einer (linearen)  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktionskinetik erklären. Bei hohem Salzgehalt (Versuch 4) waren die beobachteten Am-

monium-Oxidationsraten  $r$  deutlich niedriger. Das Erreichen der maximalen Ammonium-Oxidationsrate ( $r_{max}$ ), die in diesem Versuch bei einer  $NH_4^+$ -N-Konzentration von etwa  $3 \text{ mg L}^{-1}$  beobachtet werden konnte, zeigte den Übergang zu einer  $0$ -Ordnungs-Reaktionskinetik an.

Während des Langzeitversuchs mit hohem Salzgehalt konnten aber im Zulauf der Biofilter über die gesamte Versuchsdauer auch niedrigere  $NH_4^+$ -N-Konzentration beobachtet werden, als unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß höhere Ammonium-Oxidationsraten  $r$ , die einer (linearen)  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs- Reaktionskinetik folgen, nicht zwangsläufig zu einer langfristigen Verbesserung der Wasserqualität im Gesamtsystem führen müssen. Um diesen Sachverhalt belegen zu können, fehlen jedoch Daten, welche die Wasserqualität in Beziehung zu den Stoffwechsellaufraten der Versuchsfische setzen. In dieser Studie wurden keine Massenbilanzen durchgeführt, welche die Nährstoffflüsse im System unter Berücksichtigung von Futterkonversion und Stoffwechsellaufraten der Fische quantitativ verfolgten. Niedrigere  $NH_4^+$ -N-Konzentrationen (die u.a. bei hohem Salzgehalt nachgewiesen wurden) können deshalb nicht ausschließlich auf eine höhere Effizienz der Nitrifikation zurückgeführt werden, da sie ihre Ursache auch in einem veränderten Stoffwechsel der Versuchsfische haben können.

Der auffällige Anstieg der Ammonium-Oxidationsraten  $r$  während des Langzeitversuchs unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes war in verschiedener Hinsicht von interessanter Bedeutung für die Beurteilung der Effizienz des Nitrifikationsschrittes in Abhängigkeit vom Salzgehalt:

- Der kontinuierliche Anstieg der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  im Langzeitversuch unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes zeigte, daß die nitrifizierenden Bakterien (*Nitrosomonas*) durch die gleichmäßige Erhöhung des Salzgehaltes, die dem Versuch vorausgegangen war, in ihrer Leistungsfähigkeit nicht eingeschränkt waren. Sie hatten sich während der schrittweisen Erhöhung des Salzgehaltes (ungefähr  $2 \text{ psu Tag}^{-1}$ ) an höhere Salzgehalte adaptieren können. Rosenthal & Otte (1978b) zeigten, daß bei einer täglichen Erhöhung des Salzgehaltes um  $2 \text{ psu}$ , eine Adaptation der Bakterienflora von Süßwasser-Biofiltern an Brackwasser-Salzgehalte problemlos erfolgen kann.
- Der Anstieg der  $NO_2^-$ -N-Werte während der ersten zwei Wochen des Langzeitversuchs, der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurde, zeigte aber auch, daß die nitritoxidierenden *Nitrobacter*-Bakterien längere Zeit für die Anpassung an den hohen Salzgehalt benötigten bzw. noch nicht in ausreichender Anzahl vorhanden waren, um das Substrat ( $NO_2^-$ -N) umzusetzen, das von *Nitrosomonas* bereitgestellt wurde; eine vollständige Adaptation von *Nitrobacter* (bzw. eine ausreichende Populationsdichte) war erst nach dem 12. bis 15. Tag des Versuchs zu beobachten, als eine deutliche Zunahme der Nitritoxidation festgestellt werden konnte (vergleiche Abb. 43, S. 94). Der kontinuierliche Anstieg der  $NO_2^-$ -N-Werte war dabei ein Hinweis auf einen unvollständigen, offenbar

substratgesättigten, Reaktionsverlauf des zweiten Nitrifikationsschrittes, der zu der allmählichen Akkumulation von  $\text{NO}_2^-$ -N führte.

- Unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes konnte eine Akkumulation von Nitrit beobachtet werden, die möglicherweise infolge der Ammoniumoxidation durch *Nitrosomonas* auftrat; unter den im Biofilm anwesenden chemolithotrophe Bakterien etablieren sich die nitritoxidierenden Bakterien als letzte (Pillay et al. 1989, Roff 1972), so daß bereitgestelltes Substrat (Nitrit) nicht sofort vollständig umgesetzt werden kann. Außerdem kann eine interspezifische Konkurrenz durch heterotrophe Bakterien auftreten, die mit den autotrophen Bakterien um die Biofilteroberflächen konkurrieren (Gujer & Wanner 1990, Wheaton et al. 1994). Es ist deshalb durchaus möglich, daß während der Salzgehaltserhöhung die Anzahl heterotropher Bakterien, die fakultativ auch zur Nitrifikation befähigt sind (Painter 1970), zunahm. Die hohen Ammonium-Oxidationsraten  $r$ , die vor allem in Biofilter 2 beobachtet wurden, können deshalb auch auf die Anwesenheit der heterotrophen, ammoniumoxidierenden Bakterien zurückgeführt werden. Diese konnten bei ausreichendem Substratangebot und eventueller  $\text{O}_2$ -Limitierung Proteine umsetzen und damit bei der Nitrifikation Nitrit freisetzen. Auf diese Weise konnten im Langzeitversuch unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehalts bei ansteigenden Nitritwerten (durch unvollständige Nitrifizierung) möglicherweise hohe  $r$ -Werte vorgetäuscht werden. Cutler & Crump (1933) bezeichnen die Anzahl heterotropher Bakterienarten, die in der Lage sind Ammonium zu Nitrit zu metabolisieren, auf insgesamt 104. Heterotrophe Bakterien produzieren im Gegensatz zu den autotrophen Bakterienarten dabei jedoch weniger Nitrit und haben für die Nitrifikation im marinen Milieu gegenüber den chemolithotrophen Bakterien eine geringere ökologische Bedeutung (Pillay et al. 1989, Carlucci et al. 1970). Ihre Populationen zeichnen sich aber gegenüber *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* durch signifikant höhere Wachstumsgeschwindigkeiten und Reproduktionsraten aus (Wheaton 1977, Water Pollution Control Federation 1983). Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Identifizierung der am Nitrifikationsprozeß beteiligten Bakterien nicht durchgeführt werden. Eine Unterscheidung zwischen heterotrophen und autotrophen Bakterien war somit nicht möglich.

In der Fachliteratur wird ein Anstieg der Nitritwerte in Kreislaufsystemen im allgemeinen immer in Zusammenhang mit einer Anpassung der Bakterienflora an einen veränderten Betriebszustand (z.B. durch eine Salzgehaltserhöhung) gebracht (Hirayama 1974, Kawai et al. 1964, Rosenthal & Otte 1978b). Der Zeitpunkt, zu dem sich die Abfolge der beiden Nitrifikationsschritte nach einer Veränderung des Salzgehaltes bzw. der Inbetriebnahme eines Biofilters stabilisiert und sich ein Gleichgewicht zwischen den Oxidationsprozessen der Stickstoffkomponenten einstellt, kann bis zu zwei Monaten betragen (Kawai et al. 1964).

Hierzu muß angemerkt werden, daß ursprünglich vorgesehen war, im Rahmen dieser Arbeit auch die Reaktion im Biofilter während der Anpassung des Kreislaufsystems an den höheren Salzgehalt zu verfolgen und damit die Anpassung der nitrifizierenden Bakterien an steigende Salzgehalte einzuschätzen. Die Meßergebnisse, die während der Aufsalzungsperiode (vergleiche Abb. 17, S. 55) erhalten wurden, zeigten jedoch eine sehr hohe Variabilität und wa-



ren nicht interpretierbar. Es ist zu vermuten, daß dieses mit der begrenzten zeitlichen Auflösung der Probenahmen zusammenhängt und auf andere instabile Betriebszustände während dieser Periode (vermehrter Wasseraustausch, verändertes Absetzverhalten von Feststoffpartikeln, veränderte Oberflächenspannung des Wassers) zurückzuführen ist.

Die von Bovendeur (1989) durchgeführten Untersuchungen zur Ammonium-Oxidationsleistung von Biofiltern in Süß- und Meerwassersystemen liefern Vergleichswerte, anhand derer sich die Ammonium-Oxidationsleistung von Biofiltern in Abhängigkeit vom Salzgehalt beurteilen läßt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen beruhen auf Experimenten, die Bovendeur in einem experimentellen Laborkreislauf, dem sogenannten "biofilm adaption system", ohne Fischbesatz mit Fischfutter,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Ammoniumchlorid) und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Ammoniumnitrat) als  $\text{NH}_4^+$ -N-Quellen, durchgeführt hat. Der untersuchte Biofilter hatte eine spezifische Oberfläche von  $200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ . Unter Berücksichtigung der spezifischen Biofilteroberflächen können die von Bovendeur ermittelten (insgesamt niedrigeren)  $r_{\text{max}}$ -Werte mit den Ammonium-Oxidationsraten  $r$  der Biofilter in der experimentellen Kreislaufanlage verglichen werden. Nach Bovendeur (1989) wird im Süßwasser eine maximale Ammoniumoxidation, die einem annähernd linearen  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktionsmechanismus folgt, bei einer Ammonium-Oxidationsrate  $r$  von  $0.69 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  ( $= r_{\text{max}}$ -Wert) erreicht. Im Meerwasser (34 psu) liegt der  $r_{\text{max}}$ -Wert dagegen niedriger und beträgt nach Bovendeur etwa  $0.28 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$  (bei  $C_{\text{NH}_4\text{-N}}^{\text{max}} = 3.0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

In der experimentellen Kreislaufanlage konnten während des Langzeitversuchs, der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes durchgeführt wurde, zeitweise wesentlich höhere  $r$ -Werte beobachtet werden ( $0.39 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ , Biofilter 1 und  $0.66 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ , Biofilter 2), ohne offensichtlichen Übergang zu einer  $0$ -Ordnungs-Reaktionskinetik. Warum in der experimentellen Kreislaufanlage bei hohem Salzgehalt einerseits maximale Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beobachtet werden konnte andererseits die Ammoniumoxidation unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes aber keiner offensichtlichen Beschränkung unterlag, wurde bereits in Zusammenhang mit der beobachteten Nitritakkumulation diskutiert. Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigte aber, daß der Übergang zu einer  $0$ -Ordnungs-Reaktion im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt (bei einer  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -Konzentration im Zulauf von etwa  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ) der theoretisch zu erwartenden Ammonium-Oxidationsleistung von Biofiltern im Meerwasser entsprach.

#### 4.3.2 Effizienz der zweiten Nitrifikationsstufe (Nitratation) in Abhängigkeit vom Salzgehalt

In Ansätzen ließ sich ein Gleichgewicht zwischen der Aktivität beider Bakteriengruppen (und damit zwischen den beiden Reaktionsschritten der Nitrifikation) nach der Erhöhung des Salzgehaltes erst ungefähr nach dem 15. Tag des Langzeitversuchs (Versuch 3) beobachten. Der Zusammenhang zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  zeigte dabei für beide Biofilter eine positive lineare Korrelation (vergleiche Abb. 51, S. 102). Bei Betrachtung von  $r$  in Abhängigkeit von der Nitritkonzentration im Zulauf der

Biofilter (Abb. 52, S. 103) zeigte sich aber, daß die hohen Nitritkonzentrationen der ersten Versuchshälfte (Langzeitversuch unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes) möglicherweise die Aktivität der Ammoniumoxidierer hemmten; ab einer  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration über  $2 \text{ mg L}^{-1}$  war kein weiterer Anstieg von  $r$  zu beobachten. Eine kurzfristige Nitritakkumulation als Folge hoher Ammonium-Oxidationsraten wurde in Untersuchungen an Biofiltern in Süßwasser-Kreislaufsystemen beobachtet und kann darauf zurückgeführt werden, daß die Menge an Nitrit, die von *Nitrosomonas* während des ersten Nitrifikationsschrittes produziert wird, nicht schnell genug von *Nitrobacter* oxidiert wird und deshalb kurzfristig akkumuliert. Van Rijn & Rivera (1991) zeigten, daß in einem Süßwasser-Kreislauf ab einer bestimmten Ammonium-Oxidationsrate<sup>5</sup> der Biofilter eine Nitritakkumulation beobachtet werden kann.

Vor diesem Hintergrund soll als mögliche Ursache für eine Nitritakkumulation die Hemmung des zweiten Nitrifikationsschrittes unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes näher diskutiert werden. Es ist demnach zu vermuten, daß unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes der zweite Reaktionsschritt der Nitrifikation wegen mangelnder Nitrit-Oxidationskapazität der noch nicht vollständig adaptierten (bzw. in nur unzureichender Dichte) vorhandenen *Nitrobacter*-Populationen limitiert wurde. Dabei kam es durch die Ammoniumoxidation zur Bildung von Nitrit, dessen Oxidation durch die *Nitrobacter*-Populationen aber aufgrund einer Diffusions- oder Metabolismuslimitierung rasch erschöpft war. Die Nitritoxidation war damit unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes zunächst durch die Ammoniumoxidation limitiert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Bakteriengruppen eingestellt hatte (etwa ab dem 15. Tag des Langzeitversuchs unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes).

Vor diesem Gleichgewichtszustand deutete sich die Nitritakkumulation durch die nur unzureichende Nitrit-Oxidationskapazität bei Ammonium-Oxidationsraten  $r$  höher als  $0.4 \text{ g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+$ -N (Biofilter 2) an. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 66 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Höhe der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta$  in Abhängigkeit von der Ammonium-Oxidationsrate  $r$ . Möglicherweise hatte dieser Vorgang für die Oxidation der Stickstoffkomponenten eine regulierende Funktion, die langfristig das System wieder stabilisierte; der Anstieg der Nitritkonzentrationen bis zu dem Zeitpunkt, an dem sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Nitrifikationsschritten eingestellt hatte, führte kurzfristig zu einer Hemmung bzw. Reduzierung der Ammoniumoxidation, um einen weiteren Anstieg der Nitritkonzentrationen zu vermeiden.

Obwohl die vorgestellten Ergebnisse diese Beziehung zu belegen scheinen, muß betont werden, daß der beschriebene Sachverhalt durchaus von anderen Einflußgrößen mitbestimmt sein kann, die aufgrund synchron verlaufender Schwankungen dieselben Effekte hervorrufen können, die aber in dieser Studie unberücksichtigt blieben. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang z.B. die BSB-Belastung und Feststofffracht im System, die ebenfalls einen großen Einfluß auf die Effizienz der Nitrifikation haben können. Insbesondere aus den Faeces können erhebliche BSB-Anteile in Lösung gehen und das Kreislaufwasser belasten, so daß die Effizienz der Nitritoxidation erst dann wieder ansteigen kann, wenn sowohl der BSB-Abbau als auch die Ammoniumoxidation ihr Maximum überschritten haben. Hieraus

<sup>5</sup> Die Angabe der Ammonium-Oxidationsrate erfolgt durch van Rijn & Rivera (1995) in Form der absoluten  $\text{NH}_4^+$ -N-Differenzen zwischen dem Zu- und Ablauf der Biofilter, so daß sich die beiden Abbauraten quantitativ nicht direkt miteinander vergleichen lassen.

ergibt sich die Konsequenz, daß die BSB-Fracht in einem weitgehend geschlossenen Kreislaufsystem so niedrig wie möglich gehalten werden muß, um die Effizienz der Nitritation nicht zu beeinträchtigen (Rosenthal & Krüner 1984).

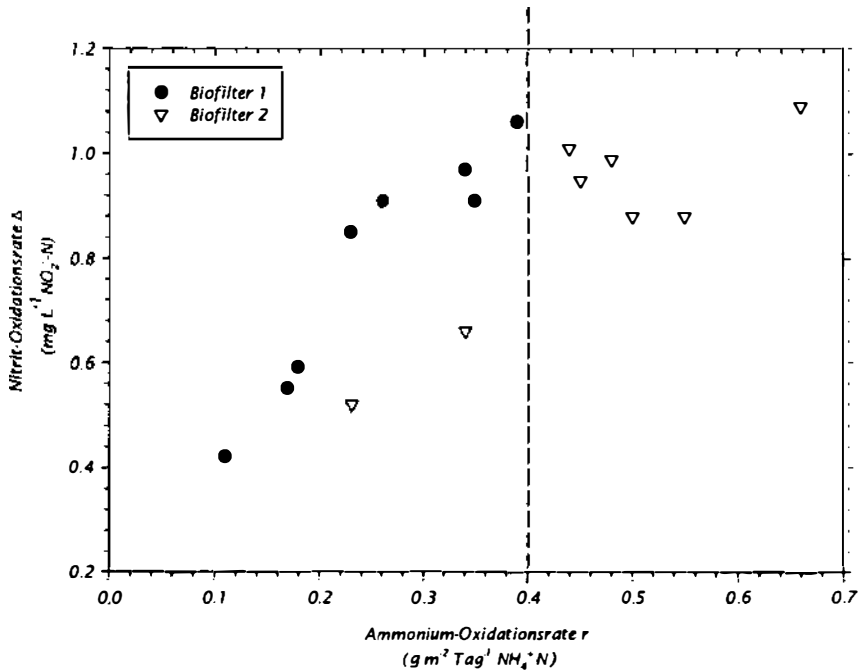


Abb. 66: Beziehung zwischen der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta NO_2^- - N$  (in  $mg\ L^{-1}\ NO_2^- - N = [NH_4^+ - N_{Zulauf} - Ablauf + NO_2^- - N_{Zulauf}] - NO_2^- - N_{Ablauf}$ ) und der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $g\ m^{-2}\ Tag^{-1}\ NH_4^+ - N$ ) für beide Biofilter während des Langzeitversuchs unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes. Die gestrichelte Linie markiert den  $r$ -Wert (ungefähr  $0.4\ g\ m^{-2}\ Tag^{-1}\ NH_4^+ - N$ ), ab dem eine Akkumulation von Nitrit beobachtet werden konnte. Berechnung der Werte aus den Mittelwerten, die beide Bestimmungen (9.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen.

#### 4.3.3 Nitrifikationsleistung der Biofilter in Abhängigkeit vom Füllkörpermaterial

Die Füllkörper der beiden Biofilter, die den Bakterien als Aufwuchsoberfläche zur Verfügung gestellt wurden, unterschieden sich in Form und in Größe der spezifischen Oberfläche ( $m^2\ m^{-3}$ ). Berücksichtigt man die pro Volumenanteil verfügbare Substratoberfläche, so zeigt sich, daß in Biofilter 1 ("Plastikigel"-Füllkörper) eine um etwa 35% größere Anhaftungsfläche für Bakterien angeboten werden konnte als in Biofilter 2 ("Nor-Pac"-Füllkörper).

In allen vier Versuchen war die mittlere  $NH_4^+ - N$ -Konzentration im Ablauf von Biofilter 2 geringfügig niedriger als im Ablauf von Biofilter 1 (vergleiche Tab. 33, S. 124). Anhand des statistischen Prüfverfahrens konnte aber nachgewiesen werden, daß diese Unterschiede über die jeweilige Versuchsdauer zufallsbedingt waren. Für die Beurteilung der Leistungseffizienz der Ammoniumoxidation bedeutet dies, daß von beiden Biofiltern, unabhängig von deren

spezifischen inneren Oberflächen, bei den entsprechenden Salzgehalten während der Einzelversuche, insgesamt immer die gleiche Menge an Ammonium oxidiert worden ist. In allen vier Versuchen konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Ammoniumkonzentrationen beider Biofilterabläufe nachgewiesen werden.

Der Zusammenhang zwischen verfügbarer Oberfläche für den Bakterienbewuchs und der Nitrifikationsleistung von Biofiltern ist mehrfach an anderer Stelle beschrieben worden (Saeki 1958, Krüner & Rosenthal 1983, Rosenthal & Krüner 1984, Spotte 1991, Wheaton et al. 1994). Generell kann davon ausgegangen werden, daß mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Filtermaterials die Anzahl der (autotrophen *und* heterotrophen!) Bakterien zunimmt. Lekang & Kleppe (2000) zeigten aber anhand eines Vergleiches verschiedener Filtermaterialien, daß in Tropfkörper-Biofiltern bei gleicher hydraulischer Belastung eine größere spezifische innere Oberfläche der Filter nicht zwangsläufig eine Steigerung der Nitrifikationsleistung bewirken muß. Auch Greiner & Timmons (1998) verglichen die Ammonium-Oxidationsleistung von zwei Filtermaterialien unterschiedlicher spezifischer Oberfläche (Material A =  $3936 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  und Material B =  $164 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ). Sie beobachteten bei dem Filtermaterial mit der größeren spezifischen Oberfläche keine höhere Ammoniumoxidation. Bezogen auf die verfügbare Substratoberfläche pro Biofilter, ausgedrückt in der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{ Tag}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ ), ergibt sich damit für einen Biofilter mit größerer spezifischer Oberfläche nicht zwangsläufig eine höhere Abbaueffizienz.

In allen Versuchen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, war die hydraulische Oberflächenbelastung beider Biofilter identisch (vergleiche Tab. 8, S. 60), so daß eine Beeinflussung der Ammoniumoxidation durch variierende Durchflußmengen ausgeschlossen werden konnte. Die hydraulische Biofilmbelastung war in Biofilter 2 aufgrund seiner geringeren spezifischen Oberfläche ( $180 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) jedoch in allen vier Versuchen ungefähr 1.6mal höher als in Biofilter 1. Das heißt, das Substratangebot pro  $\text{m}^2$  Biofilteroberfläche zeigte in beiden Biofiltern ein unterschiedliches Niveau. Eine höhere, oberflächenbezogene Ammonium-Oxidationsrate  $r$  war dabei aber in Biofilter 1 (trotz der pro Volumenanteil größeren verfügbaren Substratoberfläche) nicht festzustellen.

Aufgrund der nicht signifikanten Unterschiede in der Ammoniumoxidation beider Biofilter, die in den Versuchen unabhängig vom Salzgehalt festgestellt wurden, sollte jedoch nicht die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Bereitstellung einer größeren Biofilteroberfläche grundsätzlich zu keiner Verbesserung der Nitrifikationsleistung führt. Prinzipiell ist der Zusammenhang zwischen größerer Oberfläche und Zunahme der Bakteriendichte naheliegend und auch von der Mehrzahl anderer Autoren bestätigt. Es muß deshalb erwähnt werden, daß neben der spezifischen Oberfläche des eingesetzten Filtermaterials noch weitere Eigenschaften die Effizienz der Substratumsetzung in einem fixierten Biofilm erheblich beeinflussen. Ein wesentlicher Faktor ist die Aufenthaltsdauer des Wassers innerhalb der Biofilter, die bei gleicher hydraulischer Oberflächenbelastung in Biofiltern in Abhängigkeit vom Filtermaterial variieren kann (Liao et al. 1972); größere Oberflächen verlängern in der Regel die Kontaktzeit zwischen Biofilm und Wasser, was möglicherweise zu einer erhöhten Diffusionsrate des Substrats in den Biofilm führt (Lekang & Kleppe 2000). In Biofilter 1 hat die erhöhte Am-

monium-Diffusionsrate deshalb unter Umständen dazu geführt, daß der größte Anteil des Substrates ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) bereits im oberen Teil des Biofilters umgesetzt wurde. In den unteren Bereichen des Filters stand den autotrophen Bakterien deshalb nur noch wenig (bzw. überhaupt kein) Substrat zur Verfügung.

In Tropfkörper-Biofiltern kann im allgemeinen eine Tendenz zur Abnahme der Nitrifikationsleistung mit zunehmender Entfernung vom Einlauf beobachtet werden (Boller et al. 1994, Nijhof 1995). Dies kann auf eine Abnahme der Bakteriendichte aufgrund des geringeren Substratangebots in den unteren Filterbereichen zurückgeführt werden (Gujer & Boller 1986) oder aber durch ungünstige  $\text{O}_2$ - und pH-Verschiebungen in der Vertikalebene des Filters ausgelöst werden (Rosenthal, persönliche Mitteilung). Diese Effekte, in Kombination mit hohen Ammonium-Diffusionsraten in den Biofilm im oberen Bereich von Biofilter 1, können als Erklärung für die gleiche Effizienz der Ammoniumoxidation beider Biofilter dienen. Da der Einfluß der hydraulischen Oberflächenbelastung auf die Ammonium-Oxidationsrate  $r$  in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, kann nur vermutet werden, daß eine höhere hydraulische Oberflächenbelastung von Biofilter 2 die Effizienz der Nitrifikation über die größere spezifische Biofilteroberfläche gesteigert hätte.

Es kann davon ausgegangen werden, daß die unteren Bereiche von Biofilter 1 aufgrund tageszeitabhängiger Fluktuationen in den Konzentrationen der Stickstoffkomponenten teilweise kein Ammonium mehr erreichte. In diesen "hungernden" Zonen des Biofilters wurde deshalb die Ausbildung eines substratumsetzenden Biofilms verhindert.

Auch die räumliche Struktur des Filtermaterials bestimmt die quantitative und teilweise auch qualitative Zusammensetzung der anhaftenden Bakterien (Rosenthal & Krüner 1984). Die Struktur des Materials hat damit auch einen wesentlichen Einfluß auf die räumliche Verteilung von heterotrophen und autotrophen Bakterien innerhalb des Biofilters. Bruce (1971) zeigte, daß Form und Material der Füllkörper einen Einfluß auf die Stärke des Biofilms haben. Ist der anhaftende Biofilm zu dick, so bilden sich im unteren, dem Filtermaterial nahen Bereich des Biofilms, anaerobe Schichten. Mit zunehmender Biofilmdicke können ganze Bereiche des Filters verstopfen oder der Biofilm wird abgespült (Howell & Atkinson 1975). Die geometrische Form der beiden verschiedenen Füllkörper hat in den durchgeführten Versuchen die Aufbereitungsleistung der beiden Biofilter wahrscheinlich erheblich beeinflußt. Die regelmäßige Entnahme von Füllkörpern aus den Öffnungen in der Seitenwand der Biofilter (Abb. 10, S. 32) zeigte in den beiden Biofiltern unterschiedliche Bewuchsdicke der Filtermaterialien. Insbesondere im oberen Drittel der Filter, zeigten die "Plastikigel" (Biofilter 1) einen stärkeren Bewuchs als das Nor-Pac<sup>®</sup>-Material (Biofilter 2). Im Gegensatz zu den wesentlich dichter bewachsenen "Plastikigeln", waren die größeren Hohlräume des Nor-Pac<sup>®</sup>-Materials frei und nicht verstopft.

Der starke Bewuchs der Füllkörper in Biofilter 1 hat die Effizienz des Filters wahrscheinlich deutlich reduziert, einerseits durch die Ausbildung anaerober Zonen, andererseits aber auch durch eine erhöhte Ammoniumoxidation in den oberen Filterbereichen, die aufgrund eines

abnehmenden Substratangebotes in vertikaler Richtung eine Ausbildung der Biofilmmflächen im unterem Bereich der Filter reduzierte.

#### 4.3.4 Einfluß der Nitrifikation auf den pH-Wert

Im ersten Versuch konnte während der 24-h-Messung gezeigt werden, daß es nach Zugabe von Löschkalk zu einem raschen pH-Anstieg kam, verursacht durch die Zuleitung der Base. Die Ergebnisse der pH-Messungen ergaben, daß durch die Nitrifikation erwartungsgemäß zwar ein Verbrauch von System-Alkalinität stattfand, aber die dadurch verursachte pH-Erniedrigung nicht signifikant war. Eine signifikante pH-Erniedrigung in den Biofiltern wurde nur während des Langzeitversuches mit hohem Salzgehalt (Versuch 4) in Biofilter 2 festgestellt. Bei Betrachtung des mittleren pH-Wertes über die Versuchsdauer der einzelnen Versuche waren die Werte im Zulauf der beiden Biofilter immer höher, mit Ausnahme des Langzeitversuchs mit mittlerem Salzgehalt (Versuch 2), in dem in Biofilter 1 ein höherer Wert gemessen wurde. Da eine Ammoniumoxidation durch die beiden Biofilter in allen vier Versuchen nachgewiesen werden konnte, müssen andere Prozesse einer meßbaren Erniedrigung des pH-Wertes entgegengewirkt haben.

Einen Einfluß auf die Meßergebnisse hatte hierbei sicherlich die Versorgung der Biofilter durch den Bypass-Betrieb. Das Wasser aus dem Ablauf beider Biofilter wurde im Pumpensumpf 2 mit dem Wasser des Abschäumerablaufs vermischt (vergleiche Abb. 5, S. 27). Hierdurch trat ein Verdünnungseffekt auf, der dazu führte, daß der pH-Wert der durchmischten Wassermenge, die anschließend wieder über die Biofilter geleitet wurde, gesenkt wurde.

Ein weiterer Vorgang, der in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung war, ist die Entfernung bzw. Ausgasung von  $\text{CO}_2$  über die Oberfläche der Biofilter, wodurch eine Erhöhung des pH-Wertes erreicht wurde. Nijhof (1995) beobachtete den gleichen Zusammenhang in einem Süßwasser-Kreislaufsystem, in dem die  $\text{CO}_2$ -Ausgasung über die Oberflächen der Tropfkörper-Biofilter einer Erhöhung des pH-Wertes durch die Nitrifikationsschritte entgegenwirkte. Die Menge an  $\text{CO}_2$ , die in einem intensiven Produktionssystem durch die Stoffwechselaktivität der Fische und Bakterien produziert wird, ist direkt proportional zu der Menge an Sauerstoff, die für den aeroben Stoffwechsel verbraucht wird (Petit 1990, Grace & Piedrahita 1994). Für jedes Mol  $\text{O}_2$  das verbraucht wird, entsteht ein Mol  $\text{CO}_2$  bzw. in Massenäquivalenten ausgedrückt: für 1 g  $\text{O}_2$  werden 1.37 g  $\text{CO}_2$  produziert. Eine Anreicherung von  $\text{CO}_2$  führt in einem geschlossenen Kreislaufsystem langfristig zu einer Abnahme des pH-Wertes.

Hackney & Holt (1982) beschrieben den Gastransfer in Tropfkörpern anhand eines Modells, welches den Typ und die spezifische Oberfläche des Filtermaterials berücksichtigt. Die Entfernung von  $\text{CO}_2$  über die Biofilteroberfläche ist ein komplexer Vorgang, der sich auf das Karbonatsystem des Wassers auswirkt, da  $\text{CO}_2$  die einzige Komponente des Karbonatsystems ist, die in die Gasphase übertritt. Obwohl im Rahmen des experimentellen Teils der Arbeit keine quantitativen  $\text{CO}_2$ -Bestimmungen durchgeführt wurden und auch die Bestimmung der Alkalinität nicht Bestandteil der durchgeführten Methodik war, können die theoretischen

schen Zusammenhänge der CO<sub>2</sub>-Entfernung anhand der theoretischen Grundlagenmodelle von Hackney & Colt (1981), Gavis & Ferguson (1975) und Grace & Piedrahita (1994) nachvollzogen werden. Auf der Grundlage dieser Modelle wurde einer Erniedrigung des pH-Wertes innerhalb der beiden Biofilter durch die CO<sub>2</sub>-Entfernung über die Biofilteroberflächen in mehreren Schritten entgegengewirkt. Dabei kam es zunächst im oberen Bereich der Biofilter zu einer Entfernung von CO<sub>2</sub> durch den direkten Gasaustausch, das heißt durch den Übertritt von freiem CO<sub>2</sub> aus der flüssigen Phase des Biofilms in die Gasphase. Die dadurch verursachte Erniedrigung des pH-Wertes hatte einen direkten Einfluß auf das pH-abhängige Gleichgewicht der Komponenten des Karbonatsystems (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>): der Ausgleich des entwichenen Kohlendioxids erfolgte durch Bildung bzw. Neubildung von CO<sub>2</sub> aus Bikarbonat (Gleichung 19) bzw. Kohlensäure (Gleichung 20). Der Anteil von CO<sub>2</sub>, der durch diese Dehydroxilierung neu gebildet wurde, konnte ebenfalls in die Gasphase übertreten.



Die Ausgasung von CO<sub>2</sub> über die Biofilteroberflächen erfolgte somit durch eine Kombination aus direktem Gasaustausch und gleichgewichtsabhängiger Neubildung von CO<sub>2</sub> aus Komponenten des Karbonatsystems. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß eine Entfernung von CO<sub>2</sub> in Form von Molekülen ohne elektrische Ladung die Alkalinität des gesamten Systems dabei nicht beeinflusste (Stumm & Morgan 1981, Spotte 1991).

#### 4.3.5 Bedeutung der pH-Wert - Stabilisierung durch Einsatz von Branntkalk (CaO)

In einem Kreislaufsystem, das mit einer sehr niedrigen täglichen Wasseraustauschrate arbeitet und deshalb als weitgehend geschlossenes System bezeichnet werden kann, ist im wesentlichen aus zwei Gründen langfristig mit einer pH-Erniedrigung zu rechnen:

- (1) Bei der Nitrifikation werden H<sup>+</sup>-Ionen freigesetzt (vergleiche Kapitel 1.2), welche in geschlossenen Kreislaufsystemen die Basizität des Systems herabsetzen (Bisgoni Jr. & Timmons 1994, Eding & van Weerd 1999). Für die Oxidation von 1 mg Ammonium werden 6.0 – 7.4 mg der System-Alkalinität verbraucht (Environmental Protection Agency 1975, Sharma & Ahlert 1977).
- (2) CO<sub>2</sub> wird als Stoffwechselprodukt der aeroben Atmung von Fischen und Bakterien in das Wasser abgegeben und bildet freie Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), die bei schwacher Basizität des Systems nicht neutralisiert werden kann (Grace & Piedrahita 1994).

Zusätzlich können noch andere Faktoren, wie z.B. hohe Nitrit- und/oder Nitratkonzentrationen im Kreislaufwasser ein Absinken des pH-Wertes begünstigen.

Die Kontrolle und Stabilisierung des pH-Wertes war in den Versuchen vor allem notwendig, um einen für die Fische verträglichen pH-Wert aufrechterhalten zu können; der natürliche pH von Meerwasser liegt bei etwa 8.2 und wird durch die Alkalinität des Meerwassers geregelt. Die Toleranz von Fischen gegenüber pH-Schwankungen ist artspezifisch, der von Fischen tolerierte Bereich läßt sich aber allgemein auf Werte zwischen pH 6 und pH 9.5 einschränken (Masser et al. 1998). Werte im Bereich von pH 6.5 - pH 8.5 gelten als optimal für die Fischhaltung (Svobodova et al. 1993). Tilapia-Arten gelten als sehr tolerant gegenüber extremen pH-Werten; Wangead et al. (1988) zeigten in ihren Untersuchungen, daß *O. niloticus* Werte von pH 4.0 bis pH 11.0 toleriert. Ross & McKinney (1988) zeigten für dieselbe Art ebenfalls eine extreme Toleranz gegenüber niedrigen pH-Werten (<5.0). Die Bedeutung des pH für das Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht und für die Erhöhung der Ammoniaktoxizität wurde einleitend erörtert (vergleiche Kapitel 1).

Die Einhaltung eines optimalen, möglichst konstanten pH-Wertes ist in einem Kreislaufsystem nicht nur für die gehaltenen Fische von großer Bedeutung, sondern auch für die Nitrifikation. Um die Nitrifikationsleistung der aeroben Biofilter aufrechterhalten zu können, muß ein für die Nitrifikanten *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* optimaler pH eingehalten werden. Der pH-Bereich, in welchem ein optimales Wachstum der nitrifizierenden Bakterien stattfindet, wird in der Fachliteratur von verschiedenen Autoren unterschiedlich beschrieben. Die Angaben beziehen sich außerdem zum größten Teil auf Untersuchungen im Süßwasser. Nur selten wird auf die unterschiedlichen Optima beider Bakteriengruppen hingewiesen, die sich ebenfalls unterscheiden können (Rosenthal, persönliche Mitteilung). Wheaton et al. (1994) kommen zu dem Ergebnis, daß nitrifizierende Biofilter im allgemeinen an einen pH-Bereich von 6 - 9 angepaßt werden können, wobei Unterschiede zwischen den verschiedenen Filtertypen auftreten können. Bovendeur (1989) grenzt dagegen den optimalen Bereich auf Werte zwischen pH 7.5 – pH 8.0 ein. Yoshida (1967) beschreibt für verschiedene Arten nitrifizierender Bakterien im Meerwasser einen optimalen Bereich zwischen Werten von pH 7.0 bis pH 9.0. In den Untersuchungen zur Ammonium-Oxidationsleistung von nitrifizierenden Bakterien, die Kawai et al. (1965) in einem Meerwasser-Kreislauf durchgeführt haben, wird pH 9 als optimaler Wert für die Nitrifikanten angegeben. Saeki (1958) nennt Werte von pH 7.1 bis pH 7.8 als bevorzugten Bereich für die Oxidation von Ammonium und Nitrit in Meerwasseraquarien. pH-Werte <6 wirken dagegen im allgemeinen inhibierend auf Aktivität und Wachstum von nitrifizierenden Bakterienpopulationen in fixierten Biofiltern (Forster 1974, Haugh & McCarty 1972, Masser et al. 1998).

Ein Vergleich der präsentierten Literaturangaben ist nur mit Einschränkungen möglich, da zusätzlich andere Faktoren und Umgebungsparameter (wie z.B. Salzgehalt, Feststoffkonzentrationen und Sauerstoffgehalt des Systems), die wesentlich die Leistung von *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* in fixierten Biofilmen beeinflussen können, berücksichtigt werden müssen. In einem geschlossenen Meerwasser-Kreislaufsystem sollte der pH dem Wert des na-



türlichen Meerwassers angepaßt werden, um ein optimales Wachstum und eine ausreichende Nitrifikationsleistung der Bakterien gewährleisten zu können.

Während der Versuche wurde dem Absinken des pH-Wertes wirkungsvoll durch Zugabe von CaO als Base entgegengewirkt. Der pH konnte auf Werte zwischen 7.6 und 8.0 eingestellt werden, wobei die folgenden chemischen Prozesse beteiligt waren:

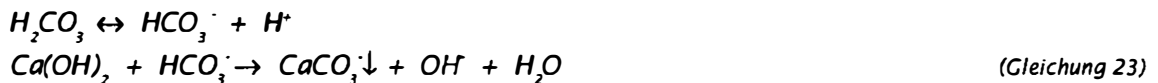
(1) Bildung von Kalziumhydroxid

Bei der Lösung von CaO in Wasser entsteht Ca(OH)<sub>2</sub>, sogenannter Löschkalk:



(2) Bildung von Kalziumkarbonat

Kohlensäure, die durch Hydratisierung von freiem CO<sub>2</sub> gebildet wurde, dissoziiert (Gleichung 23). Das gelöste Hydrogenkarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) reagiert mit dem zugeleiteten Kalziumhydroxid unter pH-Verschiebung in den alkalischen Bereich zu Kalziumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>):



In den Versuchen konnte eine Ausbildung von CaCO<sub>3</sub> im Pumpensumpf 2, in welchem die Zugabe von CaO erfolgte, in Form eines weißen Niederschlages nur dann beobachtet werden, wenn die Menge an CaO, die zugegeben wurde, zu hoch war. Zur Ausfällung von CaCO<sub>3</sub> kam es dabei, sobald das Löslichkeitsprodukt der Verbindung erreicht wurde. Während des 24-h-Versuches bei mittlerem Salzgehalt konnte eine Ausfällung von CaCO<sub>3</sub> besonders deutlich nach der Branntkalkzugabe am Morgen beobachtet werden. Kurz zuvor konnte ein signifikanter pH-Anstieg im Zulauf der Biofilter festgestellt werden (vergleiche Abb. 19, S. 63).

Morgens war der meßbare pH-Anstieg in allen Versuchen immer deutlicher als nach der zweiten Zugabe von Branntkalk am Nachmittag. Am Morgen war die organische Belastung des Kreislaufwassers durch den großen Zeitabstand (16 Stunden) zur letzten Fütterung am niedrigsten. Dementsprechend hoch war die Alkalinität des Systems. Die Zugabe von Branntkalk bewirkte deshalb einen raschen pH-Anstieg. Am Nachmittag war der Zeitabstand zur letzten Fütterung deutlich geringer (8 Stunden) und der Alkalinitäts-Verbrauch des Systems war durch die höhere organische Belastung angestiegen. Die zugeleitete Branntkalkmenge wurde deshalb unmittelbar zum Ausgleich der verbrauchten System-Alkalinität benötigt. Hierdurch fiel der pH-Anstieg geringer aus als am Morgen.

Zur Stabilisierung des pH-Wertes in einem Kreislaufsystem können neben dem verwendeten Branntkalk (CaO) eine Vielzahl anderer Basen eingesetzt werden. Dazu zählen u.a.:

- NaOH (Natronlauge)

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Soda)
- $\text{CaCO}_3$  (Kalziumkarbonat)
- $\text{MgCO}_3$  (Magnesiumkarbonat)

Natronlauge und Soda sind relativ starke Basen, die leicht löslich sind und deshalb sehr leicht zu hoch dosiert werden können (Bisgoni et al. 1994), wodurch die Gefahr einer zu raschen pH-Erhöhung gegeben ist. Magnesiumkarbonat und Kalziumkarbonat sind im Vergleich dazu schwächere Basen, haben aber die Eigenschaft, sich nur sehr langsam in Wasser zu lösen. Branntkalk hingegen ist sowohl in Süß- als auch im Meerwasser gut löslich; er wurde deshalb zur Stabilisierung des pH-Wertes eingesetzt.

Ein Nachteil, der bei der Verwendung von CaO beobachtet wurde, war die gelegentliche Ausbildung der beschriebenen schwer löslichen  $\text{CaCO}_3$ -Niederschläge im Pumpensumpf 2, die bei einer Überdosierung der Kalkmenge auftraten.

Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Ionenzusammensetzung von Meerwasser und Süßwasser; während im Süßwasser das ausgefällte Kalziumkarbonat bei einer Verschiebung des pH-abhängigen Gleichgewichtes zwischen den Komponenten des Karbonat-systems (in diesem Fall bei einer Erniedrigung des pH) wieder in Lösung übergeht, wird dieser Lösungsvorgang im Meerwasser durch die Anwesenheit von Magnesiumionen ( $\text{Mg}^{2+}$ ) erschwert (Spotte 1992).  $\text{CaCO}_3$  wird in Meerwasser mit Magnesium angereichert, das die Oberfläche in Form von Magnesiumkalzit ( $\text{MgCO}_3$ ) überzieht (Weyl 1967, Morse et al. 1979). Die neue Oberflächenstruktur des Karbonats setzt dabei kurzfristig dessen Löslichkeit herab und führt zur Ausbildung der beschriebenen schwer löslichen Niederschläge. Während der Versuchszeiträume wurden etwaige Niederschläge regelmäßig durch manuelles Absaugen aus dem System entfernt. Bei der Verwendung von CaO zur Stabilisierung des pH ist deshalb darauf zu achten, daß eine gleichmäßige, langsame Zuleitung des Löschkalks erfolgt, um eine Ausbildung schwer löslichen Niederschläge im Meerwasser verhindern zu können.

Die Ausbildung von Magnesiumkalzit führt außerdem kurzfristig dazu, daß dem System  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen entzogen werden, was insbesondere in Meerwassersystemen eine zusätzliche Erniedrigung der Alkalinität zur Folge hat.

#### 4.3.6 Effizienz der Nitratreduktion

Die biologische Abwasseraufbereitung durch aerobe Biofilter (Nitrifikation) führt in einer Intensiv-Fischzucht ohne Denitrifikationsstufe und bei geringer täglicher Wassererneuerung zu einer Akkumulation von Nitrat, dem Endprodukt der Nitrifikation. Im Gegensatz zu anderen Stoffwechselprodukten von Fischen, wie z.B. Nitrit oder Ammoniak, gilt Nitrat als relativ harmlose gelöste Substanz, die von der Mehrzahl der Zuchtobjekte über einen weiten Konzentrationsbereich toleriert wird (Westin 1974, Rosenthal & Krüner 1984, Russo & Thurston 1991, Arbiv & van Rijn 1995, Masser et al. 1998). Nitratkonzentrationen von  $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  gelten noch als unschädlich für die Fischhaltung (Koops 1991) und werden in weitge-

hend geschlossenen Kreislaufsystemen bei geringer Wasseraustauschrate und ohne kontinuierliche Denitrifikation schnell erreicht (Otte & Rosenthal 1979).

Die Nitratkonzentrationen, die während der einzelnen Versuchszeiträume gemessen wurden, waren im Vergleich zu den Konzentrationen, die in intensiven Kreislaufsystemen mit hoher Besatzdichte und Zufütterungsrate auftreten können, niedrig. Durch den kontinuierlichen Betrieb der Denitrifikationseinheit, in der die Nitratreduktion mittels Methanol als organische Kohlenstoffquelle für die denitrifizierenden Bakterien ablief, konnte der Nitratgehalt des Kreislaufwassers auf einen unbedenklichen Konzentrationsbereich ( $<50 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^- \text{-N}$ ) stabilisiert werden.

Bei mittlerem Salzgehalt verlief die Nitratreduktion (ausgedrückt als Differenz zwischen dem Zulauf und Ablauf der Denitrifikationsstufe) innerhalb der Denitrifikationsstufe dabei mit einer höheren Effizienz ab als bei hohem Salzgehalt (30 psu). Der erste Versuch konnte dabei nicht direkt mit den übrigen vier Versuchen verglichen werden, da im Tagesgang nur geringfügige Schwankungen der  $\text{NO}_3\text{-N}$ -Werte beobachtet werden konnten.

Die Nitratkonzentrationen im Zulauf der Denitrifikationseinheit hatten einen erkennbaren Einfluß auf die Nitratentfernung; bei mittlerem Salzgehalt war die Nitratkonzentration im Zulauf der Denitrifikation im Durchschnitt um 25% - 30% höher als bei hohem Salzgehalt (vergleiche Tab. 32, S. 123). Die Nitratdifferenz zwischen Zu- und Ablauf war bei mittlerem Salzgehalt über 100% höher als bei hohem Salzgehalt. Balderston & Sieburth (1977) beobachteten bei einer Erhöhung des Salzgehaltes von 0 auf 18 psu keine Änderung bei der Effizienz der Nitratreduktion durch eine Denitrifikationsstufe. Sie folgerten deshalb, daß eine Anpassung denitrifizierender Süßwasserfilter an höhere Salzgehalte ohne Leistungseinbrüche bei der Nitratreduktion erfolgen kann. Über die Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage wurden dagegen bei hohem Salzgehalt maximal 46% (Versuch 3) bis 48% (Versuch 4) des Nitrats im Zulauf reduziert, so daß sich eine eindeutige Verminderung der Effizienz durch den erhöhten Salzgehalt feststellen ließ. Balderston & Sieburth (1977) konnten anhand von isolierten Bakterienpopulationen aus Biofilmen fünf verschiedene denitrifizierende Bakterienarten (u.a. *Pseudomonas sp.* und *Alteromonas sp.*) identifizieren, die ihr Wachstum und ihre denitrifizierende Aktivität dem Salzgehalt anpassen konnten. Die Ergebnisse beziehen sich allerdings nur auf eine Erhöhung des Salzgehaltes auf 18 psu und können deshalb nicht direkt mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden.

Möglicherweise hat in den Versuchen der vorliegenden Arbeit die Anpassung an höhere Salzgehalte ( $>18 \text{ psu}$ ) eine Veränderung in der Artenzusammensetzung der heterotrophen Bakterienpopulation im Inneren der Denitrifikationsstufe bewirkt, so daß bei hohem Salzgehalt Bakterienarten mit einer geringeren Nitratreduktions-Effizienz dominierten. Um für die durchgeführten Versuche genaue Aussagen über eine salzgehaltsabhängige Aktivität bzw. das Wachstum und die Vermehrungsraten der an der Nitratreduktion beteiligten Bakterienarten treffen zu können, wäre die Isolation und Identifikation der Bakterienpopulationen notwendig gewesen.

Die Ergebnisse zeigen aber, daß unabhängig vom Salzgehalt die Effizienz der Nitratreduktion an den einzelnen Tagen eines Versuchs Schwankungen unterlag. Dabei war ein direkter Zusammenhang zwischen Höhe der  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration im Zulauf der Denitrifikationsstufe und der Intensität der Nitratreduktion nicht immer erkennbar. Pretorius (1973) beobachtete in einer Denitrifikationseinheit mit Methanol-Dosierung Schwankungen beim Nitratabbau, unabhängig von der Nitratkonzentration im Zulauf. Auch in anderen Untersuchungen an Kreislaufsystemen (Balderston & Sieburth 1976, Krüner & Rosenthal 1984, van Rijn & Rivera 1991, Arbiv & van Rijn 1995) wurden instabile Phasen mit zeitweise unvollständigem Nitratabbau und Leistungsabbrüchen der Nitratreduktion beobachtet.

Die Menge an organischem Kohlenstoff, die in einem geschlossenen System den Denitrifikanten als Energiequelle zur Verfügung steht, ist in der Regel nicht ausreichend, um eine effiziente Nitratreduktion gewährleisten zu können (Spotte 1991). Aus der allgemeinen Reaktionsgleichung für die Denitrifikation (Gleichung 3, S. 11) ist ersichtlich, daß für die vollständige Reduktion von einem Mol  $\text{NO}_3^-$  insgesamt  $5/6$  Mol Methanol (das entspricht  $1 \text{ mg L}^{-1}$  Methanol für  $1 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ ) benötigt werden. In vielen Fällen kann die niedrige Effizienz einer Denitrifikationseinheit auf den Mangel an einer natürlichen, systemeigenen organischen Kohlenstoffquelle (z.B. Schlamm aus der Sedimentation) bzw. einer unzureichenden externen Dosierung der künstlichen Kohlenstoffquelle (z.B. Methanol, Ethanol, Glukose) zurückgeführt werden. In den Versuchen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfolgte die Methanoldosierung in Abhängigkeit von der Nitratfracht, um zum einen das Nitrat weitgehend umsetzen zu können, zum anderen aber ein Entweichen von nicht umgesetztem Methanol über den Ablauf verhindern zu können. Davon ausgehend, daß die Methanoldosierung unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse (vergleiche Gleichung 10, S. 34) während der Einzelversuche der Nitratfracht optimal abgepaßt wurde, können die beobachteten Schwankungen nicht mit der mangelnden Verfügbarkeit der organischen Kohlenstoffquelle in Verbindung gebracht werden. Die Schwankungen der Nitratreduktion müssen deshalb auf Faktoren zurückgeführt werden, die in dieser Arbeit nicht erfaßt wurden.

Einen wichtigen Hinweis auf die Effizienz der Nitratreduktion gaben aber die Messungen der Nitritkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Denitrifikationsstufe. Die Messung der Nitritkonzentration ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Nitrat-Reduktionsleistung einer Denitrifikationsstufe. Nitrit entsteht entweder als intermediäres Zwischenprodukt oder aber als Endprodukt der Nitratrespiration, je nachdem, welche Bakterienart an dem Dissimilationsprozeß beteiligt ist (Painter 1970). Eine Akkumulation von Nitrit ist häufig in den Denitrifikationsstufen von Kreislaufsystemen nachweisbar (Wilderer et al. 1987), bleibt aber oft unbemerkt, da Nitrit bei der Beurteilung der Effizienz einer Denitrifikationseinheit oft unberücksichtigt bleibt und deshalb nicht bestimmt wird (van Rijn & Rivera 1991). In allen Versuchen konnte beobachtet werden, daß ein Zusammenhang zwischen Effizienz der Nitratreduktion und einer  $\text{NO}_2^-$ -N-Akkumulation im Ablauf der Denitrifikationsstufe bestand. Am deutlichsten war diese Beziehung im Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt zu erkennen.

Eine hohe Nitratentfernung deutet deshalb nicht zwangsläufig auf eine hohe Effizienz der Nitratreduktion durch die Denitrifikationsstufe hin, solange hohe Nitritkonzentrationen bei der

Beurteilung der Leistungseffizienz unberücksichtigt bleiben. Durch die unvollständig ablaufende Nitratreduktion wird deshalb in vielen Fällen eine hohe Nitrat-Reduktionsleistung vorgetauscht.

Besonders markant war die Erhöhung der Nitritkonzentration im Ablauf der Denitrifikationseinheit bei abnehmender Nitratreduktion im Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt zwischen dem 8. und 10. Tag zu beobachten. Zeitgleich konnte im Ablauf der Denitrifikationseinheit ein niedrigerer pH als im Zulauf beobachtet werden, verursacht durch die hohen Nitritwerte<sup>6</sup>. Dabei bleibt zunächst ungeklärt, ob die beobachtete Nitritakkumulation als Folge einer unvollständig ablaufenden Nitratreduktion auftrat oder aber die hohen Nitritkonzentrationen im Zulauf möglicherweise die Nitratreduktion limitiert haben. Tiedje (1990) zeigte, daß hohe Nitritkonzentrationen (im Bereich von 28 - 42 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) toxisch auf einige denitrifizierende Bakterienarten wirken. Van Rijn & Sich (1991) beobachteten bei nitratreduzierenden Bakterien (*Pseudomonas sp.*) ein Aussetzen der Nitritreduktion bei Konzentrationen im Bereich von 45 - 55 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N. Da die höchsten Nitritkonzentrationen, die im Ablauf der Denitrifikationseinheit gemessen wurden nur maximale Konzentrationen von ungefähr 3.5 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N erreichten (im Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt), kann eine Beeinflussung der Nitratreduktion ausgeschlossen werden.

Die beobachtete Nitritakkumulation ist also sehr wahrscheinlich auf einen unvollständigen Ablauf der Nitratreduktion zurückzuführen, da auch bei hohem Salzgehalt (Versuch 3 und Versuch 4) ein Anstieg der Nitritkonzentration im Ablauf der Denitrifikationsstufe immer dann zu beobachten war, wenn die Nitratreduktion (ausgedrückt als NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Differenz zwischen dem Zulauf und Ablauf) niedrig war.

Ein wichtiger Faktor, der über eine Akkumulation von Nitrit entscheidet, ist die Konkurrenz der beiden Reduktase-Enzyme (Nitrat-Reduktase und Nitrit-Reduktase) um den Elektronendonator (Kodoma et al. 1969). Die beiden Enzyme ermöglichen den denitrifizierenden Bakterien das Substrat mit einer konzentrationsabhängigen Stoffwechselgeschwindigkeit abzubauen. Somit kann durch die höhere Aktivität der Nitrat-Reduktase gegenüber der Nitrit-Reduktase auf einen Anstieg der Nitratkonzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit zunächst ein Anstieg der Nitritwerte folgen (Betlach & Tiedje 1981), bis eine vollständige Konversion des Nitrates erfolgt ist. Betrachtet man unter diesem Aspekt den Anstieg der NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N-Werte zwischen den Tagen 10 und 15 des Langzeitversuchs unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes (Abb. 45, S. 96), so könnte der rasche Anstieg der Nitratkonzentration im Zulauf der Denitrifikationsstufe den NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N-Anstieg verursacht haben. Nach dem gleichen Prinzip könnte auch der Anstieg der Nitratkonzentration während des Langzeitversuchs mit hohem Salzgehalt interpretiert werden, in welchem ebenfalls ein Anstieg der Nitritwerte im Ablauf der Denitrifikationsstufe beobachtet werden konnte.

Neben der Quantität des Elektronen-Donators kann auch die Art und Zusammensetzung der verfügbaren organischen Kohlenstoffquelle die Nitratreduktion beeinflussen (Knowles 1982).

<sup>6</sup> Die pH-Messungen im Zu- und Ablauf der Denitrifikationsstufe wurden parallel zu den Bestimmungen der übrigen wasserchemischen Qualitätskriterien durchgeführt, sind im Ergebnisteil dieser Arbeit aber nicht aufgeführt.

Zwar wird Methanol als exogene Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation am häufigsten eingesetzt (Narcis et al. 1979, Krüner & Rosenthal 1984), in neueren Untersuchungen konnte aber gezeigt werden, daß sich insbesondere durch den Einsatz von flüchtigen Fettsäuren ("volatile fatty acids", VFA), wie Acetat oder Butyrat in Kombination mit anaeroben Fließbettfiltern, ebenfalls eine wirkungsvolle Nitratreduktion erreichen läßt (Aboutboul et al. 1995, Van Rijn et al. 1995). VFA's werden in großen Mengen während der anaeroben Fermentierung von Fischfutter freigesetzt und fallen damit als nutzbare Ressource in jedem intensiven Haltungssystem an. Die Nutzung dieser gelösten Substanzen als organische Kohlenstoffquelle für denitrifizierende Bakterien könnte die Verwendung von Methanol in einer Denitrifikationseinheit reduzieren oder eventuell vollständig ersetzen. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß von der Verwendung der alternativ als exogene organische Kohlenstoffquelle einsetzbaren Glukose abzuraten ist, da diese häufig zu raschem Pilzbefall in den Rohrleitungen des Systems führt (Rosenthal, persönliche Mitteilung).

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Prinzipien, denen die Nitratreduktion in der Denitrifikationsstufe der experimentellen Kreislaufanlage folgte, anhand der erhaltenen Ergebnisse leider nur lückenhaft beschrieben und unvollständig aufgeklärt werden konnten. Betrachtet man die Nitratreduktion unabhängig von den Ergebnissen der Nitritbestimmungen (was im Sinne der vorausgegangenen Diskussion mangelhaft für die Beurteilung der Denitrifikationsleistung ist!), so war eine höhere Effizienz der Denitrifikationsstufe (a) bei höheren Nitratkonzentrationen im Zulauf und (b) bei einem mittleren Salzgehalt (Versuche 1 und 2) feststellbar. Die Schwankungen in der Effizienz, die innerhalb eines Versuchszeitraums zu beobachten waren, blieben dabei ungeklärt. Unter Berücksichtigung der Nitritbestimmungen wurden aber Perioden geringerer Stabilität der Nitratreduktion beobachtet, so daß über den Ablauf der Denitrifikationseinheit teilweise erhebliche Nitritmengen freigesetzt wurden, die ein Vielfaches der für Fische toxischen (für die gehaltenen Buntbarsche hingegen noch verträglichen) Konzentration ausmachten. Da durch die Denitrifikationseinheit jedoch lediglich ein geringer Teil des gesamten Volumenstroms des Kreislaufs geleitet wurde, wurden die Ablaufkonzentrationen rasch mit dem übrigen Systemwasser verdünnt. Es ist aber davon auszugehen, daß intermediär auftretende hohe Nitritkonzentrationen im Ablauf der Denitrifikationseinheit langfristig doch zur Anhebung des Nitritkonzentrationsniveaus im gesamten Kreislaufsystem beitragen können (Rosenthal & Krüner 1984).

#### **4.4 Wachstum von *O. niloticus* bei mittlerem und hohem Salzgehalt**

Während der Versuche wurden die Versuchsfische bei hohen Salzgehalten gehalten, die nicht ihrer ursprünglichen Verbreitung (vorwiegend im Süßwasser) entsprechen. Wie bereits erwähnt, erlauben aber die euryhalinen Eigenschaften der meisten Cichliden prinzipiell eine Kultivierung in Brackwasser- und Meerwasser-Produktionssystemen, unabhängig von ihren ursprünglichen Süßwasser-Verbreitungsgebieten (Watanabe et al. 1984). Die kommerzielle Nutzung der meisten Cichliden beschränkt sich noch immer hauptsächlich auf Süßwasser-Produktionssysteme. Besonders aber in tropischen Küstenregionen, wo ein Mangel an Süßwasser häufig limitierend auf die Fischproduktion wirkt, gewinnt die Zucht und Haltung von

salzgehaltstoleranten Tilapiaarten für die Fischwirtschaft aber an Bedeutung (Al-Ahmad et al. 1988, Watanabe et al. 1990). Auch die geringere Toxizität der stickstoffhaltigen Stoffwechsellausscheidungsprodukte im Salzwasser (insbesondere von Ammoniak und Nitrit; Tomasso et al. 1979, Clark et al. 1981, Russo & Thurston 1991) sprechen für eine Intensivzucht in Brack- und Meerwasser-Produktionssystemen.

Die Fähigkeit von *O. niloticus*, sich an Meerwasser unterschiedlichen Salzgehaltes anzupassen, wurde in dieser Arbeit genutzt, um das Kreislaufsystem bei einer Salzgehaltserhöhung nicht mit einer neuen, an den jeweiligen Salzgehalt angepaßten Art, besetzen zu müssen. Chevrinski (1961) beobachtete für *O. niloticus* keine signifikanten Unterschiede zwischen Wachstum im Süßwasser und Meerwasser. Payne & Collinson (1983) konnten eine bessere Wachstumsleistung von *O. niloticus* bei niedrigen Salzgehalten (5 - 10 psu) nachweisen.

Für die kommerzielle Produktion von *Oreochromis*-Arten in Süßwasser-Tanksystemen nennen Balarin & Haller (1983) eine durchschnittliche spezifische Wachstumsrate von 1.5% - 2.0% Tag<sup>-1</sup>. Watanabe et al. (1993) berechneten für *O. urolepis hornorum* x *O. mossambicus* in einem geschlossenen Kreislaufsystem maximale spezifische Wachstumsraten von 5.95% Tag<sup>-1</sup> (bei 0 psu) und 4.42% - 4.64% Tag<sup>-1</sup> (bei 18 psu und 32 psu). Die höchste spezifische Wachstumsrate die in der experimentellen Kreislaufanlage bei *O. niloticus* beobachtet wurde, lag bei 1.82% Tag<sup>-1</sup> (Langzeitversuch mit mittlerem Salzgehalt).

Anhand der Ergebnisse der einzelnen Versuchszeiträume konnte gezeigt werden, daß eine Anpassung an sehr hohe Salzgehalte nicht zwangsläufig eine Steigerung der Produktion, im Sinne einer verbesserten Wachstumsleistung, bedeutete; die höchsten individuellen Wachstumsraten der Versuchsfische, ausgedrückt in %-Naßgewichtszuwachs pro Tag (Gleichung 7, S. 24), wurden bei mittlerem Salzgehalt beobachtet. Dabei wurden allerdings erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Größensortierungen beobachtet (vergleiche Tab. 30, S. 121-122); die kleineren Versuchsfische zeigten bei mittlerem Salzgehalt Wachstumsraten, die teilweise doppelt so hoch waren, wie die der größeren Fische. Im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt war das Wachstum in allen vier Versuchsbecken deutlich reduziert, und die kleineren Fische zeigten eine maximale Zuwachsrates, die im Durchschnitt nur noch halb so hoch war, wie bei mittlerem Salzgehalt. Die größeren Versuchsfische zeigten in dem gleichen Versuchszeitraum ein Wachstum, daß im Durchschnitt 6.5mal niedriger war als bei mittlerem Salzgehalt. In diesem Zusammenhang muß die Besatzdichte der Becken berücksichtigt werden, die bei den größeren Fischen während der einzelnen Versuchsabschnitte um den 2.1 bis 2.7fachen (Versuch 2) bzw. 1.7 bis 1.8fachen (Versuch 4) Wert höher war und damit eine wesentliche Ursache für das verringerte Wachstum der größeren Fische war.

Die Anpassungsfähigkeit von *O. niloticus* und seiner Hybride an Salzwasser wurde in verschiedenen Arbeiten untersucht (Loya & Fishelson 1969, Payne 1983, Payne & Collinson 1983, Stickney 1986). Nach Payne & Collinson (1983) werden die besten Zuwachsrates für *O. niloticus* bei einem Salzgehalt von 5 - 10 psu erzielt. Trotzdem sind exakte Angaben über einen optimalen Salzgehalt, bei dem die Wachstumsleistung von *O. niloticus* nicht reduziert

ist, aber in der Fachliteratur nur unzureichend vorhanden. Eine Ursache dafür sind die Vielzahl anderer Faktoren, die neben dem Salzgehalt das Wachstum im Salzwasser beeinflussen. Chervinskis (1966) Untersuchungen an *O. aureus* geben einen Hinweis auf einen möglichen Zusammenhang zwischen optimaler Wassertemperatur und Wachstum bei verschiedenen Salzgehalten. Es wird in diesem Zusammenhang angenommen, daß die Wassertemperatur einen wesentlichen Einfluß auf die osmoregulatorischen Funktionen von *O. mossambicus* hat (Stauffer 1986).

Watanabe et al. (1993) untersuchten das Wachstum von *Oreochromis*-Hybriden (*O. urolepis hornorum* x *O. mossambicus*) bei 0 psu, 18 psu und 36 psu in einem geschlossenen Kreislaufsystem; die Ergebnisse zeigten, daß bei höheren Salzgehalten Wachstum und Futterverwertung der Versuchsfische durch eine Erhöhung der Wassertemperatur (von 27°C auf 32°C) verbessert werden konnten. Da in den Versuchsabschnitten der vorliegenden Arbeit die Wassertemperatur nur geringfügig zwischen 24°C und 26°C variierte (vergleiche Tab. 28, S. 120), hätte eine Veränderung der Wassertemperatur bei höherem Salzgehalt demnach möglicherweise die beobachtete Wachstumsdepression kompensieren können. Für diese These fehlen in der Fachliteratur jedoch ausreichende Datensätze, da es kaum Untersuchungen gibt, die den Zusammenhang zwischen Temperatur, Salzgehalt und Wachstum bei Cichliden detaillierter betrachtet haben (Watanabe et al. 1993).

Insgesamt waren die beobachteten individuellen Wachstumsraten gegenüber denen, die in Süßwasser-Produktionssystemen beobachtet werden können, relativ niedrig. Es zeigt sich deshalb, daß eine Veränderung des Salzgehaltes für den Fisch mit osmotischem Stress verbunden ist, der in einem reduzierten Wachstum resultieren kann (Payne 1983).

Oorshot & Boon (1993) zeigten in ihren Versuchen mit Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum), daß Fische, die in Meerwasser kultiviert werden, mehr Energie für den Erhaltungsstoffwechsel benötigen. Verdegem et al. (1997) wiesen für einen *O. niloticus* x *O. mossambicus*-Hybriden ("Red Tilapia") bei Haltung in Meerwasser (19 psu) einen zusätzlichen Energiebedarf für Erhaltungsstoffwechsel und Wachstum gegenüber der Haltung im Süßwasser nach. Sie berechneten, daß ungefähr 6.5% der über die Nahrung aufgenommenen Energie für diesen Mehraufwand genutzt werden. Auch Suresh & Lin (1992) wiesen bei der Anpassung von Tilapien an Salzwasser einen erhöhten osmoregulatorischen Energiebedarf nach.

Die Anpassung an einen höheren Salzgehalt beinhaltet sowohl strukturelle als auch funktionale Veränderungen in den Kiemen der Fische. Diese äußern sich u.a. in einer Zunahme der Chloridzellen-Anzahl auf den Kiemenlamellen und in einer Erhöhung der Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-ATPase-Aktivität innerhalb des Kiemengewebes sowie in einem gesteigerten Transfer von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> über die Kiemen (Suresh & Lin 1992). Die hormonelle Steuerung des Anpassungsprozesses erfolgt wahrscheinlich durch die Hormone Catecholamin, Glukagon, Prolactin und Cortisol (Prunet & Bornacncin 1989). Größere Fische lassen sich häufig problemlos an höhere Salzgehalte anpassen und zeigen gegenüber kleineren Fischen besseres Wachstum, was u.a. mit ihrem höher entwickelten osmoregulatorischen System in Zusammenhang ge-



bracht wird (Wagner et al. 1969, Ewing et al. 1980, Watanabe et al. 1985). Parry (1960) erklärt die Zunahme der Anpassungsfähigkeit an höhere Salzgehalte mit zunehmender Körpergröße durch das kleinere Verhältnis von Kiemenoberfläche zum Gewicht des Fisches. Ein besseres Wachstum der größeren Fische konnte in den Versuchen mit *O. niloticus* in der experimentellen Kreislaufanlage nur unmittelbar nach Umstellung auf den hohen Salzgehalt bestätigt werden.

Neben der möglichen Beeinflussung der Wachstumsleistung durch die osmoregulatorischen Faktoren wird als Ursache für das bessere Wachstum einiger Tilapiaarten in Salzwasser u.a. auch eine Abnahme des territorialen Aggressionsverhaltens diskutiert (Suresh & Lin 1992). Auch eine verbesserte Futtermittelverwertung mit zunehmendem Salzgehalt kommt für bessere Wachstumsraten in Betracht (Watanabe et al. 1993). Eine Bilanz der Futtermittelverwertung, unter Berücksichtigung der Protein-, Fett- und Kohlenhydratverwertung durch die Versuchsfische, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen. Geht man aber davon aus, daß bei erhöhten Salzgehalten eine Anpassung des Stoffwechsels von *O. niloticus* erfolgt, z.B. in Form einer veränderten Futtermittelverwertung, so hätte mit der Adaptation an höhere Salzgehalte auch die Zusammensetzung des Futters dem veränderten Stoffwechsel der Versuchsfische angepaßt werden müssen. Auch eine Erhöhung der täglichen Futterration wäre möglicherweise eine sinnvolle Maßnahme gewesen, um eine Wachstumsdepression gegenüber der Haltung im Süßwasser bzw. bei niedrigeren Salzgehalten ausschließen zu können.

In geschlossenen Kreislaufsystemen kann außerdem die Akkumulation bestimmter biochemischer Substanzen, die von den Fischen freigesetzt werden, eine Hypersensitivität der Fische und erhöhte Stressanfälligkeit auslösen (Henderson-Arzapalo et al. 1980) und damit inhibierend auf das Wachstum der Fische wirken.

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß das Wachstum der Versuchsfische bei den unterschiedlichen Salzgehalten auch in Zusammenhang mit der Wasserqualität während der Versuchsabschnitte betrachtet werden muß. Hohe Ammonium-/Ammoniak-Werte können die Wachstumsleistung bei hohem Salzgehalt zusätzlich reduzieren. Kim (1983) konnte in einem Süßwasser-Kreislaufsystem, das ohne Biofilter betrieben wurde, bei hoher Ammonium-Belastung ein verringertes Wachstum bei Tilapien beobachten. In den Versuchen der vorliegenden Arbeit resultierte eine geringere Leistungseffizienz beider Biofilter bei der Ammoniumoxidation zwangsläufig neben höheren Ammoniumkonzentrationen auch in einer Erhöhung des undissoziierten Anteils am Gesamtammonium, das heißt in höheren Ammoniakkonzentrationen, im Ablauf der Biofilter. Die höchsten Ammoniakkonzentrationen wurden bei hohem Salzgehalt beobachtet und waren im Durchschnitt 10mal höher als die bei mittlerem Salzgehalt nachgewiesenen Konzentrationen (vergleiche Tab. 33, S. 124). Da die beobachteten Konzentrationen zeitweise  $0.1 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$  erreichten, wurden die empfohlenen Richtwerte tolerierter Ammoniakkonzentrationen (vergleiche Kapitel 1.1) im Ablauf der Biofilter, insbesondere während der Langzeitversuche mit hohem Salzgehalt und in Abhängigkeit vom pH-Wert, phasenweise deutlich überschritten. Über den Ablauf der Biofilter wurden somit teilweise erhebliche Ammoniakmengen freigesetzt, die ein Vielfaches der für Fische toxischen (für die gehaltenen Buntbarsche hingegen noch verträglichen) Konzentration ausmachten. Da

durch die Biofilter jedoch nur ein Teil des gesamten Volumenstroms vom Kreislauf geleitet wurde, wurden die Ablaufkonzentrationen rasch mit dem übrigen Systemwasser verdünnt.

Wie bereits diskutiert, konnten im Langzeitversuch unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehalts, Phasen beobachtet werden, die für die Stabilität des gesamten Kreislaufes sowie für die gehaltenen Fische kritische Zeiträume darstellten, die durch den kurzfristigen Anstieg der Nitritwerte geprägt waren. Die Nitritkonzentrationen im Ablauf der Biofilter lagen zeitweise deutlich über den Werten, die von Fischen über einen längeren Zeitraum toleriert werden können. Die Toleranz von Fischen gegenüber hohen Nitritwerten ist artspezifisch und für die meisten Warmwasserfische wird in der Literatur eine Langzeitexposition bei Werten  $>0.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$  als kritisch eingestuft (Losordo et al. 1992, Parker 1994). Nitritkonzentrationen von  $0.15 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^- \text{-N}$  verursachen bei Salmoniden in intensiven Haltungssystemen hohe Mortalitäten (Liao & Mayo 1974). Die Toxizität von Nitrit wird durch Anwesenheit von Chloridionen im Meerwasser allerdings vermindert (Tomasso et al. 1979, Russo & Thurston 1991), so daß Salzwasserfische im allgemeinen höhere Nitritwerte tolerieren können (Spotte 1992).

Das Hauptproblem, das in Verbindung mit hohen Nitritkonzentrationen auftritt, ist die Oxidation von Hämoglobin zu Methämoglobin ("brown blood-disease"), welches ein geringeres Sauerstoffbindungsvermögen hat als Hämoglobin (Parker 1995, Honeyfield & Watten 1996, Masser et al. 1998, Parra & Yufera 1999). Auf *O. niloticus* schienen die hohen Nitritkonzentrationen keine negativen Auswirkungen gehabt zu haben. Regelmäßige Blutkontrollen und das insgesamt unauffällige Verhalten der Fische während der Versuche bestätigen eine hohe Toleranz der Versuchsfische gegenüber hohen Nitritwerten. Begünstigend wirkte in diesem Zusammenhang auch wieder die Verdünnung hoher Konzentrationen im Ablauf der Biofilter mit dem übrigen Systemwasser.

Da Cichliden bereits im Alter von wenigen Monaten geschlechtsreif werden, waren die Versuchsfische mit Beginn des ersten Versuchsabschnittes bereits reproduktionsfähig. Eine Wachstumsdepression, wie sie für Fische im allgemeinen beim Erreichen der Geschlechtsreife beobachtet werden kann (Brett 1979), kann deshalb als mögliche Erklärung für das (im Vergleich zu den aufgeführten Literaturwerten für Süßwasser) geringere Wachstum der Versuchsfische ebenfalls nicht in Betracht kommen.

Zusammenfassend kann das Wachstum der Versuchsfische bei mittlerem Salzgehalt als deutlich besser gegenüber dem hohem Salzgehalt beurteilt werden. Unmittelbar nach der Umstellung auf den hohen Salzgehalt schienen die größeren Fische gegenüber den kleineren Versuchsfischen einen osmoregulatorischen Vorteil zu besitzen, der die höheren Wachstumsraten der größeren Cichliden zu diesem Zeitpunkt erklärt.

#### 4.5 Schlußbetrachtung

Für die Dimensionierung und den Betrieb von Biofiltern in marinen Kreislaufsystemen ist der Vergleich der Literatur, der die Kinetik der Abbauleistungen biologischer Filter in intensiven

Süßwasser-Kreislaufanlagen mit derjenigen von marinen Kreislaufsystemen vergleicht, wichtig. Daten über die Ammonium-Oxidationsleistung im Süß- und Meerwasser erlauben eine Einschätzung der Anforderungen an das Layout der Systeme und aller ihrer Komponenten. Da die Ergebnisse dieser Studie im Rahmen eines weiterführenden Forschungsprojektes der Abteilung Fischereibiologie zur Kreislauftechnologie, industriellen Technologieträgern und Anlagenbauern zur weiteren Interpretation assoziierter Fragestellungen sowie zu Zwecken der Systemoptimierung zur Verfügung gestellt werden sollen, ist der Bau des vorgestellten experimentellen Meerwasser-Kreislaufsystems eine wichtige Voraussetzung für die weitere Entwicklung der Fragestellungen. Das vorgestellte Kreislaufsystem ermöglichte die Untersuchung von Funktion und Leistungsmerkmalen der Biofilter in Abhängigkeit von Salzgehalt und unterschiedlichsten Betriebszuständen unter intensiven Produktionsbedingungen.

Während der zweijährigen Betriebsdauer war das System kontinuierlich mit Fischen (*O. niloticus*) besetzt und der Kreislauf wurde ohne Unterbrechungen aufrechterhalten. Während dieses Zeitraumes traten zu keinem Zeitpunkt ernsthafte technische Probleme auf, die eine artgerechte Haltung der Versuchsfische gefährden konnten. Die Verluste, die bei der Haltung der Versuchsfische während der gesamten Betriebsdauer bzw. während der einzelnen Versuchsabschnitte auftraten, lagen im Rahmen der Erfahrungswerte aus der Praxis intensiver Haltungssysteme. Sie sind teilweise auch auf veränderte Betriebszustände während und unmittelbar nach der Anpassung des Systems an den hohen Salzgehalt zurückzuführen. Das Wachstum der äußerst anpassungsfähigen Versuchsfische variierte mit Größe und Alter der Fische und in Abhängigkeit vom Salzgehalt während der Versuchszeiträume. Die Eignung der Cichliden zur Kultivierung in Brack- und Meerwasser ist bekannt und mehrfach ausführlich beschrieben worden (eine ausführliche Zusammenfassung geben hierzu u.a. Stickney (1986) sowie Suresh & Lin (1992)). Die dort aufgeführten Werte konnten im Rahmen dieser Studie bestätigt werden, obwohl *O. niloticus* nicht zu den Tilapiaarten zählt, die bevorzugt im Salzwasser gezüchtet werden. Aufgrund ihrer guten Wachstumsleistung im Brack- und Meerwasser gewinnen heute insbesondere die sogenannten "roten Tilapia-Hybride", wie z.B. *O. urolepis hornorum* x *O. mossambicus*, an Bedeutung für die Marikultur (Watanabe et al. 1992 & 1993, Pruginin et al. 1988).

Das Gesamtkonzept der experimentellen Kreislaufanlage und die Funktion der einzelnen Systemkomponenten zur Wasseraufbereitung zeigten zufriedenstellende Leistungen bei geringer Störanfälligkeit durch technische Schwachpunkte des Systems. Die Kreislaufanlage war deshalb geeignet, um die Kinetik der Nitrifikationsschritte in den eingesetzten Biofiltern in Abhängigkeit vom Salzgehalt und den gelösten Stoffwechsellasscheidungsprodukten der Versuchsfische untersuchen zu können. Die Ausgangszahlen der Versuchsfische am jeweiligen Versuchsbeginn (vergleiche Abb. 18, S. 59) reflektieren das Bemühen, die Gesamtbio-massen während der einzelnen Versuchszeiträume auf ähnlichem Niveau zu halten. Teilweise war hierzu die Entnahme von Fischen aus den Haltungsbecken der experimentellen Kreislaufanlage vor Beginn des jeweiligen Versuchszeitraumes notwendig, und die Mortalität der Versuchsfische führte teilweise zu einer Abnahme der Individuenanzahl während der Versuchszeiträume. Trotzdem ergaben sich noch deutliche Unterschiede in den jeweiligen Biomassen der Versuchszeiträume. Diese Tatsache hatte den Vorteil, daß ein größerer Be-

reich von Nährstoffkonzentrationen und sein Einfluß auf die Leistungseffizienz der Biofilter untersucht werden konnte. Von einem zusätzlichen Vorteil für die Beurteilung der Biofilterleistung in Abhängigkeit vom Salzgehalt waren auch zeitweise annähernd gleiche Nährstoffkonzentrations-Niveaus während der einzelnen Versuchsabschnitte.

Die Untersuchung der Reaktionskinetik, welche die Substratumsetzung in den Biofiltern bestimmte, zeigte, daß die Anpassung der Biofilter an den hohen Salzgehalt während der ersten Versuchshälfte des Langzeitversuchs unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes für die Stabilität des gesamten Kreislaufs sowie für die gehaltenen Fische einen kritischen Zeitraum darstellte (insbesondere durch den kurzfristigen Anstieg der Nitritkonzentrationen). Die gleichzeitige Betrachtung der beiden Reaktionsschritte der Nitrifikation durch den Vergleich der Ammonium-Oxidationsraten  $r$  und der Nitrit-Oxidationsraten  $\Delta$  lieferte in allen Versuchen hilfreiche Anhaltspunkte zur Beurteilung der Aufbereitungsleistung der Biofilter. Es konnte besonders in den Versuchen mit hohem Salzgehalt gezeigt werden, daß ein Erreichen maximaler, substratgesättigter Ammonium-Oxidationsraten  $r$  mit dem Risiko einer Nitritakkumulation verbunden ist.

Ein Übergang zu einer substratgesättigten *0-Ordnungs*-Reaktionskinetik war bei mittlerem Salzgehalt nicht zu beobachten, da die  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentrationen im Zulauf der Biofilter einen kritischen Wert ( $C_{\text{NH}_4\text{-N}}^{\text{max}}$ ) offensichtlich nicht erreichten. Das Erreichen der maximalen Ammonium-Oxidationskapazität ( $r_{\text{max}}$ ), die im Langzeitversuch mit hohem Salzgehalt beobachtet werden konnte, deutete den Übergang zu einer *0-Ordnungs-Reaktion* bei 30 psu an. Es konnte in diesem Zusammenhang gezeigt werden, daß höhere  $r$ -Werte nicht zwangsläufig zu einer langfristigen Verbesserung der Wasserqualität im Gesamtsystem führen müssen.

Die unterschiedliche Effizienz der beiden eingesetzten Füllkörpermaterialien war in allen Versuchen signifikant. Die Nor-Pac<sup>®</sup>-Füllkörper (Biofilter 2) zeichneten sich gegenüber den "Plastikigeln" (Biofilter 1) zwar durch eine deutlich geringere spezifische Oberfläche aus, lieferten aber bei beiden Salzgehalten insgesamt höhere spezifische Ammonium-Oxidationsraten  $r$ . Als Ursache für diese Beobachtung wurde die optimalere Verteilung des Biofilmmasens auf der Oberfläche der Nor-Pac<sup>®</sup>-Füllkörper aufgeführt, die zu einer gleichmäßigeren vertikalen Verteilung des Biofilms innerhalb des Biofilters 1 führte.

Auch wenn die Abbauleistung der Tropfkörper-Biofilter insgesamt unter allen Betriebsbedingungen - und insbesondere im Vergleich mit den Leistungsdaten von Süßwasser-Biofiltern - als äußerst zufriedenstellend eingestuft werden kann, zeichnet sich in kommerziellen Kreislaufanlagen ein Trend zur Anwendung kleinerer Filtermaterialien ab (vor allem in Kombination mit Schwebbett-Filterssystemen). Wegen ihres limitierten Volumendurchsatzes wird sich wohl langfristig eine Kombination dieser Filtersysteme mit Tropfkörper-Biofiltern oder anderen Festbettreaktoren durchsetzen. Biofilter, die nach dem Tropfkörper-Prinzip funktionieren, werden deshalb auch in modernen Produktionssystemen weiterhin eine Bedeutung haben, vor allem dann, wenn es Ziel sein wird, (a) kostengünstige, wartungsarme Filtersysteme in einem (Kreislauf-) System zu installieren und (b) Filter einzurichten, die nicht kontinuierlich

am Rande ihrer Auslastungskapazität betrieben werden und in denen die Ammonium-Oxidationsrate  $r$  hauptsächlich einer  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktionskinetik folgen soll.

Lekang & Kleppe (2000) zeigten, daß die Leistung von Tropfkörper-Biofiltern auch durch den Einsatz neuerer, kleinster Filtermaterialien optimiert werden kann. Je nach kultivierter Fischart kann aber bei feinem Füllkörpermaterial die Zusammensetzung der Feststofffracht zur Verstopfung der Porenräume im Biofilter führen und damit alle anderen operativen Vorteile eliminieren (Koops 1991). Die Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten wurden, deuten außerdem darauf hin, daß die Leistung von Tropfkörper-Biofiltern im marinen Milieu zusätzlich wesentlich durch hydraulische Belastungskriterien der Filteroberflächen beeinflußt werden kann. Dieser Zusammenhang ist für Süßwasser-Systeme erwiesen. Da die hydraulischen Belastungsraten der Biofilter während der einzelnen Versuchsabschnitte nicht verändert wurden, konnte dieser Aspekt zwar nicht untersucht werden, muß aber in seiner Bedeutung für die Aufbereitungsleistung von Biofiltern hervorgehoben werden (Vermeidung von O<sub>2</sub>-Mangelbedingungen).

Ein Nachteil vieler Untersuchungen, welche die Problematik der biologischen Aufbereitungsleistung von Biofiltern im Meerwasser betrachtet haben, ist der Maßstab der durchgeführten Laborexperimente; die Mehrzahl der Ergebnisse, welche in der Literatur die Ammonium-Oxidationsleistung von Biofiltern in Meerwasser-Systemen beurteilen, beruhen auf Untersuchungen, die in kleinen Laborsystemen durchgeführt wurden. So sind die Ergebnisse, die Bovendeur (1989) an dem "biofilm adaption system" erhalten hat, unbestritten wegweisend und einmalig in ihrer Bedeutung für die Untersuchung der Reaktionsmechanismen, welche die Substratumsetzung in marinen Biofilmsystemen steuern; auch diese beruhen aber auf Experimenten in kleinskaligen Laborsystemen, die eine Übertragung der Ergebnisse auf Intensiv-Haltungssysteme nicht ohne Vorbehalte zulassen.

Die Hauptursache für die fehlenden Erkenntnisse und mangelnden Erfahrungen bezüglich der Leistung von Biofiltern in marinen Kreislaufanlagen liegt auf der Hand: bis heute existieren kaum technisch ausgereifte und wirtschaftlich rentable, weitgehend geschlossene Meerwasser-Kreislaufanlagen, die vergleichbare Ergebnisse liefern können bzw. zur Umsetzung von Modellen und Pilotanlagen aus laborexperimentellen Untersuchungen geeignet wären. Eine Reproduzierbarkeit von Versuchsergebnissen und deren verbesserte Interpretation ist deshalb auf dem heutigen Niveau der Meerwasser-Kreislaufsystemtechnik kaum möglich. Auch in der neueren Fachliteratur finden marine Kreislaufsysteme im Vergleich zu Süßwasser-Kreislaufsystemen nur geringere Beachtung oder werden teilweise vollständig mißachtet, wie im Falle von Timmons & Losordo (1994), deren Buch zur Kreislauftechnologie (und dessen Systemgestaltung und Management!), sich ausschließlich auf Süßwasser-Produktionssysteme beschränkt.

Als Ergebnis dieser Studie konnten wichtige, grundlegende Daten geliefert werden, die zur Beurteilung der Nitrifikationsleistung von Biofiltern in Meerwasser-Kreislaufsystemen notwendig sind, um eine Optimierung der Systeme unter Berücksichtigung der Modelle für die Reaktionskinetik der Substratumsetzung zu ermöglichen.

Weiterführende Arbeiten sollten sich unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Punkte zur Systemoptimierung (vergleiche Kapitel 4.1) und methodischen Verbesserungen vor allem mit den Faktoren und Einflußgrößen beschäftigen, die in dieser Arbeit zunächst unberücksichtigt bleiben mußten. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Analyse der Interaktion zwischen den Feststofffrachten und der Kinetik der Nitrifikation, die Betrachtung der Abschäumungseffizienz in Abhängigkeit von einer Veränderung der Oberflächenspannung (Einfluß verschiedener Futtermittel!) sowie die Beobachtung von BSB/CSB-Schwankungen bei veränderten Besatzdichten, wie sie in kommerziellen Produktionssystemen durch die kontinuierliche Entnahme der Fische bzw. durch Neubesatz auftreten.

Während der Planung der experimentellen Kreislaufanlage und der Umsetzung des Konzeptes mit dem Ziel, ein weiterführendes Forschungsprojekt zur Kreislauftechnologie in der Abteilung Fischereibiologie etablieren zu können, fand kontinuierlich ein reger Austausch und Wissenstransfer mit den beteiligten Technologiepartnern statt, wovon letztendlich beide Seiten (Wirtschaft und Universität) in hohem Maße profitieren konnten. Zusammenfassend muß die Durchführung der vorgestellten Studie deshalb auch als Ansatz für einen erfolgreichen und zukunftssträchtigen Wissens- und Technologietransfer zwischen den beteiligten Gruppen aus Forschung und Industrie betrachtet werden.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Einrichtung weitgehend geschlossener Meerwasser-Kreislaufsysteme hat in der Vergangenheit insbesondere in Hinblick auf eine ressourcenschonende marine Aquakultur erheblich an Bedeutung gewonnen. Für die Entwicklung geeigneter Systeme besteht aber noch immer ein erheblicher Forschungsbedarf. Dies betrifft besonders die an der biologischen Wasseraufbereitung beteiligten Systemkomponenten und deren substratumsetzenden (mikrobiellen) Reaktionsmechanismen. Mit dieser Arbeit wurde die bislang schwerpunktmäßig für Süßwassersysteme beschriebene Thematik zur Leistungseffizienz von Biofiltersystemen aufgegriffen und auf die marine Kreislauftechnologie übertragen.

Ziel dieser Studie war dabei die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Leistungseffizienz von Biofiltern und dem Salzgehalt für die Aufzucht von Fischen. Im Vordergrund stand dabei die Bestimmung der stickstoffhaltigen Stoffwechsellaukscheidungsprodukte der Versuchsfische und die Untersuchung, in welchem Maße diese Substanzen unter Berücksichtigung anderen schwankender Wasserqualitätskriterien biologisch umgesetzt werden. Dabei wurden auch unterschiedlich strukturierte Biofiltermaterialien getestet, wobei insbesondere die Reaktionskinetik der Ammoniumoxidation zur Beurteilung der Nitrifikationseffizienz der Biofilter betrachtet wurde. Zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurde u.a. das aus der Michaelis-Menten-Beziehung abgeleitete  $1/2$ -order/0-order-Kinetik-Modell benutzt, das sich zur Beschreibung der Reaktionskinetik für den mikrobiellen Abbau der gelösten Stickstoffverbindungen ( $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N) bewährt hat (Williamson & McCarty 1976, Harris & Hansford 1976, Harremoës 1978, Arvin & Harremoës 1989, Bovendeur 1989, Heinsbroek & Kamstra 1990, Nijhof 1995, Nijhof & Klapwijk 1995, Kamstra 1998).

Ergänzend wurde untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen der Wachstumsleistung der Versuchsfische (*Oreochromis niloticus*, Fam. Cichlidae) und den (in den einzelnen Versuchszeiträumen) variierenden Wasserqualitätskriterien (insbesondere dem Salzgehalt) bestand. Während der experimentellen Versuchsreihen wurden die Versuchsfische bei hohen Salzgehalten gehalten, die nicht ihrer ursprünglichen Verbreitung (vorwiegend im Süßwasser) entsprachen. Die euryhalinen Eigenschaften der meisten Cichliden erlauben aber prinzipiell eine Kultivierung in Brackwasser- und Meerwasser-Produktionssystemen, unabhängig von ihren ursprünglichen Süßwasser-Verbreitungsgebieten (Stickney 1986, Suresh & Lin 1992, Watanabe et al. 1984).

Im Rahmen des **methodischen Teils** wurde ein weitgehend geschlossenes Meerwasser-Kreislaufsystem entwickelt. Die tägliche Wassererneuerungsrate des Systems beschränkte sich ausschließlich auf den Ausgleich der Wassermengen, der durch Verdunstung und Spritzwasserverluste sowie durch das Ablassen der Standrohre und das manuelle Absaugen der Sedimente notwendig war. Das Meerwasser-Kreislaufsystem ermöglichte die Untersuchung der Reaktionskinetik der Substratumsetzung durch die Biofilter in Abhängigkeit unterschiedlicher Salzgehalte sowie verschiedener Betriebszustände. Die Fische konnten in diesem System unter hohen Besatzdichten (bis zu  $90 \text{ kg m}^{-3}$ ) gehalten werden, wie sie in der Intensiv-Aquakultur normalerweise im Durchfluß üblich sind. Die Fähigkeit von *O. niloticus*

sich an Meerwasser unterschiedlichen Salzgehalts anzupassen, wurde genutzt, um das Kreislaufsystem bei einer Salzgehaltserhöhung nicht mit einer neuen, an den jeweiligen Salzgehalt angepaßten Art, besetzen zu müssen. Das Konzept der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Meerwasser-Kreislaufanlage unterscheidet sich von anderen (experimentellen) Kreislaufsystemen

- (a) durch die Zuordnung der Systemkomponenten zueinander sowie den Volumenströmen zwischen den Komponenten,
- (b) durch die Kontrolle der Feststoffseparation mittels Sedimentfallen und die Entfernung der Feintrübe durch das Abschäumungsverfahren mit Ozon im Hauptstrom,
- (c) durch den Verzicht auf technischen Sauerstoff zu Belüftungszwecken.

Im **experimentellen Teil** wurden in vier Versuchsreihen bei zwei Salzgehalten (16 psu und 30 psu) folgende Themenpunkte untersucht:

- Einfluß der Stoffwechsellasscheidungsprodukte der Versuchsfische (*O. niloticus*) auf die Nitrifikationsleistung der Biofilter in Abhängigkeit vom Salzgehalt.
- Wachstum der Versuchsfische in Abhängigkeit vom Salzgehalt und den verschiedenen Versuchsbedingungen.
- Leistung der Systemkomponenten zur biologischen und mechanischen Wasseraufbereitung.

Der erste Versuch war ein 24-h-Versuch, um die Tagesschwankungen in der Wasserqualität zu erfassen. In drei Langzeitversuchen mit einer Dauer von je 30 Tagen wurde die biologische Wasseraufbereitung bei mittlerem (16 psu) und hohem (30 psu) Salzgehalt sowie unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes (auf 30 psu) über längere Zeiträume untersucht. Im 24-h-Versuch konnten mit den Bestimmungen der wasserchemischen Qualitätskriterien die tageszeitbedingten Schwankungen der Nährstoffkonzentrationen (Nitrit, Nitrat, Ammonium) in dem Kreislaufsystem erfaßt werden. Anhand der Ergebnisse konnte deren Einfluß auf die Aufbereitungsleistung der Biofilter untersucht werden. Die drei Langzeitversuche lieferten Ergebnisse zur Effizienz der biologischen Wasseraufbereitung bei mittlerem und hohem Salzgehalt einschließlich der Stabilität bestimmter Betriebszustände über längere Zeiträume unter intensiven Produktionsbedingungen. Die Ergebnisse der Versuchsreihen konnten in Zusammenhang mit weiteren physikalisch-chemischen Wasserqualitätskriterien (pH, Temperatur, Sauerstoff), die parallel gemessen wurden, interpretiert werden.

Die wichtigsten **Ergebnisse der vier Versuche** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Wachstum der Versuchsfische**

Die höchsten individuellen Wachstumsraten wurden bei mittlerem Salzgehalt beobachtet. Unmittelbar nach der Umstellung auf den hohen Salzgehalt schienen die größeren Fische gegenüber den kleineren Versuchsfischen einen osmoregulatorischen Vorteil zu besitzen, der die höheren Wachstumsraten der größeren Cichliden zu diesem Zeitpunkt erklärt. Dar-



aus wurde u.a. gefolgert, daß eine Anpassung an höhere Salzgehalte nicht zwangsläufig eine Steigerung der Produktion bedeutete (im Sinne einer verbesserten Wachstumsleistung), wie sie bei anderen Arten zu beobachten ist. Neben der möglichen Beeinflussung der Wachstumsleistung durch die osmoregulatorischen Faktoren wurde das Wachstum der Versuchsfische bei den unterschiedlichen Salzgehalten auch in Zusammenhang mit der Wasserqualität während der Versuchsabschnitte gebracht.

- **Nitrifikationsleistung der Biofilter in Abhängigkeit vom Salzgehalt**

Die Anwesenheit nitrifizierender Bakterien auf dem Trägermaterial der Biofilter konnte in allen vier Versuchen bestätigt werden. Unabhängig vom Salzgehalt konnte in den Biofiltern die Abfolge beider Reaktionsschritte der Nitrifikation durch eine Zunahme der Ammonium-Oxidationsraten und Nitrit-Oxidationsraten beobachtet werden. Unabhängig vom Salzgehalt und von der spezifischen inneren Oberfläche der beiden Tropfkörper-Biofilter wurde in beiden Biofiltern insgesamt immer die gleiche Menge an Ammonium oxidiert. Bezogen auf die spezifischen Oberflächen der beiden Biofilter zeigte der Biofilter mit der geringeren spezifischen Oberfläche aber in allen vier Versuchen eine signifikant höhere spezifische Ammonium-Oxidationsrate  $r$ . Diese Feststellung wurde u.a. auf die unterschiedliche Verteilung des Biofilmmasens auf den beiden Füllkörpermaterialien zurückgeführt

Beim mittleren Salzgehalt (16 psu) wurde die Reaktionskinetik der Ammoniumoxidation durch  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentrationen bestimmt, die im Durchschnitt 4 - 6mal niedriger waren als in den Versuchen, die mit hohem Salzgehalt (30 psu) durchgeführt wurden. Ein Übergang zu einer substratgesättigten *0-Ordnungs-Reaktion* war dabei nicht zu beobachten. Unmittelbar nach Anpassung des Kreislaufsystems an den hohen Salzgehalt (30 psu) wurden die höchsten Ammonium-Oxidationsraten  $r$  beobachtet. Dabei konnte eine kontinuierliche Zunahme von  $r$  nachgewiesen werden. Die Ammoniumoxidation war offensichtlich durch die Diffusion des Substrates ( $\text{NH}_4^+$ -N) limitiert. Die Ammoniumoxidation unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehalts ließ sich durch die Kinetik einer  $\frac{1}{2}$ -*Ordnungs-Reaktion* erklären. Nach längerem Betrieb des Kreislaufsystems bei konstant hohem Salzgehalt (30 psu) konnte das Erreichen der maximalen Ammonium-Oxidationsrate ( $r_{\text{max}}$ ) beobachtet werden. Die Ammoniumoxidation erfolgte durch den Übergang zu einer metabolismuslimitierten *0-Ordnungs-Reaktion*. Der Anstieg der  $\text{NO}_2^-$ -N Werte ( $\text{NO}_2^-$ -N-Akkumulation), der zeitgleich beobachtet werden konnte, war dabei ein Hinweis auf einen unvollständigen, substratgesättigten Reaktionsverlauf des zweiten Nitrifikationsschrittes.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Zeitraum unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes für die Stabilität des gesamten Kreislaufes sowie für die gehaltenen Fische eine kritische Phase darstellte, insbesondere durch den kurzfristigen Anstieg der Nitritwerte. Die Nitritkonzentrationen im Ablauf der Biofilter lagen zeitweise deutlich über den Werten, die von Fischen über einen längeren Zeitraum toleriert werden können. Es muß betont werden, daß im Meerwasser Nitrit-Ionen weniger toxisch wirken als im Süßwasser (Russo & Thurston 1991, Spotte 1992, Tomasso et al. 1979). Daher wurden die erhöhten Werte von den Fischen besser getragen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß ein Anstieg der Nitritkonzentrationen in einem Kreislaufsystem u.a. in Zusammenhang mit einer Anpassung der Bakterienflora im Biofilter an einen veränderten Betriebszustand zu beobachten ist (z.B. bei einer Veränderung des Salzgehaltes; Hirayama 1974, Kawai et al. 1964). Während dieses Anpassungsvorganges tritt ein Anstieg des Nitritniveaus infolge der dominierenden Ammoniumoxidation durch *Nitrosomonas* ein. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich unter den im Biofilm anwesenden chemolithotrophen Bakterien die  $\text{NO}_2$ -oxidierenden Bakterien als letzte umstellen (Pillay et al. 1989, Roff 1972). Außerdem kann eine interspezifische Konkurrenz zwischen heterotrophen und autotrophen Bakterien auftreten.

## 8. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN, TABELLEN UND GLEICHUNGEN

### ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abb. 1: Biofilmbildung durch physikalische, chemische und biologische Prozesse (nach Characklis 1990). (a) Advektiver Transport von Bakterienzellen auf eine unbewachsene Oberfläche. (b) Reversible Adsorption von Bakterienzellen. (c) Desorption reversibel adsorbierter Zellen führt zur Ablösung von Teilen des Biofilms, die mit dem Wasserstrom abtransportiert werden. (d) Irreversible Adsorption von Bakterienzellen führt zum Wachstum des Biofilms. Die vertikalen Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung des Mediums (die Länge der Pfeile repräsentiert die Fließgeschwindigkeit), die offenen Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Bakterienzellen..... 13
- Abb. 2: Beziehung zwischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  pro Einheit Biofilmoberfläche ( $m^2$ ) und Konzentration von  $NH_4^+$ -N ( $mg\ L^{-1}$ ) bei ausreichend hoher Konzentration der beiden Substrate  $NH_4^+$ -N und  $O_2$  ( $0$ -Ordnungs-Reaktion). Im dargestellten Fall stellt die Sauerstoffsättigung des Wassers eine Limitierung der Ammonium-Oxidationsrate dar und es wird eine maximale Oxidationsrate ( $r_{max}$ ) für eine Ammoniumkonzentration  $C_{NH_4-N}^{max}$  erreicht (nach Bovendeur 1989..... 16
- Abb. 3: Beziehung zwischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  pro Einheit Biofilmoberfläche ( $m^2$ ) und Konzentration von  $NH_4^+$ -N ( $mg\ L^{-1}$ ) bei ausreichend hoher  $O_2$ -Konzentration aber niedriger  $NH_4^+$ -N-Konzentration:  $\frac{1}{2}$ -Ordnungs-Reaktion durch Ammonium-Diffusionslimitierung. Die Ammoniumkonzentration ( $C_{NH_4-N}$ ) ist niedriger als die Konzentration, bei der ein Übergang zu einer  $0$ -Ordnungs-Reaktion stattfindet ( $C^{max}$ ) und die Sauerstoffverfügbarkeit des Wassers stellt keine Limitierung für die Ammoniumoxidation dar (nach Bovendeur 1989).....17
- Abb. 4: Tilapia weibchen (*Oreochromis niloticus*) im Alter von 18 Monaten aus einem Haltebecken der experimentellen Kreislaufanlage.....21
- Abb. 5: Aufsicht-Systemskizze der experimentellen Kreislaufanlage am Institut für Meereskunde, Kiel. Becken 1 als Seitenansicht. Dicke Linien = Wasserfluß aus den Abläufen der Haltebecken, dünne Linien = gereinigtes Wasser: Legende Abb. 6, folgende Seite, Erläuterungen siehe Text. .... 27
- Abb. 6: Legende zur Systemskizze der experimentellen Kreislaufanlage am Institut für Meereskunde, Kiel. Die einzelnen Symbole stellen folgende Systemkomponenten dar:.....28
- Abb. 7: Seitenansicht der drei Tropfkörper-Biofilter, die zur biologischen Reinigung des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage am Institut für Meereskunde, Kiel, während der Versuche zur Untersuchung der biologischen Aufbereitungsleistung von Biofiltern eingesetzt wurden.....29
- Abb. 8: Schematische Seitenansicht (a) und Querschnitt (b) eines Tropfkörper-Biofilters in der experimentellen Kreislaufanlage, der in den Versuchen zur Untersuchung der biologischen Aufbereitungsleistung der Biofiltern eingesetzt wurde. Alle Maßangaben in mm.....30
- Abb. 9: Öffnung zur Entnahme von Wasserproben und Füllkörpermaterial, sowie zur Kontrolle des Wasserflusses in der Seitenwand eines Biofilters (Biofilter 2) der experimentellen Kreislaufanlage.....31
- Abb. 10: Füllkörpermaterialien der beiden Tropfkörper-Biofilter in der experimentellen Kreislaufanlage. Linke Seite (Bio I): runder Polyethylenball („Plastikigel“, Durchmesser 40 mm, spezifische Oberfläche  $280\ m^2\ m^{-3}$ ) aus Biofilter 1. Rechte Seite (Bio II): Polypropylen-Füllkörper (NOR-PAC, FA, NSW-KUNSTSTOFFTECHNIK, Durchmesser 26 mm, spezifische Oberfläche:  $180\ m^2\ m^{-3}$ ) aus Biofilter 2.....32
- Abb. 11: Seitenansicht (a) - und Querschnitts (b) -Zeichnung der Abschäumvorrichtung in der experimentellen Kreislaufanlage, zur Aufzucht und Hälterung von *O. niloticus*.....36

- Abb. 12: Luftgekühlter Ozonerzeuger (Fa. SANDER, Typ 308.2.V.399) mit Aluminium-Elektrodenblock (weißer Pfeil). Zwischen der Aluminiumelektrode und der Glaselektrode sowie der Hochspannungselektrode entsteht durch eine hohe Potentialdifferenz eine kontrollierte, stille elektrische Entladung, die ihrerseits die Umbildung des Sauerstoffs in Ozon bewirkt. Die Höhe der Ozonerzeugung konnte in zwei Stufen ausgewählt werden (1 g bzw. 2 g Ozon h<sup>-1</sup>)..... 38
- Abb. 13: Benutzeroberfläche der Software HPVEE® (Screenshot). Die Software diente zur Steuerung des Meßdaten-Erfassungssystems InterLogOXI, sowie zum Einlesen und zur Speicherung der physikalischen Meßdaten der experimentellen Kreislaufanlage, die mit Hilfe der angeschlossenen Meßsonden ermittelt wurden..... 40
- Abb. 14: Eichgerade für Verdünnungen des Ammoniumstandards im Bereich von 15 - 60 µmol bei einem Salzgehalt von 16 psu. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte von je drei Einzelmessungen mit Standardabweichungen (hier nicht dargestellt) kleiner 0.01. Die Werte sind signifikant an eine lineare Regressionsgerade angepaßt (p < 0.05)..... 46
- Abb. 15: Eichgerade für Verdünnungen des Ammoniumstandards im Bereich von 15 - 60 µmol bei einem Salzgehalt von 30 psu. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte von je drei Einzelmessungen mit Standardabweichungen kleiner 0.01 (hier nicht dargestellt). Die Werte sind signifikant an eine lineare Regressionsgerade angepaßt (p < 0.05)..... 46
- Abb. 16: Eichung der Nitrit-Bestimmungsmethode; dargestellt ist eine Eichgerade für Bestimmungen bei einem Salzgehalt von 16 psu. Die Erstellung der Eichgeraden erfolgte durch Verdünnung einer Nitritstandardlösung (Natriumnitrit in Wasser, 1000 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) mit künstlichem oder gealtertem Meerwasser (16 psu bzw. 30 psu). Pro Eichstandard wurden drei Parallelproben erstellt und mit dem Reagenziengemisch versetzt. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte von je drei Einzelmessungen mit Standardabweichungen (hier nicht dargestellt) im Bereich von 0.007 bis 0.016. Die Werte sind signifikant an eine lineare Regressionsgerade angepaßt (p < 0.05)..... 50
- Abb. 17: Zeiträume und jahreszeitliche Daten der Langzeitversuche mit mittlerem und hohem Salzgehalt unter Angabe des Salzgehaltes während des jeweiligen Versuchszeitraumes. Der 24-h-Versuch mit mittlerem Salzgehalt (Versuch 1, 28.03.–29.03.1999) ist in der Abbildung nicht dargestellt. Die schwarze Linie markiert die Höhe des Salzgehaltes während der einzelnen Versuchsphasen. In den Intervallen zwischen den Versuchsphasen wurden die Versuchsfische (*O.niloticus*) weitergefüttert und das System wurde ohne umfangreiche Meßreihen betrieben..... 55
- Abb. 18: Fischbesatz (kg Naßgewicht) der experimentellen Kreislaufanlage während der vier Versuchszeiträume unter Angabe der Individuenzahl (n). Für die Langzeitversuche (Versuche 2-4) wurde der Besatz jeweils am Versuchsanfang und- ende ermittelt. Die Ausgangszahlen reflektieren das Bemühen die Gesamtbiomassen auf ähnlichem Niveau zu halten. Teilweise war hierzu die Entnahme von Fischen aus den Haltungsbecken der experimentellen Kreislaufanlage vor Beginn des jeweiligen Versuchszeitraumes notwendig. Die Mortalität der Versuchsfische führte teilweise zu einer Abnahme der Individuenanzahl während der Versuchszeiträume..... 59
- Abb. 19: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Brantkalkzugabe (9.00 Uhr und 17.00 Uhr). ..... 63
- Abb. 20: Tagesgang der Nitritstickstoff-Konzentrationen (mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Dargestellt sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Abweichung vom Mittelwert (Fehlerbalken). Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Brantkalkzugabe (9.00 und 17.00 Uhr) ..... 64

- Abb. 21: Tagesgang der Nitratstickstoff-Konzentrationen ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3^- \text{-N}$ ) Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage. Dargestellt sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Standardabweichung. Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Brantkalkzugabe (9.00 und 17.00 Uhr). .....65
- Abb. 22: Tagesgang der Ammoniumstickstoff-Konzentrationen ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Dargestellt sind Mittelwerte von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Standardabweichung. Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Brantkalkzugabe (9.00 und 17.00 Uhr). .....67
- Abb. 23: Tagesgang der Ammoniakstickstoff-Konzentrationen ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_3 \text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Dargestellt sind die Mittelwert von Dreifachbestimmungen unter Angabe der Standardabweichung (nur für Werte  $>0.002$ ). Die Pfeile an der Abszisse markieren die Zeitpunkte der Fütterung und der Brantkalkzugabe (9.00 und 17.00 Uhr). .....68
- Abb. 24: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) im Zulauf der Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Berechnung der Ammonium-Oxidationsraten und Ammonium-Konzentrationen aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 70
- Abb. 25: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) für beide Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während des 24-h-Versuches. Berechnung der Ammonium-Oxidationsrate und Ammonium-Belastungsrate aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 71
- Abb. 26: Beziehung zwischen Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^- \text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Die Datenpunkte repräsentieren die Mittelwerte der Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden während des Versuches durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich (95%) der Regression gezeigt. .... 72
- Abb. 27: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2^- \text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^- \text{-N} = [\text{NH}_4^+ \text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^+ \text{-N}_{\text{Ablauf}} + \text{NO}_2^- \text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2^- \text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) für beide Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Berechnung der Ammonium-Oxidationsraten und Nitrit-Oxidationsraten aus den Mittelwerten von Dreifachbestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich (95%) der Regression gezeigt. ....73
- Abb. 28: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) beider Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^- \text{-N}$ ) im Zulauf beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches. Berechnung der Ammonium-Oxidationsraten und Nitritkonzentrationen aus den Mittelwerten der Bestimmungen, die im Abstand von zwei Stunden durchgeführt wurden. An die Werte ( $n=12$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 74
- Abb. 29: Wassermenge (in  $\text{m}^3$  Ostseewasser), die dem Versuchssystem während des Langzeitversuches (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) täglich zugegeben wurde, um die Verluste durch abgelassene Wassermengen, Spritzwasser, Verdunstung und entnommene Probenvolumina auszugleichen. ....75

- Abb. 30: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind die Mittelwerte, die beide Tagesmessungen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). ..... 78
- Abb. 31: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N}$ ) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). ..... 79
- Abb. 32: Verlauf der Nitratstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3^{-}\text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuches (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). ..... 81
- Abb. 33: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N}$ ) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). ..... 82
- Abb. 34: Verlauf der Ammoniumstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.01$ ). ..... 83
- Abb. 35: Verlauf der Ammoniakstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.002$ ). ..... 83
- Abb. 36: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte ( $n=9$  je Probenahmestelle), die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. ..... 85
- Abb. 37: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=9$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 86
- Abb. 38: Beziehung zwischen der Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich (95%) der Regression gezeigt. .... 87
- Abb. 39: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^{-}\text{-N} = [\text{NH}_4^{+}\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{Ablauf} + \text{NO}_2^{-}\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2^{-}\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) beider Biofilter bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=8$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 88

- Abb. 40: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) bei der Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=9$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 89
- Abb. 41: Wassermenge (in  $\text{m}^3$  Nordseewasser), die dem Kreislaufsystem während des Langzeitversuches (30 Tage) unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes täglich zugegeben wurde, um die Verluste durch abgelassene Wassermengen, Spritzwasser, Verdunstung und entnommene Probenvolumina auszugleichen. .... 90
- Abb. 42: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind die Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 93
- Abb. 43: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Standardabweichungen  $>0.05$ ). .... 94
- Abb. 44: Verlauf der Nitratstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3^-\text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 96
- Abb. 45: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 96
- Abb. 46: Verlauf der Ammoniumstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.1$ ). .... 97
- Abb. 47: Verlauf der Ammoniakstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in den Abläufen beider Biofilter der experimentellen Kreislaufanlage während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.01$ ). .... 98
- Abb. 48: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 100
- Abb. 49: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) beider Biofilter während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen,

die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 101

- Abb. 50: Beziehung zwischen der Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 102
- Abb. 51: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N} = [\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{Ablauf}} + \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) beider Biofilter während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 102
- Abb. 52: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) bei der Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte ( $n=8$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 103
- Abb. 53: Wassermenge (in  $\text{m}^3$  Nordseewasser), die dem Kreislaufsystem während des Langzeitversuches (30 Tage) bei hohem Salzgehalt (30 psu) täglich zugegeben wurde, um die Verluste durch abgelassene Wassermengen, Spritzwasser, Verdunstung und entnommene Probenvolumina auszugleichen. .... 105
- Abb. 54: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind die Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 108
- Abb. 55: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) bei hohem Salzgehalt (30 psu) in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 109
- Abb. 56: Verlauf der Nitratstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3^-\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit während eines Langzeitversuches (30 Tage) bei hohem Salzgehalt (30 psu). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 111
- Abb. 57: Verlauf der Nitritstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit während eines Langzeitversuches (30 Tage) bei hohem Salzgehalt (30 psu). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken). .... 112
- Abb. 58: Verlauf der Ammoniumstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei hohem Salzgehalt (30 psu), während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probennahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.05$ ). .... 113



- Abb. 59: Verlauf der Ammoniakstickstoff-Konzentrationskurven ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_3\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichungen (Fehlerbalken, nur für Werte  $>0.01$ ). ..... 114
- Abb. 60: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf der Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 115
- Abb. 61: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Ammonium-Belastungsrate  $L$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) für beide Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00) einschließen. An die Werte ( $n=8$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 116
- Abb. 62: Beziehung zwischen der Ammoniumkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Ablauf beider Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00) einschließen. An die Werte ( $n=7$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 117
- Abb. 63: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2^-\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N} = [\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Ablauf}} + \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) beider Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00) einschließen. An die Werte ( $n=7$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 118
- Abb. 64: Beziehung zwischen der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) bei der Biofilter und der Nitritkonzentration ( $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N}$ ) im Biofilterzulauf bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Berechnung der Werte erfolgte aus den Mittelwerten der Gesamtammonium- und Nitrit-Bestimmungen, die beide Probenahmen (8.00 und 14.00) einschließen. An die Werte ( $n=7$  je Biofilter) wurde eine lineare Regression angepaßt und mit dem Vertrauensbereich der Regression (95%) gezeigt. .... 119
- Abb. 65: Beziehung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) und der mittleren Ammoniumkonzentration im Zulauf beider Biofilter ( $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt). Dargestellt sind Mittelwerte, die beide Probenahmen (8.00 Uhr und 14.00 Uhr) einschließen. An die Werte wurde eine lineare Regression angepaßt. .... 125
- Abb. 66: Beziehung zwischen der Nitrit-Oxidationsrate  $\Delta \text{NO}_2^-\text{-N}$  (in  $\text{mg L}^{-1} \text{NO}_2^-\text{-N} = [\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Zulauf}} - \text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{Ablauf}} + \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Zulauf}}] - \text{NO}_2^-\text{-N}_{\text{Ablauf}}$ ) und der spezifischen Ammonium-Oxidationsrate  $r$  ( $\text{g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ) für beide Biofilter während des Langzeitversuchs unmittelbar nach der Erhöhung des Salzgehaltes. Die gestrichelte Linie markiert den  $r$ -Wert (ungefähr  $0.4 \text{ g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N}$ ), ab dem eine Akkumulation von Nitrit beobachtet werden konnte. Berechnung der Werte aus den Mittelwerten, die beide Bestimmungen (9.00 und 14.00 Uhr) einbeziehen. .... 145

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1: Übersicht über die Volumina der einzelnen Komponenten der experimentellen Kreislaufanlage zur Aufzucht und Hälterung von <i>O. niloticus</i> .....	24
Tab. 2: Übersicht über Materialien, die beim Bau der experimentellen Kreislaufanlage zur Aufzucht und Hälterung von <i>O. niloticus</i> verwendet wurden.....	25
Tab. 3: Eigenschaften und Abmessungen der beiden Biofilter zur biologischen Wasseraufbereitung in der experimentellen Kreislaufanlage eingesetzt wurden.....	31
Tab. 4: Aziditätskonstante $pK_a^S$ von $NH_4^+$ -N in Abhängigkeit von der molaren Ionenstärke $I$ des Meerwassers (nach Whitfield 1974). .....	48
Tab. 5: Übersicht über die Bezeichnung der Stickstoffverbindungen unter Angabe des Stickstoffanteils und dem jeweiligen Umrechnungsfaktor.....	53
Tab. 6: Herstellerangaben zur Zusammensetzung des Futtermittels (Trouvit pro aqua® 14), das zur Fütterung von <i>O. niloticus</i> in der experimentellen Kreislaufanlage eingesetzt wurde.....	57
Tab. 7: Fütterung der Versuchsfische ( <i>O. niloticus</i> ) in der experimentellen Kreislaufanlage während der vier Versuchszeiträume. Die Fütterung erfolgte zweimal täglich per Hand. ....	58
Tab. 8: Hydraulische Eigenschaften von beiden Biofiltern der experimentellen Kreislaufanlage während der vier Versuchszeiträume, jeweils am Morgen bestimmt. Angabe als Mittelwerte $\bar{x}$ mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) und Anzahl der Messungen ( $n$ ) über den gesamten Versuchszeitraum (24 Stunden im Versuch 1 und jeweils 30 Tage in den Versuchen 2-4). Die Bestimmung der hydraulischen Bedingungen erfolgte durch tägliche Kontrolle der Durchflußmesser (Schwebkörper-Durchflußmeßgeräte) im Zulauf der Biofilter.....	60
Tab. 9: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers im gemeinsamen Zulauf und beiden Biofilterabläufen der experimentellen Kreislaufanlage bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während des 24-h-Versuches. Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x}$ = Mittelwert, $s$ = Standardabweichung, $n$ = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten. ....	62
Tab. 10: Schwankungsbreite der $NO_2^-$ -N-Konzentrationen im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines 24-h-Versuches bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) unter Angabe der mittleren $NO_2^-$ -N-Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; $n$ ) für die gesamte Versuchsdauer. ....	64
Tab. 11: Streuungsbereich der $NO_3^-$ -N-Werte für die Probennahmepunkte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches, unter Angabe der mittleren $NO_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ; $n$ ) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren $NO_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz $\Delta$ ( $\bar{x} \pm s$ ; $n$ ) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet. ....	66
Tab. 12: Konzentrationsbereiche der $NH_4^+$ -N und $NH_4^+$ -N-Werte im Biofilterzulauf und beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines 24-h-Versuches, unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; $n$ ) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt. ....	69
Tab. 13: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im Biofilterzulauf und beiden Biofilterabläufen während des Langzeitversuches (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x} \pm s$ = Mittelwert mit Standardabweichung, $n$ = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten.....	76

- Tab. 14: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O.niloticus* während eines Langzeitversuches (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu). Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe ( $n=30$ ). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x} + s_{\text{Ende}} - \bar{x} + s_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet. .... 77
- Tab. 15: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2^-$ -N-Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuches (30 Tage) bei mittlerem Salzgehalt (16 psu), unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die gesamte Versuchsdauer. .... 80
- Tab. 16: Konzentrationsbereiche der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte für die Probennahmepunkte Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei mittlerem Salzgehalt (16 psu), während eines Langzeitversuches (30 Tage), unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet. .... 81
- Tab. 17: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+$ -N und  $\text{NH}_3$ -N-Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei mittlerem Salzgehalt (16 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage), unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt. .... 84
- Tab. 18: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im gemeinsamen Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x} \pm s$  = Mittelwert mit Standardabweichung,  $n$  = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten. .... 91
- Tab. 19: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O.niloticus* während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe ( $n=30$ ). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x} + s_{\text{Ende}} - \bar{x} + s_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet. .... 92
- Tab. 20: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2^-$ -N-Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Angabe der mittleren  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die gesamte Versuchsdauer. .... 94
- Tab. 21: Konzentrationsbereiche der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde, unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufs wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet. .... 95
- Tab. 22: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+$ -N und  $\text{NH}_3$ -N-Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während eines Langzeitversuches (30 Tage), der unmittelbar nach Erhöhung des Salzgehaltes auf 30 psu durchgeführt wurde. Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt. .... 99
- Tab. 23: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im gemeinsamen Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte ( $\bar{x} \pm s$  = Mittel-

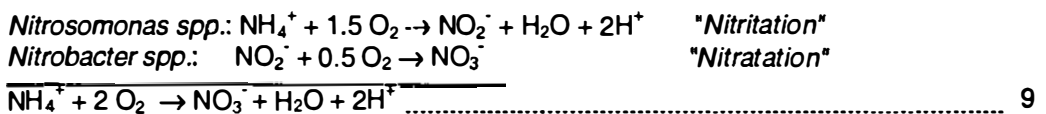
- wert mit Standardabweichung,  $n$  = Anzahl der Messungen) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten. .... 106
- Tab. 24: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O. niloticus* bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe ( $n=30$ ). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x} + s_{\text{Ende}} - \bar{x} + s_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet. .... 107
- Tab. 25: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2^-$ -N-Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage). Angabe der mittleren  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die gesamte Versuchsdauer. .... 109
- Tab. 26: Konzentrationsbereiche der  $\text{NO}_3^-$ -N-Werte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage), unter Angabe der mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Aus den mittleren  $\text{NO}_3^-$ -N-Werten des Zu- und Ablaufes wurde die Differenz  $\Delta$  ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet. .... 110
- Tab. 27: Konzentrationsbereiche der  $\text{NH}_4^+$ -N und  $\text{NH}_3$ -N-Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen bei hohem Salzgehalt (30 psu) während eines Langzeitversuches (30 Tage), unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt. .... 114
- Tab. 28: Temperatur und Sauerstoffgehalt des Wassers in der experimentellen Kreislaufanlage im gemeinsamen Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt). Die Angabe der Werte erfolgt als Mittelwerte  $\bar{x}$  mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) und Anzahl der Messungen ( $n$ ) für den Versuchszeitraum. Der Abstand zwischen den Messungen betrug 10 Minuten. .... 120
- Tab. 29: pH-Werte in der experimentellen Kreislaufanlage im Zulauf und in den Abläufen beider Biofilter während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt). Angabe der Mittelwerte  $\bar{x}$ , die beide Tagesmessungen (8.00 und 14.00 Uhr) einschließen, mit Standardabweichung ( $\pm s$ ) und Anzahl der Messungen ( $n$ ) für den Versuchszeitraum. .... 120
- Tab. 30: Übersicht der Gewichts- und Längenänderungen von *O. niloticus* bei hohem Salzgehalt (30 psu) während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt). Die Werte beziehen sich auf Naßgewichte in kg (für den Beckenbesatz) und in g (für  $\bar{x}$ ) bzw. Totallängen (in cm) unter Angabe der Standardabweichungen ( $\pm s$ ). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Mittelwerte auf eine einheitliche Stichprobe ( $n=30$ ). Die maximalen Wachstumsraten beziehen sich auf die Versuchsdauer von 30 Tagen und wurden nach der Gleichung für die max. Wachstumsrate =  $100 \times [(\bar{x} + s_{\text{Ende}} - \bar{x} + s_{\text{Anfang}}) / 30]$  berechnet. .... 121
- Tab. 31: Schwankungsbreite der  $\text{NO}_2^-$ -N-Tagesmittelwerte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt). Angabe der mittleren  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration ( $\bar{x} \pm s$ ;  $n$ ) für die gesamte Versuchsdauer. .... 122

Tab. 32: Konzentrationsbereiche der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Werte im Zulauf und Ablauf der Denitrifikationseinheit während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt). Aus den mittleren NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N-Werten des Zu- und Ablaufes wurde die Differenz Δ ( $\bar{x} \pm s$ ; n) als Maß für die Effizienz der Nitratreduktion in der Denitrifikationseinheit berechnet. .... 123

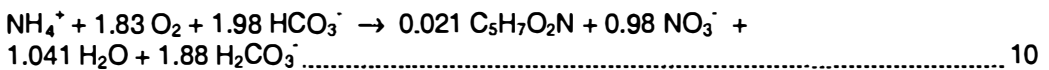
Tab. 33: Konzentrationsbereiche der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N und NH<sub>3</sub>-N-Werte im Biofilterzulauf und in beiden Biofilterabläufen während der einzelnen Versuchszeiträume (Versuch 1: 24-h-Versuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 2: Langzeitversuch bei mittlerem Salzgehalt, Versuch 3: Langzeitversuch nach Erhöhung des Salzgehaltes, Versuch 4: Langzeitversuch bei hohem Salzgehalt), unter Angabe der mittleren Konzentrationen ( $\bar{x} \pm s$ ; n) für die Versuchsdauer. Alle Werte wurden rechnerisch aus den Werten der Gesamtammonium-Bestimmungen ermittelt. .... 124

**GLEICHUNGSVERZEICHNIS**

Gleichung 1: Nitrifikation, allgemein



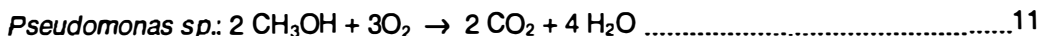
Gleichung 2: Nitrifikation, unter Berücksichtigung des O<sub>2</sub>- und Alkalinitätsverbrauches



Gleichung 3: Nitratreduktion



Gleichung 4: "Sauerstoffatmung" von *Pseudomonas sp.*



Gleichung 5: Ammoniumoxidation folgt einer 0-Ordnungs-Reaktion

$$C_{\text{NH}_4\text{-N}} \geq C_{\text{NH}_4\text{-N}}^{\text{max}} \quad \text{und} \quad r = r_{\text{max}} = \text{konstant} \quad \dots\dots\dots 15$$

Gleichung 6: Ammoniumoxidation folgt einer 1/2-Ordnungs-Reaktion

$$\begin{array}{l} C_{\text{NH}_4\text{-N}} < C_{\text{NH}_4\text{-N}}^{\text{max}} \quad \text{und} \quad r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \sqrt{C_{\text{NH}_4\text{-N}}} \quad \textit{"Ammonium-Diffusions-Limitierung"} \\ C_{\text{O}_2} < C_{\text{O}_2}^{\text{max}} \quad \text{und} \quad r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \sqrt{C_{\text{O}_2}} \quad \textit{"Sauerstoff-Diffusions-Limitierung"} \quad \dots\dots\dots 17 \end{array}$$

Gleichung 7: Individuelle Wachstumsrate

$$\begin{array}{l} \text{Wachstumsrate (\% Körpermasse Tag}^{-1}\text{)} = 100 \times [(\ln G_E - \ln G_A) / t] \\ G_A = \text{Durchschnittsgewicht (in g) am Anfang des Versuches} \\ G_E = \text{Durchschnittsgewicht (in g) am Ende des Versuches} \\ t = \text{Versuchsdauer (Tage)} \quad \dots\dots\dots 24 \end{array}$$

Gleichung 8: Ammonium-Oxidationsrate r

$$\begin{array}{l} r_{\text{NH}_4\text{-N}} = ([\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{zu}} - [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{ab}}) \times Q \quad (\text{V} \times \text{s})^{-1} \\ r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \text{NH}_4^+\text{-N Oxidationsrate (g m}^{-2} \text{Tag}^{-1} \text{NH}_4^+\text{-N)} \\ [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{zu}} = \text{NH}_4\text{-N-Konzentration im Zulauf des Biofilters (g m}^{-3}\text{)} \\ [\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{ab}} = \text{NH}_4^+\text{-N-Konzentration im Ablauf des Biofilters (g m}^{-3}\text{)} \\ Q = \text{Beschickungsrate (Durchflußmenge) des Biofilters (m}^3 \text{Tag}^{-1}\text{)} \\ V = (\text{Füllkörper-}) \text{Volumen des Biofilters (m}^3\text{)} \\ s = \text{spezifische Oberfläche des Füllkörpervolumens (m}^2 \text{m}^{-3}\text{)} \quad \dots\dots\dots 32 \end{array}$$

Gleichung 9: Ammonium-Belastungsrate  $L$ 

$$L = [\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{zu}} \times Q \text{ (V x s)}^{-1}$$

$[\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{zu}}$  =  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  - Konzentration im Zulauf des Biofilters ( $\text{g m}^{-3}$ )  
 $Q$  = Beschickungsrate (Durchflußmenge) des Biofilters ( $\text{m}^3 \text{Tag}^{-1}$ )  
 $s$  = spezifische Oberfläche des Füllkörpervolumens ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ) ..... 33

Gleichung 10: Berechnung des Methanolbedarfs (McCarty *et al.* 1969)

$$C = 2.47 N_3 + 1.53 N_2 + 0.87 D_0$$

$C$  = benötigte Methanolmenge ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $N_3 = \text{NO}_3^- \text{-N}$  - Konzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $N_2 = \text{NO}_2^- \text{-N}$  - Konzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $D_0 = \text{O}_2$  - Konzentration im Zulauf der Denitrifikationseinheit ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ..... 34

## Gleichung 11: Berechnung der Gesamtammonium-Konzentration

$$\text{mg (NH}_4^+ \text{-N + NH}_3 \text{-N)} \text{ L}^{-1} = F \times (\text{Ext}_p - \text{Ext}_{\text{BW}} - \text{Ext}_{\text{TR}})$$

$\text{Ext}_p$  = mittlere Extinktion der Wasserprobe ( $n = 3$ )  
 $\text{Ext}_{\text{BW}}$  = mittlere Extinktion der Blindprobe ( $n = 3$ )  
 $\text{Ext}_{\text{TR}}$  = mittlere Extinktion der Trübungsprobe ( $n = 3$ ) ..... 45

## Gleichung 12: Berechnung des undissoziierten Ammoniakanteiles UIA (für Süßwasser)

$$\% \text{ UIA} = [1 + \text{antilog (pK}_s \times (T) - \text{pH)}]^{-1}$$

$\% \text{ UIA}$  = prozentualer Anteil an unionisiertem Ammonium ( $\text{NH}_3$ )  
 $\text{pK}_s$  = temperaturabhängige Aziditätskonstante des Ammoniumions ( $\text{NH}_4^+$ )  
 $T$  = Temperatur in  $^\circ\text{K}$  ..... 47

Gleichung 13: Berechnung der temperaturabhängigen Aziditätskonstante  $\text{pK}_s$  des Ammoniumions

$$\text{pK}_s = 0.09018 + 2729,92 / (T + 273.16) \text{ ..... 47}$$

## Gleichung 14: Berechnung des undissoziierten Ammoniakanteiles UIA (für Meerwasser)

$$\% \text{ UIA} = [1 + \text{antilog (pK}_a^s (T) \times (P) \times (I) - \text{pH)}]^{-1}$$

$$= [1 + \text{antilog (I + 0.0324 (298 - T) + 0.415 (P / T - \text{pH}) - \text{pH)}]^{-1} \text{ ..... 47}$$

Gleichung 15: Berechnung der molaren Ionenstärke  $I$ 

$$I = 19.9237 \times S (1000 - 1.005109 \times S)^{-1} \text{ ..... 47}$$

## Gleichung 16: Berechnung der Nitritkonzentration

$$\text{mg (NO}_2^-) \text{ L}^{-1} = F \times (\text{Ext}_p - \text{Ext}_{\text{BW}} - \text{Ext}_{\text{TR}})$$

$\text{Ext}_p$  = mittlere Extinktion der Wasserprobe ( $n = 3$ )  
 $\text{Ext}_{\text{BW}}$  = mittlere Extinktion der Blindprobe ( $n = 3$ )  
 $\text{Ext}_{\text{TR}}$  = mittlere Extinktion der Trübungsprobe ( $n = 3$ ) ..... 51

## Gleichung 17: Berechnung der Nitratkonzentration

$$\text{mg (NO}_3^-) \text{ L}^{-1} = F \times (\text{Ext}_p - \text{Ext}_{\text{BW}} - \text{Ext}_{\text{TR}})$$

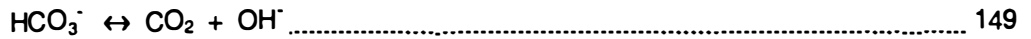
$\text{Ext}_p$  = mittlere Extinktion der Wasserprobe ( $n = 3$ )  
 $\text{Ext}_{\text{BW}}$  = mittlere Extinktion der Blindprobe ( $n = 3$ )  
 $\text{Ext}_{\text{TR}}$  = mittlere Extinktion der Trübungsprobe ( $n = 3$ ) ..... 53

## Gleichung 18: Berechnung der Nitrit-Oxidationsrate

$$\Delta \text{NO}_2^- \text{-N} = (\text{NH}_4^+ \text{-N}_{\text{Zulauf-Ablauf}} + \text{NO}_2^- \text{-N}_{\text{Zulauf}}) - \text{NO}_2^- \text{-N}_{\text{Ablauf}}$$

(Einheit:  $\text{mg L}^{-1}$ ) ..... 72

Gleichung 19: Bildung von CO<sub>2</sub> aus Bikarbonat



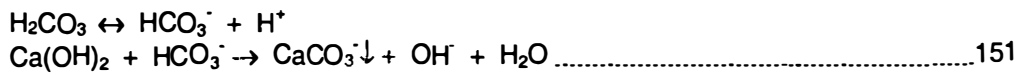
Gleichung 20: Bildung von CO<sub>2</sub> aus Kohlensäure



Gleichung 21: Bildung von Kalziumhydroxid



Gleichung 22: Bildung von Kalziumkarbonat



## 6. LITERATUR

- Al-Ahmad, T.A., Ridha, M. and A.A. Al-Ahmed, 1988. Production and feed ration of the tilapia *Oreochromis spilurus* in seawater. *Aquaculture* 73: 111-118.
- Aboutboul, Y., Ariv, R. and J. van Rijn, 1995. Anaerobic treatment of intensive fish culture effluents: volatile fatty acid mediated denitrification. *Aquaculture* 133: 21-32.
- Andjus, R.K., Konjevic, D. and H. Rosenthal, 1985. Experimental simulation of system breakdown under intensive fish culture conditions and its effects on water quality. ICES, C.M. 1985/F:12, 16 p.
- Andrews, C., Exell, A. and N. Carrington, 1988. The manual of fish health. Salamander Books Ltd., London, 208 p.
- Arbiv, R. and J. van Rijn, 1995. Performance of a treatment system for inorganic nitrogen removal in intensive aquaculture systems. *Aquacult. Eng.* 14: 189-203.
- Arvin, E. and P. Harremoës, 1989. Concepts and models for biofilm reactor performance. *In*: Technical advances in biofilm reactors, International EWPCA-IAWPRC Conference, Nice, France, 4-6 April 1989, pp. 191-212.
- Bailey, P.S., 1958. The reactions of ozone with organic compounds. *Chem. Rev.* 58: 925-1010.
- Balarin, J.D. and J.P. Hatton, 1979. Tilapia. A guide to their biology and culture in Africa. Univ of Stirling, Stirling, Scotland.
- Balarin, J.D. and R.D. Haller, 1983. Commercial tank culture of Tilapia. *In*: L. Fishelson and Z. Yaron (eds.), International Symposium on Tilapia in Aquaculture, Nazareth, Israel, May 1983, Tel Aviv University, Israel, pp. 473-483.
- Balderston, W.L. and J. McN. Sieburth, 1976. Nitrate removal in closed-system aquaculture by columnar denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* 32: 808-818.
- Barnabe, G., 1990. Water supply, treatment, and recycling in aquaculture. *In*: G. Barnabe (ed.), *Aquaculture*, Vol.1, Ellis Horwood series in aquaculture and fisheries support, Ellis Horwood, New York, pp. 64-196.
- Bergheim, A., Sanni, S., Indrevik, G. and P. Holland, 1993. Sludge removal from salmonid tank effluent using rotating microsieves. *Aquacult. Eng.* 12, 97-109.



- Bettlach, M.R. and J.M. Tiedje, 1981. Kinetic explanation for accumulation of nitrite, nitric oxide and nitrous oxide during bacterial denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* 42: 1074-1084.
- Bisgoni Jr., J.J. and M.B. Timmons, 1994. Control of pH in closed cycle aquaculture systems. *In: Timmons, M.B. and T.M. Losordo (eds.), Aquaculture water reuse systems: Engineering design and management. Developments in aquaculture and fisheries science, 27, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 235-245.*
- Blakely, D.R. and C.T. Hrusa, 1989. Inland aquaculture development handbook. Fishing News Books, Blackwell Sci. Publ. Ltd, Oxford, pp. 15-17.
- Boller, M., Gujer, W. and M. Tschui, 1994. Parameters affecting nitrifying biofilm reactors. *Water Sci. Technol.* 29: 1-11.
- Bovendeur, J., Eding, E.H. and A.M. Henken, 1987. Design and performance of a water recirculation system for high-density culture of the African catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell 1822). *Aquaculture* 63: 329-253.
- Bovendeur, J., 1989. Fixed-biofilm reactors applied to waste water treatment and aquacultural water recirculation systems. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 168 p.
- Boyd, E.B., Hollermann, W.D., Plumb, J.A. and M. Saeed, 1984. Effect of treatment with a commercial bacterial suspension on water quality in channel catfish ponds. *Prog. Fish. Cult.* 46(1): 36-40.
- Brett, J.R. and C.A. Zala, 1975. Daily pattern of nitrogen excretion and oxygen consumption of sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*) under controlled conditions. *J. Fish. Res. Board Can.* 32: 2479-2486.
- Brett, J.R., 1979. Environmental factors and growth. *In: Moar, W.S., Randall, D.J. and J.R. Brett (eds.), Fish Physiology, 2<sup>nd</sup> ed., Vol. 3, Academic Press, New York, pp. 599-675.*
- Brett, J.R. and T.D.D. Groves, 1979. Physiological energetics. *In: Moar, W.S., Randall, D.J. and J.R. Brett (eds.), Fish physiology, 2<sup>nd</sup> ed., Vol.8, Academic Press, New York, pp. 279-352.*
- Brownell, C.L., 1980. Water requirements for first-feeding in marine fish larvae. I. Ammonia, Nitrite, and Nitrate. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 44: 269-283.

- Bruce, A.M., 1971. Some factors affecting the efficiency of high-rate biological filters. *In*: S.H. Jenkins (ed.), *Advances in water pollution research*, 6<sup>th</sup> International Conference, Jerusalem, Pergamon Press, Oxford & New York.
- Bullock, G.L., Summerfelt, S.T., Noble, A.C., Weber, A.L., Durant, M.D. and J.A. Hankins, 1997. Ozonisation of a recirculating rainbow trout culture system. I. Effects on bacterial gill disease and heterotrophic bacteria. *Aquaculture* 158: 43-55.
- Burrows, R.E., 1964. Effects of accumulated excretory products on hatchery-reared salmonids. Res. Rep. 66, U.S. Fish and Wildlife Service, Washington, 12 p.
- Buswell, A.M., Mueller, H.F., I.V. Meter, 1954: Bacteriological explanation of rate of oxygen consumption in the BOD test. *Sewage Ind. Wastes* 26: 276-285.
- Carlucci, A.F., Hartwig, E.O. and P.M. Bowes, 1970. Biological production of nitrite in seawater. *Mar. Biol.* 7: 161-161.
- Carmingani, G.M. and J.P. Bennett, 1977. Rapid start-up of a biological filter in a closed aquaculture system. *Aquaculture* 11: 85-88.
- Characklis, W.G., 1990. Biofilm Processes. *In*: W.G. Characklis and K.C. Marschall (eds.), *Biofilms*, Wiley series in ecological and applied microbiology, Wiley & Sons, New York, pp. 107-208.
- Characklis, W.G. and K.C. Marshall, 1990. Biofilms: A Basis for an interdisciplinary approach. *In*: W.G. Characklis and K.C. Marschall (eds.), *Biofilms*. Wiley series in ecological and applied microbiology, Wiley & Sons, New York, pp. 3-15.
- Chen, S., Stechey, D. and R.F. Malone, 1994. Suspended solids control in recirculating aquaculture systems. *In*: Timmons, M.B. and T.M. Losordo (eds.), *Aquaculture water reuse systems: engineering design and management*. Developments in aquaculture and fisheries science, Vol. 27, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 61-100.
- Chervinski, J., 1966. Laboratory experiments on the growth of *Tilapia nilotica* in various saline concentrations. *Bamidgeh*. 13: 8-14.
- Chervinski, J., 1966. Growth of *Tilapia aurea* in brackish water ponds. *Bamidgeh*, 18: 81-83 (Original nicht erhältlich zur Überprüfung der Angaben; zitiert nach: Stickney, R.R., 1986. *Tilapia tolerance of saline waters: a review*. *Prog. Fish. Cult.* 48 (3):161-167).
- Chervinski, J., 1972. Notes on screening experiments with fingerlings of marine fishes to select species suitable for saltwater pond culture. *Proceedings of the World Mariculture Society* 3: 113-115.

- Collins, M.T., Gratzek, J.B., Shotts Jr., E.B., Dawe, D.L., Campell, L and D.R. Senn, 1975. Nitrification in an aquatic recirculation system. J. Fish. Res. Board Can. 32: 2025-2031.
- Cutler, D.W., L.M. Crump, 1933. Some aspects of the physiology of certain nitrite-forming bacteria. Ann. Appl. Biol. 20: 291-296.
- Dawson, R.N. and K.L. Murphy, 1972. The temperature dependency of biological denitrification. Water Res. 6: 71-83.
- Deckert, K., Freytag, G.E., Günther, K., Peters, G. und G. Sterba, 1975. Fische, Lurche Kriechtiere. *In: Neue Grosse Tier-Enzyklopädie, das Urania Tierreich in 6 Bänden, Band 3, Fackelverlag, Stuttgart, 533 p.*
- DeLosReyes Jr., A.A., R.F. Malone, Langlinais, S.L., Huner, J.V., Soileau, R. and K.A. Rusch, 1996. Energy conservation and environmental improvement in an intensive recirculating alligator production system. *In: Successes and failures in commercial recirculating aquaculture, NRAES Publication no. 98, New York, pp. 494-506.*
- DeLosReyes Jr., A.A., Rusch, K.A. and R.F. Malone, 1997. Performance of a commercial recirculating alligator production system employing a paddle-washed floating bead filter. Aquacult. Eng. 16: 239-251.
- Deppe, K. and H. Engel, 1960. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Nitratbildung durch *Nitrobacter winogradski* (Buch.) bei ungehemmtem und gehemmttem Wachstum. Zentbl. Bakt. Parasitenkunde II, 113: 561-568.
- Divanach, P., 1978. Conditions d'application et valeur épuratrice de la flottation et de l'écumage en aquaculture intensive marine. Thèse de Docteur de 3ème cycle de l'Université d'Aix-Marseille, France II, 132 p.
- Dwivedy, R.C., 1973. Removal of dissolved organics through foam-fractionation in closed cycle systems for oyster production. Paper No. 73-561, American Soc. Agric. Eng., St. Joseph, Michigan.
- Dwivedy, R.C., 1974. A proposed method of waste management in closed-cycle mariculture systems through foam-fractionation and chlorination. Proc. Nat. Shellfish. Assoc. 64: 111-117.
- Eding, E.H. and J.H. van Weerd, 1999. Grundlagen, Aufbau und Management von Kreislaufanlagen. *In: M. Bohl (Hrsgb.), Zucht und Produktion von Süßwasserfischen, DLG-Verlag, München, pp. 437-491.*

- EIFAC, 1973. Water quality criteria for European freshwater fish. Report on ammonia and inland fisheries. *Water Res.* 7: 1011-1022.
- Eikebrokk, B., 1990. Design and performance of the BIOFISH water recirculation system. *Aquacult. Eng.* 9: 285-294.
- Eikebrokk, B., Piedrahita, R. and Y. Ulgenes, 1995. Rates of fish waste production and effluent discharge from a recirculating system (BIOFISH) under commercial conditions. *Aquacult. Res.* 26: 589-599.
- Emerson, K., Russo, R.C., Lund, R.E. and Thurston, R.V., 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.* 32: 2379-2383.
- Environmental Protection Agency, 1975. Process design manual for nitrogen control. Office of Technology Transfer, Cincinnati, Ohio, USA, 65 p.
- Fiedler, K., 1991. Teil 2: Fische. *In: D. Starck (Hrsg.), Lehrbuch der Zoologie, Bd. 2: Wirbeltiere*, Gustav Fischer Verlag, Jena, 498 p.
- Forster, R.P. and L. Goldstein, 1969. Formation of excretory products. *In: Hoar, W.S. and D.J. Randal (eds.), Fish Physiology, Vol. 1.*, Academic Press, New York, London, pp. 313-350.
- Forster, J.R.M., 1974. Studies on nitrification in marine biological filters. *Aquaculture* 4: 387-397.
- Forsberg, J.A. and R.C. Summerfeldt, 1992. Effect of temperature on diel ammonia excretion of fingerling walleye. *Aquaculture* 102: 115-126.
- Gavis, J. and J.F. Ferguson, 1975. Kinetics of carbon dioxide uptake by phytoplankton at high pH. *Limnol. Oceanogr.* 20: 211-221.
- Goddard, S., 1996. Feed management in intensive aquaculture. Chapman & Hall, New York, 194 p.
- Grace, G.R. and R.H. Piedrahita, 1994. Carbon dioxide control. *In: Timmons, M.B. and T.M. Losordo (eds.), Aquaculture water reuse systems: engineering design and management. Developments in aquaculture and fisheries science, 27*, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 209-234.
- Grasshoff, K., 1999. Determination of nitrite. *In: Grasshoff, K., Kremling, K. and M. Erhardt (eds.), Methods of seawater analysis, 3<sup>rd</sup> completely revised and extended version*, Wiley-VCH, New York, 1999, pp. 177-180.

- Greiner, A.D. and M.B. Timmons, 1998. Evaluation of the nitrification rates of microbead and trickling filters in an intensive recirculating tilapia production facility. *Aquacult. Eng.* 18: 189-200.
- Gujer, W. and M. Boller, 1986. Nitrification in tertiary trickling filters followed by deep-bed filters. *Water Res.* 20: 1363-1373.
- Gujer, W. and O. Wanner, 1990. Modelling mixed population biofilms. *In: W.G. Characklis and K.C. Marschall (eds.), Biofilms, Wiley series in ecological and applied microbiology, Wiley & Sons, New York, pp. 397-443.*
- Hackney, G. and J. Colt, 1982. The performance and design of packed column aeration systems for aquaculture. *Aquacult. Eng.* 1: 275-295.
- Hampson, B.L., 1977. Relationship between total ammonia and free ammonia in terrestrial and ocean waters. *J. Cons. int. Explor. Mer.* 37(2): 117-122.
- Hansen, H.P. and F. Koroleff, 1999. Determination of nutrients. *In: Grasshoff, K., Kremling, K. and M. Erhardt (eds.), Methods of seawater analysis, 3<sup>rd</sup> completely revised and extended version, Wiley-VCH, New York, 1999, pp. 177-228.*
- Harremoës, P., 1978. Biofilm kinetics. *In: R. Mitchell (ed.), Water pollution Microbiology, Vol. 2., Wiley & Sons, New York, pp. 71-109.*
- Harris, N.P. and Hansford, G.S., 1976. A study of substrate removal in a microbial film reactor. *Water Res.* 10: 935-943.
- Haugh, R.T. and P.L. McCarty, 1972: Nitrification with submerged filters. *J. Water Poll. Contr. Fed.* 44(11): 2086-2102.
- Heinsbroek, L.T.N. and A. Kamstra, 1990. Design and performance of water recirculation systems for eel culture. *Aquacult. Eng.* 9: 187-207.
- Henderson-Arzapalo, A., Stickney, R.R. and D.H. Lewis, 1980. Immune hypersensitivity in intensively cultured Tilapia species. *Trans. Am. Fish. Soc.* 109: 244-247.
- Hilge, V. 1983. Anmerkungen zur Intensivhaltung von Fischen im Kreislauf. *Arb. Dtsch. Fischereiverb., Heft 39: 52-57.*
- Hilge, V. Rosenthal, H. und G. Otte, 1977. Zerstörung schwer abbaubarer Substanzen im Fischkreislauf durch Ozon. *BFA Hamburg, Informationen für die Fischwirtschaft* 24 (6): 219-221.

- Hirayama, K. 1966. Studies on water control by filtration through sand bed in a marine aquarium with closed circulating system. III. Relation of grain sizes of filter sand to purification of breeding water. Bull. Jap. Soc. Fish. 32(1): 11-15
- Hirayama, K., 1974. Water control by filtration in closed systems. Aquaculture 4: 369-385.
- Holleman, A. F., 1985. Lehrbuch der anorganischen Chemie. De Gryter, Berlin, New York, 461p.
- Honeyfield, D.C. and B.J. Watten, 1996. Comparative performance of single-stage and two-stage pulsed bed biological filters receiving recirculating fish culture effluent. *In: Successes and failures in commercial recirculating aquaculture*, NRAES Publication 98, New York, pp. 173-182.
- Hosono, Y., Kubota, H. and Y. Miyaji, 1978. Characteristic evaluation of trickling filter process. Water Res. 17: 581 – 590.
- Howell, J.A. and B. Atkinson, 1975. Sloughing of microbial film in trickling filters. Water Res.10: 307-315.
- Huguenin, J. E. and J. Colt, 1989. Design and operating guide for aquaculture sea-water systems. Developments in aquaculture and fisheries science, Vol. 20, Elsevier Science, Amsterdam, 264p.
- Jürs, R.H., 1966. Die Wirkung des Ozons auf im Wasser gelöste Stoffe. Fortsch. Wasserchemie Grenzge. 4: 40-63.
- Kamstra, A., van der Heul, J.W. and M. Nijhof, 1998: Performance and optimisation of trickling filters on eel farms. Aquacult. Eng. 17: 175-192.
- Kawai, A., Yoshida, Y. and M. Kimata, 1964. Biochemical studies on the bacteria in the aquarium with recirculating system - I. Changes of the qualities of breeding water and bacterial population of the aquarium during fish cultivation. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 30: 55-62. (Original nicht erhältlich zur Überprüfung der Angaben, zitiert nach: Spotte, S., 1991. Captive seawater fishes, science and technology, John Wiley & Sons, New York, p. 80).
- Kawai, A., Yoshida, Y. and M. Kimata, 1965. Biochemical studies on the bacteria in the aquarium with recirculating system - II. Nitrifying activity of the filter-sand. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 31: 65-71 (Original nicht erhältlich zur Überprüfung der Angaben; zitiert nach: Spotte, S., 1991. Captive seawater fishes, science and technology, John Wiley & Sons, New York, p. 55).

- Kim, I.-B., 1983. High density tilapia culture in a recirculating water system without filter bed. Bull. Korean Fish. Soc. 16(2): 59-67.
- Kim, S.-K., Kong, I., Lee, B.-H., Kang, L., Lee, M.-G. and K.H. Suh, 2000. Removal of ammonium-N from a recirculation aquacultural system using immobilized nitrifiers. Aquacult. Eng. 21 (2000): 139-150.
- Klapwijk, A., Jol, C. and H.J.G.W. Donker, 1979. The application of an upflow reactor in the denitrification step of biological sewage purification. Water Res. 13: 1009-1015.
- Knowles, R., 1982. Denitrification. Microbiol. Rev.: 43-70.
- Kodoma, T., Shimada, K. and T. Mori, 1969. Studies on aerobic biphasic growth of a denitrifying bacterium, *Pseudomonas stutzeri*. Pl. Cell. Physiol. 10: 855-865.
- Koops, H., 1991. Zur Problematik von Kreislaufanlagen in der Fischzucht. Schriftenreihe d. Bundesministers f. Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Reihe A: Angewandte Wissenschaft, Heft 402, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup, 90 p.
- Koroleff, F., 1970. Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. ICES, Service Hydrographique, Interlab. Rep. No. 3, 19-22.
- Kremmling, K and L. Brüggemann, 1999. Filtration and storage. In: Grasshoff, K., Kremmling, K. and M. Erhardt (eds.), Methods of seawater analysis, 3<sup>rd</sup> completely revised and extended version, Wiley-VCH, New York, 1999, pp. 27-40.
- Krüner, G. and H. Rosenthal, 1983. Efficiency of nitrification in trickling filters using different substrates. Aquacult. Eng. 2: 49-67.
- Langer, J., Efthimiou, S., Rosenthal, H. and P. Bronzi, 1996. Drum filter performance in a recirculating eel culture unit. J. Appl. Ichtyol. 12: 61-65.
- Lawson, T.B. and F.W. Wheaton, 1979. Purification in fish culture wastewater by foam fractionation. ASAE Paper No. 78-5539, American Soc. Agric. Eng., St. Joseph, Michigan.
- Lawson, T.B. and F.W. Wheaton, 1980. Removal of organics from fish culture water by foam fractionation. Proc. World Maricult. Soc. 11:128-134.
- Lawton, G.W. and C.V. Eggert, 1957. Effect of high sodium chloride concentrations on trickling filter slimes. Sewage industr. Wastes 29, 1228.
- Lekang, O.-I. and H. Kleppe, 2000. Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. Aquacult. Eng., 21: 181-199.

- Less, H., 1952. The biochemistry of the nitrifying organisms. I. The ammonia oxidizing systems of *Nitrosomonas*. *Bioch. J.* 52 (1954): 134-139.
- Less, H., 1955. Biochemistry of autotrophic bacteria. Butterworth's Scientific Publications, London, 112 p.
- Liao, P.B. and R.D. Mayo, 1972. Salmonid hatchery water reuse systems. *Aquaculture* 1 (1): 317-335.
- Liao, P.B., Mayo, R.D. and S.W. Williams, 1972. A study for development of fish hatchery water treatment systems. Report prepared for U.S. Dept. of Army Corps of Engineers, Walla Walla District, W. W., Wash., USA.
- Liao, P.B. and R.D. Mayo, 1974. Intensified fish culture combining water reconditioning with pollution abatement. *Aquaculture* 3: 61-85.
- Libey, G.S., 1993. Evaluation of a drum filter for removal of solids from a recirculating aquaculture system. *In: Wand, J.K. (ed.), Techniques for modern aquaculture, Aquacult. Eng. Conf., Spokane, WA (USA), 21-23 Jun. 1993, pp. 519-532.*
- Losordo, T.M., Masser, M.P. and J. Rakocy, 1992. Recirculating aquaculture tank production systems – an overview of critical considerations. SRAC Publication no. 452, Stoneville, MS, USA, 12 p.
- Losordo, T.M., 1998. Recirculating aquaculture technology for finfish production: considerations and components for solids removal and biological nitrification and oxygenation. *In: Abstracts of contributions presented at the International Conference Aquaculture Europe '98, Bordeaux, France, October 7-10, 1998, European Aquaculture Society, Oostende, Belgium, pp. 177-178.*
- Loya, L. and L. Fishelson, 1969. Ecology of fish breeding in brackish water ponds near the Dead Sea (Israel). *J. Fish Biol.* 1: 261-278.
- Mallevalle, J., Laval, Y., Lefebvre, M. and C. Rousseau, 1978. The degradation of humic substances in water by various oxidation agents (ozone, chlorine, chlorine dioxide). *In: R.G. Rice and J.A. Cotruvo (eds.), Ozone/chlorine dioxide oxydation products of organics materials, Ozone press Int., pp. 189-199.*
- Malone, R.F. and D.G. Burden, 1988. Design of recirculating blue crab shedding systems. Louisiana Sea Grant Publication, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, 12 p.



- Malone, R.F., Rusch, K.A. and J.M. Christensen, 1996. Design of recirculating crawfish systems employing expandable granular Biofilters. *In: Successes and failures in commercial recirculating aquaculture*, NRAES Publication no. 98, New York, pp 467-480.
- Masser, M.P., Rakocy, J. and T.M. Losordo, 1998. Recirculating aquaculture tank production systems-management of recirculating systems. SRAC Publication no. 452, Stoneville, MS, USA, 12 p.
- Mathews, A., Bishnoi, P.R. and W.Y. Svreck, 1978. Treatment of oil contaminated waste waters by foam fractionation. *Water Res.* 13: 385-391.
- McCarty, P.L., Beck, L. and P.P. St. Amant, 1969. Biological denitrification of waste water by addition of organic materials. Paper presented at the 24<sup>th</sup> Annual Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Ind..
- Meade, T.L., 1973. Salmonid culture in closed systems. *Proc. Ann. Workshop, World Mariculture Soc.* 4: 115-122.
- Meade, T.L., 1974. The technology of a closed system culture of salmonids. *Nat. Oceanic Atmosph. Adm., Sea Grant, Univ. R.J., Mar. Tech. Rep.* 30, 30 p.
- Meade, T.L. and B.R. Kenworthy, 1974. Denitrification in water reuse systems. *Proc. Ann. Workshop, World Mariculture Soc.*, 5: 333-342.
- Meade, J.W., 1985. Allowable ammonia for fish culture. *Prog. Fish. Cult.* 47(3): 135-145.
- Meske, C., 1971. Warmwasserfischzucht. Neue Verfahren der Aquakultur. *Naturwiss.* 58: 312-318.
- Meyer, E., 1995. Variabilität verschiedener Wasserqualitätsfaktoren unter besonderer Berücksichtigung des Ammonium-Ammoniak-Systems bei intensiven Haltungsbedingungen von Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum). Dissertation, Fachbereich Biologie der Universität Hamburg, 294 p.
- Morse, J.W., Mucci, A., Walter, L.M. and M.S. Kaminsky, 1979. Magnesium interaction with the surface of calcite in seawater. *Science* 205: 904-905.
- Mudrack, K., 1976: Untersuchungen über den Einfluß der Salzkonzentration auf den biologischen Abbau von Wasserverunreinigungen. *Wass. Abwass. Forsch.* 9, 179-182.
- Mudrack, K., 1994. *Biologie der Abwasserreinigung*. 4. überarbeitete Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 204 p.

- Multrus, F. und Lucyga, D., 1996. Einführung in Statistica/w: Daten, Ergebnisse, Interpretationen, Lucius & Lucius Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 410 p.
- Narcis, N., Rebhuhn, M. and C. Scheindorf, 1979. Denitrification at various carbon to nitrogen ratios. *Water Res.* 13: 93-98.
- National Research Council (NRC), 1992. Marine aquaculture: oportunities for growth. Report of the Committee on Assessment of Technology and Oportunity for Marine Aquaculture in the United States, Marine Board, Commission on Engineering and Technical Systems, National Acad. Press, Washington, D.C., USA, 290 p.
- Nägel, L. 1976. Versuche zur Entwicklung eines Salzwasserkreislaufes mit Belebtschlammreinigung zur Haltung von Fischen. *Arb. dt. Fischerei-Verb.* 19: 198-207.
- Nelson, D.H., 1931. Isolation and charcterization of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Zentbl. Bakt. Parasitenkunde, Abt. II*, 83: 280-311.
- Nicholas, D.J.D., 1963. The metabolism of inorganic nitrogen and its compounds in microorganisms. *Biol. Rev.* 38: 530-568.
- Nijhof, M. and A. Klapwijk, 1995. Diffusional transport mechanisms and biofilm nitrification characteristics influencing nitrite levels in nitrifying trickling filter effluents. *Water Res.* 29 (10): 2287-2292.
- Nijhof, M., 1995. Bacterial stratification and hydraulic loading effects in a plug-flow model for nitrifying trickling filters applied in recirculating fish culture systems. *Aquaculture* 134: 49-64.
- Oleszkiewicz, J.A., 1972. Theory and design of high-rate plastic media trickling filters. *Prog. Wat. Tech.* 9: 777-785.
- Oorshot, R.A.W. and J.H. Boon, 1993. Mortality of marine cultured rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum), during the summer in the Netherlands. *Aquac. Fish. Manag.* 24: 291-293.
- Otte, G., Hilge, V. and H. Rosenthal, 1977. Effect of ozone on yellow substances accumulated in a recycling system for fish culture. *ICES, C.M.* 1977/E: 27, 13 p.
- Otte, G. and H. Rosenthal, 1978. Water quality during a one year operation of a closed intensive fish culture system. *Int. Council Explor. Sea, Rep. C.N.* 1978/F: 7, 18 p.
- Otte, G. and H. Rosenthal, 1979. Management of a closed brackish water system for highdensity fish culture by biological and chemical water treatment. *Aquaculture* 18: 169-181.

- Painter, H.A., 1970. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. *Water Res.* 4: 343-450.
- Parker, R., 1995. *Aquaculture science*. Delmar Publishers, New York, 660 p.
- Parra, G. and M. Yufera, 1999. Tolerance response to ammonia and nitrite exposure in larvae of two marine fish species (gilthead seabream *Sparus aurata* L. and Senegal sole *Solea senegalensis* Kaup). *Aquacult. Res.* 30: 857-863.
- Parry, G. 1960. The development of salinity tolerance in the salmon, *Salmo salar* (L.) and some related species. *J. Exp. Biol.* 37: 425-434.
- Paulson, L.J., 1978. Models of ammonia excretion for brook trout (*Salvelinus fontinalis*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37(9): 1421-1425.
- Payne, A.I., 1983. Estuarine and salt tolerant tilapias. *In*: L. Fishelson and Z. Yaron (eds.), *International Symposium on Tilapia in Aquaculture*, Nazareth, Israel, May 1983, Tel Aviv University, Israel, pp. 534-543.
- Payne, A.I., and R.I. Collinson, 1983. A comparison of the biological characteristics of *Sarotherodon niloticus* (L.) with those of *S. aureus* (Steindachner) and other tilapia of the delta and lower Nile. *Aquaculture* 30: 335-351.
- Petit, J., 1990. Water supply, treatment and recycling in aquaculture. *In*: G. Barnabe (ed.), *Aquaculture*, Vol.1, Ellis Horwood series in aquaculture and fisheries support, Ellis Horwood, New York, pp 63-204.
- Pillay, B., Roth, G. and R.A. Oellermann, 1989. Nitrification and the enumeration of marine nitrifying bacteria in a closed prawn-culture system. *S. Afr. J. Mar. Sci.* 8: 325-332.
- Pillay, T.V.R., 1993. *Aquaculture. Principles and practices*, Fishing News Books, Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, pp. 361-376.
- Poxton, M.G. and S.B. Allouse, 1987. Cyclical fluctuations in ammonia and nitrite-nitrogen resulting from the feeding of turbot (*Scophthalmus maximus*) in recirculating systems. *Aquacult. Eng.* 4: 135-154.
- Pruginin, Y., Fishelson, L. and A. Koren, 1988. Intensive tilapia farming in brackishwater from an Israeli desert aquifer. *In*: L. Fishelson and Z. Yaron (eds.), *International Symposium on Tilapia in Aquaculture*, Nazareth, Israel, May 1983, Tel Aviv University, Israel, pp. 75-81.

- Pretorius, W.A., 1972. Raw sewage with special emphasis on nitrogen removal. *In*: S.H. Jenkins (ed.), *Advances in Water Pollution Research*, 6<sup>th</sup> International Conference, Jerusalem, Pergamon Press, Oxford & New York, pp. 685-690.
- Prunet, P. and M. Bornancin, 1989: Physiology of salinity tolerance in tilapia: an update of basic and applied aspects. *Aquat. Living Resour.* 2: 91-97.
- Rakocy, J.E. and A.S. McGinty, 1989. Pond culture of Tilapia. SRAC Publication no. 280, Stoneville, MS, USA, 4 p.
- Richard, Y., Leprince, A., Martin, G. and C. Leblanc, 1980. Denitrification of water human consumption. *Prog. Water Tech.* 12: 173-191.
- Roff, J., 1972. The nitrogen cycle in nature and culture. *Sea Scope* 2: 7-8.
- Rosenthal, H. and E. Sander, 1975. An improved aeration method combined with waste-foam removal in a sea-water recycling system. *ICES, C.M.* 1975/E:14, 16 p.
- Rosenthal, H. und H. Westernhagen, 1976. Fischzucht im Seewasserkreislauf unter Kombination biologischer und chemischer Aufbereitungsverfahren (Ozonisierung). *Arb. Dtsch. Fisch.-Verb.* 16: 208-218.
- Rosenthal, H., Krüner, G. and G. Otte, 1978. Effects of ozone treatment on recirculating water in a closed fish culture system. *ICES, C.M.* 1978/F:9, 16 p.
- Rosenthal, H. and G. Otte, 1978b. Reactions of a biological filter to salinity change. *ICES, C.M.* 1978/F:8, 7 p.
- Rosenthal, H. and G. Otte, 1979. Adaption of a recirculating fish culture system to salinity change. *Meeresforschung* 27(3), Verlag Paul Parey, Hamburg: 203-206.
- Rosenthal, H. and Otte, G., 1980. Ozonisation of water in intensive fish culture recycling systems. *J. Int. Ozon Ass., Ozone: Science and Engineering*, 1 (2): 119-127.
- Rosenthal, H., 1981a. Experiences with closed culture systems on a commercial scale. *ICES, C.M.* 1981/F:15, 15 p.
- Rosenthal, H., 1981b. Ozonisation and sterilisation. *In*: K. Tiews (ed.), *Proc. World Symp. on Aquaculture in Heated Effluents and Recirculation Systems*, Vol.1, Heenemann Verlagsgesellschaft, Berlin, Germany, pp. 219-274.

- Rosenthal, H., Andjus, R. and G. Krüner, 1981. Daily variations of water quality parameters under intensive culture conditions in a recycling system. *In: K. Tiews (ed.), Proc. World Symp. on Aquaculture in Heated Effluents and Recirculation Systems, Vol.1, Heenemann Verlagsgesellschaft, Berlin, Germany, pp. 113-120.*
- Rosenthal, H., Hoffmann, R., Jörgensen, L., Krüner, G., Peters, G., Schlotfeldt, H.-J. and H. Schomann, 1982. Water management in circular tanks of a commercial intensive culture unit and its effects on water quality and fish condition. *ICES, C.M. 1982/F: 22, 13 p.*
- Rosenthal, H. und G. Krüner, 1984. Kombination von biologischer Wasseraufbereitung und Ozonisierung in einem geschlossenen Meerwasserkreislauf. *Forsch. Ber. BMFT, M84-006, Bonn, 113 p.*
- Rosenthal, H. und A.L.S. Munro, 1985. Der Aquatische Lebensraum, Umweltbedingungen in natürlichen Gewässern und Aquakulturen *In: R.J. Roberts (ed.), H.J. Schlotfeldt, Grundlagen der Fischpathologie. Berlin und Hamburg, pp. 1-22.*
- Rosenthal, H. and J. Scott Wilson, 1987. An updated bibliography (1845-1986) on ozone, its biological effects and technical applications. *Canadian Technical Report of Fish. and Aquatic Sci., No.1542, 249 p.*
- Russo, R.C. and R.V. Thurston, 1991. Toxicity of ammonia, nitrite and nitrate to fishes. *In: Brune, D.E. and J.R. Tomasso (eds.), Advances in World Aquaculture, Vol. 3: Aquaculture and water quality, The World Aquaculture Society, pp. 58-89.*
- Ruzicka, J. and E.H. Hansen, 1981. *Flow-injection analysis. Wiley & Sons, New York, 207 p.*
- Sachs, L., 1992. *Angewandte Statistik. 7. Auflage. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: 846 p.*
- Saeki, A. 1958. Studies on fish culture in filtered closed-circulation aquaria. I. Fundamental theory and system design standards. *Bull. Japanese Soc. Scientific Fisheries 23: 684-695* (Original nicht erhältlich zur Überprüfung der Angaben; zitiert nach: Spotte, S., 1991. *Captive seawater fishes, science and technology. S.Spotte (ed.), John Wiley & Sons, New York: 55 pp.*)
- Sander, E. and H. Rosenthal, 1975. Application of ozone in water treatment for home aquaria, public aquaria and for aquaculture purposes. *In: Blogoslawski, W.J. and R.G. Rice (eds.), Aquatic applications of ozone, Intern. Ozone Inst., pp. 103-114.*
- Saunders, P.T. and M.J. Bazin, 1973. Attachment of microorganisms in a packed column: metabolite diffusion through the microbial film as a limiting factor. *J. appl. Chem. Biotechnol. 23: 847-853.*

- Schlegel, H.G., 1992. Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag, Amsterdam: 634 p.
- Schreckenbach, K., Spangenberg, R. und S. Krug, 1975. Die Ursache der Kiemennekrose. Z. Binnenfisch. DDR 22(9): 257-288.
- Sharma, B. and R.C. Ahlert, 1977. Nitrification and nitrogen removal. Water Res. 11, 879-925.
- Sich, H and J. van Rijn, 1997. Scanning electron microscopy of biofilm formation in denitrifying, fluidized bed reactors. Water Res. 31(4): 733-742.
- Sing, S., Ebeling, J. and F. Wheaton, 1999: Water quality trials in four recirculating aquacultural system configurations. Aquacult. Eng. 20: 75-84.
- Smith, H.W., 1929. The excretion of ammonia and urea by the gills of fish. J. Biol. Chem. 81: 727-742.
- Spotte, S., 1979. Fish and invertebrate culture: Water management in closed systems. J. Wiley & Sons, New York, 179 p.
- Spotte, S., 1991. Captive seawater fishes, science and technology. J. Wiley & Sons, New York, 942 p.
- Stauffer, J.R.Jr., 1986. Effects of salinity on preferred and lethal temperatures of the Mozambique tilapia, *Oreochromis mossambicus* (Peters). Water Res. Bull. 22(2): 205-208.
- Steffens, W., 1985. Grundlagen der Fischernahrung. VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 1985, 1. Auflage, 226 p.
- Stephenson, J.P. and K.L. Murphy, 1980. Kinetics of biological fluidized bed wastewater denitrification. Prog. Water Tech. 12: 159-171.
- Stewart, M.J., Ludwig, H.F. and W.H. Kearns, 1962. Effect of varying salinity on the extended aeration process. J. Water Poll. Contr. Fed. 34, 1161.
- Stickney, R.R., 1986. Tilapia tolerance of saline waters: a review. Prog. Fish. Cult. 48 (3):161-167.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1981. Aquatic chemistry, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley & Sons, New York, 780 p.
- Suantika, G., Dhert, O, Nurhudah, M. and P. Sorgeloos, 2000. High-density production of the rotifer *Brachionus plicatilis* in a recirculation system: consideration of water quality, zootechnical and nutritional aspects. Aquacult. Eng 21: 201-214.

- Summerfelt, S.T., Hankins, J.A., Weber, A.L. and M.D. Durant, 1997. Ozonisation of a recirculating rainbow trout culture system. II. Effects on microscreen filtration and water quality. *Aquaculture* 158: 57-67.
- Suresh, A.V. and C.K. Lin, 1992. Tilapia culture in saline waters: a review. *Aquaculture* 106: 201-226.
- Svoboda, Z., Lloyd, R., Machova, J., Vykusova, B., 1993. Water quality and fish health. EIFAC Technical Paper. No. 54. FAO, Rome, 67 p.
- Thomas, S.L. and R.H. Piedrahita, 1998. Apparent ammonia-nitrogen production of white sturgeon (*Acipenser transmontanus*) in commercial aquaculture systems. *Aquacult. Eng.* 17: 45-55.
- Thurston, R.V., Chakonmakos, C. and R.C. Russo, 1981. Effect of fluctuating exposures on the acute toxicity of ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and cutthroat (*S. clarki*). *Water Res.* 15: 911-917.
- Tomasso, J.R., Simco B. A. and K.B. Bavis, 1979. Chloride inhibition of nitrite-induced methaemoglobinemia in channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *J. Fish. Res. Board Can.* 36: 1141-1144.
- Trussel, R.P., 1972. The percent un-ionized ammonia in aqueous ammonia solutions at different pH levels and temperatures. *J. Fish. Res. Board Can.* 29: 1505-1507.
- Twarowska, J.G., Westerman, P.W. and T.M. Losordo, 1997. Water treatment and waste characterization evaluation of an intensive recirculating fish production system. *Aquacult. Eng.* 16: 133-147.
- Van Rijn, J. and G. Rivera, 1991. Aerobic and anaerobic biofiltration in an aquaculture unit-nitrite accumulation as a result of nitrification and denitrification. *Aquacult. Eng.* 9: 217-244.
- Van Rijn, J. and H. Sich, 1991. Nitrite accumulation by denitrifiers isolated from fluidized bed reactors operated in an aquaculture unit. *In: B. Moav, V. Hilge and H. Rosenthal (eds.), Progress in Aquaculture Research, Spec. Publ. No. 17, Eur. Aquacult. Soc., Bredene, Belgium, pp. 39-55.*
- Van Rijn, J., Fornarev, N. and B. Berkowitz, 1995. Anaerobic treatment of intensive fish culture effluents: digestion of fish feed and release of volatile acids. *Aquaculture* 133: 9-20.

- Verdegem, M.C.J., Hibrands, A.D. and J.H. Boon, 1997. Influence of salinity and dietary composition on blood parameter values of hybrid red tilapia, *Oreochromis niloticus* (Linnaeus) x *O. mossambicus* (Peters). *Aquacult. Res.* 28: 453-459.
- Wagner, H.H., Conte, F.P. and J.L. Fessler, 1969. Development of osmotic and ionic regulation in two races of chinook salmon *Oncorhynchus tshawytscha*. *Comp. Biochem. Physiol.* 29: 325-341.
- Waller, U. and S. Köster, 1997. The efficiency of a denitrification filter attached to a cold water aquarium system. Paper presented at the Congress E.U.A.C., Bazel 1997, *Mem. Inst. Oceano. P. Ricard*, 1998, pp: 51-55.
- Wangead, C., Geater, A. and R. Tansakul, 1988. Effects of acid water on survival and growth rate of Nile tilapia (*O. niloticus*). *In: R.S.V. Pullin, Bhukaswan, T., Tonguthai, K. and J.L. Maclean (eds.)*, The second International Symposium on Tilapia in Aquaculture. ICLARM Conference Proceedings 15, Dept. of Fish., Bangkok, Thailand, and ICLARM, Manila, Philippines, 623 p.
- Watanabe, W.O., Kuo, C.-M. and M.-C. Huang, 1984. Experimental rearing of Nile tilapia fry (*Oreochromis niloticus*) for saltwater culture. ICLARM Tech. Rep. 14, Council for Agriculture Planning and Development, Taipei, Taiwan and International Center for Living Aquatic Resources Management, Manila, Philippines, 28 p.
- Watanabe, W.O., Kuo, C.-M. and M.-C. Huang, 1985. Salinity tolerance of the tilapias *Oreochromis aureus*, *O. niloticus* and an *O. mossambicus* x *O. niloticus* hybrid. ICLARM Tech. Rep. 16, Council for Agriculture Planning and Development, Taipei, Taiwan and International Center for Living Aquatic Resources Management, Manila, Philippines, 22 p.
- Watanabe, W.O., Clark, J.H., Dunham, J.B., Wicklund, R.I., and B.L. Olla, 1990. Culture of Florida red tilapia in marine cages: the effect of stocking density and dietary protein on growth. *Aquaculture* 90: 123-134.
- Watanabe, W.O., Smith, S.J., Wicklund, R.I. and B.L. Olla, 1992. Hatchery production of Florida red tilapia seed in brackishwater tanks under natural-mouthbrooding and clutch-removal methods. *Aquaculture* 102: 77-88.
- Watanabe, W.O., Douglas, H.E., Chasar, M.P., Wicklund, R.I., and B.L. Olla, 1993. The effects of temperature and salinity on growth and feed utilization of juvenile, sex-reversed male Florida red tilapia cultured in a recirculating system. *Aquaculture* 112: 309-320.
- Water Pollution Control federation, 1983. Nutrient control, manual of practice. Publication No. FD-7, Washington, D.C..



- Westin, D.T., 1974. Nitrate and nitrite toxicity to salmonid fishes. *Prog. Fish. Cult.* 35: 86-89.
- Weston, D.P., 1991. The effects of aquaculture on indigineous biota. *In: D.E. Burne and J.R. Tomasso (eds.), Aquaculture and water quality*, The World Aquaculture Society, Baton Rouge, L.A., pp. 217-234.
- Weyl, P.K., 1967. The solution behaviour of carbonate materials in sea water. *Stud. Trop. Oceanogr.* 5: 178-228.
- Wheaton, F.W., 1977. *Aquacultural engineering*. John Wiley & Sons, New York, 708 p.
- Wheaton, F.W., Lawson, T.B. and K.M. Lomax, 1979. Foam fractionation applied to aquacultural systems. *Proc. World Maric. Soc.* 10: 795-808.
- Wheaton, F.W., Hochheimer, J.N., Kaiser, G.E., Krones, M.J., Libey, G.S. and C.C. Easter, 1994. Nitrification filter principles. *In: Timmons, M.B. and T.M. Losordo (eds.), Aquaculture water reuse systems: engineering design and management. Developments in aquaculture and fisheries science, 27*, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 101-126.
- Whitfield, M., 1974. The hydrolysis of ammonium ions in sea water – a theoretical study. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 54: 565-580.
- Whitson, J., Turk, P. and P. Lee, 1993. Biological denitrification in a closed recirculating marine culture system. *In: Jaw-Kai Wang (ed.), Techniques for Modern Aquaculture*, Am. Soc. Agric. Eng., Michigan, pp. 458-464.
- Wilderer, P.A., Jones, W.L. and Dau, U., 1987. Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. *Wat. Res.* 21: 239-245.
- Willason, S.W. and K.S. Johnson, 1986: A rapid, highly sensitive technique for the determination of ammonia in seawater. *Mar. Biol.* 91: 285-290.
- Williamson, K.J. and P.L. McCarty, 1976. A model of substrate utilization by bacterial films. *J. Water Pollution Control Federation*, 48: 9-24.
- Yong-liang, Z., 1990. The development of closed rearing systems in China. *Aquacult. Eng.* 9: 167-173.
- Yoshida, Y., 1967. Studies on the marine nitrifying bacteria, with special reference to characteristics and nitrite formation of marine nitrite formers. *Bull. Misaki Mar. Biol. Inst., Kyoto Univ.* (11): 1-58 (Original nicht erhältlich zur Überprüfung der Angaben; zitiert nach: Spotte, S., 1991. *Captive seawater fishes, science and technology*, S.Spotte (ed.), John Wiley & Sons, New York, p. 55).



---

## DANKSAGUNG

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c.mult. H. Rosenthal bedanke ich mich herzlich für die Betreuung dieser praxisnahen Arbeit, für das hohe Maß an Vertrauen und Selbständigkeit, das er mir bei der Durchführung der Arbeit gewährte sowie für seine konstruktive Kritik bei der Durchsicht des Manuskriptes.

Der Zentralen Kommission zu Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel danke ich für die Bewilligung eines Stipendiums zur Unterstützung meines Promotionsvorhabens.

Prof. Dr. D. Schnack danke ich für die Bereitstellung der Versuchseinrichtungen und des Arbeitsplatzes sowie für seine wertvollen Hinweise bei allen statistischen Fragestellungen.

Für die gute und zuverlässige Zusammenarbeit und für die angenehme Arbeitsatmosphäre in den vergangenen 2½ Jahren danke ich besonders meinem Kollegen Herrn Dipl. Biol. J. Langer. Seiner Mithilfe beim Bau und Betrieb der Kreislaufanlage verdanke ich das Gelingen dieser Arbeit.

Herr Dr. U. Waller war maßgebend an der Planung der experimentellen Kreislaufanlage beteiligt. Mit seinem unermüdlichen Engagement und seiner ständigen Diskussionsbereitschaft hat er mich in allen Phasen dieser Arbeit wesentlich unterstützt.

Herrn cand. rer. nat. S. Hagemann und Herrn cand. rer. nat. M. Biemann danke ich für ihre Unterstützung bei den Probennahmen und Wägungen der Versuchsfische sowie für ihre Mitarbeit bei allen (geruchsintensiven) Routinearbeiten in der Kreislaufanlage. Den zahlreichen anderen Studenten, die im Rahmen ihrer Semesterarbeit experimentelle Versuchsreihen in der Kreislaufanlage durchgeführt haben, danke ich für ihr Interesse und die Mitarbeit an der experimentellen Kreislaufanlage. Herrn Théodór Kristjansson aus Island danke ich für die Mitarbeit im Rahmen seiner Tätigkeit als Gastforscher in der Abteilung Fischereibiologie.

Bei Herrn D. Jarosch möchte ich mich besonders herzlich für die unermüdliche Hilfeleistung bei allen technischen Problemen bedanken, ebenso bei allen Mitarbeitern der Zentralwerkstatt (besonders bei Dirk). Mein herzlicher Dank gilt auch Frau H. Worthmann, die mir bei vielen organisatorischen Tätigkeiten hilfreiche Unterstützung leistete und bei der Durchsicht des Manuskriptes half.

Herrn M. Sander (Fa. E. SANDER-ELEKTROAPPARATEBAU GMBH, D-Uetze-Eltze) danke ich besonders für die Bereitstellung der Abschäumvorrichtung und des Ozongaserzeugers (und den zahlreichen anderen Gerätschaften), für die Anfertigung der Biofilter sowie für den regen Austausch bei methodischen und technischen Fragestellungen zur Systemoptimierung. Bei Herrn M. Paeschke bedanke ich mich für die Unterstützung im Rahmen seiner Tätigkeit am FRAUNHOFER-INSTITUT F. SILIZIUMTECHNOLOGIE, D-Itzehoe.

Meinen Eltern danke ich für die großzügige Unterstützung in allen Phasen meines Studiums und Promotionsvorhabens.

Elisabeth Wenzel und unserem gemeinsamen Ziel verdanke ich die Fertigstellung dieser Arbeit.

Meinen Kollegen Dr. B. Ueberschär und O. Schneider danke ich für die wunderbare Zusammenarbeit und die freundschaftliche Unterstützung.



# BERICHTE AUS DEM INSTITUT FÜR MEERESKUNDE

## Verzeichnis der veröffentlichten Arbeiten

(Auskünfte über die vorangegangenen Veröffentlichungen erteilt die Bibliothek)

- 
- |            |                             |   |
|------------|-----------------------------|---|
| 250 (1994) | SAYIN, E.                   | Modelling Water and Salt Exchange through the Belt and Sound  |
| 251 (1994) | MEYERHÖFER, M.              | Plankton-Pigmente und deren Abbauprodukte als Biomarker zur Beschreibung und Abschätzung der Phytoplankton-Sukzession und -Sedimentation im Nordatlantik  |
| 252 (1994) | THETMEYER, H.               | Respiration von <i>Gobiusculus flavescens</i> und <i>Pomatoschistus minutus</i> bei spontaner Schwimmaktivität  |
| 253 (1994) | QUACK, B.                   | Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der marinen Atmosphäre: Bestand, Herkunft und Massenbilanzen über Nord- und Ostsee   |
| 254 (1994) | REUSCH, T.B.H.              | Factors structuring the <i>Mytilus</i> - and <i>Zostera</i> -community in the Western Baltic: an experimental approach (Strukturbestimmende Faktoren für die <i>Mytilus</i> - und <i>Zostera</i> -Gemeinschaft der westlichen Ostsee: ein experimenteller Ansatz) |
| 255 (1994) | KOEVE, W.                   | New Production of Phytoplankton in the tropical and subarctic North Atlantic  |
| 256 (1994) | OSCHLIES, A.                | Assimilation of Satellite Altimeter Data into an Eddy-Resolving Primitive Equation Model of the North Atlantic Ocean  |
| 257 (1994) | DÖSCHER, R.                 | Die thermohaline Zirkulation in einem numerischen Modell des Nordatlantischen Ozeans: quasistationäre Zustände und Adaptationsprozesse  |
| 258 (1994) | KRAUSS, W.                  | Sonderforschungsbereich 133 "Warmwassersphäre des Atlantiks" — Eine Dokumentation —   |
| 259 (1994) | NEHRING, ST.                | Dinoflagellaten-Dauercysten in deutschen Küstengewässern: Vorkommen, Verbreitung und Bedeutung als Rekrutierungspotential   |
| 260 (1994) | HOLFORT, J.                 | Großräumige Zirkulation und meridionale Transporte im Südatlantik   |
| 261 (1994) | KÖSTER, F.W.                | Der Einfluß von Bruträubern auf die Sterblichkeit früher Jugendstadien des Dorsches ( <i>Gadus morhua</i> ) und der Sprotte ( <i>Sprattus sprattus</i> ) in der zentralen Ostsee  |
| 262 (1994) | AUF DEM VENNE, H.           | Zur Verbreitung und ökologischen Bedeutung planktischer Ciliaten in zwei verschiedenen Meeresgebieten: Grönlandsee und Ostsee   |
| 263 (1995) | DETMER, A.                  | Verbreitung, Abundanz und Bedeutung von autotrophen Pico- und Nanoplankton in polaren, temperierten und subtropischen Regionen  |
| 264 (1995) | HUMBORG, CH.                | Untersuchungen zum Verbleib der Nährstoff-Frachten der Donau  |
| 265 (1995) | DIAZ, H.F.<br>ISEMER, H.-J. | Proceedings of the International COADS Winds Workshop, Kiel, Germany, May 31 — June 2, 1994<br>(In Verbindung mit National Oceanic and Atmospheric Administration NOAA)   |
| 266 (1995) | WIELAND, K.                 | Einfluß der Hydrographie auf die Vertikalverteilung und Sterblichkeit der Eier des Ostseedorsches ( <i>Gadus morhua callarias</i> ) im Bomholmbecken, südliche zentrale Ostsee  |

- 
- 267 (1995) FUHRHOP, R. Fehleranalyse passiver Mikrowellenmessungen des Special Sensor Microwave / Imager
- 268 (1995) PULFRICH, A. Reproduction and Recruitment in Schleswig-Holstein Wadden Sea Edible Mussel (*Mytilus edulis L.*) Populations
- 269 (1995) HEISE, S. Der Einfluß von Umweltfaktoren auf die Bildung von exopolymerer Substanz (EP) durch ein marines Bakterium
- 270 (1995) SENOCAK, T. Schwermetalluntersuchung an Fischen der deutschen Ostseeküste (Kliesche *Limanda limanda*; Flunder *Platichthys flesus*; Hering *Clupea harengus* und Dorsch *Gadus morhua*)
- 271 (1995) SCHORIES, D. Populationsökologie und Massenentwicklung von *Enteromorpha* spp. (Chlorophyta) im Sylter Wattenmeer
- 272 (1995) KÖRTZINGER, A. Anthropogenes CO<sub>2</sub> im Nordatlantik  
Methodische Entwicklungen und Messungen zur Quantifizierung des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals
- 273 (1995) DAHMEN, K. Vertikalverteilung und produktionsbiologische Bedeutung des Mesozooplanktons im Bornholm-Becken (Südliche Ostsee)
- 274 (1995) SCHRADER, M. Ein Dreiskalenmodell zur Berechnung der Reflektivität der Ozeanoberfläche im Mikrowellenfrequenzbereich
- 275 (1995) PALM, H.W. Untersuchungen zur Systematik von Rüsselbandwürmern (Cestoda: Trypanorhyncha) aus atlantischen Fischen
- 276 (1995) PIKER, L. Dynamik der Sulfatatmung und ihre Bedeutung für die Kohlenstoff-Mineralisierung in Ostsee-Sedimenten
- 277 (1995) BLANZ, TH. Dokumentation und Massenbilanz des Chlorbiphenyl-Eintrags der Oder in die Südpommersche Bucht
- 278 (1995) GROSSKLAUS, M. Niederschlagsmessung auf dem Ozean von fahrenden Schiffen
- 279 (1995) NEUGUM, A. Systematische Einflüsse auf die Bestimmung der Schubspannung mit der "Dissipationsmethode" auf See
- 280 (1995) PFANNKUCHE, O.  
HOPPE, H.-G.  
THIEL, H.  
WEIKERT, H. BIO-C-FLUX — Biologischer Kohlenstofffluß in der bodennahen Wasserschicht des küstenfernen Ozeans  
Schlußbericht für den Förderzeitraum 1.1.1990-31.12.1994
- 281 (1995) ZANGENBERG, N. Die Zirkulation des Oberflächen- und des Tiefenwassers im Südlichen Brasilianischen Becken
- 282 (1995) HEVIA, M. Ein Simulationsmodell zum Einfluß intensiver Lachszucht auf die Umwelt und Auswirkungen standortbedingter Umweltparameter auf das Wachstum des atlantischen Lachses (*Salmo salar L.*) an der Küste Chiles
- 283 (1996) LUNDGREEN, U. Aminosäuren im Nordatlantik: Partikelzusammensetzung und Remineralisierung

- 
- 284 (1996) MEIER, H.E.M. Ein regionales Modell der westlichen Ostsee mit offenen Randbedingungen und Datenassimilation
- 285 (1996) THUROW, F. Estimation of the total fish biomass in the Baltic Sea during the 20th century
- 286 (1996) EFTHIMIOU, S. Performance of juvenile and ongrowing common Dentex (*Dentex dentex*, L. 1758, Sparidae) in relation to nutrition under culture
- 287 (1997) STUTZER, S. Modellierung der mittleren Zirkulation im Südatlantik
- 288 (1997) SIEDLER, G.  
ZENK, W. Untersuchungen zu den tiefen Wassermassen und planktologische Beobachtungen im tropischen Westpazifik während der SONNE-Fahrt Nr. 113 (TROPAC)
- 289 (1997) JAHN, A. Ökophysiologische Untersuchungen an *Macoma balthica* (Bivalvia) und *Cyprideis torosa* (Ostracoda) über Anpassungen an den Umweltfaktor Schwefelwasserstoff
- 290 (1997) SANDERS, D. Alkenone in sedimentierenden Partikeln im Nordostatlantik: Regionale und saisonale Variabilität
- 291 (1997) BRUHN, R. Chlorierte Schadstoffe in Schweinswalen (*Phocoena phocoena*): Verteilung, Akkumulation und Metabolismus in Abhängigkeit von der Struktur
- 292 (1997) SEILERT, H.E.W. Freilanduntersuchungen zur Verteilung der Miesmuschel *Mytilus edulis* L. in einem zweifach geschichteten Ästuar
- 293 (1997) KAREZ, R. Factors causing the zonation of three *Fucus* species (Phaeophyta) in the intertidal zone of Helgoland (German Bight, North Sea) Testing the validity of Keddy's 'competitive hierarchy model'
- 294 (1997) DYNAMO GROUP DYNAMO – Dynamics of North Atlantic Models: Simulation and assimilation with high resolution models
- 295 (1997) DONNER, G. Beziehungen zwischen Struktur und Funktion bakterieller Gemeinschaften in Mikrokosmos- und Freiwasser-Chemoklinen
- 296 (1997) WIRYAWAN, B. Mesozooplankton dynamics in the northern Adriatic Sea and the influence of eutrophication by the river Po
- 297 (1997) FUHRHOP, R.  
SIMMER, C.  
SCHRADER, M.  
HEYGSTER, G.  
JOHNSEN, K.-P.  
SCHLÜSSEL, P. Study of Remote Sensing of the atmosphere and surface ice
- 298 (1997) BROWN, A.W. Mikroorganismen als mögliche Indikatoren zur Beurteilung des Wasser- und Sedimentzustandes im Bereich küstennaher Zuchtanlagen für die Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*)
- 299 (1997) WIEDEMAYER, W. Analysis of the benthic food web of a mangrove ecosystem at noreastern Brazil

- 
- 300 (1998) ENGEL, A. Bildung, Zusammensetzung und Sinkgeschwindigkeiten mariner Aggregate
- 301 (1998) BIASTOCH, A. Zirkulation und Dynamik in der Agulhas-Region anhand eines numerischen Modells
- 101 (1982) SIEDLER, G. SI-Einheiten in der Ozeanographie  
SI Units in Oceanography  
(1988) 2. revidierte Auflage  
(1998) 3. revidierte Auflage
- 302 (1998) KNOLL, M. ESTOC/CANIGO cruises with FS POSEIDON:  
MÜLLER, T.J. cruises 202/1, 212, 233, 237/3  
SIEDLER, G.
- 303 (1998) LOTZE, H.K. Population dynamics and species interactions in macroalgal blooms: abiotic versus biotic control at different life-cycle stages
- 304 (1998) FÜG, C. Validierung des hydrologischen Zyklus des BALTEX-Gebietes im Regionalmodell REMO mit Mikrowellenbeobachtungen vom Satelliten aus
- 305 (1999) RICK, S. The spring bloom in the German Bight: Effects of high inorganic N:P ratios on the phytoplankton development
- 306 (1999) KRIEST, I. The influence of phytoplankton aggregation on sedimentation - A model study
- 307 (1999) PALM, H.W. Checklist of metazoan fish parasites of German coastal waters  
KLIMPEL, S.  
BUCHER, CH.
- 308 (1999) HILLEBRAND, H. Effect of biotic interactions on the structure of microphytobenthos
- 309 (1999) SELLMER, C. Phytoplanktologische Studien im westlichen Arabischen Meer zur Zeit des SW-Monsuns  
- Ein Beitrag zum Verständnis des regionalen Kohlenstoffkreislaufs -
- 310 (1999) KÖHL, A. An adjoint method for the assimilation of statistical characteristics into eddy-resolving ocean models
- 311 (1999) EDEN, C. Interannual to interdecadal variability in the North Atlantic Ocean
- 312 (1999) ROHLF, N. Verhaltensänderungen der Larven des Ostseedorsches (*Gadus morhua callarias*) während der Dottersackphase
- 313 (2000) MÜLLER, A. Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse in biogenem Carbonat planktischer Foraminiferen und benthischer Ostracoden
- 314 (2000) HAGEDORN, R. Ein gekoppeltes Atmosphäre-Ozean-Modell für das Ostsee-Einzugsgebiet
- 315 (2000) JUNG, T. The North Atlantic Oscillation: Variability and Interactions with the North Atlantic Ocean and Arctic Sea Ice



---

316 (2000) WORM, B.

Consumer versus resource control in rocky shore food webs:  
Baltic Sea and Northwest Atlantic Ocean

317 (2000) NOLTING, M.

Einfluß des Salzgehaltes auf die Nitrifikationsleistung von  
Biofiltern einer experimentellen Kreislaufanlage bei annähernd  
gleicher Biomasse der Fische (*Oreochromis niloticus*)