

Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Ab- bautests für Industrieabwasser

Projektbericht

Studie zur Toxizität im Industrieabwasser - Modul 2

Prof. Dr. Michael Thomann

Roman Schäfer

20.10.2021

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

n w	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbau- tests für Industrieabwasser	20.10.2021

Impressum**Auftraggeber:**

Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Abteilung Wasser
CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)

Auftragnehmer:

Institut für Ecopreneurship (IEC), Fachhochschule Nordwestschweiz FHNW

Autor/Autorin:

Prof. Dr. Michael Thomann, Roman Schäfer

Begleitung BAFU:

Dr. Saskia Zimmermann-Steffens, Dr. Rebekka Gulde (VSA)

Hinweis:

Diese Studie/dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

© FHNW

FHNW Fachhochschule Nordwestschweiz
Institut für Ecopreneurship
Hofackerstrasse 30
CH-4132 Muttenz

Telefon +41 61 228 53 34
E-Mail michael.thomann@fhnw.ch
Internet www.fhnw.ch/lifesciences

n w	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	20.10.2021

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	4
1 Ausgangslage und Fragestellung	6
2 Ausgangslage Abwasserbehandlung in der Schweiz	8
2.1 Gesetzliche Anforderungen an die Einleitung von Industrieabwasser in Kläranlagen	8
3 Bekannte Testsysteme zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit	10
3.1 Zahn-Wellens/ EMPA Test OECD Guideline 302 B	12
3.1.1 Adaptationsphänomen	13
3.2 Testaufbau (gemäss OECD, 1992)	14
3.3 Angepasster Abbautest basierend auf OECD 302 B, Zahn-Wellens Test ...	15
3.4 Kombination Zahn-Wellens Test mit Nitrifikationshemmtest	15
3.5 ARA Gängigkeitstest, Stucki-Test	15
3.6 ARA Gängigkeitstest, envilab	16
3.7 Highthroughput-Biodegradation-Screening Test	17
3.8 Abbautest gemäss deutscher Abwasserverordnung	18
4 Bestimmung der Toxizität gegenüber Belebtschlamm	19
4.1 Akute Toxizitätstestsysteme	19
4.1.1 Respirometrische Tests für Belebtschlamm gemäss OECD 209	19
4.1.2 Wachstumshemmtest	20
4.1.3 Nitrifikationshemmtest, ISO 9509	20
5 Erfahrungen aus der Chemie	21
5.1 Industriebetrieb 1	21
5.2 Industrie 2	22
5.3 Industrie 3	23

5.4	Industrie 4.....	23
	Entwicklung eines neuen alternativen inhärenten Abbautests.....	25
5.5	Betrachtung ARA-Gängigkeitstest.....	26
6	Material Methoden.....	29
6.1	Abwasserproben.....	29
6.2	Vorbehandlung Abwasser	30
6.3	Methode	32
6.3.1	TS-Bestimmung	32
6.3.2	Nitrat-Analyse	32
6.3.3	Ammonium-Analyse.....	32
6.3.4	DOC-Analyse	32
6.3.5	Belebtschlamm	33
6.3.6	Mineralisches Medium	34
6.4	Versuchsansatz.....	34
6.4.1	ZW-Test.....	34
6.4.2	Alternativer inhärenter Abbautest-Test (AIA-Test)	36
6.4.3	Adsorptionsversuche	37
7	Resultate	38
7.1	Einfluss der Belebtschlamm-Konzentration auf die DOC-Elimination.....	38
7.2	Abwasserproben Industrie.....	39
7.3	Einfluss Belebtschlamm	51
7.4	Adsorption	54
7.5	Einfluss auf die Nitrifikation	56
8	Diskussion	57
9	In den nächsten Projektphasen zu beantwortende Fragen	59
10	Literaturverzeichnis	60

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über die verschiedenen Einteilungen zum biologischen Abbau. (El Mahdi & Aziz, 2017).....	11
Abbildung 2: Einfluss der Adaptation auf den Abbau von Polyvinyl-Alkohol. Durch die Verwendung von adaptiertem Schlamm lässt sich die benötigte Zeit für den Abbau deutlich verkürzen (Byrne et al. 2020).	13
Abbildung 3: Darstellung der verschiedenen Ansätze für den ZW-Test	14
Abbildung 4: Ansätze für den ARA-Gängigkeitstest (Stucki-Test)	16
Abbildung 5: Ansätze ARA-Gängigkeitstest (envilab).....	17
Abbildung 6: Theoretische Betrachtung der ROC-Konzentration im ARA-Ablauf für unterschiedliche ARA Grössen basierend auf den Literaturdaten der ARA-Gängigkeitstest von Otto et al. 2020.....	27
Abbildung 7: Einfluss der eingesetzten Belebtschlamm-Konzentration auf die DOC-Elimination (untersuchte C-Quelle Diethylenglycol, 100 mg/L DOC)	38
Abbildung 8: DOC-Elimination für die Abwasserprobe A über 28d.....	39
Abbildung 9: DOC-Elimination für die Abwasserprobe B über 28d.....	40
Abbildung 10: DOC-Elimination für die Abwasserprobe C über 28d.....	40
Abbildung 11: DOC-Elimination für die Abwasserprobe D über 28d.....	41
Abbildung 12: DOC-Elimination für die Abwasserprobe E über 28d.....	42
Abbildung 13: DOC-Elimination für die Abwasserprobe F über 28d.....	42
Abbildung 14: DOC-Elimination für die Abwasserprobe G über 28d.	43
Abbildung 15: DOC-Elimination für die Abwasserprobe H über 28d.....	44
Abbildung 16: DOC-Elimination für die Abwasserprobe I über 28d.	44
Abbildung 17: DOC-Elimination für die Abwasserprobe J über 28d.	45
Abbildung 18: DOC-Elimination für Abwasser K über 28d.....	46
Abbildung 19: DOC-Elimination für Abwasser L über 28d	46
Abbildung 20: DOC-Elimination für Abwasser M über 28d	47
Abbildung 21: DOC-Elimination der Abwasserproben N bis Q über 28d.	48
Abbildung 22: DOC-Elimination der Abwasserproben R und S über 28d.	49

Abbildung 23: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe A.....	51
Abbildung 24: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe K.....	52
Abbildung 25: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe L	52
Abbildung 26: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe M	53
Abbildung 27: DOC-Elimination bedingt durch Adsorption für die Abwasserprobe A und C.....	54
Abbildung 28: Rücklösung DOC nach Adsorption für die Abwasserproben A und C.....	55
Abbildung 29: Hemmung der Nitrifikation im AIA-Test.....	56

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anforderungen für die Einleitung von behandeltem kommunalem Abwasser in Gewässer.....	9
Tabelle 2: Anforderungen an die Einleitung von Industrieabwasser gemäss GSchV, Anhang 3.2.....	10
Tabelle 3: Übersicht bekannter Testsysteme für die Bestimmung der inhärenten biologischen Abbaubarkeit	11
Tabelle 4: Übersicht über verschiedene biologische Abbautests.....	18
Tabelle 5: Erfahrung und Einsatz von biologischen Abbautests von den befragten Betrieben	24
Tabelle 6: Parameter der untersuchten Abwasserproben	29
Tabelle 7: Übersicht über die getesteten Kombinationen von Belebtschlamm und Abwasserproben	33
Tabelle 8: DOC-Konzentrationen in den Ansätzen für die Abwasserproben N bis S	36
Tabelle 9: Vergleich DOC-Elimination bestimmt mit dem AIA- resp. ZW-Test der 19 Abwasserproben.	50

Abkürzungen

AIA-Test	Alternativer Inherenter Abbau-Test
BAFU	Bundesamt für Umwelt
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
GSchV	Gewässerschutzverordnung
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
ROC	Refraktärer organischer Kohlenstoff
ZW-Test	Zahn/Wellens- Test

1 Ausgangslage und Fragestellung

Vorgehensweisen zur Beurteilung von Industrieabwasser


Im Austausch mit Abwasserverantwortlichen der Industrien sowie Vollzugsbehörden, hat sich wiederholt gezeigt, dass Bedarf besteht zur Entwicklung von Vorgehensweisen zur Identifikation und Beurteilung von Abwasserströmen mit möglichen problematischen Abwasserinhaltsstoffen. Grosse Betriebe aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie führen standardmässig den (modifizierten) Zahn-Wellens-Test (OECD 302b) durch, um die biologische Abbaubarkeit ihrer Betriebsabwässer zu charakterisieren. Zum Teil wird dieser Test mit einem Nitrifikationshemmtest (DIN EN ISO 9509) ergänzt. Basierend auf diesen Tests werden weitere Behandlungsschritte definiert: z.B. Einleitung in die ARA ohne Vorbehandlung, spezifische Vorbehandlung, wie Oxidation oder Aktivkohleadsorption oder eine Verbrennung der Abwässer.

Da die meisten Betriebe ihr Abwasser in eine kommunale ARA einleiten, beachten die Firmen zum einen, dass der Betrieb der ARA nicht gestört wird (GschV, Artikel7, Absatz 2, Buchstabe b) und zum anderen, die Anforderungen an kommunale ARA, dass der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im gereinigten Abwasser nicht mehr als 10 mg/L und der DOC-Reinigungseffekt >85% sein muss (GschV, Anhang 3.1, Ziffer 2, Nummer 3). Daher stützen sich die Betriebe bei ihren Entscheidungen insbesondere auf die folgenden Ergebnisse des Abbautests:

- Abbaubarkeit des organischen Kohlenstoffs (DOC) zu mehr als 85%
- Anteil an nicht abbaubarem, refraktärem, organischem Kohlenstoff (ROC), um keine Überschreitung des DOC-Ablaufwertes der ARA zu verursachen
- Hemmung der Abbauleistungen und somit toxische Wirkung auf den Belebtschlamm

Bei der praktischen Durchführung der Abbautests ergeben sich folgende Probleme:

- Die Testdauer von bis zu 28 Tagen stellt Betriebe vor grosse Herausforderungen wegen begrenzter Lagerkapazitäten für Abwässer und der hohen Laborauslastung durch die Tests.
- Trotz guter DOC-Abbaubarkeit (>85%) des Gesamtabwassers können nach wie vor problematische organische Stoffe enthalten sein

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 6/61

- Extreme Bedingungen (hoher Salzgehalt, sehr hohe oder tiefe pH-Werte, sehr hohe oder tiefe Kohlenstofffracht, schlecht wasserlösliche Substanzen) der Industrieabwasserströme
- Verwendung eines ausreichenden grossen Abwasservolumens im Test, um eine repräsentative Aussage für den ganzen Abwasserstrom zu erlangen
- Variabilität der Abbauleistung des Belebtschlammes

Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung eines Testsystems, um die biologische Abbaubarkeit und Adsorption von organischen Stoffen durch Belebtschlamm in der Kläranlage zu evaluieren. Der Test sollte zeiteffizient und reproduzierbar sein und die Entscheidung über die Freigabe zur Einleitung des Industrieabwasserstroms in die ARA unterstützen. Der Test soll ausserdem, in dem er die abbaubaren und an Belebtschlamm adsorbierbaren Stoffe eliminiert, als Grundlage für weitere Charakterisierungen der Abwasserströme durch Biotests und chemische Analysen dienen.

<p>n w</p>	<p>Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser</p>	
		Seite 7/61

2 Ausgangslage Abwasserbehandlung in der Schweiz

In der Schweiz werden die meisten anfallenden Abwasserströme aus der Industrie zusammen mit kommunalen Abwässern gereinigt, oft nach einer erfolgten industriellen Vorbehandlung. Folgende Behandlungsprozesse werden angewandt: (Schluep, et al., 2006)

- Neutralisation
- Fettabscheidung
- Abtrennung von Schwermetallen und partikuläre Abwasserinhaltsstoffen
- Anaerobe Vorbehandlungsanlagen in der Chemie- und Lebensmittelindustrie
- Aerobe biologische Behandlung


Biologischer Abbau

Der biologische Abbau von organischen Stoffen reduziert Konzentrationen und ist deshalb ein Schlüsselparameter in der Beurteilung des Risikos von Stoffen in der Umwelt. (Schluep, et al., 2006) Der biologische Abbau in Kläranlagen oder in der Umwelt wird unter anderem durch folgende Faktoren beeinflusst. (Schluep, et al., 2006)

- **Intrinsische Stoffeigenschaften:** chemische Struktur, Adsorptionseigenschaften, Verflüchtigungen, Toxizität.
- **Biologische Faktoren:** Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulation, katabolische Verschiedenheit, spezifische katabolische Aktivität, Möglichkeiten der Adaption, Absetzverhalten.
- **Matrixfaktoren:** pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, Licht, Redoxpotential, Oxidationsmittel, Konzentration der Stoffe.
- **Kläranlagenspezifische Faktoren:** Schlammalter, Hydraulische Aufenthaltszeit, Belüftungsverfahren, Reaktorverfahren.

2.1 Gesetzliche Anforderungen an die Einleitung von Industrieabwasser in Kläranlagen

Viele Industriebetriebe leiten ihr Industrieabwasser in kommunale Kläranlagen, in welchen es zusammen mit rein kommunalem Abwasser behandelt wird. Aus diesem Grund sind auch die Anforderungen an die Einleitung von kommunalem Abwasser in die Gewässer relevant für die Industrieabwasserreinigung. Die Parameter für die Einleitung von kommunalem Abwasser in Gewässer sind in der Gewässerschutzverordnung (GSchV) im Anhang 3.1 festgelegt. Die in Tabelle 1 dargestellten Anforderungen gelten für kommunales Abwasser aus Abwasserreinigungsanlagen (ARA) mit mehr als

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 8/61

200 Einwohnerwerten (EW). Sie gelten am Ort der Einleitung und für den Normalbetrieb der Anlage. Wird in einer zentralen Abwasserreinigungsanlage ausserdem Industrieabwasser oder anderes verschmutztes Abwasser behandelt, kann die Behörde die Anforderung an die Einleitung ins Gewässer nötigenfalls mit anderen Anforderungen ergänzen (GSchV, 2017).

Tabelle 1: Anforderungen für die Einleitung von behandeltem kommunalem Abwasser in Gewässer

Parameter	Bedingung
Gesamte ungelöste Stoffe (GUS)	< 10'000 EW: 20 mg/L > 10'000 EW: 15 mg/L
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	< 10'000 EW: 60 mg/L O ₂ , Reinigungseffekt 80 % > 10'000 EW: 45 mg/L O ₂ , Reinigungseffekt 85 %
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	Ab 2000 EW: 10 mg/L, Reinigungseffekt 85%

Die Anforderungen für die Einleitung von Industrieabwasser in Gewässer oder in die öffentliche Kanalisation ist in der GSchV in Anhang 3.2 geregelt. Als Industrieabwasser gelten Abwasserströme aus gewerblichen und industriellen Betrieben, sowie vergleichbares Abwasser (Laboratorien, Spitäler).

Der für die Einleitung von Industrieabwasser Verantwortliche muss bei Produktionsprozessen und bei der Abwasserbehandlung, die nach dem Stand der Technik notwendigen Massnahmen treffen, um Verunreinigungen der Gewässer zu vermeiden. Am Ort der Einleitung müssen folgende Anforderungen eingehalten werden: (GSchV, 2017). Der Stand der Technik im Gewässerschutz wird durch die BUWAL-Publikation Mitteilungen zum Gewässerschutz Nr. 41 aus dem Jahre 2001 definiert.

Tabelle 2: Anforderungen an die Einleitung von Industrieabwasser gemäss GSchV, Anhang 3.2.

	Anforderungen an die Einleitung in ein Gewässer	Anforderungen and die Einleitungen in die öffentliche Kanalisation
pH-Wert	6.5 – 9.0	6.5 – 9.0; Abweichungen bei ausreichender Vermischung in der Kanalisation zulässig.
Gesamte ungelöste Stoffe (GUS)	20 mg/L	-

Der Stand der Technik wird von den Vollzugsbehörden der aktuellen Entwicklung angepasst und wird bei der Erteilung der Betriebsbewilligungen berücksichtigt.

3 Bekannte Testsysteme zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit

Eine Vielzahl an definierten Testverfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von spezifischen Substanzen und Abwässern wurde in der Vergangenheit publiziert. Verschiedene dieser Testsysteme wurden von der OECD oder DIN normiert. Die verschiedenen Testsysteme werden anhand der biologischen Abbaubarkeit in leicht biologische Abbaubarkeit (ready biodegradable) und inhärente biologische Abbaubarkeit (inherent biodegradable) eingeteilt. Im Grossen und Ganzen unterscheiden sich die Testsysteme zur Bestimmung der inhärenten Abbaubarkeiten von den Tests zur ready Biodegradability durch die Verwendung von höheren Konzentrationen an Inokulum und der zu testenden Substanz. (Norr, et al., 2001)

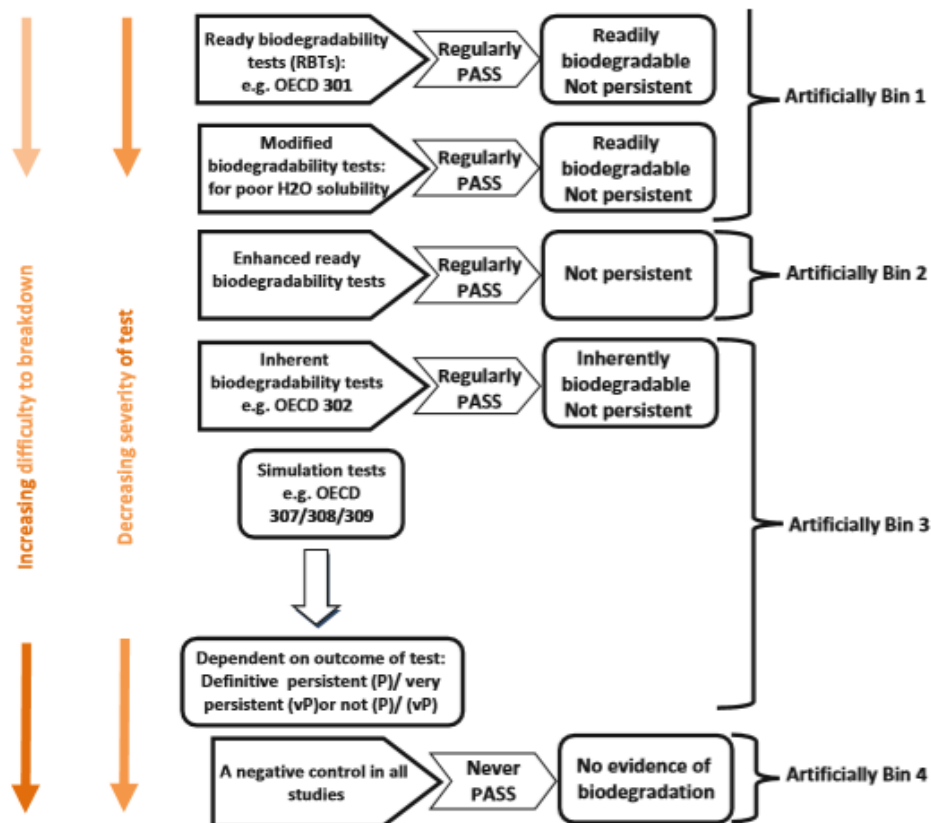


Abbildung 1: Übersicht über die verschiedenen Einteilungen zum biologischen Abbau. (El Mahdi, et al., 2017)

Tabelle 3: Übersicht bekannter Testsysteme für die Bestimmung der inhärenten biologischen Abbaubarkeit

Test	Methode DIN	OECD	Versuchsdauer [d]	Analyse-Parameter	Testkonzentration
Modifizierter SCAS-Test	ISO 9887	302A	12 – 26 Wochen	DOC	10-40 mg/L
Zahn-Wellens-/EMPA-Test	EN ISO 9888 (L25)	302 B	7/28	DOC	10-20 mg DOC/L
MITI-II-Test (mit modifiziertem Inokulum)		302 C	14-28	DOC	100 mg/L

3.1 Zahn-Wellens/ EMPA Test OECD Guideline 302 B

Der Zahn-Wellens/EMPA Test (OECD 302 B) wird seit Jahren in der chemischen Industrie eingesetzt, um die biologische Abbaubarkeit von Abwasser in der biologischen Stufe von Kläranlagen abschätzen zu können. (Stucki, 2000) Aufgrund des offenen Auslegens der offiziellen Testversion, darf der Test der jeweiligen Fragestellung angepasst werden. Bei der Interpretation der Testresultate kommt es jedoch immer wieder zu Unsicherheiten und es treten Fragen auf (Stucki, 2000).

Der Zahn-Wellens Test ist ein inhärent biologischer Abbautest. Der Test wurde ursprünglich entwickelt, um von chemischen Einzelsubstanzen den biologischen Abbau zu bestimmen. Jedoch wurde von der Industrie der ZW-Test mangels Alternativen angewandt, um den biologischen Abbau von industriellen Abwässern zu überprüfen. Das zu testende Abwasser wird mit einer definierten Menge an Inokulum (Belebtschlamm) versetzt und der DOC wird in regelmässigen Abständen bestimmt, wobei sinkende DOC-Werte auf einen biologischen Abbau hinweisen (Stucki, 2000). Der Test wurde ursprünglich entwickelt, um wasserlösliche Substanzen auf ihre biologische Abbaubarkeit zu prüfen (Norr, et al., 2001). Substanzen die nicht-flüchtig und wasserlöslich sind (mindestens 50 mg DOC/L) können mit dieser Methode getestet werden, vorausgesetzt sie adsorbieren nicht übermässig an die Organik und beeinträchtigen die Mikroorganismen in der getesteten Konzentration nicht (OECD, 1992).

Der Abbau des Kohlenstoffes erfolgt im Zahn-Wellens Test in Phasen. Die erste Phase wird als Adaptations-Phase bezeichnet. In dieser Phase vermehren sich die Mikroorganismen und falls der verwendete Belebtschlamm nicht adaptiert ist, erlangen die Mikroorganismen in dieser Phase die Fähigkeit das Substrat abzubauen. Nach 3-11 Bakteriengenerationen stellen sich kläranlagenähnliche Verhältnisse ein. Da die Generationszeit unter idealen Bedingungen zwischen 8-12 h dauert, dauert es 1-4 Tage bis genügend Biomasse vorhanden ist. Die Phase zeichnet sich durch einen geringen DOC Abbau aus. Nach der Adaptation folgt die Abbauphase. Falls der verwendete Belebtschlamm bereits adaptiert ist, fällt die Adaptationsphase aus und es beginnt sogleich die Abbauphase (Stucki, 2000). Auf den biologischen Abbau hat dies keinen Einfluss jedoch vermindert sich die Testdauer im Fall einer bereits vorhandenen Adaptation (Byrne, et al., 2020).

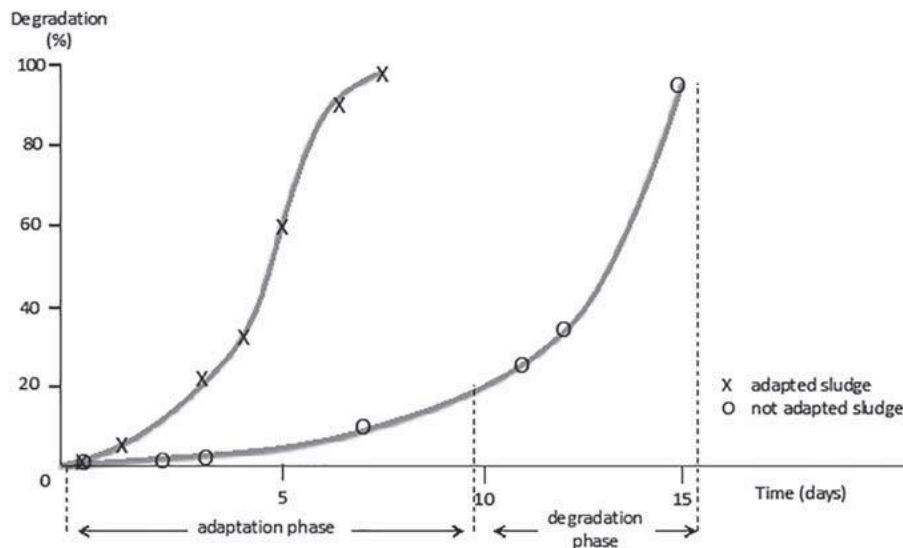


Abbildung 2: Einfluss der Adaptation auf den Abbau von Polyvinyl-Alkohol. Durch die Verwendung von adaptiertem Schlamm lässt sich die benötigte Zeit für den Abbau deutlich verkürzen (Byrne et al. 2020).

3.1.1 Adaptationsphänomen

Adaptation bezeichnet die Zeit, die vergeht von der Zugabe einer Substanz, bis ein biologischer Abbau feststellbar ist. Die benötigte Dauer bis zum Einsetzen des biologischen Abbaus kann unterschiedliche Zeitspannen umfassen und unterschiedliche Gründe aufweisen.

Eine Adaptationszeit von einigen Stunden wird beobachtet, wenn die benötigten Bakterien im Ansatz vorhanden sind aber die benötigten Abbauenzyme zuerst gebildet werden müssen. Längere Adaptionsphasen treten auf, wenn die benötigten Bakterien in zu geringer Konzentration vorliegen. Dabei müssen sich die Bakterien zunächst stark vermehren, bis ein Abbau feststellbar wird. Diese Adaptionsphase kann einige Tage dauern (Stucki, 2000).

Eine lange Adaptionsphase kann auf nicht ideale physiologische Bedingungen hinweisen. Dazu zählen z.B. zu tiefe pH-Werte, ungewöhnliche tiefe oder hohe Temperaturen und hohe Salzgehalte. Diese führen zu einer verlängerten Adaptionsphase und generell zu einem verzögerten biologischen Abbau.

Es ist auch möglich, dass keine der benötigten Bakterien im Belebtschlamm vorhanden sind und die benötigten Abbaukompetenzen zuerst erlernt werden müssen durch Evolution und Gentransfer. Diese Form der Adaption kann Tage bis Jahre dauern. In einem Batchversuch kann eine solche Adaptation nur sehr schwer ausgebildet werden (Stucki, 2000).

3.2 Testaufbau (gemäss OECD, 1992)

Für den Abbaubersuche werden 500 ml Nährmedium (Zusammensetzung des Nährmediums findet sich in Kapitel 6.3.6) mit der zu testenden Substanz und dem Inokulum (Belebtschlamm) 0.2-1 gTSS/L versetzt. Die zu testende Substanz wird in Konzentration zwischen 50 und 400 mgDOC/L zugegeben. Das Verhältnis von Inokulum und der Testsubstanz (als DOC) sollte im Bereich zwischen 2.5:1 und 4:1 liegen. Durch die Zugabe von weiterem Nährmedium wird das gewünschte Volumen eingestellt, welches normalerweise 1-5 Liter beträgt. (OECD, 1992)

Als Blank wird Nährmedium mit der gleichen Menge Inokulum versetzt und im Ansatz der Positiv-Kontrolle wird die Testsubstanz durch Ethylenglycol ersetzt. Die Kontrolle wird benötigt zur Überprüfung, ob das verwendete Inokulum aktiv ist. Die Kontrolle muss nach 14 Tagen einen biologischen Abbau von mind. 70% (gemessen als DOC-Elimination) aufweisen, damit die Testdurchführung als konform gilt.

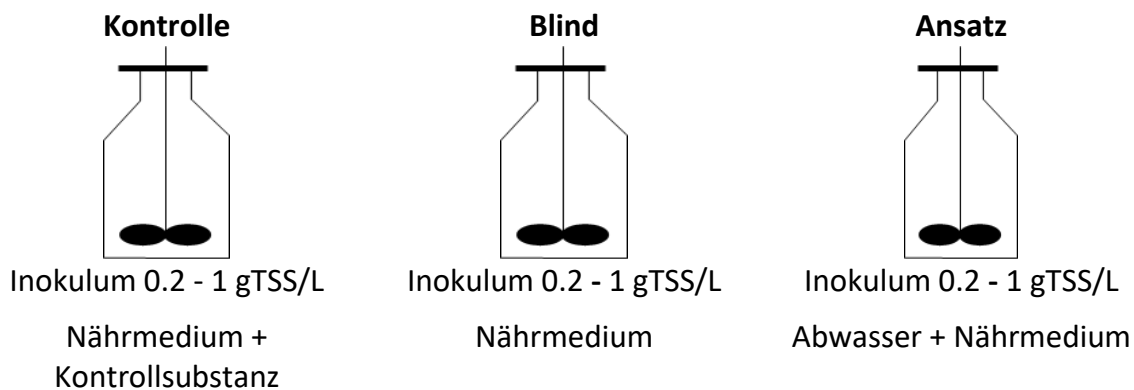


Abbildung 3: Darstellung der verschiedenen Ansätze für den ZW-Test

Der Test dauert normalerweise 28 Tage. Der Test sollte zwischen 20-25°C im Dunkeln inkubiert werden. Die Versuchsansätze sollten belüftet und gerührt werden, damit sich kein Schlamm am Boden absetzt und der Sauerstoffgehalt nicht unter 1 mg O₂/L fällt. Der pH-Wert sollte regelmässig überprüft werden und sollte im Bereich zwischen 6.5 und 8.0 liegen.

3 Stunden nach Zugabe der zu testenden Substanz wird der DOC bestimmt, um eine allfällige Adsorption an die Biomasse zu erkennen. Danach wird im Intervall der DOC gemessen (OECD, 1992).

Substanzen die im Z/W-Test nach 28d mehr als 70 % Abbau (gemessen als DOC-Elimination) aufweisen, gelten als biologisch abbaubar. Substanzen mit einem Abbau zwischen 20 und 70 % gelten als teilweise biologisch abbaubar. Substanzen mit einem

Abbau von unter 20 % nach 28 Tagen gelten als nicht biologisch abbaubar. (Tobajas, et al., 2016)

3.3 Angepasster Abbautest basierend auf OECD 302 B, Zahn-Wellens Test

1. Anpassungen für schlecht lösliche, adsorbierende und flüchtige Substanzen


Norr et al. (2001) haben den Zahn-Wellens Test so weiterentwickelt, dass auch eine Testdurchführung mit schlecht wasserlöslichen, adsorbierenden und flüchtigen Substanzen möglich ist. Dazu wird neben der Analyse vom DOC auch der Sauerstoff-Verbrauch und die CO₂-Bildung untersucht. Der Testansatz ist identisch mit dem oben beschriebenen Ansatz, jedoch ist die verwendete Menge Inokulum auf 0.3 gTSS/L definiert. Beim Versuchsaufbau handelt es sich um ein geschlossenes System. Die Luft aus dem Reaktionsgefäß wird durch eine mit Bariumhydroxid (Ba(OH)₂) gefüllte Gaswaschflasche geführt. Durch den Abbau der organischen Verbindungen anfallendes Kohlenstoffdioxid bildet schwerlösliches Bariumcarbonat. Die Leitfähigkeit in der Bariumhydroxid-Lösung verringert sich bedingt durch die Ausfällung des Bariumcarbonates. Mithilfe der veränderten Leitfähigkeit lässt sich die Menge an gebildetem CO₂ bestimmen. Daneben wird der Sauerstoffverbrauch bestimmt. Diese drei Parameter ermöglichen eine vertiefte Betrachtung des biologischen Abbaus (Norr, et al., 2001).

3.4 Kombination Zahn-Wellens Test mit Nitrifikationshemmtest

Der Zahn-Wellens Test kann mit dem Nitrifikationshemmtest kombiniert werden. Dies ermöglicht neben der Untersuchung eines Abwassers auf die biologische Abbaubarkeit auch Schlussfolgerungen über eine allfällige Hemmung der Nitrifikation. Dabei wird der Ansatz zusätzlich mit nitrifizierenden Mikroorganismen und einer Ammoniumquelle (Ammoniumsalz) versetzt. Zusätzlich zur DOC Analyse wird nach 3h und 21 Tagen die Nitrat- und Nitrit-Konzentration bestimmt.

3.5 ARA Gängigkeitstest, Stucki-Test

Die Ciba Spezialitätenchemie verwendet seit Jahren einen angepassten Zahn-Wellens Test, um die Abbaubarkeit des Chemieabwassers zu überprüfen. Die Modifikationen betreffen die eingesetzte Menge Inokulum und die Zugabe von zusätzlichem gut abbaubarem Kohlenstoff. Im Weiteren ermöglicht der Stucki-Test, eine Hemmung der Nitrifikation durch das Abwasser nachzuweisen, dies geschieht durch die Zugabe von nitrifizierendem Belebtschlamm und Ammonium. Die zu bestimmende Probe wird verdünnt bis die DOC Konzentration im Bereich von 200 mgDOC/L liegt. Die Probe wird

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 15/61

mit Nährsalzen ergänzt und der pH-Wert wird angepasst. Zusätzlich werden noch Acetat, Phthalat und Methanol hinzugegeben als zusätzliche DOC-Quellen. Als Inokulum wird gewaschener Klärschlamm aus der entsprechenden Kläranlage in Konzentrationen zwischen 0.1 - 0.2 gTSS/L verwendet. Eine Testdauer von 14 Tagen reicht in der Regel aus, falls die DOC-Elimination nach 14 Tagen noch ansteigt, sollte der Test auf 21 oder 28 Tage verlängert werden. Um eine Aussage über die Nitrifikationshemmung zu treffen, kann der Ansatz mit Belebtschlamm aus einer nitrifizierender Abwasserreinigungsanlage versetzt werden (Stucki, 2000). Mit der abiotischen Kontrolle (vollständige Hemmung des biologischen Abbaus des Belebtschlammes mit HgCl_2) kann untersucht werden, ob die beobachtete DOC-Elimination im Ansatz alleine auf Adsorption der organischen Substanzen an den Belebtschlamm zurückgeführt werden kann.

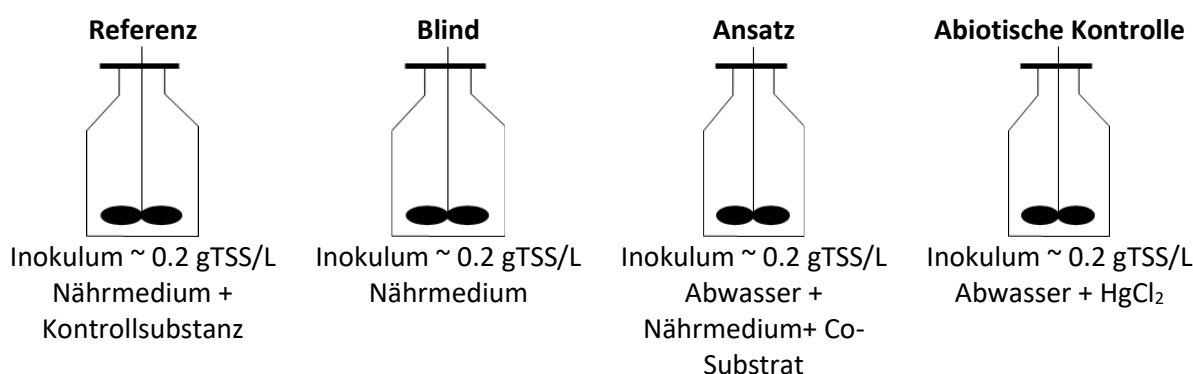


Abbildung 4: Ansätze für den ARA-Gängigkeitstest (Stucki-Test)

3.6 ARA Gängigkeitstest, envilab

Die envilab AG in Zofingen hat einen ARA Gängigkeitstest entwickelt, der in der Lage ist, über eine kurze Zeit repräsentative Aussagen zum biologischen Abbau zu treffen. Die Testdauer konnte aufgrund der erhöhten Inokulum Menge auf 4-24h (maximal wenige Tage) reduziert werden. Im Unterschied zu den anderen beschriebenen Testsystemen kommt es zu keiner Adaption des Belebtschlammes. Der zu beprobende Abwasserteilstrom wird gemäss den realen Bedingungen, vorliegend wie in der entsprechenden Kläranlage, mit kommunalem Abwasser verdünnt. Zusätzlich wird der Test 10-fach verdünnt im Vergleich zu den realen Verhältnissen durchgeführt. Als Inokulum dient Belebtschlamm mit einer Konzentration von 3 gTSS/L. Dies widerspiegelt die auf der ARA vorliegenden Bedingungen. Die Menge an eingesetztem Belebtschlamm ist im Vergleich zur OECD-Richtlinie deutlich höher (3 gTSS/L anstelle von 0.2-1 gTSS/L) (OECD, 1992). Als Kontrolle dient ein Ansatz mit Inokulum und kommunalem Abwasser und als Blindansatz dient ein Ansatz mit Belebtschlamm und Nährmedium. Analysiert wird der DOC-Abbau und die Konzentration der Stickstoffverbindungen

Ammonium, Nitrat und Nitrit. Dadurch kann eine mögliche Toxizität gegenüber der nitrifizierenden Biomasse erkannt werden. (envilab)

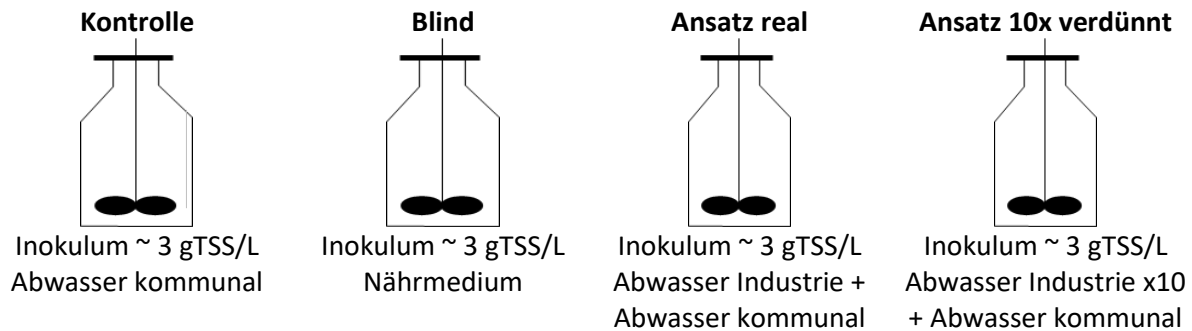


Abbildung 5: Ansätze ARA-Gängigkeitstest (envilab)

3.7 Highthroughput-Biodegradation-Screening Test

Martin et al. (2017) haben basierend auf Basis des Ready Biodegradability Tests (RBTs) von der OECD, ein highthroughput-Testsystem für aromatische Substanzen entwickelt. Der Test kann angewandt werden für aromatische Substanzen. Der entwickelte Test ist in der Lage, die biologische Abbaubarkeit von Substanzen zu prüfen, die unter alkalischen Bedingungen und durch Zugabe von 4- Nitrobenzendiazonium Tetrafluoroborat (4-NBTfB) Azo-Farbstoffe ausbilden können. Für alle untersuchten Stoffe wurde die Absorption der Azofarbstoffe für unterschiedliche Konzentrationen gemessen. Die biologische Abbaubarkeit wurde in 96-Wellplatten untersucht. 50 µl Belebtschlamm als Inokulum wurde in jedes Well mit unterschiedlichen Zellkonzentrationen zwischen 10^4 - 10^9 Zellen/mL pipettiert. Zusätzlich wurde Nährmedium hinzugegeben. Die zu testende Substanz wurde in einer Konzentration basierend auf den Kohlenstoff von 10 mg/L hinzugegeben. Nach der Inkubationszeit von 28 Tagen bei 30°C, wurden die 96-Wellplatten zentrifugiert und mit dem Überstand wurde der Azofarbstofftest durchgeführt. Substanzen, die nach 28 Tagen einen Abbau von mehr als 70% aufwiesen werden als biologisch abbaubar identifiziert. Folgende Einschränkungen wurden von Martin et al (2017) beschrieben: Es können nur Substanzen getestet werden, die in der Lage sind mit 4-NBTfB zu reagieren; ausserdem besteht die Möglichkeit, dass Abbauprodukte in der Lage sind, Azofarbstoff-Verbindungen zu bilden was zu falsch negativen Resultaten führt. Der Test ermöglicht das Testen von vielen Substanzen mit niedrigem Platzbedarf.

3.8 Abbautest gemäss deutscher Abwasserverordnung

In der deutschen Abwasserverordnung finden sich neben dem klassischen ZW-Test zwei abgeänderte Versionen. Ausserdem ist die Durchführung des ZW-Tests detailliert vorgegeben. So ist die verwendete Belebtschlamm-Konzentration normiert auf 1gTSS/L und es wird vorgeschrieben, dass kein adaptierter Belebtschlamm verwendet werden darf (Verbraucherschutz, 1997).

Aerobe biologische Abbaubarkeit der filtrieren Probe in biologischen Behandlungsanlagen (Abw. 407)

Verwendet wird für den Abbautest Belebtschlamm von der realen Abwasserbehandlungsanlage mit einer Konzentration von 1 gTSS/L. Die getestete Abwasserkonzentration im Testansatz soll dem realen Abwasser des Anlagenzulaufs weitgehendst entsprechen (CSB-Konzentration zwischen 100-1000 mg/L). Die Dauer des Abbautests entspricht der Zeit, die erforderlich ist, um den Eliminationsgrad des Gesamtabwassers der realen Abwasserbehandlungsanlage, in der Testsimulation für das Gesamtabwasser zu erreichen.

Aerobe biologische Abbaubarkeit der filtrierten Probe in biologischen Behandlungsanlagen innerhalb eines Zeitraums von maximal sieben Tagen

Der biologische Abbau wird innerhalb eines Zeitraums von maximal sieben Tage bestimmt. Als Inokulum wird Belebtschlamm von der realen Abwasserbehandlungsanlage mit 1gTSS/L eingesetzt. Die CSB-Konzentration soll im Testansatz dem realen Abwasser des Anlagenzulaufs weitgehendst entsprechen (100-1'000 mg/L CSB). (Verbraucherschutz, 1997)

Tabelle 4: Übersicht über verschiedene biologische Abbautests

Test	Dauer [d]	Analytik	Nitrifikationshemmung	Biologischer Abbau	Flüchtige Substanzen	Unlösliche Substanzen
Zahn-Wellens-/EMPA-Test	28	DOC	X		x	x
Zahn-Wellens-/EMPA-Test, modifiziert Norr	28	DOC, CO ₂ , O ₂	x	✓	✓	✓
Zahn-Wellens-/EMPA-Test, Stucki-Test	14-24	DOC	✓	✓	x	x
ARA-Gängigkeitstest Envilab	4-24h, max. wenige Tage	DOC, NO ₂ , NO ₃	✓	✓	x	x
IPANS Nitrifikationshemmttest, Kombination OECD 302 B mit Nitrifikationshemmttest ISO 9509	28	DOC, NO ₂ , NO ₃	✓	✓	x	x
HTBTS	28	4-NBTH	x	✓	x	x

4 Bestimmung der Toxizität gegenüber Belebtschlamm


Bei der biologischen Behandlung von Abwasser können im Abwasser vorliegende Substanzen die für den Abbau benötigte Biomasse hemmen und beeinträchtigen. Deshalb ist es wichtig, vor der biologischen Behandlung Abklärungen zur biologischen Abbaubarkeit und Toxizität durchzuführen. Toxische Substanzen können jedoch in Konzentrationen unterhalb des EC_{50} -Wertes durch biologische Behandlungen abgebaut werden. Verschiedene Testsysteme wurden entwickelt, die sich unterscheiden bezüglich verwendetem Inokulum und der Testdauer. Unterschieden werden Testansätze zur Bestimmung der akuten Toxizität gegenüber Bakterien, Hemmung des Wachstums und Hemmung der Abbaubarkeit. Respiratorische Testansätze werden in der Regel verwendet, um den Einfluss von Substanzen auf den Belebtschlamm zu überprüfen (Tobajas, et al., 2016).

4.1 Akute Toxizitätstestsysteme

Verbreitete Testsysteme, um die Toxizität von chemischen Substanzen gegenüber Mikroorganismen zu analysieren sind Tests mit *P. putida* und *V. fischeri*. Die von Tobajas et al. 2016 durchgeführte Studie kam zum Schluss, dass in der Regel die Toxizität durch den Einsatz von Microtox- Tests überschätzt wird und sich nicht auf die Vorgänge der ARA übertragen lässt (Tobajas, et al., 2016).

4.1.1 Respirometrische Tests für Belebtschlamm gemäss OECD 209

Belebtschlamm wird mit einem gut abbaubaren Medium versetzt und es wird untersucht wieviel Sauerstoff durch den Abbau verbraucht wird. Durch die Zugabe von Chemikalien in unterschiedlichen Konzentrationen, kann die EC_{50} -Konzentration bestimmt werden, basierend auf einer verminderten Sauerstoffzehrung verursacht durch die Hemmung des Belebtschlammes. Die Bestimmung der Hemmung durch chemische Substanzen erfolgt somit direkt mit dem eingesetzten Schlamm, was zu plausibleren Daten führt. Die zu testende Substanz muss in mindestens drei unterschiedlichen Konzentrationen getestet werden, wobei die niedrigste Konzentration im Idealfall zu keiner Beeinträchtigung führen soll. Neben den Testansätzen soll ein Blank und eine abiotische Kontrolle getestet werden. Als Referenz-Substanz kann beispielsweise 3,5-Dichlorphenol verwendet werden. (OECD, 2010).

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 19/61

4.1.2 Wachstumshemmtest, ISO 10712

Wachstumshemmtest können mit dem Bakterium *Pseudomonas Putida* durchgeführt werden gemäss ISO 10712. Der Test ist geeignet für Abwasser das nicht übermässig gefärbt, keine flüchtigen Substanzen enthält. Die Bakterienkonzentration wird zu Beginn und nach 16h Inkubationszeit bestimmt und verglichen mit dem Blank. Der EC_{50} definiert die Konzentration, bei der das Zellwachstum um 50% reduziert ist.

Der Vergleich von Tobajas et al. 2016 ergab das Microtox-Tests und die Wachstumshemmtests zu tiefe EC_{50} -Werte zeigten und daher zu einer höheren Toxizität führen als dies in grosstechnischen Abwasserreinigungsanlagen festgestellt wurde. Deshalb wird die Durchführung von respirometrischen Test bevorzugt, um eine Aussage über das toxische Verhalten gegenüber Belebtschlamm treffen zu können.

4.1.3 Nitrifikationshemmtest, ISO 9509

Der Nitrifikationshemmtest mit Belebtschlamm untersucht die Auswirkung von Substanzen oder Proben auf die Nitrifikanten. Die Nitrifikanten sind aufgrund ihrer langen Generationszeit besonders anfällig auf toxische Substanzen. Die zu überprüfende Substanz oder Abwasserprobe wird in einem Ammoniumsulfat-haltigem Nährmedium mit Belebtschlamm (1.5 g TS/L) versetzt und während 4h inkubiert. Nach den 4h wird die Konzentration von Ammonium, Nitrat und Nitrit in der filtrierten Probe bestimmt. Um die Nitrifikationshemmung zu bestimmen, werden die Resultate verglichen mit den in einem Blindansatz ermittelten Konzentrationen. Daraus ergibt sich die Hemmung in Prozent, welche sich als EC_{50} -Wert ausdrücken lässt.

5 Erfahrungen aus der Chemie

Verschiedene in der chemischen und der Pharmaindustrie tätige Produktionsstandorte wurden befragt, wie Sie intern die biologische Abbaubarkeit ihres Abwassers testen und beurteilen.


5.1 Industriebetrieb 1

Die Industrie 1 testet die Abbaubarkeit des anfallenden Abwassers mithilfe des Zahn-Wellens Test entweder ohne oder in Kombination mit dem Nitrifikationshemmtests, DIN EN ISO 9509. Zusätzlich wird der biologische Abbau kontinuierlich mittels einer Pilot-Abwasserreinigungsanlage überprüft. Diese ist mit dem Belebtschlamm der betroffenen Kläranlage inkubiert und der Klärschlamm wird einmal pro Jahr erneuert. Ein Teilstrom des anfallenden industriellen Abwassers wird kontinuierlich über die Pilot-Anlage geführt und der DOC-Abbau wird untersucht. Die ZW-Tests werden eingesetzt zur Einstufung von unbekannten Abwässern von neuen oder angepassten Produktionslinien, während die Pilot-ARA eingesetzt wird um die Abbaubarkeit des anfallenden Abwassers zu überwachen. Die Abwasserproben werden vor der Testdurchführung vorbehandelt. Für den Zahn-Wellens Test werden die Proben vorgängig neutralisiert, während bei der Pilot-ARA neben der Neutralisation zusätzlich eine Verdünnung vorgenommen wird. Ziel ist eine TOC-Konzentration im Zulauf zwischen 500-600 mg/L.

Der durchgeführte Zahn-Wellens Test hilft bei der Entscheidung über den Entsorgungsweg der jeweiligen Abwasserströme. Je nach Abbaubarkeit wird das Abwasser verbrannt, vorbehandelt oder kann direkt in die Kläranlage eingeleitet werden. Die Pilotanlage dient als Monitoring des Industrieabwasserstroms, welcher auf die industrielle ARA eingeleitet wird und hilft bei der Havarie- Bewältigung bei allfälligen Fehlleitungen.

In der Vergangenheit hatten der Zahn-Wellens Test Auswirkungen auf die Entsorgungswege der verschiedenen Abwässer und diente als Ausschlussverfahren für problematische Abwässer.

Von Industrie 1 wird die benötigte Testdauer des Zahn-Wellens Tests und das geringe Testvolumen als problematisch empfunden für die zu treffende Aussage, aber auch für die Lagerung des beprobten Abwassers. Dies führt dazu, dass bei einer Abbaubarkeit von über 85 % bereits vor 28 Tagen der Test beendet wird und das entsprechende Abwasser in die ARA eingeleitet wird. Bei einer schlechten Abbaubarkeit wird bereits vor Ablauf der 28 Tage entschieden, das entsprechende Abwasser zu verbrennen.

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 21/61

Ausserdem wird der Zahn-Wellens Test mit einer C-Quelle (Benzoat) ergänzt, was eine Aussage zur Toxizität des Abwassers liefert.

Eine Verkürzung der Zeitdauer wird jedoch vom Industriebetrieb 1 nicht unbedingt gutgeheissen, da die Verkürzung der Testdauer eine optimale Schlammadaption verhindert. Deshalb werden online Monitoring-Tests (beispielsweiser der Husmann-Test) als sinnvoller empfunden.

Industrie 1 würde sich die Kombination von einem Abbautest mit einem Toxizitätstest wie beispielsweise dem Nitrifikationshemmttest wünschen.


5.2 Industrie 2

Industrie 2 führt Zahn-Wellens Test in Kombination mit dem Nitrifikationshemmttest durch, jedoch wird die Nitrifikation historisch bedingt nicht explizit ausgewertet. Die ZW-Tests werden für anfallende Abwässer von neuen oder veränderten Prozessen in der Produktion durchgeführt. Die Tests dienen dazu, um verfahrenstechnische Anpassungen im internen Abwassermanagement vorzunehmen. Ausserdem werden die Abbautests bei Abwässern mit unbekannter Zusammensetzung eingesetzt, um eine fachgerechte Entsorgung zu gewährleisten. Beprobt werden die Rohabwässer sowie vorbehandeltes Abwasser und Abwasserteilströme. Die Vorbehandlung beinhaltet eine thermische Vorbehandlung (VOC-Strippung). Basierend auf den Ergebnissen der Testsysteme wurden Methoden zur Vorbehandlung und Massnahmen im Betrieb und Verfahren eruiert.

Von der Industrie 2 wurden folgende Punkte als Herausforderung bei der praktischen Durchführung der Abbautests erwähnt:

- Schaumbildung während der Testdurchführung
- pH-Wert und Salzfracht des zu testenden Abwassers
- Der Anteil an gut abbaubaren Komponenten in Relation zum Anteil der schwerabbaubaren Komponenten.
- Dauer des ZW-Tests
- Platzbedarf
- Variabilität des verfügbaren Schlammes

Von der Industrie 2 wird ein neuer Testansatz gewünscht, der eine kürzere Testdauer aufweist, eine Aussage für darauf basierende zusätzliche Biotests erlaubt sowie einfach zu handhaben ist.

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 22/61

5.3 Industrie 3

Industrie 3 wendet den Zahn-Wellens Test ohne Nitrifikation an, um die biologische Abbaubarkeit der anfallenden Abwasserströme zu quantifizieren. Der ZW-Test wird eingesetzt, um die ARA-Tauglichkeit des anfallenden Abwassers zu beurteilen, sowie zur Überprüfung, ob die internen Anforderungen zur Einleitung in die Abwasserreinigungsanlage eingehalten werden können ($\text{DOC}_{\text{refraktär}}$ und DOC- Elimination).

Getestet werden systematisch die in der Produktion anfallenden Abwässer. Das Abwasser wird vorgängig neutralisiert und falls nötig basierend auf den DOC-Konzentrationen verdünnt. Für Abwasser mit tiefen DOC-Konzentrationen, beispielsweise anfallend in der Abluftreinigung, werden keine Abbautests durchgeführt.

Die Resultate dienen zur Beurteilung der ARA-Tauglichkeit. Basierend auf die Resultate der Abbautests werden Entscheide über Vorbehandlungen getroffen oder bei schlecht abbaubaren Abwasserströmen diese in die Verbrennung geleitet.

Als Herausforderungen stellten sich die Durchführung der Abbautests, der Zeitaufwand und die benötigte Laborkapazität dar. Deshalb besteht der Wunsch nach einem zeiteffizienten Abbautest der jedoch die robuste Aussage über die Abbaubarkeit beibehält.

5.4 Industrie 4

Der befragte Industriebetrieb 4 verwendet als Abbautest den Zahn-Wellens Test nach OECD 302 B in Kombination mit dem Nitrifikationshemmtest. Der Abbautest dient zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von neuen und unbekannten Abwässern.

Die Resultate aus den Abbautests helfen bei der Entscheidung über den Abwasserentsorgungsweg und werden verwendet für die Abwasserdeklarationen der einzelnen Abwasserströme. Grundsätzlich werden die Abbautests durchgeführt, um die betroffene ARA zu schützen und um die Effektivität der Vorbehandlungsmethoden zu überprüfen. Die Vorbehandlung beinhaltet bei organisch belastetem Abwasser, eine vorgeschaltete Abwasseroxidation. Abwasserströme mit hohen Schwermetallbelastungen werden mittels Fällung/Flockung und anschliessender Filtration vorbehandelt.

Vom Industriebetrieb 4 wird ein Abbautest gewünscht, der eine einfache, unkomplizierte sowie robuste Anwendung ermöglicht und die Interpretation der Resultate vereinfacht.


	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 23/61

Tabelle 5: Erfahrung und Einsatz von biologischen Abbautests von den befragten Betrieben

Industrie	Rohabwasser	Vorbehandeltes Abwasser	Abwasser Teilstrom	Vorbehandlung Abwasserprobe	Genannte Nachteile des aktuell verwendeten ZW-Tests	Gewünschte Verbesserungen
1	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Neutralisation	Lange Zeitdauer, geringes Testvolumen	Abbautest in Kombination mit Toxizitätstest, Möglichkeit zur Schlammadaption
2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Thermische Vorbehandlung (VOC-Stripper)	Schaumbildung, pH-Wert, Salzfracht, lange Testdauer und benötigter Platzbedarf, Variabilität des eingesetzten Schlammes	Verkürzte Testdauer, einfache Handhabung, vielfältige Aussage
3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Neutralisation	Zeitaufwand für die Testdurchführung, benötigte Laborkapazität	Aussagekraft erhalten bei verminderter Testdauer.
4	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Abwasseroxidation, Fällung/Flokkung + Filtration	Zeit	Einfache, unkomplizierte, robuste Anwendung.

Von allen befragten Unternehmen wird als Abbautest der Zahn-Wellens Test nach OECD 302 B eingesetzt. Am Test geschätzt wird die robuste Aussagekraft zur biologischen Abbaubarkeit. Als Nachteile werden die lange Testdauer und die dafür benötigte Laborkapazität beschrieben. Gewünscht wird von allen befragten Betrieben ein zeiteffizienter, einfach zu handhabender Abbautest, der die robuste Aussagekraft des ZW-Tests beibehält.

Entwicklung eines neuen alternativen inhärenten Abbautests

Der neu entwickelte Abbautest sollte in der Lage sein, folgende Punkte zu erfüllen:

- Der Abbautest sollte innerhalb weniger Tage ein Resultat zum biologischen Abbau des untersuchten Abwassers liefern.
- Die Resultate zum biologischen Abbau sollen robust und reproduzierbar sein.
- Die Resultate des entwickelten Abbautests sollen mit dem effektiven Abbau der Abwässer in der grosstechnischen Kläranlage vergleichbar sein.
- Der Test soll in Kombination mit Biotests angewendet werden können (Daphnien, Algen und Leuchtbakterien).

Vorgehen bei der Entwicklung des alternativen inhärenten Abbautests

Die grundsätzliche Idee war, den von Adrian Joss und Alessandro Piazzoli vorgeschlagenen ARA-Gängigkeitstest weiterzuentwickeln damit die oben erwähnten Anforderungen erfüllt werden.

Dafür wurden zuerst mit Einzelsubstanzen mit bekannter Abbaubarkeit Vorversuche durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Versuchsfaktoren (z.B. TSS-Konzentration Inokulum, Verdünnung getestetes Abwasser) auf die Testresultate zu analysieren. Anschliessend wurden die optimierten Versuche und der Zahn-Wellens-Test parallel mit realen Abwasserproben durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit des biologischen Abbaus zu prüfen.

5.5 Betrachtung ARA-Gängigkeitstest

Der von Adriano Joss und Alessandro Piazzoli entwickelte ARA-Gängigkeitstest wurde in einem ersten Schritt mit vorhandenen Literaturdaten analysiert. Basierend auf den Daten zum biologischen Abbau und den Abwasserdaten aus der Studie «Abbau- und Biotests in Industrieabwässern» veröffentlicht in Aqua & Gas (Otto et al., 2020) wurde theoretisch berechnet, welche DOC-Konzentration der ARA-Gängigkeitstest für die verschiedenen Industrieabwässer liefert. Die Ausbaugrösse der kommunalen Kläranlage, auf welcher das entsprechende Industrieabwasser mitbehandelt wird, wurde bei der Berechnung für fünf verschiedene Grössen variiert. Die angenommene Ausbaugrösse dieser ARA beeinflusst das Verdünnungsverhältnis im ARA-Gängigkeitstest proportional. Es wurde angenommen, dass pro Einwohner und Tag 150 Liter kommunales Abwasser anfallen und dessen CSB-Konzentration 250 mg/L beträgt. Bei einem biologischen Abbau von 95% des kommunalen Abwassers ergibt sich ein Ablaufwert von 5 mg/L DOC. Mithilfe der Daten aus der Publikation (DOC-Konzentration, Industrieabwassermenge, DOC-Elimination) wurde nun berechnet, wie die Abwasserproben den resultierenden DOC im ARA-Gängigkeitstest verändern. Für den ARA-Gängigkeitstest wird das zu untersuchende industrielle Abwasser mit kommunalem Abwasser auf die realen Verhältnisse verdünnt. Die realen Verdünnungsverhältnisse setzen sich zusammen aus der Menge an Industrieabwasser sowie der Zulaufmenge des restlichen Abwassers. Aufgrund der Messunsicherheit der DOC-Messung können nur ROC-Unterschiede von ca. 1 mg/L signifikant detektiert werden. Demzufolge muss die resultierende ROC-Konzentration im Batchversuch grösser oder gleich 6 mg/L sein, um signifikant detektiert zu werden.

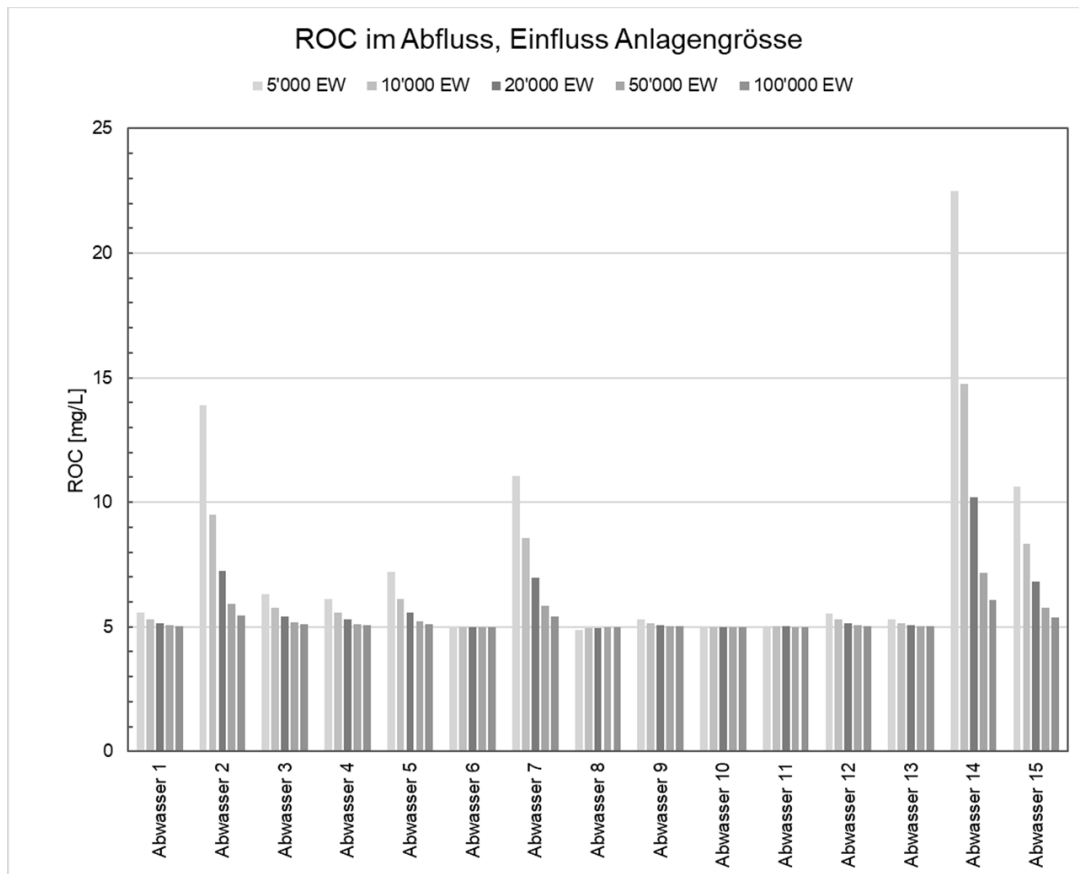


Abbildung 6: Theoretische Betrachtung der ROC-Konzentration im ARA-Ablauf für unterschiedliche ARA Grössen basierend auf den Literaturdaten der ARA-Gängigkeitstest von Otto et al. 2020.

In Abbildung 6 ist dargestellt, wie sich verschiedene Anlagengrössen auf die ROC-Konzentration auswirken. Es zeigten sich folgende Erkenntnisse:

- Je grösser die Anlage, desto geringer ist der resultierende Unterschied der ROC-Konzentration im ARA-Gängigkeitstest im Vergleich zum rein kommunalen Abwasser (ROC = 5 mg/L), bedingt durch die grössere Verdünnung.
- In den überprüften Fällen war eine quantitative Beurteilung des erhöhten ROC's im ARA Gängigkeitstest bei Annahme einer ARA mit 100'000 EW-Werten nur in einem Fall möglich (Abwasser 14).
- Bei Anlagengrössen von 20'000 EW war eine quantitative Beurteilung des erhöhten ROC's bei drei untersuchten Abwässern möglich (Abwässer 15, 14, 7 und 2).
- In acht Fällen könnte das industrielle Abwasser, selbst bei der Einleitung in eine ARA mit 5'000 EW nicht zu einer signifikant messbaren ROC- Erhöhung führen. Vier von diesen Abwässern zeigten im ZW-Test einen biologischen Abbau zwischen 66-75%.


Vorteile des ARA-Gängigkeitstest

Der ARA-Gängigkeitstest ist interessant, um die Auswirkung von industriellem Abwasser auf die jeweilige ARA zu testen, da die Bedingungen an die realen Bedingungen der jeweiligen ARA angepasst werden und zusätzlich Auskünfte zu einer möglichen Hemmung der Nitrifikation sowie der C-abbauenden Organismen gewonnen werden.

Nachteile des ARA-Gängigkeitstest

Da die Verdünnung des Abwassers anhand der realen Zulaufmengen vorgenommen wird, kommt es unter Umständen zu einer grossen Verdünnung der Abwasserprobe im ARA-Gängigkeitstest. Dies erschwert die Beurteilung des biologischen Abbaus, aufgrund der limitierten Bestimmungsgrenze der DOC-Analytik. Im Weiteren führt die hohe Verdünnung zu geringen ROC-Konzentrationen im abgebauten Abwasser, was für nachgeschaltete Biotests, nicht optimal ist.

Deshalb wurde für die Entwicklung des neuen Abbautests ein Testansatz gewählt, welcher zwar die realen Verhältnisse der ARA möglichst genau abbildet, aber eine signifikante Analyse mit DOC-Messungen noch zulässt.

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 28/61

6 Material Methoden

6.1 Abwasserproben

Es wurden im Laufe dieses Projektes von fünf Produktionsstandorten insgesamt 19 verschiedene Abwasserproben untersucht. Bei den fünf untersuchten Produktionsstandorten handelt es sich um vier Betriebe die in der chemisch-pharmazeutischen Industrie tätig sind sowie einen Betrieb aus der Entsorgungsbranche. Die Abwasserproben unterschieden sich durch den biologische Abbaugrad, die aktuell gewählten Entsorgungswege und die vom Abwasser ausgehende Toxizität.

In der nachfolgenden Tabelle werden die untersuchten Abwasserproben beschrieben. Unter dem Punkt «Aktueller Entsorgungsweg» wird beschrieben, wie nach aktuellem Stand das Abwasser behandelt, respektive entsorgt wird.

Tabelle 6: Parameter der untersuchten Abwasserproben

Abwasserbezeichnung	DOC [mg/L]	pH	Aktueller Entsorgungsweg
A	190	5.85	Industrielle ARA
B	5'085	1.9	Industrielle ARA
C	4'975	7.3	Industrielle ARA
D	518	2.3	Verbrennung
E	468	6.6	Industrielle ARA
F	716	5.9	Verbrennung
G	2'794	5.8	Verbrennung
H	141'500	1.6	Industrielle ARA
I	10'900	0.4	Industrielle ARA
J	1'690	7.5	Industrielle ARA
K	10'050	2.9	Industrielle ARA
L	7'550	6.5	Industrielle ARA
M	6'500	11.9	Industrielle ARA
N	3'510	7.0	Kommunale ARA
O	1'805	7.0	Kommunale ARA
P	1'050	7.3	Kommunale ARA

Q	1'130	7.1	Kommunale ARA
R	1'030	7.1	Kommunale ARA
S	3'075	7.4	Kommunale ARA

Insgesamt 19 unterschiedliche Abwasserproben wurden während der Entwicklungsphase untersucht. Einige Proben lagen bereits vorbehandelt, respektive neutralisiert vor, während die restlichen Proben Rohabwässer waren und vorgängig neutralisiert wurden. Drei von den untersuchten Abwasserproben werden nicht mittels Abwasserbehandlungen entsorgt, sondern werden aufgrund von bestimmten Inhaltsstoffen verbrannt. Diese Abwässer wurden aus methodischer Absicht ebenfalls getestet.

6.2 Vorbehandlung Abwasser

Um das Abwasser in den Abbautests untersuchen zu können, müssen bestimmte Vorbehandlungen vorgenommen werden. Von der Abwasserprobe wurde in einem ersten Schritt der pH-Wert sowie die Leitfähigkeit bestimmt. Der pH-Wert sollte für die Abbautests im Bereich zwischen pH = 7 bis 8 liegen. Falls dies nicht erfüllt war, wurde die Abwasserprobe neutralisiert. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit Salzsäure oder Natronlauge. Anschliessend wurde von der neutralisierten Probe die DOC-Konzentration bestimmt.

Anforderungen an die Leitfähigkeit

Eine zu hohe Leitfähigkeit in der Abwasserprobe führt zu einer Beeinträchtigung der Mikroorganismen und hemmt den biologischen Abbau. Der ZW-Test kann mit Salzkonzentrationen bis zu einer Leitfähigkeit von 32 mS/cm durchgeführt werden (Stucki, 2000). Gewisse Abwasserproben wiesen eine hohe Leitfähigkeit (>32 mS/cm) auf. Da die DOC-Konzentration in den Proben jedoch deutlich über 400 mg/L lag und demzufolge verdünnt werden musste, war nach der Verdünnung auf 400 mg/L DOC die Leitfähigkeit bei keiner der untersuchten Probe mehr problematisch resp. grösser als 32 mS/cm.

pH-Wert

Der pH-Wert in der Ausgangsprobe soll so eingestellt werden, dass der pH im Bereich zwischen pH = 7 bis 8 liegt. Die Einstellung erfolgt mit Hilfe von Salzsäure oder Natronlauge. Während der Versuchsdurchführung nimmt der pH-Werte in den Versuchsansätzen ab. Dies hat mehrere Gründe. Bei einem hohen Anteil an Ammonium, kommt es zur Bildung von H_3O^+ falls der verwendete Belebtschlamm nitrifizierend ist. Im Weiteren wird durch die Oxidation der Kohlenstoffverbindungen Kohlensäure gebildet.

Der pH-Wert sollte während des Versuches überprüft und gegebenenfalls angepasst werden, damit er im Bereich zwischen pH = 6.5 bis 8 liegt. (OECD, 1992)

6.3 Methode

6.3.1 TS-Bestimmung

Zur Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes des Belebtschlammes wurden 20mL der Belebtschlamm Probe in einer Aluminiumschale während 2h bei 105°C getrocknet. Daraufhin wurde die Probe während 30 min im Exsikkator gekühlt. Nach der Abkühlung wurde die Schale erneut gewogen und aus der Gewichts-Differenz und dem verwendeten Volumen wurde die Belebtschlamm-Konzentration bestimmt.

6.3.2 Nitrat-Analyse

Die Bestimmung der Nitratkonzentration erfolgte mittels kolorimetrischen Küvetten-tests von Hach Lange. Für die Bestimmung des Nitrats wurde der LCK 340 (5-35 mg/L N) und der LCK 339 (0.2-13.5 mg/L N) eingesetzt. Die Tests wurden gemäss der Anleitung des Herstellers durchgeführt. Je nach Abwasser ergaben die Tests unglaubliche Resultate. Für diesen Fall wurden Verdünnungsreihen und Aufstockungen durchgeführt, um mögliche Matrixeffekte zu erkennen und zu minimieren.

6.3.3 Ammonium-Analyse

Ammonium wurde wie Nitrat mithilfe kolorimetrischer Küvetten-tests von Hach Lange und Merck analysiert. Für die Analyse wurde der LCK 303 (2-47 mg/L N) und von Merck der Spectroquant Ammonium (0.01-3.0 mg/L N) verwendet. Für die Bestimmung des Ammoniumgehaltes ist wie bei der Nitrat-Bestimmung der Einfluss möglicher Matrixeffekte zu beachten.

6.3.4 DOC-Analyse

Die DOC-Bestimmung erfolgte mittels TOC-LCSH FA E200 von Shimadzu. Das verwendete Gerät nutzt zur Analyse die katalytische Oxidation der Probe bei 680 °C und anschliessender NDIR-Reaktion. Durch Ansäuerung wird der anorganisch gebundene Kohlenstoff als CO₂ ausgetrieben und detektiert. Die anschliessende Oxidation des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffes erfolgt mittels Oxidation zu CO₂. (Shimadzu, 2021) Die Proben wurden vorgängig mithilfe eines 0.45µm Nylon Spritzenfilter filtriert, um den DOC zu erhalten. Für die DOC Bestimmung wurde die Methode TC-TIC gewählt. Der TIC umfasst alle anorganisch gebundenen Kohlenstoffverbindungen vorliegend vor allem als Carbonat und Hydrogencarbonat. Die Differenz zwischen dem totalen Kohlenstoff (TC) und dem anorganisch gebundenen Kohlenstoff (TIC) ergibt den organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC). Aufgrund der vorgängigen Filtration mit

0.45 µm entspricht der berechnete Wert dem DOC. Die Proben wurden auf unter 100 mg/L verdünnt. Die Verdünnung erfolgte, um Verschleppungen zu minimieren und um die benötigte Probenmenge zu reduzieren. Für die DOC-Analyse wurden 30 mL Lösung verwendet.

6.3.5 Belebtschlamm

Der Belebtschlamm wurde falls möglich, erst kurz vor dem Ansetzen der Proben auf den jeweiligen Abwasserreinigungsanlagen abgeholt. Bis zum Ansetzen wurde der Belebtschlamm belüftet und gerührt. Der Belebtschlamm wurde durch wiederholtes Spülen mit dem mineralischen Medium gewaschen und anschliessend durch Sedimentation und Entfernen des Überstandes aufkonzentriert. Anschliessend erfolgte die Bestimmung der TS-Konzentration, um die benötigte Menge Belebtschlamm für den Versuchsansatz zu bestimmen. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht über den verwendeten Belebtschlamm. Der Belebtschlamm Kommunal, stammt von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen in denen sowohl kommunales Abwasser als auch Abwasser aus Gewerbebetrieben und Industrien behandelt wird.

Tabelle 7: Übersicht über die getesteten Kombinationen von Belebtschlamm und Abwasserproben

Bezeichnung	Belebtschlamm	Nitrifizierend	Abgebaute probe	Abwasser-
Chemie 1	Industrielle ARA	Teilweise	A, B, C, D	
Chemie 2	Industrielle ARA	Teilweise	H, I, J	
Chemie 3	Industrielle ARA	Teilweise	K, L, M	
ARA Kommunal 1	Kommunale ARA	Ja	A, B, C, D, E, F, G, K, L, M	
ARA Kommunal 2	Kommunale ARA	Ja	N, O, P, Q, R, S	

6.3.6 Mineralisches Medium

Ein mineralisches Medium wurde eingesetzt, um den Belebtschlamm während der Versuchsdauer mit den benötigten Spurenelementen zu versorgen. Verwendet wurde das Medium aus der OECD-Anleitung zum ZW-Test. (OECD, 1992).

Stocklösung A

KH_2PO_4 [g/L]	8.5
K_2HPO_4 [g/L]	21.75
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [g/L]	33.4
NH_4Cl [g/L]	0.5

Stocklösung B

CaCl_2 [g/L]	27.5
-----------------------	------

Stocklösung C

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [g/L]	22.5
--	------

Stocklösung D

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [g/L]	0.25
--	------

Das Nährmedium setzte sich aus den vier Stocklösungen A-D zusammen. Pro Liter Ansatzvolumen wurden 10 mL der Stocklösung A sowie je 1 mL von den Stocklösungen B, C und D hinzugegeben. Das Nährmedium führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit um rund 1'500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6.4 Versuchsansatz

6.4.1 ZW-Test

Die benötigte Menge des Belebtschlammes, um am Ende eine Konzentration von 0.2 gTSS/L zu erhalten, wurde im mineralischen Medium suspendiert. Anschliessend wurde das vorbereitete Abwasser in der entsprechenden Menge hinzugegeben und mit mineralischem Medium wurde das gewünschte Volumen eingestellt (1 resp. 2L). Die Lösung wurde in die Reaktionsgefässe überführt (Schottflaschen 1 und 2 L Volumen) und die Belüftung wurde installiert. Die Belüftung erfolgte mithilfe von Druckluft. Die Druckluft wurde über eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geführt, um die trockene Druckluft zu sättigen und die Verdunstung durch die Belüftung zu minimieren. Die Belüftung wurde eingestellt auf eine gelöste Sauerstoffkonzentration von rund 1

mg/L. Die Versuche wurden mittels Magnetrührer kontinuierlich leicht gerührt (200 rpm).

Zusätzlich wurde ein Blindansatz angesetzt mit dem jeweiligen Belebtschlamm und dem mineralischen Medium. Der Blindansatz wurde gleich gehandhabt wie die Ansätze mit dem zu testenden Abwasser.

Weiter wurde eine Kontrolle angesetzt mit dem Belebtschlamm und dem mineralischen Medium. Als Substanz wurde Diethylenglycol (CAS 111-46-6, Sigma-Aldrich) verwendet in einer Konzentration von 400 mg/L DOC. Gemäss OECD-Anleitung ist der Versuch gültig, wenn in der Kontrolle nach 14d ein biologischer Abbau von mehr als 70% erreicht wird (gemessen als DOC-Elimination).

Nach dem Ansetzen wurde die erste Probe genommen für die DOC-Bestimmung. Der Versuche wurde während 28 Tagen weitergeführt. Im Abstand von 2 Tagen wurden jeweils Proben gezogen und der pH-Wert überprüft und gegebenenfalls angepasst.

Nach 28 Tagen wurden die Proben abfiltriert und das Filtrat eingefroren für die nachgeschalteten Biotests.

Berechnung biologischer Abbau

Gemäss OECD wird für den ZW-Test den biologischen Abbau gemäss folgender Gleichung 1 bestimmt:

$$D = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (1)$$

D= Biologischer Abbau

C_A = DOC Konzentration im Testansatz nach 3h

C_t = DOC Konzentration im Testansatz zum Zeitpunkt t

C_{BA} = DOC Konzentration im Blank gemessen nach 3h

C_B = DOC Konzentration im Blank zum Zeitpunkt t

Gemäss Anleitung wird der biologische Abbau bestimmt aus der Differenz zum Zeitpunkt t zwischen dem DOC gemessen im Ansatz und dem DOC gemessen im Blank. Diese Differenz wird dividiert durch die Differenz aus der DOC-Konzentration bestimmt nach 3h für den Blindwert und den Testansatz. Auf diese Weise wird der biologische Abbau getrennt von der Adsorption betrachtet, die gemäss Theorie in den ersten 3h für die DOC-Elimination im Testansatz verantwortlich ist.

Für den Vergleich mit dem AIA-Test (alternativer inhärenter Abbautest-Test) wurde die DOC-Elimination gemäss der folgenden Formel 2 berechnet:

n w	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 35/61

$$D = \left[1 - \frac{c_t - c_B}{c_O - c_{OB}} \right] \times 100 \quad (2)$$

6.4.2 Alternativer inhärenter Abbautest-Test (AIA-Test)

Die benötigte Menge des Belebtschlammes, um am Ende eine Konzentration von 5 gTSS/L zu erhalten, wurde in dem mineralischen Medium suspendiert. Anschliessend wurde das vorbereitete Abwasser in der entsprechenden Menge hinzugegeben und mit mineralischem Medium wurde das gewünschte Volumen eingestellt (1 resp. 2 L). Die Lösung wurde in die Reaktionsgefässe überführt (Schottflaschen 1 resp. 2 L Volumen) und die Belüftung wurde installiert. Die Belüftung erfolgte mit Druckluft. Die Druckluft wurde über eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geführt, um die trockene Druckluft zu sättigen und die Verdunstung durch die Belüftung zu minimieren. Die Versuche wurden mittels Magnetührer kontinuierlich leicht gerührt (200 rpm) damit der Belebtschlamm ständig in Bewegung war.

Um den biologischen Abbau mit dem ZW-Test vergleichen zu können, wurden die Abwasserproben auf rund 400 mg/L DOC verdünnt. Die Versuche durchgeführt mit den Abwasserproben N bis S wurden basierend auf der vorliegenden Leitfähigkeit verdünnt, normiert auf eine Leitfähigkeit von 20 mS/cm im Testansatz. Dadurch ergaben sich unterschiedliche DOC-Konzentrationen in den Ansätzen. Die Unterschiede in der DOC-Konzentration sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 8: DOC-Konzentrationen in den Ansätzen für die Abwasserproben N bis S

	DOC [mg/L]	
	AIA-Test	ZW-Test
Abwasser N	1'132	407
Abwasser O	645	342
Abwasser P	524	381
Abwasser Q	515	368
Abwasser R	447	350
Abwasser S	1'183	368

Neben dem eigentlichen Ansatz wurde ein Blindansatz angesetzt. Der Blindansatz setzte sich zusammen aus 5 gTSS/L Belebtschlamm und dem mineralischen Medium.

Für die Überprüfung des Testsystems und um die Aktivität des verwendeten Belebtschlammes zu überprüfen, wurde noch ein Kontrollansatz angesetzt. Die Kontrolle setzt sich zusammen aus 5 gTSS/L Belebtschlamm, dem mineralischen Medium und einer Substanz die biologisch abgebaut werden kann. Da der Biotest in der Dauer

beschränkt ist, muss die Kontrollsubstanz in kurzer Zeit abgebaut werden. Diethylenglycol ist je nach Belebtschlamm dafür ungeeignet, da der Abbau von Diethylenglycol eine bestimmte Adaptationszeit benötigt. Natriumacetat eignet sich als Kontrolle, da die Substanz innert kurzer Zeit vom Belebtschlamm abgebaut werden kann.

Falls neben der DOC-Elimination eine mögliche Hemmung des Abwassers auf die Nitrifikation untersucht werden sollte, wurde der Ansatz sowie die Kontrolle mit 25 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ (NH_4Cl) aufgestockt.

Die Berechnung der DOC-Elimination erfolgte mithilfe der Formel 2, analog zum ZW-Test.

6.4.3 Adsorptionsversuche

Die Adsorptionsversuche wurden analog der Methode «ZW-Test» und «Alternativer inhärenter Abbautest» durchgeführt. Die Versuche wurden in 1L fassenden Schottflaschen durchgeführt. Die Proben waren nicht belüftet und wurden auf einem Laborschüttler geschüttelt. Die Versuche wurden bei 4°C durchgeführt, um die biologischen Prozesse zu verlangsamen. Nach 1, 3, 6, 24 und 72h wurden Proben vom Überstand genommen und filtriert (Spritzenfilter Nylon 0.45µm). Nach 72h wurden die Proben mit frischem mineralischem Medium 1:3 verdünnt, anschliessend wurden die Proben wiederum bei 4°C während 72h geschüttelt. Im Abstand von 24h wurden Proben vom Überstand gezogen und filtriert.

7 Resultate

7.1 Einfluss der Belebtschlamm-Konzentration auf die DOC-Elimination

In Vorversuchen mit Diethylenglycol wurde untersucht, wie sich eine erhöhte Belebtschlamm-Konzentration auf die DOC-Elimination auswirkt.

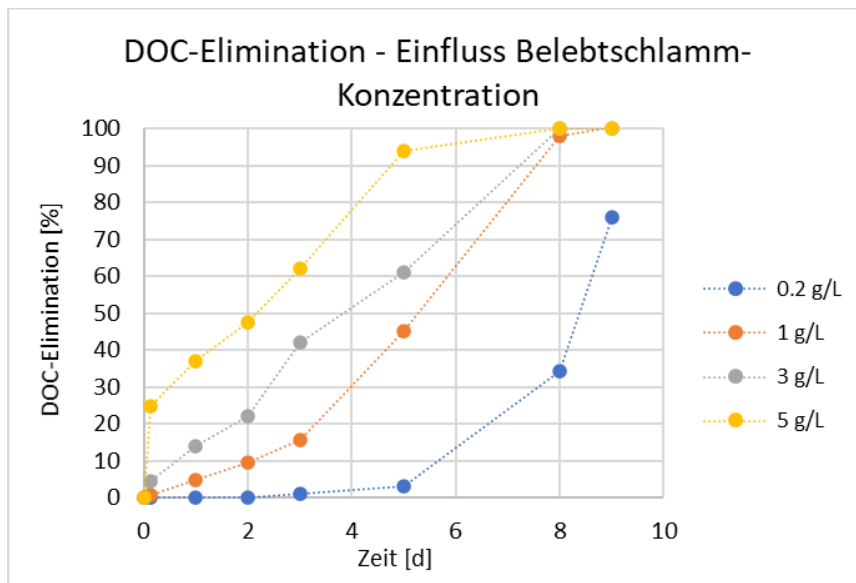


Abbildung 7: Einfluss der eingesetzten Belebtschlamm-Konzentration auf die DOC-Elimination (untersuchte C-Quelle Diethylenglycol, 100 mg/L DOC)

Die in Abbildung 7 dargestellten Versuche zeigten, dass die DOC-Elimination durch die Verwendung einer höheren Belebtschlamm-Konzentration beschleunigt werden konnte. Die für 0.2 und 1 gTSS/L Belebtschlamm beobachtete Adaptationsphase ist für 5 gTSS/L nicht erkennbar. Die eingesetzte Belebtschlamm-Konzentration von 10 gTSS/L (Resultate nicht dargestellt in Abb. 7) führte zu keiner schnelleren DOC-Elimination und die Versuchsdurchführung wurde erschwert durch den hohen TS-Gehalt. Deshalb wurden die nachfolgenden Versuche mit einer Belebtschlamm-Konzentration von 5 gTSS/L durchgeführt.

In einem nächsten Schritt wurde mithilfe von 19 unterschiedlichen Abwasserproben untersucht, wie sich die erhöhte Belebtschlamm-Konzentration von 5 gTSS/L auf die endgültige DOC-Elimination auswirkt. Dafür wurden für alle Abwasserproben der ZW-Test und der AIA-Test durchgeführt und die DOC-Elimination verglichen.

7.2 Abwasserproben Industrie

Das Abwasser A ist ein gut abbaubares Abwasser und sollte gemäss vorgängiger Analysen des Chemiebetriebes eine DOC-Elimination von rund 92% aufweisen.

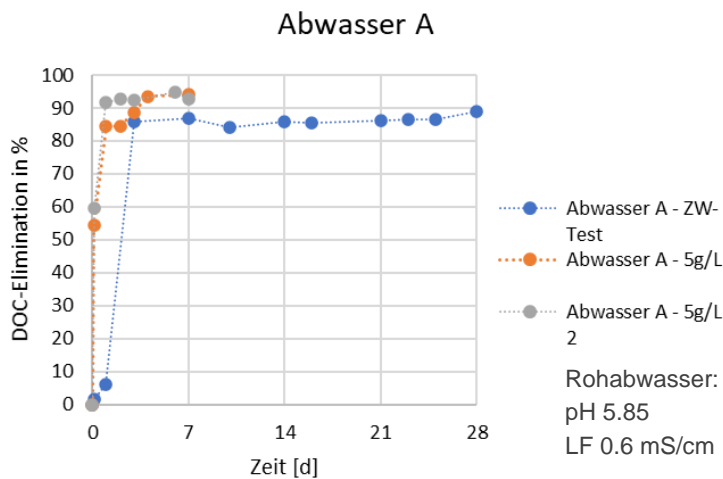


Abbildung 8: DOC-Elimination für die Abwasserprobe A über 28d.

Der ZW-Test zeigte nach 28 Tagen eine DOC-Elimination von 89%, während der AIA-Test einen Abbau von 94% nach 7 Tagen zeigte. Bereits nach 4 Tagen wurde das DOC-Plateau erreicht und der Test hätte zu diesem Punkt gestoppt werden können. Da der AIA-Test bereits nach 3h eine DOC-Elimination von 55 resp. 60% aufweist, kommt es entweder zur Adsorption oder im Abwasser sind sehr gut abbaubare Stoffe vorhanden. Die leicht höhere DOC-Elimination im AIA-Test im Vergleich zum ZW-Test könnte auf eine erhöhte Adsorption des DOC an den Belebtschlamm zurückzuführen sein.

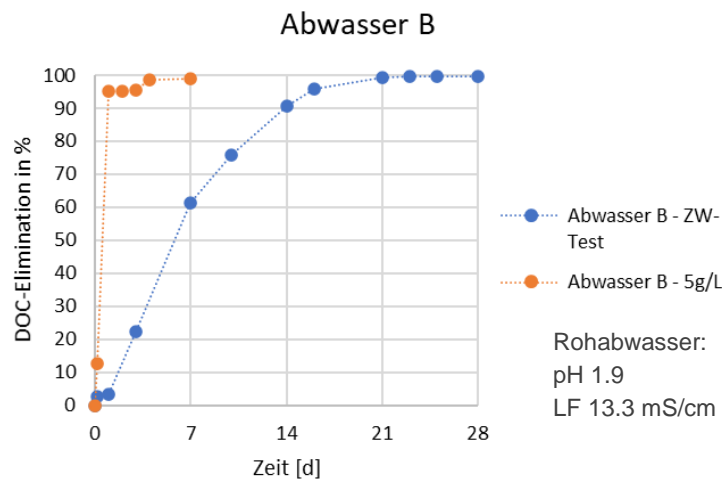


Abbildung 9: DOC-Elimination für die Abwasserprobe B über 28d.

Das Abwasser B ist gemäss vorgängigen Analysen des Betriebes mit 99% DOC-Elimination sehr gut abbaubar. Dies konnte mithilfe der durchgeführten Versuche bestätigt werden. Der ZW-Test zeigte eine DOC-Elimination von 99.7% nach 28 Tagen, während der AIA-Test eine DOC-Elimination von 99% nach 7 Tagen zeigte. Es gab einen deutlichen Unterschied bezüglich der benötigten Zeit, um die maximale DOC-Elimination zu erreichen. Der ZW-Test benötigte rund 21d während der AIA-Test 4d benötigte, um die identische DOC-Elimination zu erreichen.

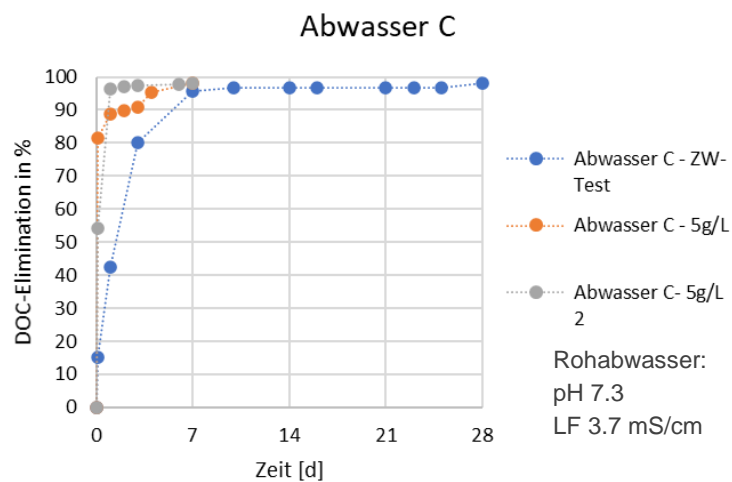


Abbildung 10: DOC-Elimination für die Abwasserprobe C über 28d.

Das Abwasser C sollte gemäss vorgängiger Analysen des Betriebes eine DOC-Elimination von 96.5% aufweisen. Der ZW-Test zeigte nach 28d einen Abbau von 98.1 %,

während der AIA-Test nach 7d einen Abbau von 98 % aufzeigte. Wiederum wurden im AIA-Test innerhalb der ersten 3h rund 55% des vorhandenen DOCs eliminiert. Dies könnte wiederum durch einen Anteil an sehr gut biologisch abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen verursacht worden sein.

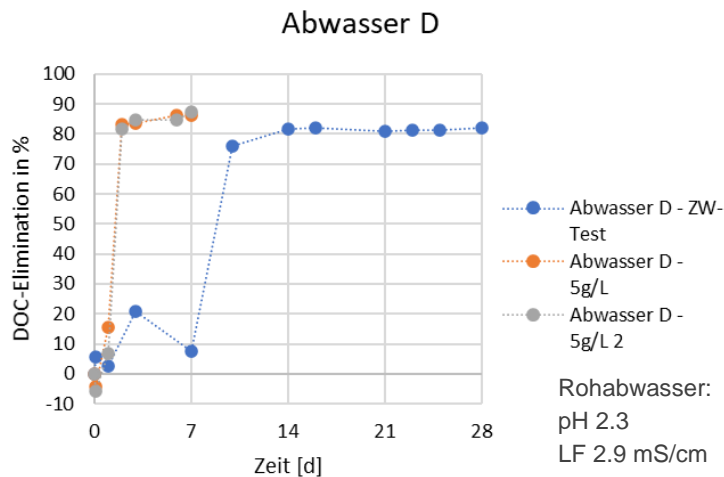


Abbildung 11: DOC-Elimination für die Abwasserprobe D über 28d.

Die Abwasserprobe D ist ein Abwasser, dass auf Nitrifikanten stark hemmend wirkt und gemäss Betrieb zu rund 72% biologisch abgebaut wird. Im ZW-Test war während der ersten 7 Tagen nur eine geringe DOC-Elimination nachweisbar, anschliessend nahm die DOC-Elimination schnell zu, bis eine DOC-Elimination von 82% beobachtet wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass der verwendete Belebtschlamm nicht adaptiert war an diese Abwasserprobe. Demzufolge zeigten die ersten 7 Tage die Adaptationsphase, in der neue zum Abbau befähigte Biomasse gebildet wurde. Nach 7 Tagen beginnt die Abbauphase. Im AIA-Test wurde ebenfalls, während 24h praktisch keine DOC-Elimination festgestellt, bevor nach 3 Tagen eine DOC-Elimination von 84% festgestellt wurde. Die ermittelten maximalen DOC-Eliminationen aus dem AIA-Test waren nur leicht höher als im ZW-Test.

Bis auf die Abwasserprobe A stimmen die ermittelnden DOC-Eliminationen aus dem ZW und AIA-Test überein. Der AIA-Test benötigt aber nur zwischen 4 und 7 Tagen, um die maximale DOC-Elimination zu erreichen. Beim ZW-Test wurde erst nach 14 bis 28 Tagen die maximale DOC-Elimination erreicht.

Die Abwasserproben E, F und G wurden mit dem Belebtschlamm einer kommunalen ARA getestet. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass der Belebtschlamm nicht an das Abwasser adaptiert ist.

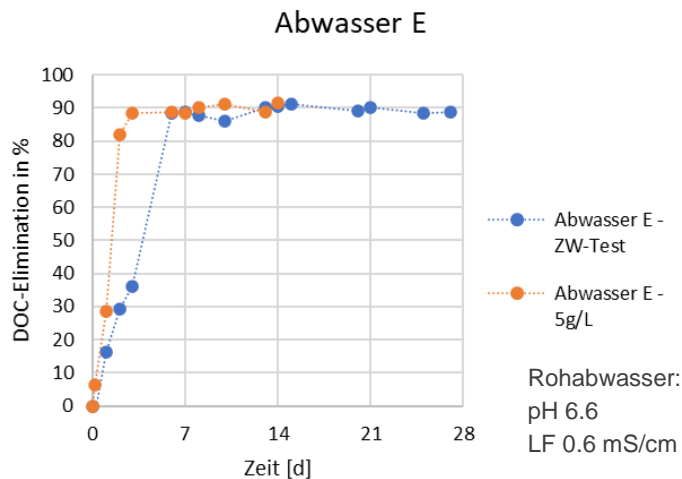


Abbildung 12: DOC-Elimination für die Abwasserprobe E über 28d.

Die Abwasserprobe E ist ein gut abbaubares Abwasser, welches in eine industrielle Kläranlage geleitet wird. Im ZW-Test wurde nach 28 Tagen eine DOC- Elimination von 90% erreicht. Nach 7 Tagen lag die DOC-Elimination im AIA-Test bei 88 % und nach 14d bei 92%.

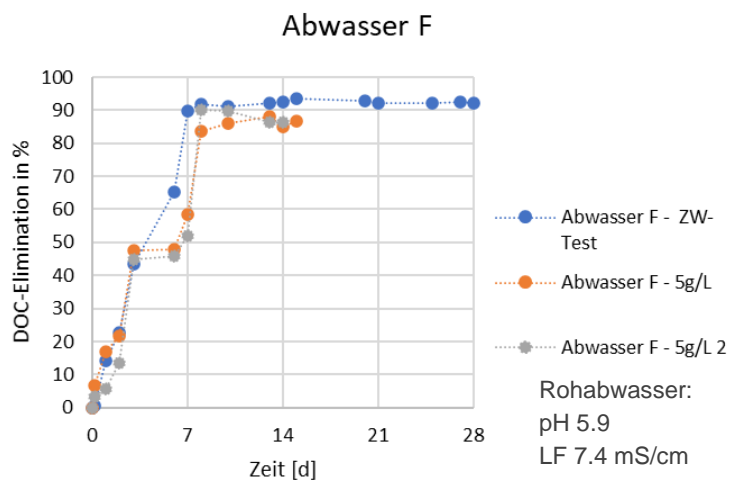


Abbildung 13: DOC-Elimination für die Abwasserprobe F über 28d.

Die Abwasserprobe F zeigte im ZW-Test eine leicht höhere DOC-Elimination mit 92% als der AIA-Test mit 87 resp. 85% und das Plateau der DOC-Elimination wurde schneller erreicht. Während der ersten drei Tagen waren die DOC-Eliminationen in beiden Ansätzen nahezu identisch, anschliessend wurde der DOC im ZW-Ansatz schneller eliminiert im Vergleich zum AIA-Ansatz.

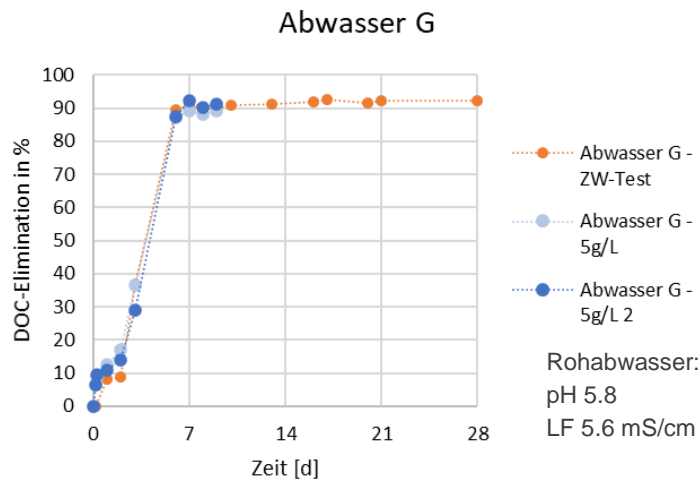


Abbildung 14: DOC-Elimination für die Abwasserprobe G über 28d.

Für die Abwasserprobe G war kein Unterschied zwischen der DOC-Elimination im ZW-Test und dem AIA-Test erkennbar. Die DOC-Elimination betrug für beide Tests 92%. Der AIA-Test konnte trotz der höheren Belebtschlamm-Konzentration den DOC nicht schneller eliminieren als der ZW-Test.

Ein Grund könnte die Adaptation des Belebtschlammes sein. Falls nicht adaptierter Belebtschlamm in Kombination mit einem nicht alltäglichen Abwasser verwendet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Adaptationsphase nicht beschleunigt werden kann durch die Verwendung von mehr Belebtschlamm.

Die Ergebnisse der Abwasserproben F und G stützen diese These. Die Endpunkte der DOC-Elimination stimmen jedoch für beide Abbautests überein.

Bei den getesteten Abwässern werden die maximalen DOC-Eliminationen im AIA-Test nicht schneller als im ZW-Test erreicht. Dies ist bei den anderen getesteten Abwässern nicht der Fall.

Bei Abwasser H und I handelte es sich um Abwasserströme eines bestimmten Prozesses, bei Abwasserprobe J handelte es sich um ein Mischabwasser von verschiedenen Abwasserströmen nach Vorbehandlung. Die Proben H, I und J wurden mit demselben Belebtschlamm einer industriellen ARA abgebaut.

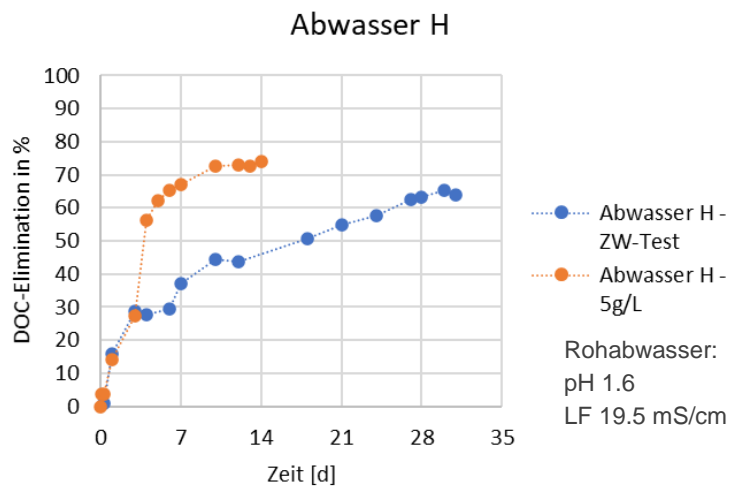


Abbildung 15: DOC-Elimination für die Abwasserprobe H über 28d.

Für die Abwasserprobe H stimmen die Endpunkte der DOC-Elimination nicht überein. Während der AIA-Test nach 14d eine DOC-Elimination von 74% zeigte, lag die DOC-Elimination im ZW-Test nach 31 Tagen erst bei 61%. Eine Erklärung für die unterschiedlichen DOC-Eliminationen konnte nicht gefunden werden. Eine erhöhte Adsorption an den Belebtschlamm kommt aufgrund des zuerst identischen Verlaufes der Kurven nicht als Erklärung für die unterschiedlichen Endpunkte in Frage. Es könnte allerdings sein, dass sich die höhere Belebtschlammkonzentration im AIA-Test gegenüber hemmenden Abwasserinhaltsstoffen robuster verhält als dies im ZW-Test der Fall ist. Gemäss Betrieb sollte die biologische Abbaubarkeit rund 24% betragen.

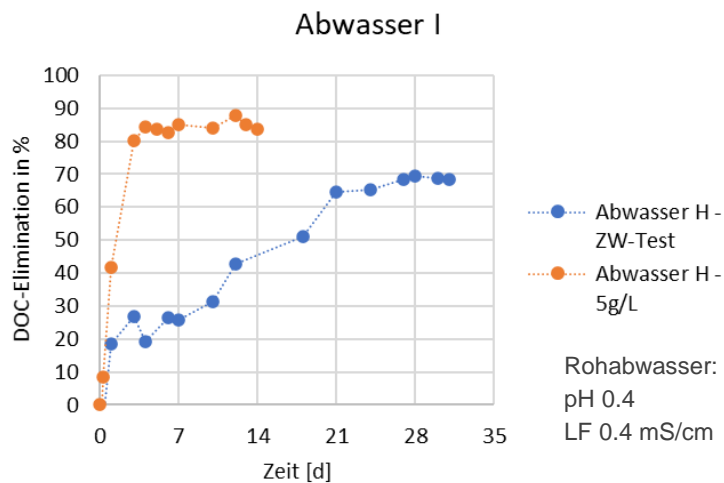


Abbildung 16: DOC-Elimination für die Abwasserprobe I über 28d.

Für das Abwasser I stimmen die Endpunkte bezüglich der DOC-Elimination ebenfalls nicht überein und der AIA-Test zeigt mit einer DOC-Elimination von 84% im Vergleich zum ZW-Test eine deutlich bessere DOC-Elimination (68%). Auch für dieses Abwasser könnte die im AIA-Test erhöhte DOC-Elimination mit einer erhöhten Robustheit der grösseren Inokulummenge gegen allfällig hemmende Stoffe erklärt werden. Gemäss dem Betrieb sollte die Abwasserprobe I zu rund 86% biologisch abbaubar sein.

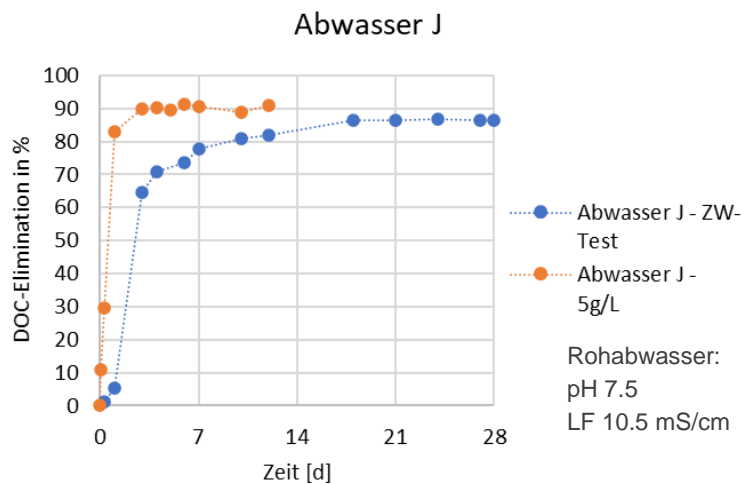


Abbildung 17: DOC-Elimination für die Abwasserprobe J über 28d.

Für die Abwasserprobe J stimmen die Endpunkte bezüglich der DOC-Elimination mit 87% für den ZW-Test und 91% für den AIA-Test besser überein. Der leicht höhere Abbau im AIA-Test könnte durch eine verstärkte Adsorption verursacht werden, da nach 3h rund 30% des vorhandenen DOC eliminiert waren. Der biologische Abbau wird vom Betrieb mit rund 87% angegeben und stimmt somit gut mit den gemessenen DOC-Eliminationen überein.

Die Abwasserproben K, L und M wurden getestet mit dem identischen Belebtschlamm einer industriellen Abwasserreinigungsanlage.

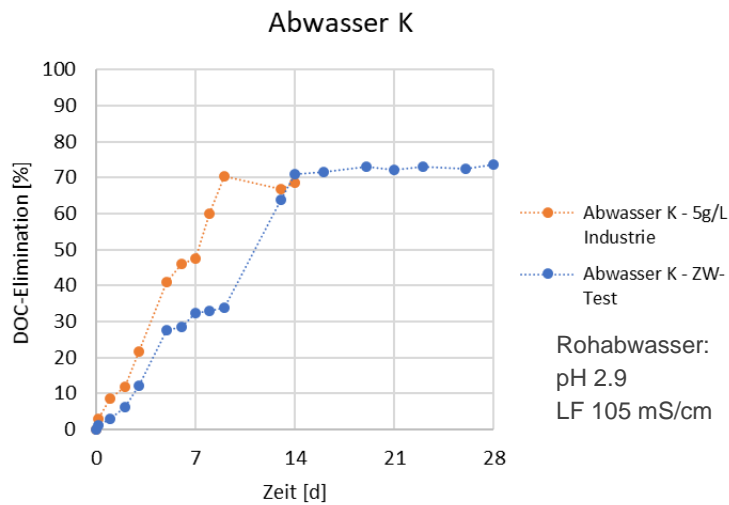


Abbildung 18: DOC-Elimination für Abwasser K über 28d

Die Abwasserprobe K zeigte im AIA-Test eine leicht schnellere DOC-Elimination als im ZW-Test. Nach 9 Tagen zeigte der AIA-Test eine Elimination von 70% während der ZW-Test 14 Tage benötigte, um denselben Abbau zu erreichen. Die endgültige DOC-Elimination beobachtet im ZW-Test war mit 73% leicht höher als im AIA-Test mit 71%.

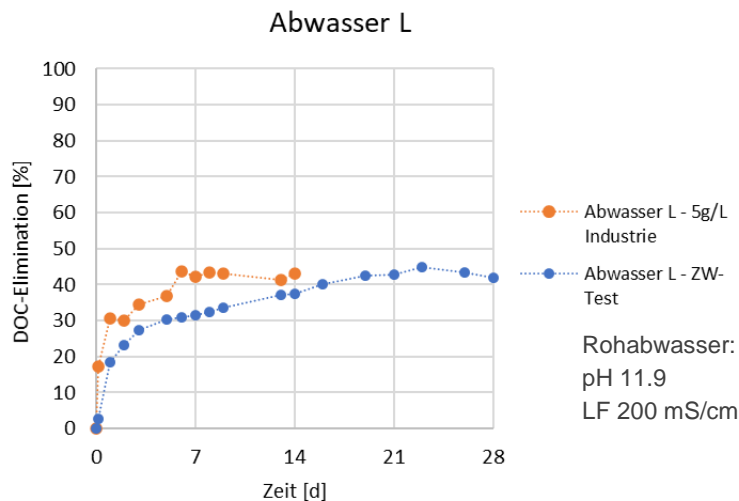


Abbildung 19: DOC-Elimination für Abwasser L über 28d

Die Abwasserprobe L (Abbildung 19) zeigte im AIA-Test eine leicht schnellere DOC-Elimination im Vergleich zum ZW-Test. Nach 6 Tagen zeigte der AIA-Test eine DOC-Elimination von 44%, während der ZW-Test für die gleiche Elimination 21 Tage

benötigte. Die endgültige DOC-Elimination beobachtet im ZW-Test und im AIA-Test war mit 44 resp. 45% praktisch identisch.

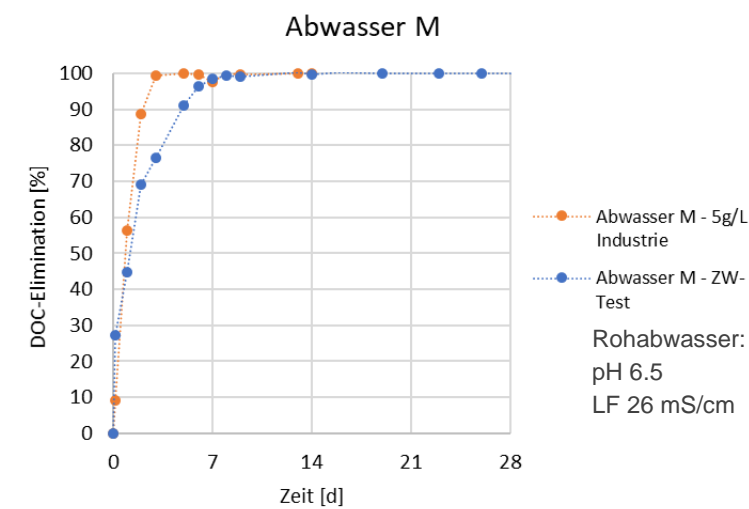


Abbildung 20: DOC-Elimination für Abwasser M über 28d

Die Abwasserprobe M zeigte im AIA-Test eine leicht schnellere DOC-Elimination im Vergleich zum ZW-Test. Nach 3 Tagen zeigte der AIA-Test eine Elimination von über 99%, während der ZW-Test nach 8 Tagen einen Abbau von 99% zeigte. Die Endpunkte bezüglich DOC-Elimination stimmen zwischen den beiden Tests sehr gut überein. Für den AIA-Test wurde die maximale DOC-Elimination nach 3 bis 9 Tagen erreicht. Der ZW-Test benötigte hingegen 8 bis 21 Tage bis zur maximalen DOC-Elimination.

Die Abwasserproben N bis S wurden mit demselben kommunalen Belebtschlamm abgebaut. Wie bereits im Kapitel 3 erwähnt, wurden die ZW-Tests und die AIA-Tests mit unterschiedlichen DOC-Ausgangskonzentrationen durchgeführt.

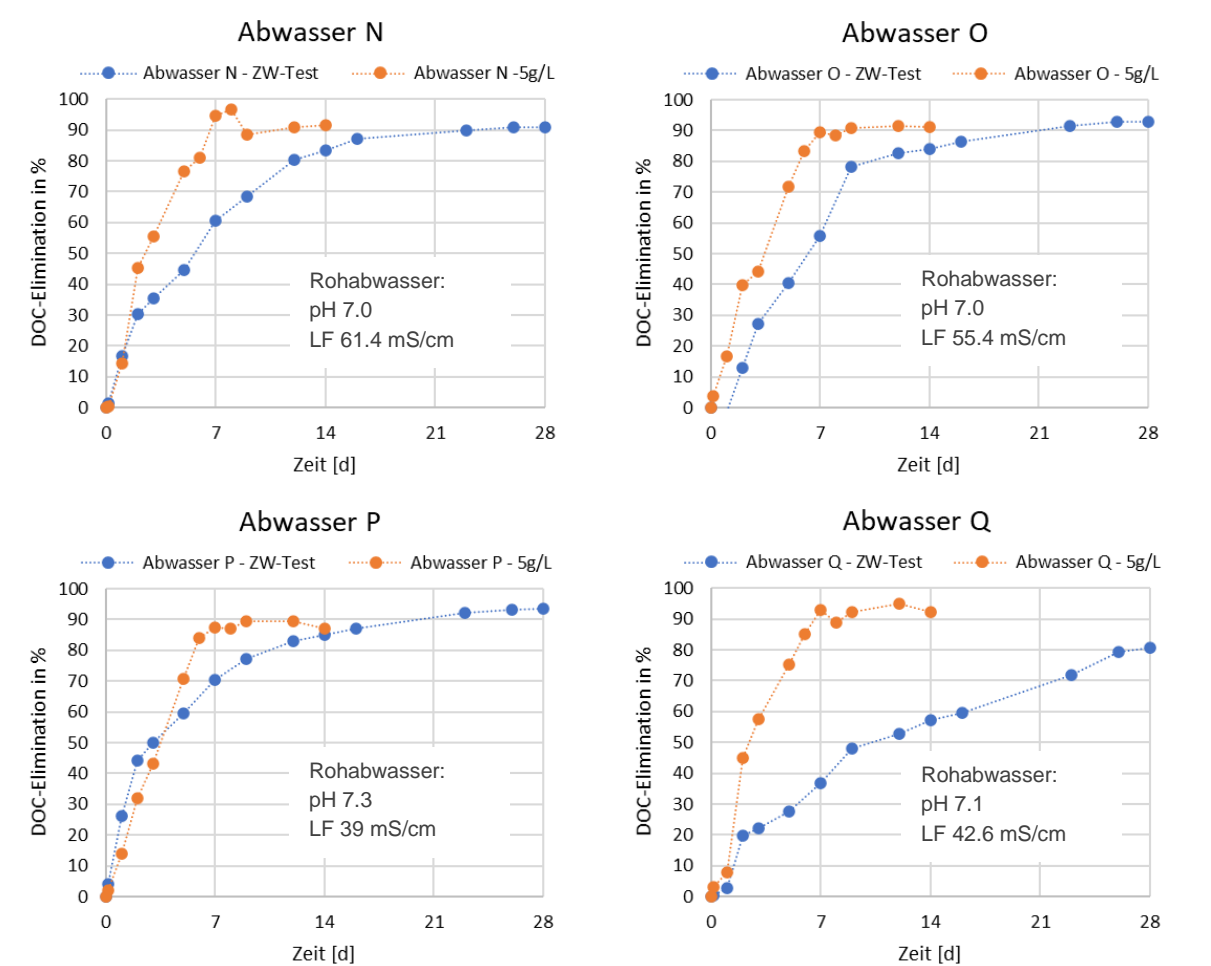


Abbildung 21: DOC-Elimination der Abwasserproben N bis Q über 28d.

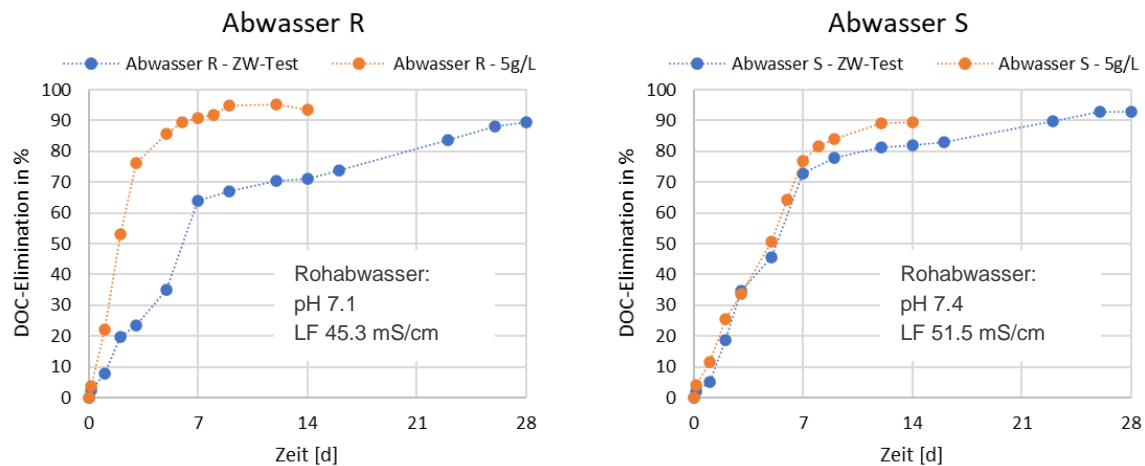


Abbildung 22: DOC-Elimination der Abwasserproben R und S über 28d.

Die Versuche wurden durchgeführt mit Belebtschlamm einer kommunalen ARA. Bis auf die Abwasserprobe S führte der AIA-Test zu einer beschleunigten DOC-Elimination. In der Probe S lief die DOC-Elimination während der ersten 7 Tage identisch ab bevor der AIA-Test den restlichen DOC schneller abbauen konnte. Die Endpunkte der DOC-Elimination stimmen für alle untersuchten Abwasserproben bis auf Abwasserprobe Q in der Regel gut überein. Für die Abwasserprobe Q wurde der ZW-Test eventuell zu früh gestoppt und die DOC-Elimination hatte noch nicht den Endpunkt erreicht.

Tabelle 9: Vergleich DOC-Elimination bestimmt mit dem AIA- resp. ZW-Test der 19 Abwasserproben.

Abwasserbezeichnung	Abbau ZW-Test, FHNW [%]	Abbau AIA-Test, FHNW [%]
Abwasser A	89	94
Abwasser B	99.7	99
Abwasser C	98.1	98
Abwasser D	82	84
Abwasser E	90	92
Abwasser F	92	85
Abwasser G	91	91
Abwasser H	64	74
Abwasser I	68	85
Abwasser J	91	87
Abwasser K	71	73
Abwasser L	44	45
Abwasser M	100	100
Abwasser N	94	91
Abwasser O	91	91
Abwasser P	93	87
Abwasser Q	81	92
Abwasser R	89	94
Abwasser S	93	89

In Tabelle 9 sind die gemessenen DOC-Eliminationen für den ZW-Test sowie den AIA-Test, für die einzelnen Abwasserproben dargestellt.

In den meisten Fällen stimmen die DOC-Elimination beobachtet im AIA-Test mit dem ZW-Test überein. In gewissen Fällen führte der AIA-Test im Vergleich zum ZW-Test entweder zu höheren oder tieferen DOC- Eliminationen. Ein möglicher Grund für höhere Eliminationen könnte Adsorption sein, die im AIA-Test bedingt durch die höhere Belebtschlamm-Konzentration begünstigt wird. Im anderen Fall von geringeren DOC-Eliminationen könnte eine mögliche Adaptation des Belebtschlammes im ZW-Test für den Effekt verantwortlich sein. Die längere Inkubationszeit in Kombination mit der geringeren Menge an verwendetem Belebtschlamm begünstigen die Bildung von neuer Biomasse und damit Adaptation.

7.3 Einfluss Belebtschlamm

Weiter wurde der Einfluss des eingesetzten Belebtschlammes untersucht. Mit dem gleichen Abwasser und den gleichen TS-Konzentrationen wurden Versuche durchgeführt mit Belebtschlamm von industriellen und kommunalen Kläranlagen.

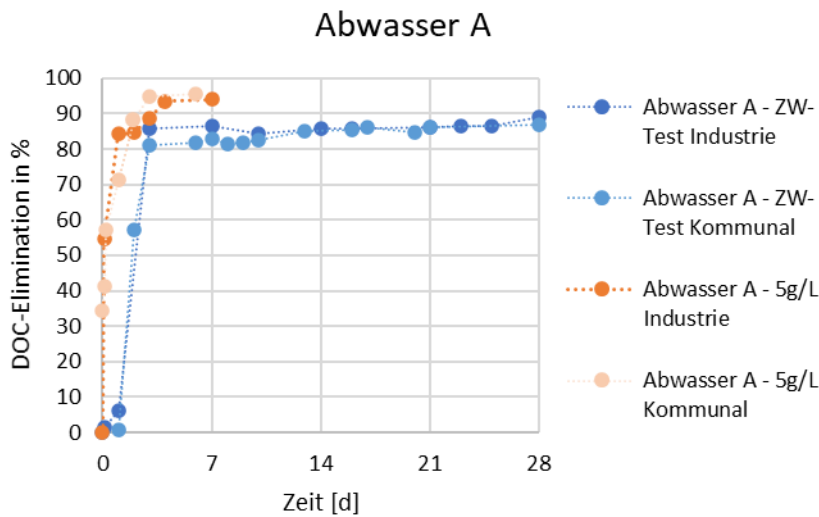


Abbildung 23: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe A

Für das Abwasser A konnte unter Verwendung von unterschiedlichen Belebtschläm-
men weder für den ZW-Test noch für den AIA-Test einen Unterschied bezüglich der
DOC-Elimination festgestellt werden. Zusätzlich scheint der Belebtschlamm keinen
Einfluss zu haben auf die benötigte Zeit, um die maximale DOC-Elimination zu errei-
chen.

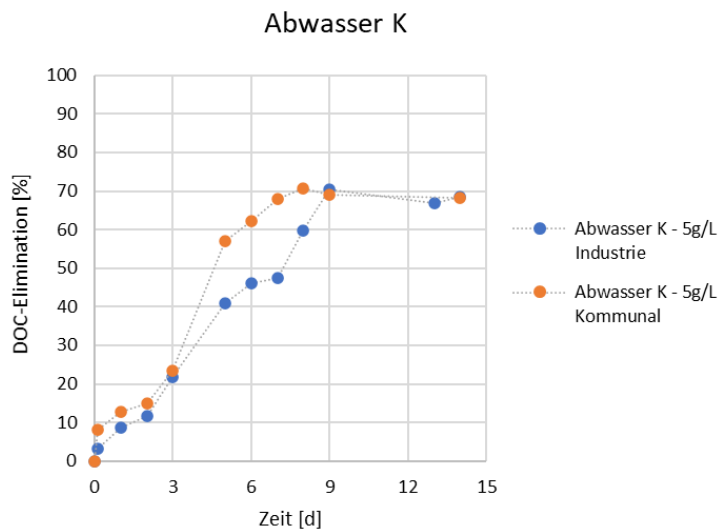


Abbildung 24: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe K

Für die Abwasserprobe K ist bezüglich der Endpunkte der DOC-Elimination kein Unterschied zwischen dem kommunalen und dem industriellen Belebtschlamm erkennbar. Die DOC-Elimination erfolgte mit dem kommunalen, nicht adaptiertem Belebtschlamm im Zeitraum zwischen 3- 9 Tagen sogar leicht schneller.

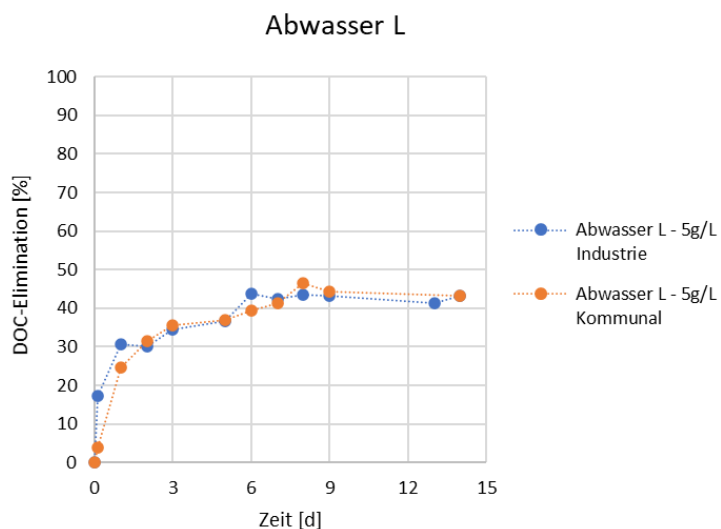


Abbildung 25: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe L

Für die Abwasserprobe L ist wie für die Abwasserprobe K kein Einfluss des verwendeten Belebtschlammes erkennbar. Die Endpunkte der DOC-Elimination und auch der zeitliche Verlauf sind identisch.

Die Abwasserprobe M enthält Tetrahydrofuran (THF). THF ist ein leicht flüchtiger Ether, der auf Kläranlagen zu Beginn zu Problemen führen kann, da THF anfangs die ARA passieren kann und im Ablauf gefunden wird. Möglicherweise führt die Trägheit der Biomasse sich zu adaptieren zu diesem Effekt. (Gartiser, et al., 1996) Sobald im Belebtschlamm die Adaptation stattgefunden hat, ist THF jedoch gut biologisch abbaubar. Der Belebtschlamm aus der industriellen ARA war zum Zeitpunkt der Probenahme in der Lage THF abzubauen. Dagegen kann davon ausgegangen werden, dass der verwendete kommunale Belebtschlamm nicht in der Lage sein sollte THF in derselben Zeit biologisch abzubauen zu können. Weshalb in diesem Ansatz trotzdem eine DOC-Elimination von 100 % beobachtet wurde, muss in weiteren Versuchen untersucht werden.

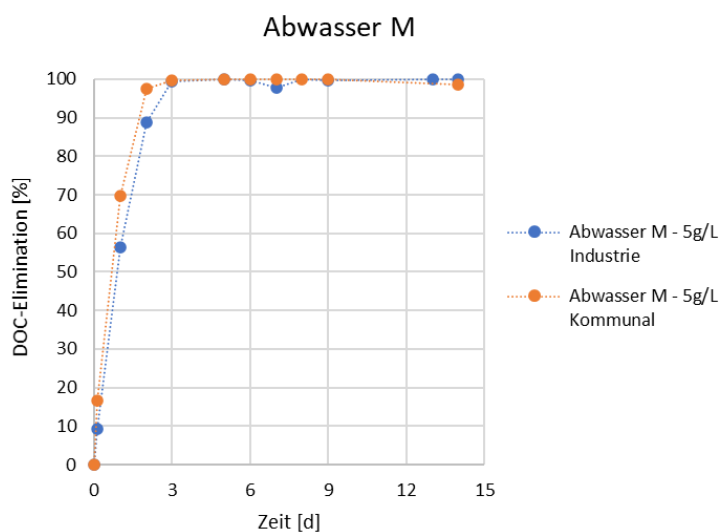


Abbildung 26: Einfluss kommunaler/industrieller Belebtschlamm auf den Abbau der Abwasserprobe M

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass für die untersuchten Abwasserproben kein Einfluss bezüglich des verwendeten Belebtschlammes festgestellt werden konnte, bezogen auf die DOC-Elimination.

7.4 Adsorption

Im alternativen inhärenten Abbautest (AIA) ist die Belebtschlamm-Konzentration auf 5 gTSS/L festgelegt und damit deutlich höher als im ZW-Test mit 0.2-1 gTSS/L. Durch die erhöhte Schlamm-Konzentration weist der Ansatz eine höhere Adsorptionskapazität auf.

In bei 4°C durchgeführten Versuchen wurde untersucht, wie sich die Adsorption in den beiden Testansätzen unterscheidet. Bei dieser tiefen Temperatur wird angenommen, dass der biologische Abbau stark gehemmt ist. Die Versuche wurden durchgeführt mit den Abwasserproben, die bereits in den vorherigen Abbautests eine hohe DOC-Elimination nach wenigen Stunden zeigten.

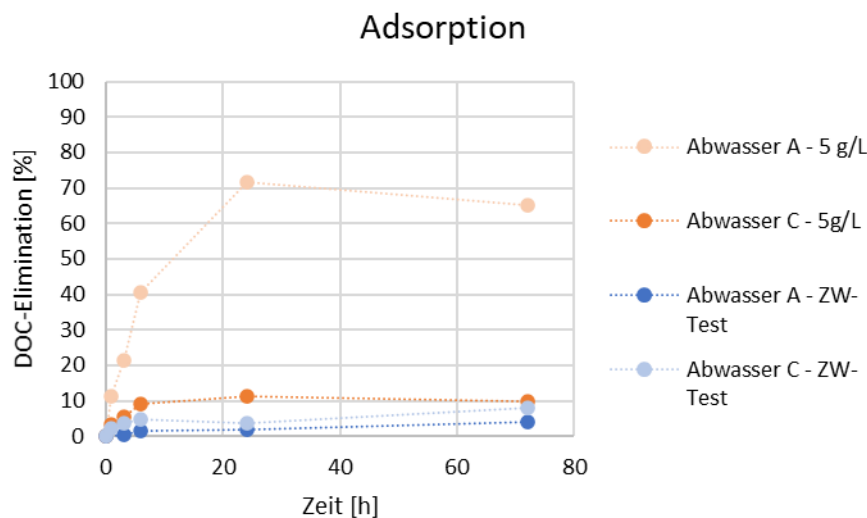


Abbildung 27: DOC-Elimination bedingt durch Adsorption für die Abwasserprobe A und C

Im AIA-Test wurde für beide untersuchten Abwasserproben deutlich höhere DOC- Adsorptionen gemessen im Vergleich zum ZW-Test. Weiter wurde optisch für die Abwasserprobe E eine unterschiedliche Adsorption festgestellt. Das ursprüngliche Abwasser weist eine starke blaue Verfärbung auf. Im AIA-Ansatz war die Verfärbung nach wenigen Tagen eliminiert, während im ZW-Test die Verfärbung auch nach 28 Tagen noch sichtbar war.

Nach der Adsorption wurden die Testansätze mit frischem mineralischem Medium verdünnt, um eine möglich DOC-Rücklösung zu detektieren. Bei keinem der verdünnten Ansätze konnte über den Zeitraum von 72h eine deutliche DOC-Rücklösung beobachtet werden.

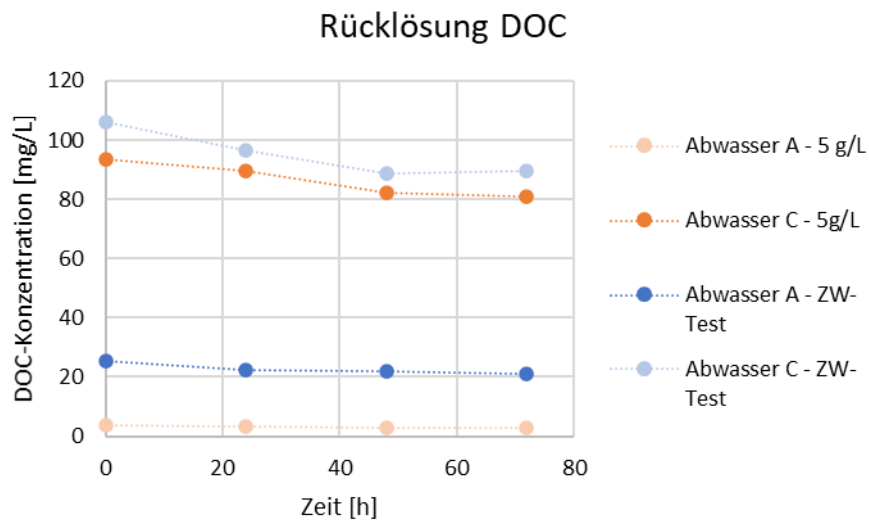


Abbildung 28: Rücklösung DOC nach Adsorption für die Abwasserproben A und C.

7.5 Einfluss auf die Nitrifikation

Weiter wurde untersucht, ob der AIA-Test in der Lage ist, eine mögliche Hemmung der Nitrifikanten durch das Abwasser aufzuzeigen. Im Vergleich zum ZW-Test sind im AIA-Ansatz, bedingt durch die höhere Belebtschlamm-Konzentration, mehr nitrifizierende Organismen vorhanden, was eine Hemmung der Nitrifikanten bereits nach kurzer Zeit erkennen lässt.

Die Analyse von Ammonium führte in den meisten Fällen zu keiner klaren Aussage, da die Ammoniumkonzentration in den Ansätzen über die Zeit zunahm (Resultate nicht dargestellt). Vermutlich wurde dieser Effekt durch die Hydrolyse der in den Abwasserproben enthaltenen organischen Stickstoffverbindungen verursacht. Eine bessere Aussage liefert die Analyse der Nitratkonzentrationen im Ansatz.

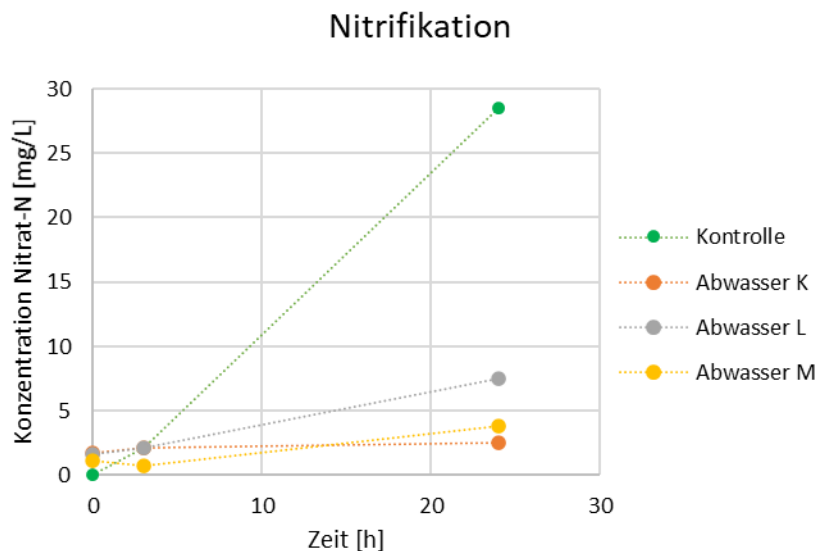


Abbildung 29: Hemmung der Nitrifikation im AIA-Test

Für alle untersuchten Proben waren die Nitratkonzentrationen nach 24h deutlich tiefer als im Kontrollansatz (Abb. 29). Dies gibt einen Hinweis auf eine mögliche Hemmung der Nitrifikation, bedingt durch das Abwasser. Basierend auf diesem Resultat sollte der AIA-Test mit einer Positivkontrolle für die Nitrifikation ergänzt werden. Die Analysen der Nitratkonzentrationen sollten in den ersten 24h der AIA-Testansätze und der Positivkontrolle durchgeführt werden.

8 Diskussion

Die Tests mit dem neu entwickelten AIA-Test konnten zeigen, dass die DOC-Elimination durch die Verwendung einer höheren Belebtschlamm-Konzentration beschleunigt werden kann.

Die eingesetzte Belebtschlamm-Konzentration hat keinen Einfluss auf die erreichten Endpunkte der DOC-Elimination. Bis auf ein paar Ausnahmen wurden dieselben DOC-Eliminationen erreicht wie im ZW-Test. Es wird bewusst von der DOC-Elimination gesprochen und nicht vom biologischen Abbau, da nicht unterschieden werden kann zwischen Elimination basierend auf Adsorption und dem biologischen Abbau. Die Adsorption an Belebtschlamm ist ein Prozess, der in der Regel schnell zu Beginn abläuft, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. In der Realität laufen biologische Abbauprozesse und adsorptive Eliminationsprozesse überlappend ab. Deshalb ist eine Unterscheidung wie es in der OECD-Anleitung OECD 302b beschrieben wird mit dem 3h-Wert fraglich, auch bei der Durchführung des ZW-Tests mit industriellem Abwasser.

Einfluss Belebtschlamm

Die durchgeführten Versuche konnten zeigen, dass für die untersuchten Abwasserproben die DOC-Elimination vergleichbar waren, auch unter Verwendung von Belebtschlämmen aus unterschiedlichen nicht adaptierten Anlagen. In der Verordnung über Abwasser ist vorgeschrieben, die Abbautests mit dem Belebtschlamm der jeweiligen Kläranlage durchzuführen. In der Literatur finden sich jedoch Hinweise dass der Einfluss bezüglich der Herkunft des Belebtschlammes überschätzt wird. Jedoch zeigen sich deutliche Unterschiede, wenn der Belebtschlamm im Versuchsansatz adaptiert wird und nochmals für den Abbau des identischen Abwassers verwendet wird (Gartiser, et al., 1996).

Ein Grund für dieser Effekt könnten die unterschiedlichen Abwasserkonzentrationen sein. Während im Abbautest das Abwasser in konzentrierter Form vorliegt, liegt das Abwasser auf den realen Anlagen in der Regel in deutlich tieferen Konzentrationen vor. Deshalb muss sich auch der Belebtschlamm aus der entsprechenden Anlage sich zuerst an das höher konzentrierte Abwasser adaptieren. (Gartiser, et al., 1996).

Adsorption


Der Einfluss der Adsorption konnte noch nicht abschliessend geklärt werden. Die bisher durchgeführten Versuche konnten zeigen, dass im AIA-Test im Vergleich zum ZW-Test eine erhöhte Adsorption beobachtet werden konnte. Da keine Rücklösung des adsorbierten DOCs festgestellt wurde, kann abgeleitet werden, dass der durch adsorptive Vorgänge eliminierte DOC als DOC-Elimination betrachtet werden kann. Adsorptive Vorgänge spielen auf einer realen ARA eine entscheidende Rolle. Auf realen Anlagen wurde beobachtet, dass bei kommunalem Abwasser rund 40-50% des CSB an den Belebtschlamm adsorbieren. Dabei handelt es sich vor allem um Kolloide, Schwermetalle und Stoffe mit hohem Molekulargewicht. Eine Trennung der DOC-Elimination durch adsorptive Vorgänge vom biologischen Abbau ist sowohl im ZW-Test als auch im AIA-Test nur bedingt oder nicht möglich, da die beiden Vorgänge zeitlich überlappend ablaufen (Gartiser, et al., 1996). Besonders im AIA-Test führt die höhere Belebtschlamm-Konzentration dazu, dass der biologische Abbau von einfach abbaubaren Substanzen bereits kurz nach dem Ansetzen eintritt.

Versuchsdauer

Die Ergebnisse zeigen, dass die Versuchsdauer von 28 Tagen im Zahn-Wellens-Test mit dem neuen AIA-Test deutlich verkürzt werden kann. Eine generell gültige Versuchsdauer festzulegen ist auf Grund des unterschiedlichen Abbauverhaltens der untersuchten Abwasserproben nicht realistisch. Bei gewissen Abwasserproben war nach 3 Tagen keine Veränderung mehr bezüglich der DOC-Elimination feststellbar, während für andere Abwasserproben 14 Tage benötigt wurden, um die maximale DOC-Elimination zu erreichen. Deshalb wird vorgeschlagen den Test so lange durchzuführen, bis die DOC-Elimination keine signifikante Zunahme mehr aufweist.

Nitrifikationshemmung

Sofern der verwendete Belebtschlamm nitrifizierend ist, kann mit dem AIA-Test ein möglicher Einfluss auf die Nitrifikation durch das zu testende Abwasser eruiert werden. Dazu muss die Abwasserprobe mit einer Ammonium-Quelle (NH_4Cl) versetzt werden. Durch die höhere Belebtschlamm-Konzentration ist im Ansatz zum Zeitpunkt T_0 bereits eine ausreichend hohe Konzentration an Nitrifikanten vorhanden. Im ZW-Test dagegen muss sich die benötigte Biomasse zuerst bilden, was bedingt durch die langsame Wachstumsrate der Nitrifikanten rund 14-21 Tage in Anspruch nimmt. Deshalb wird im

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbautests für Industrieabwasser	
		Seite 58/61

ZW-Test in Kombination mit dem Nitrifikationshemmtest ein möglicher Effekt auf die Nitrifikanten erst nach 14-21d sichtbar (Stucki, 2000).

Eine Hemmung im AIA-Test wird sichtbar durch den Vergleich der Nitrat-Konzentration im Ansatz mit der Kontrolle nach 3 und 24h. Die Analyse der Ammonium-Konzentration führt zu unbeständigen Resultaten, da der biologische Abbau von organischen Stickstoffverbindungen zur Erhöhung der Ammonium-Konzentration führt (Stucki, 2000). Deshalb sollte für die Aussage zu einer möglichen Nitrifikationshemmung die Nitrat-Konzentration berücksichtigt werden.

Ein Problem stellen die Belebtschlämme von mehrstufigen industriellen ARAs dar. In vielen Fällen ist der Belebtschlamm der Stufen, in denen der Grossteil des DOCs eliminiert wird, nicht nitrifizierend. Für dies Abwässer könnte in einem zweiten Schritt die Nitrifikationshemmung mit dem Belebtschlamm der meist nitrifizierenden zweiten Stufe untersucht werden.

9 In den nächsten Projektphasen zu beantwortenden Fragen

- Wie verhält sich die DOC-Elimination bei niederen Konzentrationen des zugegebenen Abwassers?


In den Abwasserbehandlungsanlagen liegt das industrielle Abwasser in der Regel stark verdünnt vor und die Konzentrationen im Abbauteil sind deutlich höher. In der zukünftigen Phase 5 soll überprüft werden, wie sich unterschiedliche Konzentration auf den biologischen Abbau und die Adsorption auswirken.

- Ist der biologische Abbau ermittelt aus dem Abbau-Test vergleichbar mit dem biologischen Abbau beobachtet auf kontinuierlichen Anlagen?

In der Phase 5 soll überprüft werden, ob die Resultate zur DOC-Elimination aus den Batchversuchen vergleichbar sind mit einer kontinuierlichen Kläranlage. Dazu sind Versuche geplant auf einer Pilotanlage bestehend aus zwei identischen MBRs die mit kommunalem Abwasser beschickt werden.

- Führen ökotoxikologische Tests (Biotests) durchgeführt mit dem abgebauten Abwasser aus dem ZW-Test und dem AIA-Test zu denselben EC₅₀-Werten?

Erste durchgeführte Biotests mit dem abgebauten Abwasser aus dem ZW-Test und dem AIA-Test führten zu unterschiedlichen Resultaten, trotz vergleichbaren ROC-

	Entwicklung eines reproduzierbaren und zeiteffizienten Abbauteils für Industrieabwasser	
		Seite 59/61

Werten im abgebauten Abwasser. In der nächsten Phase 5 werden durch die Verwendung von Einzelsubstanzen die Ursachen dieses Phänomens untersucht.

10 Literaturverzeichnis

Byrne, Dominic, et al. 2020. *Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules*. s.l. : De Gruyter, 2020.

El Mahdi, Abdullah und Aziz, Hamidi A. 2017. A Review on Biodegradation and Toxicity Methods: Risk Assessment, Standards, and Analyses. [Buchverf.] derio Dino BidoiaRenato Nallin Montagnolli. *Toxicity and Biodegradation Testing*. New York : Humana Press, 2017, S. 349-388.

Gartiser, Stefan, Meyer , Michael und Jäger, Ismene. 1996. *Zur Interpretation des Zahn-Wellens-Test bei der Untersuchung von Abwasserproben*. s.l. : GWF, 1996.

GSchV, Gewässerschutzverordnung. 2017. *Gewässerschutzverordnung (GSchV)*. s.l. : SR, 2017.

Norr, C, Meinecke, S und Brackemann, H. 2001. Modification of the Zahn-Wellens test: determination of the biodegradability of poorly soluble, adsorbing an volatile substance by measuremnt of oxygen consumption ans carbon dioxide production. *Chemospere*. 2001, S. 553-559.

OECD. 1992. 302 B, Zahn-Wellens/EMPA-Test. *OECD Guideline for testing of chemicals*. s.l. : OECD, 17. 07 1992.

—. 2010. OECD Guidelines for the testing of chemicals, activated sludge, respiration inhibition test OECD 209. 22. 07 2010.

Schluep, Mathias, et al. 2006. *Organische Mikroverunreinigungen und Nährstoffhaushalt. Eine Standortbestimmung für die Siedlungswasserwirtschaft*. Bern : Bundesamt für Umwelt, 2006.

Shimadzu. 2021. Shimadzu - Rund um den TOC. [Online] 21. Juni 2021. https://www.shimadzu.ch/sites/shimadzu.seg/files/TOC_Kapitel5_Rund-um-den-TOC_Rel2_14G.pdf.

Stucki, Gerhard. 2000. Zur aussagekraft des biologischen Abbuatest nach Zahn-Wellens zum Schicksal von chemischen abwässern in industriekläranalgen. *gwf Wasser, Abwasser*. 2000, S. 662-669.

Tobajas, Montserrat, et al. 2016. Assessment of Toxicity and biodegradability on activated sludge of priority and emergin pollutants. *Environmental Technology*. 2016, S. 713-721.

Verbraucherschutz, Bundesministerium der Justiz und für. 1997. *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV)*. s.l. : Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, 1997.