

Universität  
Duisburg-Essen



# Hörsaalpraktikum

## Siedlungswasserwirtschaft 1/Chemie

Dr. M. Denecke, 0201 183 2742, e-mail: martin.denecke@uni-essen.de

FG Siedlungswasser- und Abfallwirtschaft

Universität Duisburg-Essen, Campus Essen

Universitätsstr. 15

45141 Essen

Essen, 13.05.2006

## 1 Organisatorisches

Das Hörsaalpraktikum dient der praktischen Vertiefung der Vorlesung und der Übung Siedlungswasserwirtschaft. Wegen der großen Anzahl der Studenten kann das Praktikum zurzeit nur in der angebotenen Form im Hörsaal stattfinden. Die meisten Handgriffe werden vom Vortragenden selber erledigt. Sollten Studenten Ablesungen etc. an der Versuchskläranlage durchführen, sind die Anweisungen der Lehrenden zu beachten (evtl. Kittel, Schutzbrille und Handschuhe tragen).

Das Praktikum wird nur anerkannt, wenn ein Praktikumsbericht (zusammen mit dem Exkursionsbericht) abgegeben wurde. Dieser wird bewertet. Eine Vorlage zur Anfertigung eines Berichtes ist im Netz. Die Teilnahme an der Exkursion Siedlungswasserwirtschaft zur Kläranlage Kasserfeld wird dringend empfohlen.

## 2 Einleitung und Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung

Die biologische Abwasserbehandlung ist und bleibt das wichtigste Reinigungsverfahren für den Gewässerschutz, wobei das Belebtschlamm-Verfahren die zurzeit am häufigsten angewandte Technik darstellt. Aus diesem Grund wird das Belebtschlamm-Verfahren im Rahmen des Hörsaalpraktikums anhand einer Laborkläranlage präsentiert.



Abbildung 2-1: Versuchskläranlage

Bei der Abwasserreinigung hat sich insbesondere die biologische Reinigung als verfahrenstechnisch unproblematisch und effektiv erwiesen. Diese kopiert in konzentrierter und optimierter Form den natürlichen Selbstreinigungsprozess durch Mikroorganismen in Gewässern und bietet eine große Raum-Zeit-Ausbeute. Die biologische Abwasserreinigung macht sich die Abbauleistung von Mikroorganismen zunutze, welche die Inhaltsstoffe des Abwassers als Nahrung aufnehmen und für ihren Stoffwechsel, zum einen zur Bereitstellung von Energie (Katabolismus), zum anderen für die Produktion neuer Biomasse (Anabolismus), nutzen und somit aus dem Abwasser eliminieren. Die Vielfalt der Abwasserinhaltsstoffe bedarf zum effizienten und weitgehenden Abbau der Ausbildung einer Lebensgemeinschaft aus vielen verschiedenen Mikroorganismen (Mischbiozönose). Diese besteht aus zahlreichen spezialisierten Bakterien, welche sich in einer bestimmten Adaptionsphase an die abbaubaren Stoffe angepasst und spezifische Enzyme für einen gezielten Abbau dieser Abwasserinhaltsstoffe bereitgestellt haben. Die Eliminierung der Abwasserinhaltsstoffe erfolgt dabei in zwei Schritten: Adsorption der Substrate an die Biomasse (physikochemischer Vorgang), was u. a. von der Beschaffenheit des Substrates und des Schlammes abhängig ist, und anschließender mikrobieller Umsatz der Substrate.

## **2.1 Belebtschlammverfahren**

Wasser wird in Gewässern durch „sessile“ Organismen, die auf festen Oberflächen leben (Biofilme), oder durch an Flocken gebundene Organismen gereinigt. Beim Belebtschlammverfahren nutzt man die an Schlammflocken gebundenen Mikroorganismen. Belebtschlammverfahren werden meist kontinuierlich mit Abwasser beschickt. Der Belebtschlammreaktor enthält das Belebtschlamm-Abwasser-Gemisch und wird mit Sauerstoff versorgt und umgewälzt. Die Belebtschlammflocke wird so ständig in Schwebelage gehalten. Es ist unbedingt erforderlich, dass die Belebtschlammflocken in nicht belüfteten und laminaren Nachklärbecken sedimentiert werden.

## **2.2 Aufbau einer Kärnanlage (Belebtschlammverfahren)**

Abbildung 2-2 zeigt das Schema einer biologischen Kläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation.

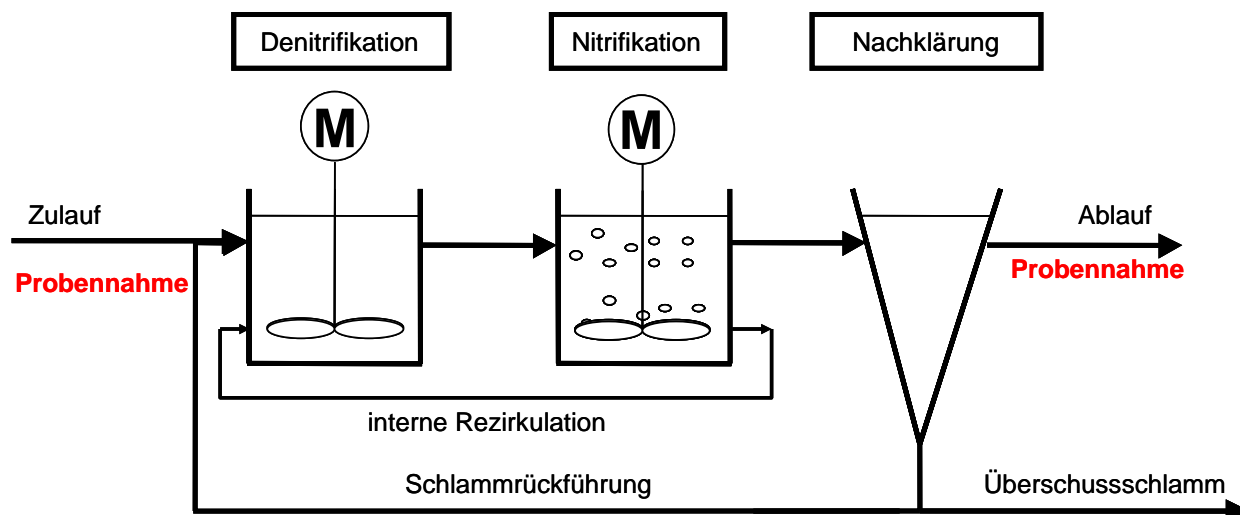


Abbildung 2-2: Schema der Belebungsstufe einer Kläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation. Die Denitrifikation und die Nitrifikation ergeben das Volumen der gesamten Belebung,  $Q$ =Hauptstrom,  $Q_{RS}$ =Rücklaufschlamm,  $Q_{US}$ =Überschussschlamm)

Historisch wurden zunächst nur Feststoffe durch Siebe und Rechen aus dem Abwasser entfernt. Später kam die biologische Elimination des  $BSB_5$  dazu. Zum Stand der Abwassertechnik heute gehört eine über die ersten beiden Stufen hinausgehende Abwasserreinigung, die als weitergehende Abwasserreinigung oder als dritte Stufe der Abwasserreinigung bezeichnet wird. Es handelt sich dabei vorwiegend um biologische und physikalisch-chemische Verfahren zur Elimination von Stickstoff und Phosphor. Tabelle 2-1 zeigt die Mindestanforderungen an Kläranlagen.

Tabelle 2-1: Mindestanforderungen an häusliches und kommunales Abwasser für die Einleitungsstelle ins Gewässer nach Anhang 1 der AbwV (2004)

Größenklassen kg $BSB_5$ (roh)/d	CSB (mg/l)	$BSB_5$ (mg/l)	$NH_4$ -N (mg/l)	$N_{ges}^{*)}$ (mg/l)	$P_{ges}$ (mg/l)
Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe bei Überwachungstemperatur von 12 °C					
1 (< 60 kg)	150	40	-	-	-
2 (60 - 300 kg)	110	25	-	-	-
3 (300 - 600 kg)	90	20	10	-	-
4 (600 - 6.000 kg)	90	20	10	18	2
5 (> 6.000 kg)	75	15	10	13	1

<sup>\*)</sup>  $N_{ges}$  entspricht  $N_{anorg}$

### 3 Lernziele

Abwasser; Abwassereinleitung; aerob, anaerob, anoxisch; Funktionsweise und prinzipieller Aufbau Belebtschlammverfahren; Funktion der Mikroorganismen; Überschussschlamm und Biomassezuwachs; Summenparameter; CSB und  $BSB_5$ ; Stickstoffverbindungen; Nitrifikation

und Denitrifikation, Biologische Phosphoreliminierung; Artenvielfalt im Belebtschlamm; Konzentration; Fracht; Masse; Bilanz; Bedeutung organischer Trockensubstanz; Rücklaufschlamm; Konzentration der Trockensubstanz; Schlammindex (ISV); Blähschlamm; Schwimmschlamm; unkontrollierte (wilde) Denitrifikation in der Nachklärung; Bedeutung von Fremdstoffen (Xenobiotika) in Kläranlagen; Eliminierung von Xenobiotika, Bedeutung von Abbaukinetiken, Arbeiten mit Klärschlamm.

Die Lernziele können durch die Vorlesung, die Übung, das Praktikum, die Exkursion, die Literatur und Diskussion mit den Betreuern erreicht werden. Oben genannte Auflistung dient der Orientierung der Studierenden.

## 4 Versuchsdurchführungen

### 4.1 Basisparameter/Nährstoffe (Abbau von Kohlenstoff Stickstoff und Phosphor in einer Modellkläranlage)

**Versuchsziel:** Erstellen von C:N:P Bilanzen einer Modellkläranlage, Berechnung der Abbauleistungen in % der täglichen Zulauffracht, Schlamm- und Raumbelastung ( $B_{TS}$  und  $B_R$ ), Beschreibung des Belebtschlammes (mikroskopisches Bild, Schlammvolumen und Schlammvolumenindex (SV und ISV), Beurteilung der Ergebnisse

#### 4.1.1 Aufbau der Laborkläranlage

Bei der vorliegenden Laborkläranlage handelt es sich um das Modell einer einstufigen Kläranlage nach dem Belebtschlammverfahren, welche in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt ist.

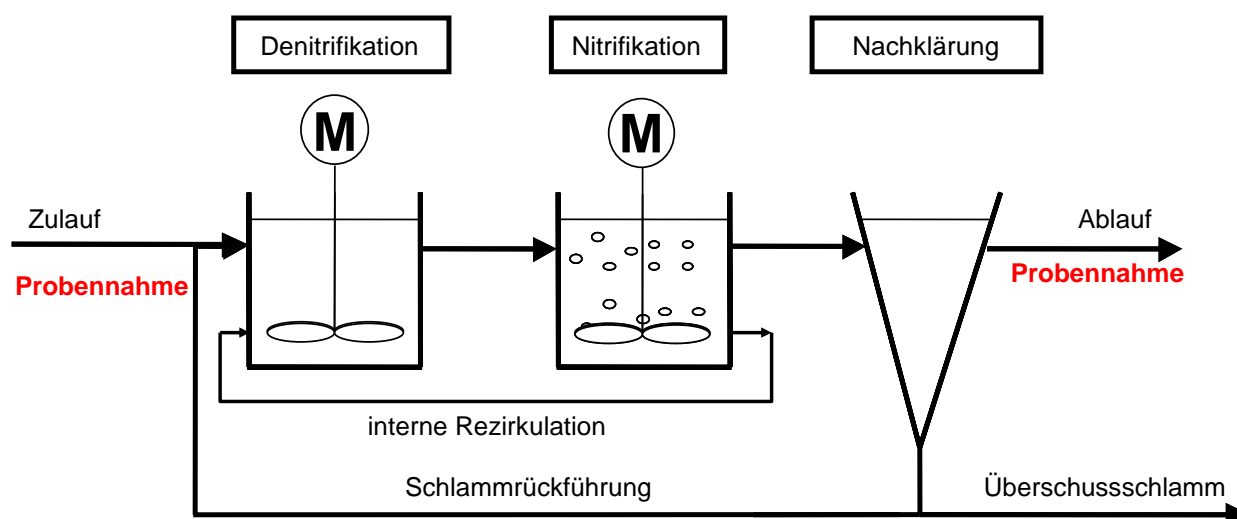


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau der Laborkläranlage

Das Abwasser wird mit einer Schlauchpumpe aus dem Vorratskanister in die erste Belebungsstufe (Denitrifikation = anoxisch) gepumpt und gelangt dann über einen Überlauf in die Nitrifikationsstufe (aerob). Diese ist mit dem Nachklärbecken verbunden, in welches der Schlamm durch den Niveausgleich entsprechend der hydraulischen Belastung strömt. Vom Nachklärbecken wird der abgesetzte Schlamm in die Denitrifikation zurückgeführt. Das klare, vom Belebtschlamm durch Sedimentation getrennte Abwasser, verlässt das System über den Ablauf. Die Sauerstoffversorgung und Umwälzung des Belebtschlamm-Abwasser-Gemisches erfolgt durch eine Aquarienpumpe und Rührpaddel. Über Ablasshähne kann Überschussschlamm aus der Anlage abgezogen werden.

#### 4.1.2 Voraussetzungen des Versuches

##### Belebtschlamm

Im Rahmen des Praktikums wird Belebtschlamm einer großen kommunalen Kläranlage verwendet, die sowohl häusliche als auch industrielle Abwässer reinigt. Der TS-Wert der Laborkläranlage sollte zwischen 2 und 3 g/L liegen.

##### Synthetisches Abwasser zur Ernährung der Mikroorganismen

Für die vorgestellte Laborkläranlage wird synthetisches Abwasser nach DIN benutzt.

3,9 g Pepton, 2,6 g Fleischextrakt, 0,6 g Harnstoff, 0,45 g Di-Kaliumhydrogenphosphat, Spurenstoffe und evtl. Zucker in einem Liter Wasser.

##### Vor der Entnahme von Proben

Die Proben werden durch den Dozenten aus der Anlage entnommen und schon vor dem Hörsaalpraktikum analysiert. Die Ergebnisse werden bekannt gegeben.

#### 4.1.3 Parameter Sauerstoffgehalt und pH Wert

Sauerstoffgehalt und pH Wert werden in der Denitrifikation, der Nitrifikation und der Nachklärung der Laboranlage bestimmt. Die Sauerstoffsonde muss zwingend angeströmt werden, um einen verlässlichen Wert anzuzeigen.

Im Nachklärbecken sollte der Sauerstoffgehalt nicht den Wert Null erreichen, da mangelnder Sauerstoff mit Denitrifikation und somit mit einem Aufschwimmen des Schlammes, infolge der Bildung von  $N_2$  verbunden sein kann („Wilde Denitrifikation“). Der Sauerstoffgehalt im Belebungsbecken soll einen Wert von 2 mg/L nicht unterschreiten. Unterbrechungen in der Sauerstoffversorgung können den aeroben Abbau hemmen bzw. auch stoppen.

Tabelle Auswertung (Vorschlag)

Becken	pH-Wert	Sauerstoffgehalt [mg/L]
Denitrifikation		
Nitrifikation		
Absetzbecken		

#### 4.1.4 Bestimmung des Rücklaufschlammes $Q_{RS}$ und des Rücklaufverhältnisses RV

**Ziel:** Bestimmung von  $Q_{RS}$  und RV.



Zur Messung des Rücklaufschlammes  $Q_{RS}$  werden eine Stoppuhr und ein Becherglas mit einem Volumen von ca. 150 mL mit feiner Skalierung benötigt. Gesamtvolumen der Anlage: 10,5 L, Volumen der Denitrifikation 4,0 L, Nitrifikation 4,0 L, Nachklärung 2,5 L.

#### Berechnung des Rücklaufschlammverhältnisses RV:

$$RV[\%] = \frac{Q_{RS} [L/h]}{Q_{Zu} [L/h]} \cdot 100\%$$

$Q_{RS}$ =Rücklaufschlamm  
 $Q_{Zu}$ =Zulauf

Tabelle Auswertung (Vorschlag)

		Einzelmesswerte			Ø [s]	$Q_x$ [L/h]
Messstelle	Testvolumen [mL]	1. [s]	2. [s]	3. [s]		
Zulauf						
Rücklaufschlamm						
Int. Rezirkulation						

#### 4.1.5 Schlamm Trockensubstanz TS im Belebungsbecken und Überschussschlamm

**Ziel:** Bilanzierung der Trockensubstanz, Ermittlung der organischen Trockensubstanz

Die Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz werden vor dem Hörsaalpraktikum vom Dozenten durchgeführt. Die Ergebnisse werden bekannt gegeben.

Aus 50 mL Belebtschlamm wird die Trockensubstanz (TS) und die organische Trockensubstanz (oTS) wie folgt bestimmt:

Einen Tiegel leer abwiegen, 50 mL Belebtschlamm in den Tiegel geben, Tiegel mit Belebtschlamm wiegen, über Nacht bei 105 °C inkubieren, im Exsikkator abkühlen, Tiegel wiegen, Differenz Tiegel nachher - Tiegel vorher = Trockensubstanz, Tiegel bei 550 °C 2 h inkubieren, kühlen im Exsikkator, wiegen, der Verlust entspricht oTS oder Glühverlust (GV)

Die ermittelte Trockenmasse wird zur Berechnung einiger Parameter (z. B. Schlammindex) benötigt und dient als Kriterium für einen eventuellen Abzug von Überschussschlamm.

#### Berechnung der Trockensubstanz:

$$TS = \frac{m_T - m_F}{V_p} \cdot k$$

TS [g/L]= Trockensubstanz des Belebtschlammes  
 $m_T$  [g] = Masse des Tiegels mit der Trockenmasse  
 $m_F$  [g] = Masse des Tiegels leer

$V_P$  [mL] = Volumen der Probe  
 $k$  = Faktor zur Umrechnung von mL nach L

Der oTS berechnet sich analog.

Tabelle Auswertung (Vorschlag)

Wägung	Gewicht [g]
Taragewicht, $m_F$	
Masse Schlamm, vor Trocknung, $m_S$	
Tara + Schlamm, nach Trocknung, $m_T$	
Tara + Schlamm, nach Glühen, $m_G$	

#### 4.1.6 Schlammvolumenanteil $V_{SR}$ [mL/100 mL] und des Schlammindex ISV [mL/g] im Belebungsbecken

**Ziel:** Bestimmung des Schlammvolumenanteils und ISV

Unter dem **Schlammvolumen**  $V_{SR}$  versteht man den Anteil des Volumens, den der Belebtschlamm eines Belebtschlamm-Wasser-Gemisches nach ungestörtem Absetzen innerhalb von 30 Minuten einnimmt. Der **Schlammindex ISV** ist der Quotient aus Schlammvolumen  $V_{SR}$  und Trockensubstanzkonzentration TS und gibt an, welches Volumen ein Gramm vom abgesetzten belebten Schlamm (ausgedrückt in TS) nach einer Absetzzeit von 30 min einnimmt. Ein Indexwert größer als 150 mL/g in Verbindung mit der Präsenz fadenförmiger Mikroorganismen charakterisiert den Schlamm als so genannten Blähschlamm, welcher die Absetz- und Eindickeigenschaften des Schlamms verschlechtert und somit die Funktion der Nachklärstufe nachhaltig stört. Für die Messung des Schlammvolumenanteils werden eine Stoppuhr, ein Standzylinder (100 mL) und eine Messzylinder (50 mL) benötigt. 100 mL des Belebtschlammes werden aus dem Becken in den Messzylinder überführt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Anschließend wird das Volumen des abgesetzten Schlamms abgelesen. Bei einem Schlammvolumen größer als 25 mL/100 mL muss die Belebtschlammprobe mit Ablauffiltrat verdünnt werden (z. B. 50 mL Belebtschlamm-Wasser-Gemisch und 50 mL Ablauffiltrat), damit ein ungehindertes Absetzen der Schlammprobe gegeben ist. Der Belebtschlamm wird auf die vorgestellte Weise soweit verdünnt, bis erstmalig 25 mL/100 mL unterschritten werden.

Berechnung des Schlammindex:

$$ISV = \frac{V_{SR}}{TS} \cdot 10$$

ISV [mL/g] = Schlammindex  
 $V_{SR}$  [mL/100 mL] = Absetzvolumen des Belebtschlammes aus dem Belebtsbecken  
 TS [g/L] = Schlamm Trockensubstanz

#### 4.1.7 Bestimmung von CSB, Phosphat, Ammonium, Nitrit und Nitrat im Zu- und Ablauf mit Dr. Lange Küvettentests

**Ziel:** Bilanzen von CSB, Stickstoff und Phosphor als Differenz der Konzentrationen aus Zu- und Ablauf der Laborkläranlage

Chemikalien und Geräte:

Küvettentest der Fa. Dr. Lange für Ammonium-Stickstoff, Zentrifuge und Gläser, Pipetten, Photometer der Fa. Dr. Lange, destilliertes Wasser, Papiertücher, Schutzbrille, Handschuhe  
Vorgehensweise für Analysen: siehe Gebrauchsanweisung Dr. Lange

Die Konzentration und Fracht der Stickstoffparameter wird immer als  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  und  $\text{NO}_3\text{-N}$  also als **Nitratstickstoff** und nicht als Nitrat etc. angegeben.

Die Analysen werden vom Dozenten durchgeführt. Die Ergebnisse werden den Studierenden mitgeteilt.

Jeweils ca. 50 mL Probe aus Zu- und Ablauf werden entnommen und mittels Zentrifuge (3.000 rpm Assistent) von festen Bestandteilen getrennt. Die so geklärte Probe (Überstand) wird in vorher beschriftete Gefäße überführt, die festen Bestandteile werden verworfen. Mittels automatischer Pipette werden die Proben in die Dr. Lange Küvetten einpipettiert und die Analysen nach Maßgabe der jeweiligen Gebrauchsanweisung durchgeführt. Evtl. Verdünnungen sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. Berechnen Sie die jeweiligen Konzentrationen der Parameter im mg/L. Berechnen Sie weiterhin die Tagesfrachten der jeweiligen Parameter in Zu- und Ablauf in g/d,  $B_R$  in  $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ,  $B_{TS}$  in  $\text{kg}/(\text{kgTs}\cdot\text{d})$  und den jeweiligen Abbau in % ( $B_R$  = Raumbelastung,  $B_{TS}$  = Schlammbelastung). Raumbelastung und Schlammbelastung sind technische Größen, mit der man die Leistungsfähigkeit einer Anlage charakterisieren kann. Bei Hochlastanlagen liegen die auf den  $\text{BSB}_5$  bezogenen Wert ( $B_{TS,BSB}$ ) bei 1 und höher. Schwachlastanlagen können auch mit Werten  $< 0,1$  betrieben werden. Hochlastanlagen bauen zwar große Frachten schnell ab, reinigen aber nicht besonders gründlich. Schwachlastanlagen reinigen gründlich aber langsam. Hochlastanlagen kommen dementsprechend mit kleineren Volumina aus als Schwachlastanlagen. Welche Strategie geplant wird, hängt immer vom Reinigungsziel ab.

Berechnung von  $B_{R,CSB}$  = CSB-Raumbelastung und  $B_{TS,CSB}$  = CSB-Schlammbelastung

$$B_{R,CSB} = \frac{B_{d,CSB}}{V_{BB}} \quad \text{in } \text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$$

$B_{R,CSB}$  = CSB-Raumbelastung

$B_{d,CSB}$  = CSB-Tagesfracht

$V_{BB}$  = Volumen Belebungsbecken (Nitrifikation und Denitrifikation ohne Nachklärung)

$$B_{TS,CSB} = \frac{B_{d,CSB}}{TS_{BB}} \quad \text{in kg/(kg*d)}$$

$B_{TS,CSB}$  = CSB-Schlammbelastung

$B_{d,CSB}$  = CSB-Tagesfracht

$TS_{BB}$  = Trockensubstanz im Belebungsbecken (Nitrifikation und Denitrifikation)

Tabelle Auswertung (Vorschlag)

Parameter	Zulauf		Ablauf		Abbauraten	$B_R$	$B_{TS}$
	[mg/L]	[g/d]	[mg/L]	[g/d]			
$NH_4^+$ -N							
$NO_2^-$ -N							
$NO_3^-$ -N							
$PO_4$ -P							
Gesamt N							
CSB							

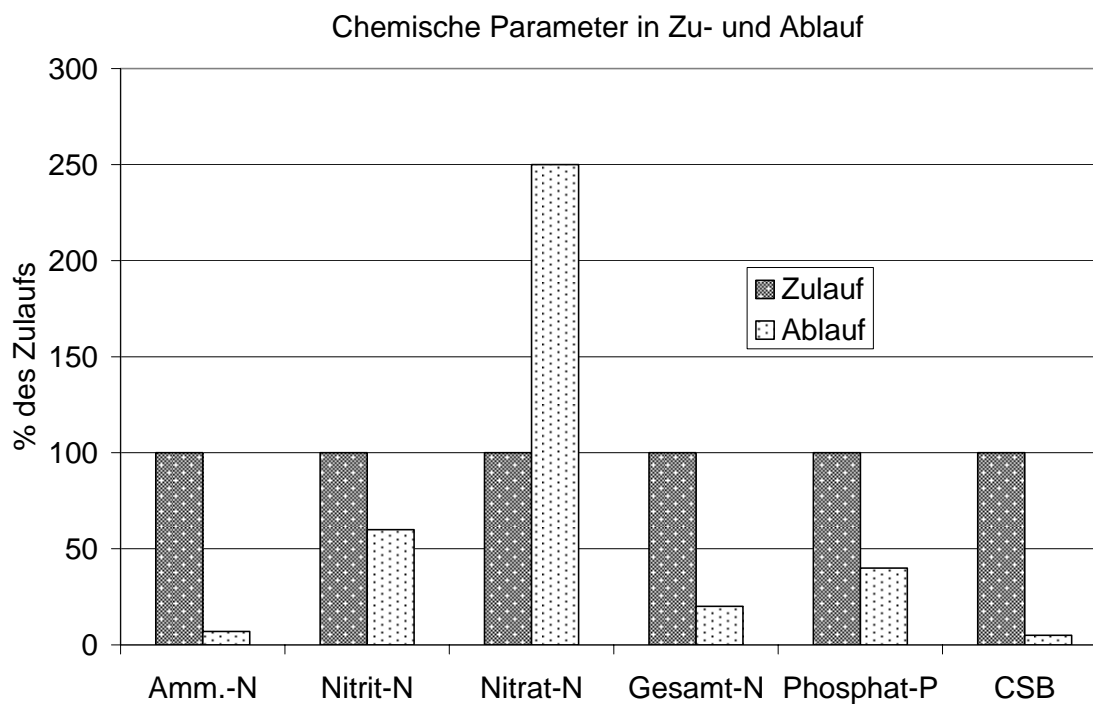


Abbildung 4-2: **Beispielsgrafik** für die Auswertung der Ergebnisse

#### 4.1.8 Mikroskopisches Bild

Das mikroskopische Bild kann Schlüsse zur Optimierung der Betriebsbedingungen liefern. Ermittelt man nur die physikochemischen Parameter, können gute Ablaufwerte über eine sich entwickelnde Blähschlammproblematik hinwegtäuschen, die - wenn sie mit dem bloßen Auge sichtbar wird - nur noch schwer in den Griff zu bekommen ist. Die im Schlamm lebenden Protozoen können zur Plausibilitätsprüfung der physikochemischen Parameter herangezogen werden. So steht z. B. das Vorkommen von Glockentierchen für eine ausreichende Sauerstoffversorgung, das von Schalenamöben, Bärtierchen und Rädertierchen für ein hohes Schlammalter usw. Durch genannte Zeigerorganismen kann man die Richtigkeit der gemessenen Ergebnisse in den meisten Fällen bestätigen. Da die Reinigungsleistung der Kläranlage auf der Biologie aufbaut, kann man die Untersuchung dieser zur Früherkennung (von Störungen) nutzen.

Tabelle für Auswertung (Vorschlag)

Organismus	Indikatoreigenschaft

## 5 Auswertung

Es ist ein Versuchsprotokoll anzufertigen, in dem die Messergebnisse und Beobachtungen kurz beschrieben sind. Folgendes ist kurz zu beschreiben:

- Kläranlage Kasslerfeld und Versuchskläranlage,
- Verwendete Materialien und Methoden zur Beschreibung der Anlagen,
- Kurze Begründung für die Messung,
- Beurteilung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse sollten tabellarisch dargestellt werden. Die Messungen und berechneten Werte sollen bewertet und mit anderen verglichen werden.

Tabelle Übersicht (Vorschlag)

Parameter	Analysenmesswert	Interpretation/Bemerkung
Rücklaufschlammverhältnis RV		
Hydraulische Verweilzeit		
O <sub>2</sub> -Gehalt der Denitrifikationsstufe		
O <sub>2</sub> -Gehalt der Nitrifikationsstufe		
O <sub>2</sub> -Gehalt des Absetzbeckens		
TS		
% oTS an TS		
B <sub>R,CSB</sub>		
B <sub>TS</sub>		
Schlammindex ISV		
Abbaurrate Ammonium		
Abbaurrate Nitrit		
Nitratgehalt im Ablauf		
Abbaurrate Gesamt-N		
Abbaurrate Phosphat		
Abbaurrate CSB		

---

## 6 Literaturvorschläge zum Vertiefen

- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (1999): *Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung*, Informationsberichte Heft 1/99, München
- EICKELBOOM, D.H., VAN BUIJSEN, H.J.J. (1999): *Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung*, 4. Aufl. (Hirthing Verlag), München
- EUROPEAN COMMISSION: EC 2000/60, Water Framework Directive, Official Journal, L 327, 22.12.2000, P1
- HARTMANN, L.: *Biologische Abwasserreinigung*. 3. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- HÜTTER, L. A.: *Wasser und Wasseruntersuchung*. 4., erweitert und aktualisierte Auflage. Frankfurt am Main: Otto Salle Verlag, GmbH & Co., 1990
- KUNZ, P.: *Behandlung von Abwasser*. 4. Aufl. Würzburg: Vogel Buchverlag, 1995
- MUDRACK, M.; KUNST, S.: *Biologie der Abwasserreinigung*. 2. Aufl. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 1988
- NEITZEL, V.; ISKE, U.: *Abwasser. Technik und Kontrolle*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998
- PÖPPINGHAUS, K.; FRESENIUS, W.; SCHNEIDER, W. : *Abwassertechnologie. Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer*. 2. Aufl. Berlin: Springer-Verlag , 1994