

ENTWICKLUNG DES AIA-TESTS

ALTERNATIVER INHÄRENTER ABBAUTEST FÜR INDUSTRIEABWASSER

Um den biologischen Abbau einer Abwasserprobe zu untersuchen und die refraktäre organische Fracht zu quantifizieren, werden Abbautests eingesetzt. Die Charakterisierung der Abwasserströme führt zu Entscheidungen bezüglich Entsorgung und allfälliger benötigter Vorbehandlungen. Der gängige Zahn-Wellens-Test wurde optimiert, um einen zeiteffizienteren Abbautest zu entwickeln: den alternativen inhärenten Abbautest (AIA-Test).

Roman Schäfer;* Andrea Dönni; Michael Thomann, Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW)
Rebekka Gulde; Fabienne Eugster, VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen
Adriano Joss, Eawag; Alessandro Piazzoli, Envilab AG

RÉSUMÉ

DÉVELOPPEMENT D'UN TEST DE DÉGRADATION POUR EAUX USÉES INDUSTRIELLES

Les eaux usées industrielles se différencient des eaux usées communales par leur composition. La majeure partie des eaux usées de l'industrie et de l'artisanat est dirigée vers une station d'épuration (STEP) centrale (évacuation indirecte). Lors de leur rejet ainsi que lors de leur traitement dans des installations d'épuration industrielles, il convient d'assurer que les composés carbonés présents dans les eaux usées soient dégradés et ne provoquent pas de problèmes d'exploitation de la STEP (perturbation de la nitrification). Pour cela, l'essai de Zahn-Wellens (essai ZW) est utilisé tel quel ou de manière adaptée. L'entreprise fait face à un défi en raison de la durée du test, qui peut aller jusqu'à 28 jours. Dans le cadre de ce projet de recherche, on a développé le test de dégradation intrinsèque alternatif appelé AIA. Il fournit une indication sur l'élimination des composés organiques (élimination de COD) dans les 3 à 7 jours. Le test AIA présente une concentration en biomasse plus importante que l'essai ZW. La charge de boue (mgCOD/mgMS) y est donc plus faible que dans l'essai ZW et correspond mieux aux conditions présentes à la STEP. La cinétique quantifiée dans le test de dégradation permet d'évaluer le comportement de l'échantillon d'eaux usées dans la STEP. Parallèlement à l'élimination du COD, on étudie l'impact des eaux usées sur la nitrification.

AUSGANGSLAGE

In der Schweiz reinigen rund 800 Abwasserreinigungsanlagen das anfallende Abwasser aus kommunalen und industriellen Quellen. Schätzungsweise 20 000–30 000 Betriebe leiten ihr betriebliches Abwasser auf eine zentrale ARA. Rund 50 Betriebe betreiben eine eigene Abwasserbehandlung mit biologischer Stufe [1]. Während kommunales Abwasser in der Regel eine relativ konstante Zusammensetzung aufweist, unterscheiden sich industrielle Abwässer sehr stark in der Zusammensetzung. Auch weisen Letztere deutlich höhere Konzentrationen an organischen Verbindungen auf [2]. Je nach Abwasserzusammensetzung können trotz Abbaubarkeit von über 85% der Kohlenstoffverbindungen im Gesamtabwasser noch problematische organische Stoffe enthalten sein, die auf diesem Weg in die Gewässer eingetragen werden.

Wenn Betriebe ihr Abwasser in eine ARA einleiten, müssen zwei Dinge beachtet werden. Zum einen darf der Betrieb der ARA nicht gestört werden (*GschV, Artikel 7, Absatz 2, Buchstabe b*). Zum anderen müssen die Anforderungen an kommunale ARA eingehalten werden. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im gereinigten Abwasser darf nicht mehr als 10 mg/l betragen und der DOC-Reinigungseffekt muss grösser als 85% sein für

* Kontakt: roman.schaefer@fhnw.ch

ARA > 2000 EW (*GschV, Anhang 3.1, Ziffer 2, Nummer 3*). Um diese Informationen zu erhalten, führen die Betriebe einen Abbautest durch. Basierend auf dessen Ergebnissen werden Entsorgungswege (Einleitung in eine ARA, Verbrennung) oder weitere Behandlungsschritte zur Reduktion der DOC-Fracht (z.B. Vorbehandlung mittels Oxidation, Aktivkohlefiltration) definiert. Die durchgeführte Übersichtsstudie ergab, dass sich die Betriebe einen Abbautest wünschen, der zeiteffizienter ist als der Zahn-Wellens-Test (ZW-Test) (s. Artikel «Das Unsichtbare visualisieren» in dieser Ausgabe, S. 62).

BIOLOGISCHER ABBAU UND ABBAUTEST

Der vollständige biologische Abbau beschreibt die durch Mikroorganismen vollzogene Zersetzung organischer Stoffe in CO₂ und Wasser (Mineralisierung). Der biologische Abbau verläuft in Kläranlagen schrittweise über die Bildung von Metaboliten. Ein Teil des Kohlenstoffes wird dabei in die Biomasse eingebaut (biologische Inkorporation) [3]. Beim biologischen Abbau wird u.a. unterschieden zwischen leicht biologisch abbaubar (rascher und vollständiger biologischer Abbau) und inhärent biologisch abbaubar (Substanzen, die eingeschränkt abgebaut werden, aber grundsätzlich abbaubar sind). Substanzen, die keinen biologischen Abbau zeigen, gelten als abbauresistent und tragen zum refraktären DOC bei [4]. Vor allem für die Charakterisierung und Beurteilung von Chemikalien wurden, basierend auf dem *Technical Guidance Document* (TGD), eine Vielzahl von verschiedenen Abbautests entwickelt und normiert [5]. Für die Bestimmung von leicht abbaubaren Substanzen (*Ready Biodegradability*) sind sechs Testsysteme

durch die OECD normiert (OECD 301 A–301 F) [6] (*Tab. 1*). Falls Substanzen nicht leicht biologisch abbaubar sind, wird die inhärente Abbaubarkeit mithilfe der Testsysteme OECD 302 A, B oder C untersucht. Hierzu gehört auch der ZW-Test (OECD 302 B). Zusätzlich gibt es Simulationstests, bei denen der biologische Abbau in einer Modellkläranlage (aerobe Belebtschlammanlage) im Labor untersucht wird (OECD 303 A und B) [7]. Der weitverbreitete ZW-Test wie auch die anderen biologischen Abbautests haben gemeinsam, dass eine geringe Inokulummenge (Menge an Belebtschlamm) einer hohen organischen Belastung (Menge an organischen Substanzen) ausgesetzt wird und die Tests bis zu 28 Tage dauern (*Tab. 2*). Die Bedingungen auf einer ARA sind jedoch nicht identisch mit dem ZW-Test. In einer ARA trifft eine eher geringe Menge eines Gemischs aus organischen Stoffen für kurze Zeit auf eine hohe Menge an Belebtschlamm. Die Bedingungen im ZW-Test sind zum einen auf die Analytik zurückzuführen. So erfolgt die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit meist über die Abnahme des Summenparameters gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), aber auch über den biologischen Sauerstoffbedarf (BSB) oder über die Bestimmung des gebildeten Kohlenstoffdioxids (CO₂). Um eine hohe DOC-Abbaurate von beispielsweise grösser 90% messen zu können, muss sowohl die Anfangskonzentration als auch die erwartete Endkonzentration der organischen Stoffe – meist gemessen über den DOC – entsprechend höher sein als deren Bestimmungsgrenze. Zum anderen variiert die Abbauleistung von verschiedenen mikrobiologischen Belebtschlamm-Gemeinschaften. Im Test kann aus der Impfmenge an Mikroorganismen über die Dauer eine Gemeinschaft aufwachsen, die den im Überschuss vorhandenen organischen Stoff bestmöglich

zersetzen kann (eine sogenannte Adaptation). Zum Dritten kommt hinzu, dass auf der ARA nicht nur Abbauprozesse stattfinden, sondern organische Stoffe auch an den Schlamm adsorbieren. Durch das hohe Verhältnis von organischem Stoff zu Belebtschlamm spielt die Adsorption im ZW-Test kaum eine Rolle. Findet doch eine geringe Adsorption statt, kann diese an der Kinetik erkannt werden. Adsorptionsprozesse sind in der Regel schneller als biologische Abbauprozesse und laufen in den ersten Stunden des Versuches ab. Aus diesen drei Gründen untersuchen die Tests die prinzipielle biologische Abbaubarkeit einer organischen Substanz und simulieren weniger die Prozesse einer ARA.

ABBAUTESTS UND INDUSTRIEABWASSER

Obwohl die genannten Abbautests wie auch der ZW-Test für die Charakterisierung der biologischen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen entwickelt wurden, wird er heute häufig zur Bestimmung von Abwasserproben eingesetzt. Erfahrungen aus der Industrie zeigen, dass mithilfe des ZW-Tests eine Abschätzung der Abbaubarkeit für die ARA getroffen werden kann [9]. Der ZW-Test wird in dem *Whole Effluent Assessment* (WEA) eingesetzt, um den Abbau der Abwasserprobe auf einer ARA zu simulieren [10]. In einer mit Textilabwasser durchgeführten Studie waren die CSB-Eliminationen aus dem ZW-Test vergleichbar mit der CSB-Elimination mit dem identischen Abwasser auf einer Laborkläranlage [11]. Der ZW-Test kann auch mit dem Nitrifikationshemmtest kombiniert werden, indem Ammonium zugegeben wird. Aufgrund der geringen Konzentration an Nitrifikanten im Ansatz ist eine Aussage jedoch erst nach einer gewissen Zeit (7–21 d) möglich. Für die Anwendung mit Industrieabwasser wurde der ZW-Test mehrfach weiterentwickelt.

Leichte biologische Abbaubarkeit (ready biodegradability tests)			Inhärente biologische Abbaubarkeit (inherent biodegradability tests)		
	OECD Guideline	ISO-Test No.		OECD Guideline	ISO
DOC Die-Away Test	301 A	7827	Modified SCAS Test	302 A	9887
CO ₂ Evolution Test	301 B	9439	Zahn-Wellens-/Empa-Test	302 B	9888
Modified MITI Test I	301 C	–	Modified MITI Test II	302 C	–
Closed Bottle Test	301 D	10707	Simulationstest (simulation tests)		
Modified OECD Screening Test	301 E	7827	Coupled Units Test	303 A	11733
Manometric Respirometry Test	301 F	9408	Coupled Units Test	303 B	

Tab. 1 Übersicht über die von der OECD normierten Testsysteme zur Bestimmung der leichten biologischen und inhärent biologischen Abbaubarkeit und die Simulationstests [8].

Darunter fällt der modifizierte, etwas verkürzte (14 bis 21 Tage) ZW-Test nach *Stucki*. Im *Stucki*-Test ist das Verhältnis der organischen Stoffe zu Belebtschlamm ähnlich wie beim ZW-Test (Tab. 2). Zusätzlich werden aber eine gut abbaubare Kohlenstoff- und eine Stickstoffverbindung zugegeben, um eine Aussage bezüglich der Toxizität auf den Kohlenstoffabbau bzw. die Nitrifikation in der ARA zu ermöglichen (ARA-Toxizität) [12].

Eine ebenfalls modifizierte Variante des ZW-Tests wird mit dem Test nach DIN EN ISO 9888 in der deutschen Abwasserverordnung (AbwV) vorgeschlagen. In diesem Test ist das Verhältnis der organischen Stoffe zum Belebtschlamm geringer als beim ZW-Test und entspricht besser den realen Bedingungen einer ARA. Der betrachtete Zeitraum von maximal sieben Tagen erlaubt keine Adaptation des Belebtschlammes. Als Inokulum dient jedoch der Belebtschlamm von der betroffenen Anlage, die schon an das Abwasser adaptiert ist [13]. In der AbwV wird für Abwasser aus der chemischen Industrie eine DOC-Elimination von 80% gefordert bei Verwendung des Tests über sieben Tage [13].

Adriano Joss und *Alessandro Piazzoli* entwickelten den sogenannten ARA-Gängigkeitstest, dessen Bedingungen sehr ähnlich zu realen ARA sind. Die

vorgeschlagene Belebtschlamm-Konzentration beträgt 3 g TS/l. Die Abwasserprobe wird in einem Ansatz analog den realen Zulaufverhältnissen mit kommunalem Abwasser verdünnt. In einem zweiten Ansatz wird das Industrieabwasser so verdünnt, dass zehnfach höhere Konzentrationen als die realen Zulaufverhältnisse vorliegen. Der Kontrollansatz setzt sich aus Belebtschlamm und kommunalem Abwasser zusammen. Der ARA-Gängigkeitstest wurde entwickelt, um eine Toxizität gegenüber dem Kohlenstoffabbau und der Nitrifikation bei realen Verhältnissen zu identifizieren [14]. Reale Verdünnungsverhältnisse von Industrieabwasser führen in vielen Fällen zu einer sehr starken Verdünnung der Abwasserprobe. Dies erschwert oder verunmöglicht eine Aussage zur Abbaubarkeit aus analytischen Gründen. Auch nachfolgende Untersuchungen mit Biotests oder chemischer Analytik sind mit stark verdünnten Proben weniger ergiebig.

Bei Abbautests, deren Bedingungen ähnlicher zur realen ARA sind, lassen sich biologische Abbauvorgänge nicht von physikalisch-chemischen Eliminationsprozessen unterscheiden. Dies, weil die Vorgänge parallel ablaufen und die DOC-Analytik keine Information dazu liefert. Deshalb wird anstelle von bio-

logischem Abbau von DOC-Elimination gesprochen.

Industriebetriebe äusserten ihr Bedürfnis nach einem zeiteffizienten Test, der die realen Prozesse einer ARA gut simuliert (s. S. 62). Folgende Eigenschaften soll dieser Test erfüllen:

- Die DOC-Elimination soll mit dem bisher verwendeten ZW-Test vergleichbar sein.
- Die Ergebnisse sollen robust und reproduzierbar sein.
- Die Testdauer soll im Vergleich zum ZW-Test deutlich verkürzt sein, d. h. im Bereich von 3 bis 7 Tagen.
- Der Test soll Information über eine ARA-Toxizität der Abwasserprobe liefern, d. h. über eine allfällige Hemmung der Nitrifikation und des Kohlenstoffabbaus. Das Ziel ist, die Einleitung eines Abwasserstroms mit negativer Auswirkung auf die ARA zu verhindern und den Schutz der ARA zu gewährleisten.
- Die in einer ARA eliminierten Kohlenstoffverbindungen aus einer Abwasserprobe sollen mittels der Prozesse des biologischen Abbaus und der Sorption eliminiert werden.
- Die behandelte Abwasserprobe soll für weitere Charakterisierungen durch Biotests oder chemische Analytik genutzt werden können (s. Artikel «ABI-Screen – Kennen Sie Ihr Abwasser?» diese Ausgabe S. 76).

Aus diesen Gründen wurde der alternative inhärente Abbautest entwickelt.

ALTERNATIVER INHÄRENTER ABBAUTEST (AIA-TEST)

Um den biologischen Abbau zu beschleunigen und die Bedingungen des Tests an die der ARA anzupassen, muss das Verhältnis zwischen den organischen Stoffen und dem Belebtschlamm gegenüber dem ZW-Test verändert werden. Beim ZW-Test muss sich die Biomasse zuerst vermehren, bevor ARA-ähnliche Verhältnisse vorliegen. Dabei vermehren sich vor allem die Mikroorganismen, die die organischen Substanzen gut abbauen können. Da der AIA-Test mit Belebtschlamm der ARA durchgeführt werden soll, in die der jeweilige Betrieb einleitet, ist die Biomasse in der Regel schon adaptiert. Eine normale bis hohe Belebtschlamm-Konzentration auf ARA liegt bei 5 g/l Trockensubstanz (TS). Durch

	ZW-Test (OECD 302B)	ZW-Test (Deutsche AbwV)	Stucki- Test	ARA- Gängigkeitstest
Belebtschlamm [gTS/l]	0,2–1	1	0,2	3
Organische Stoffe im Abwasser [mg DOC/l]	50–400	n. a.	200	real auftretende Konzentration
Organische Stoffe im Abwasser [mg CSB/l]	n. a.	100–1000	n. a.	real auftretende Konzentration
Verhältnis org. Substrat/ Biomasse [mg DOC/mgTS]	0,4–4	n. a.	1	real auftretendes Verhältnis
Verhältnis org. Substrat/ Biomasse [mg CSB/mgTS]	n. a.	0.1–1	n. a.	real auftretendes Verhältnis
Testdauer [d]	14–28	7	14–21	~1

Tab. 2 Vergleich der bekannten Testsysteme, die für die Bestimmung der Abbaubarkeit von Industrieabwasser eingesetzt werden. n. a.: nicht angegeben.

	ZW-Test	AIA-Test	
		Test-Ansatz	Verdünnter Ansatz
Belebtschlamm [gTS/l]	0,2–1	5	5
Organische Stoffe im Abwasser DOC [mg/l]	50–400	400	50
Verhältnis org. Substrat/ Biomasse [mg DOC/mgTS]	0,4–4	0,08	0,01
Testdauer [d]	14–28	3–7	3–7

Tab. 3 Vergleich der DOC-Konzentration und des Belebtschlamm-Gehaltes im ZW-Test und in den beiden Ansätzen des AIA-Tests.

natürliche Zersetzungsvorgänge des Belebtschlamm entstehen jedoch zusätzliche organische Stoffe, die in der DOC-Analytik erfasst werden. Unter anderem, um die Charakterisierung mit dieser Analytik trotzdem zu ermöglichen, muss die anzustrebende DOC-Konzentration der Abwasserprobe bei Versuchsbeginn im Bereich von 400 mg DOC/l liegen. Damit hat der AIA-Test mit 0,08 mg DOC/mgTS im Gegensatz zum ZW-Test ein deutlich geringeres Verhältnis zwischen der organischen Kohlenstoffkonzentration und der Belebtschlamm-Konzentration. Dafür liegt das Verhältnis des AIA-Tests im oberen Bereich von kommunalen ARA (0,1-0,01 mg DOC/mgTS). Die leichte Erhöhung ermöglicht die Bestimmung der DOC-Elimination mit der DOC-Analytik. Für den Fall, dass es im Testansatz zu einer Hemmung durch das Abwasser kommt, wird parallel ein Testansatz mit ARA-ähnlicher Verdünnung durchgeführt (Tab. 3).

BESCHREIBUNG

Der Belebtschlamm wird vorgängig analog zum ZW-Test gespült, um den DOC-Blindwert möglichst tief zu halten. Die Abwasserprobe wird neutralisiert und homogenisiert. Der pH-Wert sollte im Bereich zwischen 6,5 und 8 liegen und die Leitfähigkeit sollte 20 mS/cm nicht übersteigen. Eine höhere Leitfähigkeit aufgrund einer hohen Salzkonzentration kann zu einer Hemmung des Abbaus führen. Falls die Leitfähigkeit höher ist, wird die Probe verdünnt, bis die Leitfähigkeit im zulässigen Bereich liegt. Falls die DOC-Konzentration der Abwasserprobe unter 30 mg/l liegt, kann der AIA-Test nicht durchgeführt werden aufgrund des relativ hohen DOC-Blindwerts und des daraus entstehenden Fehlers. Für die Testdurchführung werden pro Probe die in Figur 1 dargestellten Ansätze benötigt: Die Testansätze werden gerührt und belüftet. Die DOC-Konzentration wird täglich gemessen. Während der Testdauer wird täglich der pH-Wert gemessen und gegebenenfalls angepasst (pH 6,5-8). Der Test kann beendet werden, wenn sich die DOC-Konzentration nicht mehr ändert ($\pm 2\%$). Dies ist in der Regel nach sieben Tagen der Fall.

AIA-TEST UND INDUSTRIEABWASSER

Der AIA-Test wurde mit 19 unterschiedlichen Industrieabwasserproben getes-

	Blind-Ansatz	Kontroll-Ansatz	Test-Ansatz	Test-Ansatz verdünnt
	min. Medium Belebtschlamm	Ammonium Kontrollsubstanz min. Medium Belebtschlamm	Ammonium Abwasserprobe min. Medium Belebtschlamm	Abwasserprobe min. Medium Belebtschlamm
Belebtschlamm [gTS/L]	5	5	5	5
Abwasserprobe [mgDOC/L]			400	50
Kontrollsubstanz [mgDOC/L]		400		
Ammonium [mgN/L]		20	20	

Fig. 1 Benötigte Ansätze für den AIA-Test und verwendete Konzentrationen an Belebtschlamm und der Abwasserprobe. Alle Ansätze werden mit mineralischem Medium (min. Medium) angesetzt. Als Kontrollsubstanz wurde Diethylenglycol verwendet.

tet. Die Abwasserproben stammten von Industriebetrieben unterschiedlicher Branchen. Um die Grenzen des Tests zu analysieren, wurden auch einzelne Abwasserproben untersucht, die schlecht abbaubare sowie toxische Abwasserinhaltsstoffe enthielten. Diese speziellen Abwasserproben werden verbrannt und nicht ins Abwasser eingeleitet. Der AIA-Test wurde, falls möglich, mit dem Belebtschlamm der jeweiligen ARA durchgeführt. Bei Proben, bei welchen dies

nicht möglich war, wurde ein kommunaler Belebtschlamm verwendet. Parallel wurde mit diesen Proben ein ZW-Test durchgeführt. Der Vergleich der DOC-Elimination in den beiden Tests ergab für 80% der untersuchten Proben einen vergleichbaren Wert ($\pm 5\%$) (Fig. 2). Bei einzelnen Proben führte der AIA-Test zu einer höheren DOC-Elimination im Vergleich zum ZW-Test. Hierfür gibt es verschiedene Gründe. Bei zwei Abwasserproben (Fig. 2, rot markiert)

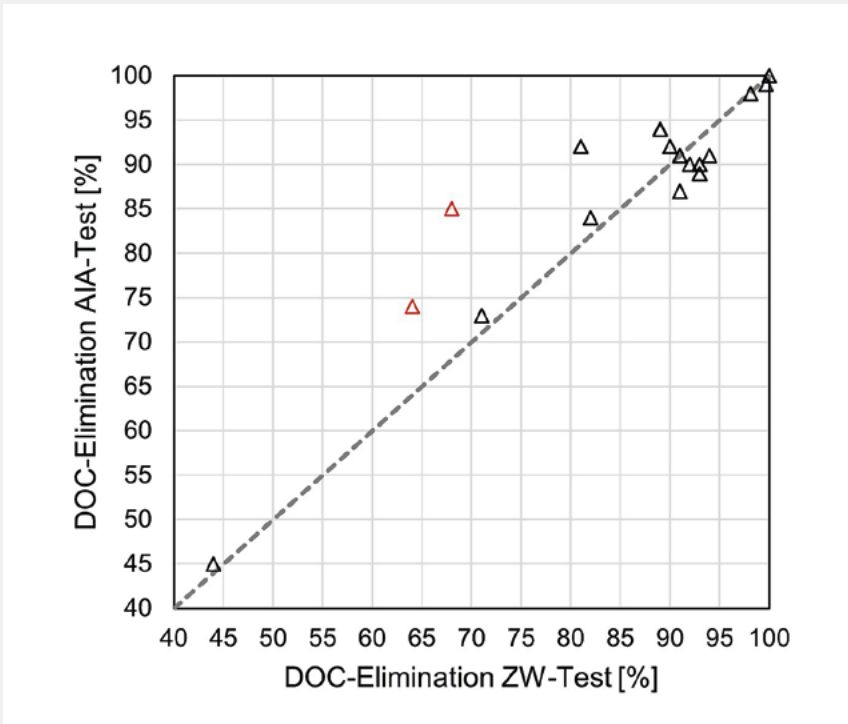


Fig. 2 DOC-Elimination für die Industrieabwasserproben bestimmt mit dem ZW-Test (X-Achse) und dem AIA-Test (Y-Achse). Für die rot markierten Abwasserproben war die DOC-Elimination nach 28 Tagen noch nicht konstant.

war im ZW-Test das Plateau auch nach mehr als 28 Tagen noch nicht ersichtlich, eine abschliessende Beurteilung dieser Proben ist nicht möglich. Weiter kann, durch die höhere Konzentration an Biomasse im AIA-Test, eine verstärkte Adsorption zur DOC-Elimination beitragen. Davon wird bei einer Probe ausgegangen. Bei den restlichen Proben scheint die Adsorption keinen Effekt auf die finale DOC-Elimination zu haben. Die Dauer, bis die DOC-Elimination ein Plateau erreichte und sich die DOC-Konzentration nicht mehr veränderte, lag beim ZW-Test im Bereich von 7 bis 28 Tagen (Median 21 Tage) (Fig. 3). Im AIA-Test lag die dafür benötigte Zeit im Bereich von 4 bis 14 Tagen (Median 9 Tage).

Für elf Abwasserproben wurde auch bei Verwendung des AIA-Tests eine Testdauer von mehr als sieben Tagen benötigt, bis sich die DOC-Konzentration nicht mehr veränderte. Die Ursache dafür kann die Abwasserprobe oder der eingesetzte Belebtschlamm darstellen. Im Idealfall ist der Belebtschlamm bereits an das Abwasser in hoher Konzentration adaptiert. In diesem Fall ist ein vollständiger Abbau nach kurzer Zeit ersichtlich (Abwasserprobe A, B, C, D und J in Fig. 3). Ist eine Adaptation des Belebtschlammes an das

Abwasser vorhanden, jedoch nicht in der eingesetzten Konzentration, benötigt die vollständige DOC-Elimination mehr Zeit, da sich die Mikroorganismen zuerst noch vermehren müssen (Abwasserproben N, O, P, Q, R, S in Fig. 3). Wird kein adaptierter Belebtschlamm verwendet, ist zwischen dem AIA-Test und dem ZW-Test kein Unterschied in der benötigten Zeit feststellbar (Abwasserprobe E, F und G in Fig. 3). Einen Spezialfall stellen mehrstufige, sequenziell betriebene Industrie-ARA dar. Bei Batchversuchen wird in der Regel mit dem Belebtschlamm einer Stufe gearbeitet, deshalb kann nicht von einer vollständigen Adaptation des Belebtschlammes ausgegangen werden. Dies kann unter Umständen zu einer längeren Testdauer führen (Abwasserprobe H und I in Fig. 3).

Bei 16 der untersuchten Proben war die DOC-Elimination nach drei Tagen nur noch 5% entfernt vom finalen DOC-Plateau.

ABBAUKINETIK

Im AIA-Test werden täglich Proben genommen, um die Kinetik der DOC-Elimination der Abwasserprobe zu betrachten. In der Regel ist bereits nach kurzer Zeit ein deutlicher Abbau erkenn-

bar, anschliessend flacht die Kurve ab. Der biologische Abbau der Abwasserproben im Batchreaktor lässt sich kinetisch als Reaktion 1. Ordnung über *Formel 1* beschreiben [15]. Die Lösung von *Formel 1* führt zur Konzentration des Stoffes C in Funktion der Zeit in *Formel 2* (Fig. 4 und Fig. 5).

$$\frac{d(C)}{d(t)} = -k * C \quad 1)$$

$$C(t) = C_0 * e^{-k*t} \quad 2)$$

Falls ein Abwasser auf eine kommunale ARA geleitet wird, sollte die DOC-Elimination nach drei Tagen im Test-Ansatz die geforderte DOC-Elimination erreichen. Dann resultiert daraus ein *k*-Wert, der bei einer Modellrechnung mit einer kommunalen ARA mit 12-h-Aufenthaltszeit zu einer vollständigen DOC-Elimination führt. Ist dies nicht der Fall, sind weitere Abklärungen nötig (s. Kap. «Interpretation der Resultate»). Falls die Abwasserprobe in einer mehrstufigen, industriellen ARA behandelt wird, ist die Prognose des Verhaltens der mehrstufigen ARA aus dem einen AIA-Test nicht immer möglich. Dann braucht es bei schlecht abbaubaren Abwasserproben zusätzliche Batchversuche zur Abbildung der verschiedenen Prozessstufen. Der mehrstufige Abbau auf Industrieanlagen ist meist besser als der Abbau im einstufigen Batchversuch. Deshalb können die Resultate des Abbauteests als robust betrachtet werden.

UNTERSCHIEDUNG BIOLOGISCHER ABBAU VS. ADSORPTION

Eine Unterscheidung zwischen biologischem Abbau und Elimination durch Adsorption ist schwierig, da beide Prozesse parallel ablaufen und aus der DOC-Analytik keine Rückschlüsse gemacht werden können. Beim ZW-Test wird die DOC-Elimination der ersten drei Stunden als Adsorption interpretiert [16]. Die grosse Menge an Belebtschlamm kann jedoch gut abbaubare Abwasserinhaltsstoffe innerhalb kurzer Zeit abbauen (filtriertes kommunales Abwasser zeigt 70% DOC-Elimination nach drei Stunden im AIA-Test, s. Fig. 4). Aus diesem Grund ist eine Unterscheidung zwischen Adsorption und biologischem

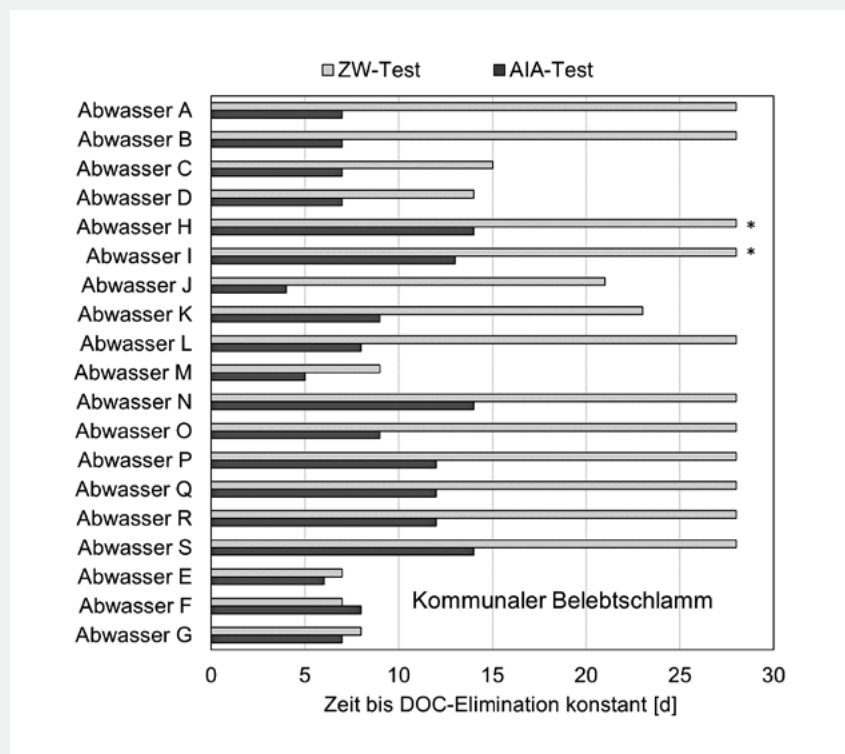


Fig. 3 Benötigte Zeit, um ein Plateau der DOC-Elimination (Abweichung $\pm 2\%$) zu erreichen. Die Abwasserproben E, F und G wurden mit nicht adaptiertem Belebtschlamm einer kommunalen ARA getestet. * Für die Abwasserprobe H und I konnte im ZW-Test das Plateau der DOC-Elimination nicht erreicht werden.

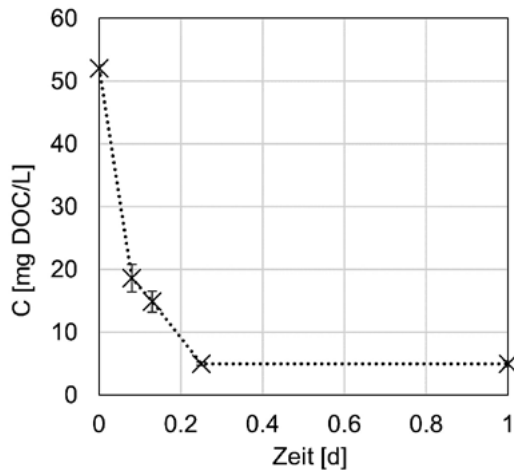


Fig. 4 DOC-Elimination für kommunales Abwasser (filtriert) im AIA-Test.

Abbau durch die Kinetik nicht möglich. Eine Möglichkeit, die Adsorption im AIA-Test trotzdem zu erfassen, ist die Differenz zwischen der berechneten DOC-Konzentration und der gemessenen DOC-Konzentration im Test-Ansatz zum Zeitpunkt 0 (d.h. 15 Minuten nach dem Ansetzen des gerührten Versuchsansatzes) zu berechnen. Ist in dieser Zeit eine DOC-Elimination von mehr als 20% erkennbar, muss von einer erhöhten adsorptiven Elimination ausgegangen werden. Da im AIA-Test nicht differenziert werden kann zwischen biologischem Abbau und Adsorption oder anderen physikalisch-chemischen Vorgängen, wird allgemein von Elimination und nicht von biologischem Abbau gesprochen.

NITRIFIKATIONSHemmUNG

Wird die Abwasserprobe mit einem nitrifizierenden Belebtschlamm behandelt, kann mit dem AIA-Test eine Nitrifikationshemmung nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Nitrifikationshemmung ist wichtig, da die Nitrifikanten in der Regel sensibler sind gegenüber toxischen Substanzen als die heterotrophe Biomasse [17]. Für die Analyse der Nitrifikationshemmung werden der Kontroll- und der Test-Ansatz mit Ammonium versetzt. Nach 0, 1 und 4 Stunden werden in den beiden Ansätzen die Konzentrationen der Stickstoffparameter Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) analysiert. Aus den Nitratkonzentrationen lässt sich die Rate für die Nitrifikation bestimmen, da Nitrat das Endprodukt der Nitrifikation darstellt (s. Fig. 6). Ammonium und Nitrit werden zur Kontrolle mitbestimmt. Falls die Rate für die Nitrifikation im Test-Ansatz im Vergleich zum Kontroll-Ansatz um mehr als 50% gehemmt ist, muss von einer Hemmung der Nitrifikation durch die Abwasserprobe ausgegangen werden. Im Vergleich zu der Kombination von ZW-Test und Nitrifikationshemmtest beschreibt der AIA-Test die akute Nitrifikationshemmung, da ein Effekt der Abwasserprobe auf die Nitrifikation in den ersten vier Stunden ermittelt wird.

Der AIA-Test ist konservativ und überschätzt eine mögliche Hemmung der Nitrifikation auf der ARA, da die Abwasserprobe in konzentrierter Form getestet wird. Falls im AIA-Test eine Hemmung der Nitrifikation von über 50% festgestellt wird,

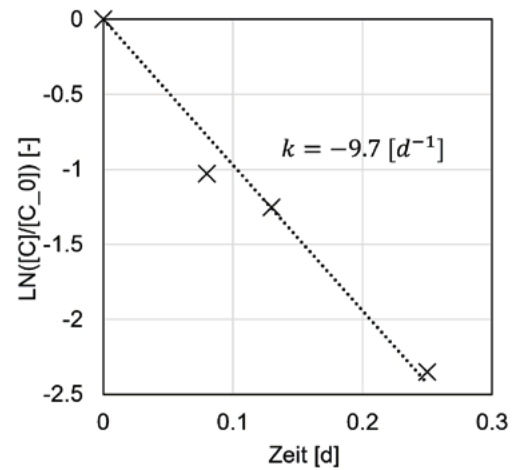


Fig. 5 Berechnete Abbauraten 1. Ordnung k [d^{-1}] für kommunales Abwasser (filtriert) im AIA-Test.

sollte ein zusätzlicher Nitrifikationshemmtest (ISO 9509) durchgeführt werden, um die Konzentration der Abwasserprobe zu bestimmen, bei der konkret eine Hemmung der Nitrifikanten auftritt.

VERGLEICH MIT EINER PILOTANLAGE

Die zentrale Frage ist: Wie gut kann ein Abbautest die realen Eliminationen auf der ARA abbilden? Verschiedene Publikationen lassen darauf schließen, dass der beobachtete biologische Abbau von Abwasserproben im ZW-Test mit realen Eliminationen der entsprechenden ARA übereinstimmen [9] oder sogar besser ist. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Vergleichbarkeit mithilfe einer Laborkläranlage untersucht. Die Laborkläranlage besteht aus einem anoxischen Becken, zwei belüfteten aeroben Becken und einem Nachklärbecken (NKB) mit Schlamm-

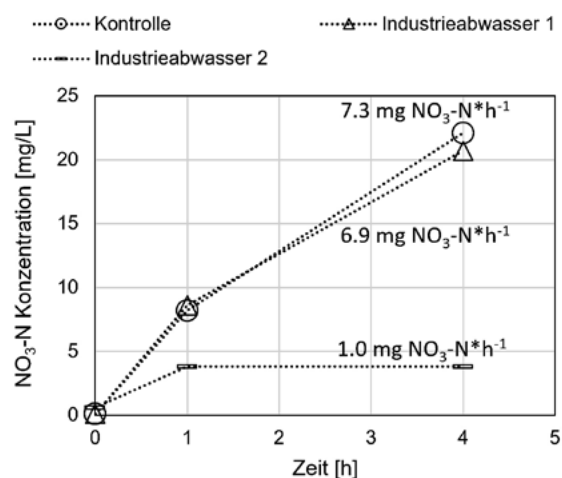


Fig. 6 Verlauf der Nitratkonzentration in der Kontrolle und in zwei Abwasserproben. Die Raten der Nitrifikation sind angegeben. Die Industrieabwasserprobe 2 hemmt die Nitrifikation.

	k [d ⁻¹]	DOC-Elimination [%]		
	AIA-Test	AIA-Test [3d]	AIA-Test final	Pilotanlage gemessen
Kommunales Abwasser	-9,7	91%	91%	92%
Industrieabwasser 1	-2,6	90%	91%	82%
Industrieabwasser 2	-0,8	61%	80%	50%

Tab. 4 Resultate mit verschiedenen Abwasserproben, die im AIA-Test und auf der Pilotanlage behandelt wurden. Die verwendeten Konzentrationen waren identisch.

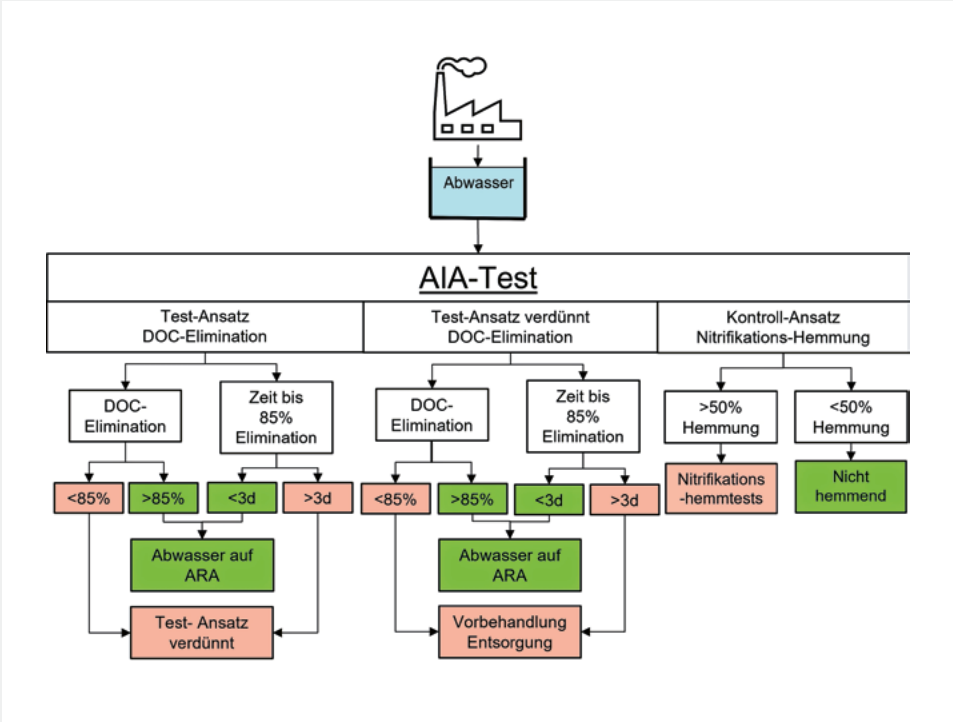


Fig. 7 Interpretation der Resultate aus dem AIA-Test für Abwasserströme, die in einer kommunalen ARA behandelt werden.

rückführung. Die aerobe hydraulische Aufenthaltszeit beträgt zwölf Stunden. Für kommunales Abwasser wurden vergleichbare DOC-Eliminationen auf der Laborkläranlage beobachtet wie im AIA-Test. Für eine von zwei verschiedenen Industrieabwasserproben zeigte sich, dass die gemessene DOC-Elimination auf der Pilotanlage mit der Elimination im AIA-Test nach drei Tagen gut übereinstimmt (Industrieabwasser 1, Tab. 4). Daraus kann abgeleitet werden, dass eine Abwasserprobe, die im AIA-Test nach drei Tagen eine DOC-Elimination > 85% erreicht, in einer kommunalen ARA eine DOC-Elimination im Bereich von 80 bis 85% zeigt. Für die Abwasserprobe 2 zeigte sich im AIA-Test ein eher langsamer Abbau. Die Resultate der Pilotanlage zeigten (50% DOC-Elimination), dass dieses Abwasser auf einer kommunalen ARA nicht abgebaut werden kann. Dieser Vergleich des AIA-Tests mit realen ARA-Eliminationen sollte mit zusätzlichen Daten bestätigt werden.

INTERPRETATION DER RESULTATE

Figur 7 beschreibt, wie die Resultate aus dem AIA-Test interpretiert werden sollen, falls die beprobte Abwasserprobe auf eine kommunale ARA eingeleitet wird. Es müssen sowohl die Kriterien für die DOC-Elimination, die im Folgenden be-

schrieben werden, als auch die Kriterien für den Test der Nitrifikationshemmung, die im Kap. «Nitrifikationshemmung» beschrieben wurden, erfüllt sein, damit das Abwasser auf eine ARA eingeleitet werden kann:

- Wird im Test-Ansatz eine Elimination von 85% nach drei Tagen beobachtet, kann das Abwasser auf der ARA behandelt werden.
- Wird im Test-Ansatz eine DOC-Elimination von 85% nach mehr als drei Tagen erreicht, im verdünnten Test-Ansatz jedoch innerhalb von drei Tagen, kann das Abwasser auf der ARA behandelt werden. In diesen Fällen kann bei einem adaptierten Belebtschlamm von einer Hemmung des heterotrophen Abbaus durch die hochkonzentrierte Abwasserprobe ausgegangen werden.
- Falls sowohl im Test-Ansatz als auch im Test-Ansatz verdünnt keine DOC-Elimination > 85% innerhalb von drei Tagen erreicht wird, kann das Abwasser nicht auf einer ARA behandelt werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass das Abwasser auf einer kommunalen ARA nicht vollständig abgebaut wird.

ERSTER RINGVERSUCH MIT DEM AIA-TEST

In einem ersten Ringversuch wurden zwei Abwasserproben mit dem AIA-Test parallel bei der Envilab AG und an der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) untersucht. Die Proben und der Belebtschlamm wurden von der FHNW vorbereitet und anschliessend der Envilab übergeben (Tab. 5).

Die Ergebnisse der AIA-Tests beider Labore stimmen gut überein. Abweichungen lagen immer unter zwei Prozent. Einzig

			Envilab AG	FHNW
Probe 1	Blind-Ansatz 7d	DOC [mg/l]	13,3	14,5
	DOC-Elimination 7d			
	Test-Ansatz (~400 mg DOC/l)	DOC-Elimination [%]	99%	99%
	Test-Ansatz verdünnt (~50 mg DOC/l)	DOC-Elimination [%]	98%	98%
	Test-Ansatz (~400 mg DOC/l)	k [d ⁻¹] berechnet (s. Formel 1)	-2,2	-2,0
Probe 2	DOC-Elimination 7d			
	Test-Ansatz (~400 mg DOC/l)	DOC-Elimination [%]	63%	64%
	Test-Ansatz verdünnt (~50 mg DOC/l)	DOC-Elimination [%]	68%	63%
	Test-Ansatz (~400 mg DOC/l)	k [d ⁻¹] berechnet (s. Formel 1)	-2,4	-2,3

Tab. 5 Vergleich der gemessenen DOC-Elimination im AIA-Test durch das Labor der Envilab AG und der FHNW. Ergebnisse der Tests zu einem Belebtschlamm.

Dieses Projekt wurde durch das BAFU finanziert. Vielen Dank an alle Beteiligten für ihre wertvolle Unterstützung: an alle Betriebe, welche Abwasserproben für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben, und allen Abwasserreinigungsanlagen, die Belebtschlammproben zur Verfügung gestellt haben.

Zusätzlich möchten wir *Magali Christ* (Envilab AG), *Samuel Christe* (Envilab AG), *Gerhard Stucki* (Orewa GmbH), *Sebastian Hedwig* (FHNW) und *Saskia Zimmermann-Steffens* (BAFU) für ihre Unterstützung danken.

die DOC-Elimination der Probe 2 im Test-Ansatz verdünnt unterschied sich um fünf Prozent. Auch die Untersuchungen mit dem zweiten Belebtschlamm führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Aus dem ersten Ringversuch resultiert, dass der AIA-Test bei identischer Durchführung zu robusten Ergebnissen führt. In einem weiteren Ringversuch mit mehreren Labors im Frühling 2023 sollen diese Erkenntnisse bestätigt werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

- Bei 80% von 19 untersuchten Industrieabwässern sind die DOC-Eliminationen im AIA-Test vergleichbar mit dem ZW-Test (Unterschiede $< \pm 5\%$).
- Der AIA-Test ist deutlich schneller als der ZW-Test. Im AIA-Test ist eine stabile DOC-Elimination nach 4–14 Tagen erreicht, während der ZW-Test für die identischen Proben zwischen 7 und 28 Tage benötigte. Der AIA-Test kann in der Regel nach sieben Tagen beendet werden.
- Die Ergebnisse des AIA-Tests sind robust. Zwei Labore erhielten vergleichbare Ergebnisse bei der Durchführung des AIA-Tests mit zwei Industrieabwässern und einem Belebtschlamm.
- Mit dem AIA-Test kann abgeschätzt werden, wie gut die Inhaltsstoffe einer Abwasserprobe auf der ARA eliminiert

werden. Damit kann beurteilt werden, ob eine Einleitung möglich ist. Erste Vergleiche des AIA-Tests mit der Pilotanlage zeigen, dass bei einer DOC-Elimination von 85% im AIA-Test nach drei Tagen 80–85% DOC-Elimination auf der Kläranlage resultieren. Dieser Vergleich des AIA-Tests mit realen ARA-Eliminationen sollte mit zusätzlichen Daten bestätigt werden.

- Der AIA-Test schützt die ARA, indem er erkennt, ob Abwasserproben die Nitrifikation oder den heterotrophen Abbau hemmen.
- Der AIA-Test ermöglicht weitere Charakterisierungen von Industrieabwasserströmen durch Biotests oder chemische Analytik. Dies, indem der Test die Abwasserinhaltsstoffe entfernt, die auch die reale ARA entfernen würde. (s. S. 76).

AUSBLICK

Als Nächstes werden verschiedene Abwasserproben in fünf unterschiedlichen Laboren mit dem AIA-Test untersucht. Zudem wird im weiterführenden FHNW-Projekt «Biotest & Industrie 3.0» ab März 2023 das Abwasser aus verschiedenen Branchen, Betrieben und Regionen mit dem *ABIScreen*-Tool in einem schweizweiten grossflächigen Monitoring getestet (s. nachfolgenden Artikel). Für die Entfernung von Abwasserinhaltsstoffen, die durch die ARA eliminierbar wären, wird dabei der AIA-Test eingesetzt. Bei Interesse ist eine detaillierte Versuchsbeschreibung auf Anfrage bei den Autoren erhältlich.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Wunderlin, P.; Gulde, R. (2022): *Situationsanalyse. Stoffeinträge aus Industrie und Gewerbe in Gewässer*, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA), Glattbrugg
- [2] Anliker, S. et al. (2022): *Large-scale-assessment of organic contaminant emissions from chemical and pharmaceutical manufacturing into Swiss surface waters*, *Water research* 215, p. 118221
- [3] Rohrbach, P. (2013): *Biologische Abbaubarkeit – Unterschiedliche Testmethoden von CEC und*

OECD im Vergleich, O+P Fluidtechnik, pp. 13–15

- [4] Beek, B. (2001): *The Handbook of Environmental Chemistry, Biodegradation and Persistence*, Heidelberg: Springer
- [5] European Chemicals Bureau (2003): *Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD)*, European Commission, Brüssel
- [6] OECD (2003): *Introduction to the OECD Guidelines for testing chemicals section 3 Part1: Principles and strategies related to the testing of Degradation of organic chemicals*
- [7] Kowalczyk, A. et al. (2015): *Refinement of biodegradation tests methodologies and the proposed utility of new microbial ecology techniques, Ecotoxicology and Environmental Safety*, pp. 9–22
- [8] Ketola, A. (2016): *Determination of surfactants in industrial waters of paper- and board mills*, VTT Technical Research Center of Finland, Jvaskylä
- [9] Gartiser, S. (2010): *Biodegradation and elimination of industrial wastewater in the context of whole effluent assessment*, Universität Frankfurt am Main, Frankfurt am Main
- [10] Gartiser, S. et al. (2010): *Whole effluent assessment of industrial wastewater for determination of bat compliance*, *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 856–865
- [11] Gartiser, S. et al. (1996): *Zur Interpretation des Zahn-Wellens-Tests bei der Untersuchung von Abwasserproben*, *Wasser Abwasser*, pp. 345–352
- [12] Stucki, G. (2000): *Zur Aussagekraft des biologischen Abbautest nach Zahn-Wellens zum Schicksal von chemischen Abwässern in Industriekläranlagen*, *gwf Wasser, Abwasser*, pp. 662–669
- [13] AbwV (2004): *Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 20. Januar 2022 (BGBl. I S. 87) geändert worden ist*
- [14] Piazzoli, A.; Joss, A. (2020): *Methoden zur Identifikation von problematischen Einleitern im Einzugsgebiet*, Baden: Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute VSA
- [15] Gujer, W. (2008): *System Analysis for Water Technology*, Heidelberg: Springer-Verlag
- [16] OECD (1992): *302 B, Zahn-Wellens/EMPA-Test, OECD*
- [17] Blum, D. J. W.; Speece, R. E. (1991): *A Database of Chemical Toxicity to Environmental Bacteria and Its Use in Interspecies Comparisons and Correlations*, *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, pp. 198–207